

**NÁTRIUM-BOROSZILIKÁT ALAPÚ ÜVEGEK SZERKEZETE:
NEUTRONDIFFRAKCIÓ ÉS FORDÍTOTT MONTE CARLO
MODELLEZÉS**

Doktori értekezés

Készítette:

Fábián Margit

Témavezető:

Dr. Sváb Erzsébet

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet

ELTE Kémia Doktori Iskola

Vezető: Dr. Inzelt György egyetemi tanár

Programvezető: Dr. Surján Péter egyetemi tanár

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet, Neutronfizikai Osztály, Budapest

2009

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. Az üvegrendszerek általános jellemzői	5
2.2. Radioaktív hulladékok tárolására alkalmas üvegek	6
2.3. Oxidüvegek szerkezete	7
2.3.1. SiO_2 és nátrium(bárium)szilikát üvegek szerkezete	8
2.3.2. B_2O_3 és nátrium-borát üvegek szerkezete	11
2.3.3. Többkomponensű mátrix üvegek szerkezete	13
2.3.4. Uránt és cériumot tartalmazó üvegek szerkezete	14
3. Mérési technikák elméleti alapja	16
3.1. Neutrondiffrakció alapjai	16
3.2. Neutrondiffrakciós mérési technikák	23
4. Fordított Monte Carlo szimulációs módszer	24
5. Célkitűzés	29
6. Kísérleti rész	31
6.1. A vizsgált minták előállítása és jellemzői	31
6.2. Neutrondiffrakciós mérések	37
6.2.1. 'PSD' berendezés és mérési körülmények	37
6.2.2. 'NPDF' berendezés és mérési körülmények	41
7. Mérési eredmények és diszkusszió	45
7.1. Alapüvegek	45
7.1.1. SiO_2 szerkezete	45
7.1.2. B_2O_3 szerkezete	50
7.2. Nátriumszilikát üveg	56
7.3. Nátrium-borosilikát mátrix üvegek	70
7.4. Uránt tartalmazó üvegek	85
7.5. Cériumot tartalmazó üvegek	93
8. Összefoglalás	101
Köszönetnyilvánítás	108
Irodalomjegyzék	109

1. Bevezetés

Életünk szerves részét képezik azok az orvosi, ipari, mezőgazdasági és kutatási tevékenységek, amelyek során radioaktív anyagokat használnak fel és végül radioaktív hulladék keletkezésével járnak. A nukleáris alapon termelt villamos energia természetes velejárója az elhasznált (kiégett) fűtőelem, és a folyamat során keletkező – különböző aktivitású – radioaktív hulladékok, melyeket kis, közepes és nagy aktivitású kategóriába szokás sorolni.

Az atomreaktorok működése során különféle radioaktív anyagok keletkeznek. Ezek legnagyobb részét a hasadványok teszik ki, de a radioaktív anyagok keletkeznek amiatt is, hogy a reaktorból jövő neutron sugárzás az anyagok nagy részét radioaktívvá teszi. Üzem közben is halmozódnak fel olyan alkatrészek, eszközök, amelyeket radioaktivitásuk miatt nem lehet tovább használni. A legtöbb hulladék akkor keletkezik, amikor a reaktor előregszik és le kell bontani. Radioaktív hulladékok az uránbányászat, a nyitott és zárt források felhasználása során is keletkeznek, természetesen ezek elhelyezéséről is gondoskodni kell.

A kérdés, hogy mi legyen a világszerte folyamatosan felhalmozódó radioaktív hulladékkészletekkel, óriási gondot jelent. Az eddig felmerült javaslatok közül néhányat megemlítünk: elhelyezés a földfelszín alatti geológiai képződményekben, sótelepeken, a tengerfenéken vagy az eljegesedett területeken, kilövés az ürbe, épületekben való tárolás, a hosszú felezési idejű izotópok átalakítása rövid felezésű izotóppokká neutronbesugárással. Mostanra általánosan elfogadott műszaki megoldás az, hogy az atomhulladékot eltemetik mélyen fekvő geológiai tárolóhelyeken, vagyis elszigetelik a környezettől. A kiégett fűtőelem egy részét újra lehet hasznosítani, ha kémiai úton leválasztják a radioaktív szennyezőket. Ezt az eljárást reprocesszálsnak nevezik, ami során az anyag 97%-a újrahasznosítható. A leválasztott nagy aktivitású hulladékot üvegebe ágyazzák. Ezek az üvegek átmeneti tárolókba kerülnek. A legalkalmasabb geológiai befogadó kőzetek közé sorolhatók a gránit, az agyagkőzetek, a vulkáni tufa és a kőso rétegek.

Munkám során a radioaktív hulladékok tárolására alkalmas üvegösszetételt kerestünk, amely biztonsági szempontból és gazdaságilag is alkalmas lenne erre a feladatra. Erre a célra a legelterjedtebb és legelfogadottabb a boroszilikát alapú üveg-család, amely alapanyag, előállítás és megmunkálhatóság szempontjából is optimális feltételeket biztosít a sikeres kísérletekhez.

A boroszilikát üvegek különböző oxidokból állíthatók elő, amelyek így eltérő összetételű amorf rendszereket képeznek. Az alapösszetételekből nyert többkomponensű anyagot, amely a hulladék befogadására alkalmassá válik, mátrix üvegnek hívjuk.

Munkánk célja a nátrium-boroszilikát mátrix üvegek előállítása és szerkezetük vizsgálata. Ahhoz, hogy a többkomponensű rendszer szerkezetét jellemezzük, ahhoz az egyszerűbb, 2- és 3-komponensű minták vizsgálatát is elvégeztük, mivel az irodalom alapján nem találtunk meg minden fontos információt. Valamennyi mintánk előállításánál ugyanazokat az előállítási feltételeket alkalmaztuk, ugyanazokat a mérési eljárásokat használtuk és hasonló módon történt a kiértékelés is, ami nagyban hozzájárult ahhoz, hogy megfelelően tudjuk összehasonlítani az eredményeket illetve értelmezni a kapott lehetséges szerkezeteket. A mintákat gyorshűtési technikával állítottam elő a kolozsvári Babes Bolyai Tudományegyetemen, a szerkezet tanulmányozását neutrondiffrakciós módszerrel végeztem a 10MW-os Budapesti Kutatóreaktor mellett működő neutrondiffraktométeren a Szilárdtesfizikai és Optikai Kutatóintézetben valamint a Los Alamos-i Nemzeti Laboratórium Impulzus Neutronforrásánál működő repülési - idő (TOF) spektrométeren. Az adatok feldolgozása a fordított (reverse) Monte Carlo (RMC) módszert használtam, amely rendezetlen (nem-kristályos) kondenzált rendszerek diffrakciós spektrumainak értelmezésére széles körben alkalmazott eljárás. A szerkezet leírásához az egyes atompárokat jellemző parciális szerkezeti függvényeket és a koordinációs számokat határoztam meg. Amennyiben az összetétel bonyolultsága megengedte, akkor a három-részecske kötőszögek eloszlását és a gyűrűméret eloszlást is tanulmányoztam.

A dolgozat nyolc fejezetre tagolódik, az **első** fejezet a bevezetés.

A **második** fejezet az egyszerű és többkomponensű üvegek szerkezetét valamint a radioaktív hulladékok tárolására alkalmas anyagok irodalmát tekinti át.

A **harmadik** fejezetben bemutatom a neutrondiffrakció elméleti és kísérleti alapjait.

A **negyedik** fejezet a dolgozatban felhasznált számítógépes RMC szimulációs technikát mutatja be.

Az **ötödik** fejezetben az irodalmi ismeretek áttekintésén alapuló célkitűzést fogalmaztam meg.

A **hatodik** fejezet a kísérleti munkámat mutatja be. Első lépésben az üvegek előállításának körülményeit írom le, majd ezután következik a két neutrondiffrakciós berendezés bemutatása a konkrét mérési körülmények ismertetésével.

A **hetedik** fejezet a dolgozat eredményeit foglalja össze. Külön alfejezetekre tagolódik a különböző üvegsaládokra kapott eredmények leírása és azok tárgyalása, úgy mint az alapüvegek, a mátrix üvegek, az uránt valamint a cériumot tartalmazó üvegek.

A **nyolcadik** fejezetben összefoglalom az eredményeket tézispontokba szedve.

Ezt követi a publikációs jegyzék. A dolgozatot a köszönetnyilvánítással, az irodalomjegyzékkel valamint a magyar és angol nyelvű rövid összefoglalóval zárom.

2. Irodalmi áttekintés

Üveges amorf állapotnak azt nevezzük, amikor az atomok vagy molekulák izotróp rendezetlenségű szilárd halmazt képeznek. Amorf anyagot kapunk, ha annak előállítása során a magas olvastási hőmérsékletről gyors hűtést alkalmazva öntjük ki vagy formázzuk, ebben az esetben a folyadékállapot nem tud kristályos anyaggá rendeződni. A dolgozatban kovalens kötésű oxidüvegekkel foglalkozom, a továbbiakban az üveg elnevezés ilyen típusú rendszerekre vonatkozik.

2.1. Az üvegszerek általános jellemzői

Mindennapi életünkben üvegnek a szilikátokból felépített üveges állapotú anyagot nevezzük. A leggyakoribb üvegek áttetszőek, kémiai stabilitással rendelkeznek (pl. ablaküveg), magas fénytörő képességűek (pl. ólom-kristály üvegek), savval szemben ellenállóak, alacsony hőtágulási értékeik vannak (pl. pyrex üveg).

Az üvegek alkotóelemei két fő csoportba sorolhatók; az üvegeképzők és az adalékok.

Üvegeképzők vagy hálózatképzők - az üvegháló-szerkezet kialakításában van fontos szerepük. Ezek 3 vagy több vegyértékű, kisméretű fémionok, pl. B, Si, Ge, P, amelyek oxidjaikkal vesznek részt az üvegeképzésben, úgy mint a B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 . A legáltalánosabb üvegeképző a SiO_2 , a természetben kristályos állapotban előforduló magas olvadáspontú ásvány - megolvasztva, majd lehűtve átlátszó kvarcüveg készíthető.

Adalékok - köztes oxidok és modifikáló anyagok, amelyeknek többféle szerepük van, pl. az olvastási hőmérséklet csökkentése, az üvegyártási folyamat egyszerűsítése vagy egyes fizikai tulajdonságok változtatása.

A *köztes oxidok* önmagukban nem képeznek üveget, de az üvegeképzők által létrehozott hálózatba beépülnek, így pl. csökkentik az üveg lágulási hőmérsékletét. Leggyakrabban használt köztes oxidok az PbO , Al_2O_3 .

A *modifikálók* a SiO_2 alkotta üveghálózat hézagaiban foglalnak helyet, általában kis vegyértékű elemek oxidjai. Legáltalánosabban használtak a Na_2O , BaO , CaO oxidok. Fontos megjegyezni, hogy ezeknek az oxidoknak a mennyisége az üvegállapot eléréséhez csak egy meghatározott százalékiig növelhető, ha ezt meghaladják, akkor megváltozhat az üvegszerűség.

Úgy a köztes oxidok, mint a modifikálók fontos szerepet játszanak az üvegekészítésben, mivel olyan komplex ionokat alkotnak, amelyek megakadályozzák a kristályos rendezettség kialakulását, így elősegítve az amorf szerkezet kialakulását.

A hasonló összetételű kristályos rendszerekhez képest az atomok általában nagyobb távolságra vannak egymástól, egy úgynevezett közeli rendezettségű állapotban. Az atomok elhelyezkedését az első koordinációs szférában lokális szerkezetnek nevezzük, ami függ a kémiai összetételtől és a kémiai kötésektől. Továbbá az üveges rendszereknek olyan rendezetlen szerkezetük van, amelyben a szerkezeti egységek összekapcsolódása és típusa függ a rendszert alkotó atomok relatív koncentrációjától. Az üveget alkotó komponensek kovalens kémiai kötással jellemezhetők.

2.2. Radioaktív hulladékok tárolására alkalmas üvegek

A különböző eredetű nukleáris hulladékok tárolására alkalmas anyagok közül a különböző összetételű boroszilikát üvegek bizonyultak a legmegfelelőbbnek [1]. Ha az üvegeket nukleáris hulladék tárolására használjuk megváltoznak egyes fizikai-kémiai tulajdonságaik. Az alfa sugárzás kibocsátása energiafelszabadulással jár az üvegben, ennek következtében néhány boroszilikát üveg sűrűsége csökken másoké pedig nő, a spektroszkópiai sávban pedig elkülönülten megjelennek a ritkaföldfémekre jellemző vonalak, amelyek a radioaktív bomlások következménye.

A leggyakrabban előforduló, nagy veszélyeztetettséget okozó anyagok közé elsősorban a ^{238}U , ^{237}Np , ^{239}Pu és a ^{241}Am sorolható. Az urán az aktínium csoporthoz tartozik, amely két oxigénhez kötődve $(\text{UO}_2)^{2+}$ uranil kationt képez. Az uranil ion stabilis mind oldatban, mind szilárd anyagként [2]. Az urán a természetben nagyrészt ^{238}U izotóp formájában található, a ^{235}U izotóp társaságában. A radioaktív urán magok nagy energiájú alfa részecskéket, alacsony energiájú gamma sugárzást és alacsony energiájú beta részecskéket bocsátanak ki. A ^{238}U felezési ideje $(4.479) \times 10^9$ év, sugárzási energiája 4.15-4.2MeV között van [3]. A különböző célokra különböző minőségű, eltérő összetételű üvegeket dolgoztak ki, ezek közül egyik leggyakoribb az alumínium-boroszilikátok. A szintetikus gránitként is ismert kálium-alumínium-boroszilikátok jó kompaktságot biztosítanak és hozzávetőleg 20% UO_2 -ot képesek megkötni [1] (az urán kompaktabbá teszi a szerkezetet és elősegíti az üvegesedést). A alumínium-boroszilikát üvegek

jól oldják az egyes ritkaföldfém oxidokat pl. Gd_2O_3 -t, kristályos fázisokat képezve a radioaktív magok (Am^{3+} , Cm^{3+} , Pu^{3+}) a Gd atom helyére épülnek be, viszont ezek az üvegek termodinamikailag instabilak és a beépülő aktív magok sugárzása ismeretlen [4, 5]. A legtöbb üveg szintetikus bazalt összetételű, az összetételben fontos szerepet játszanak a Ca, Ti, Zr, Nd: jelenlétük növeli a korrozíóval szembeni ellenállást [6]. Különböző radioaktív anyagokra más befogadó mátrixokat is előállítottak, így pl. tárolásra alkalmasnak találták a különböző aktinidákat [7] és lantanidákat (La^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+}) tartalmazó üvegeket is, de a legmegfelelőbb anyagoknak mindmáig a boroszilikát üvegek bizonyultak. Az 55% lantanida-oxidot tartalmazó úgynevezett Löffler-üvegek nagy mennyiségű U, Pu, Am hulladék tárolására alkalmasak [8]. A magas SiO_2 tartalom jó szerkezeti stabilitást és korrozíóval szembeni ellenállást biztosít, viszont az üvegek csak magas hőmérsékleten olvaszthatók. Mivel a gazdasági szempontok megkövetelik a sugárzó hulladékot burkoló anyag energiatakarékos elkészíthetőségét, ipari mennyiségű hulladék tárolására inkább a jóval alacsonyabb olvadási hőmérsékletű, nagy alkálifénoxid tartalmú boroszilikát üvegeket használják. A boroszilikát üvegek megfelelő rugalmassággal képesek a legkülönbözőbb típusú sugárzó hulladék befogadására, jó kémiai ellenállóképességgel rendelkeznek, nagy a hőstabilitásuk, radioaktív sugárzásnak kitéve nem módosul a szerkezetük, és a tulajdonságaik is csak kis mértékben változnak [9-11].

2.3. Oxidüvegek szerkezete

Számos olyan tanulmány született, ami különböző összetételű üvegek szerkezeti vizsgálatát írja le. Sok különböző, de a miénkhez hasonló összetételű üveggel foglalkoztak, de olyan összetételt még nem állítottak elő és nem vizsgáltak, mint amivel mi kísérleteztünk. A sok komponenset tartalmazó minták előállítását egyszerű összetételek fokozatos felépítésével értük el, ezért az irodalomban talált adatokat minden tanulmányozott összetételre vagy a mieinkhez hasonló összetételre bemutatom.

2.3.1. SiO₂ és nátrium(bárium)szilikát üvegek szerkezete

Minden mintánk alapjaként használt SiO₂-ra rengeteg tanulmány látott napvilágot. A szerkezet felderítésére különböző mérési technikákat alkalmaztak, így elsősorban röntgen-, neutrondiffrakciós és EXAFS méréseket [12-21]. Az irodalmi adatokat az 1. és 2. táblázatok foglalják össze, összehasonlításként bemutatok néhány kristályos kvarcüvegre talált szerkezeti paramétert is [17-19]:

1. táblázat. A SiO₂ irodalomban kapott atomi távolságok (Å).

Si-O	O-O	Si-Si	Irodalom
1,61	2,61	-	Poulsen [13]
1,63	-	-	Greaves[14]
1,61	2,61	3,17	Du[15]
1,62	2,62	3,05	Susman[16]
1,82	-	-	Huggins[17]
1,62	2,59	-	D'Amour[18]
1,61	2,8	-	Chelikowsky[19]

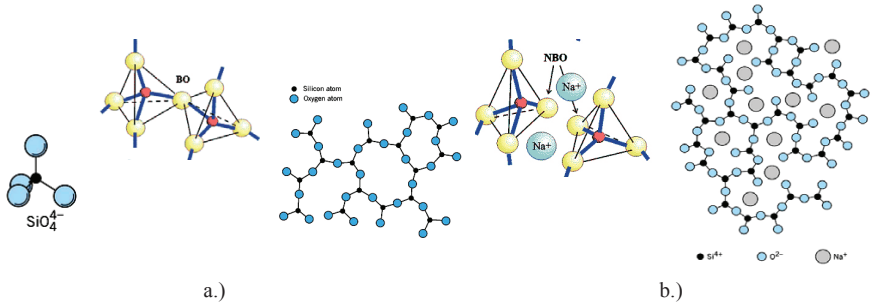
2. táblázat. A SiO₂ irodalomban kapott kötési szögek.

<O-Si-O>	<Si-O-Si>	<O-O-O>	Irodalom
109,8°	-	-	Hannon[20]
109,4°	150°	60°	Shinji[21]
109°	147°	60°	Susman[16]
109,2°	-	-	Huggins[17]
109,2°	142°	-	D'Amour[18]

Az irodalmi koordinációs számok arra utalnak, hogy a Si atomok körül négy O atom helyezkedik el, illetve az O atomok körül 2 Si atom szeret lenni. A gyűrűk kialakulása és eloszlása jellemzi legjobban a középtávú rendet. Szilikátok esetében elsődlegesen a Si atom játszik szerepet, miszerint a Si atomhoz a legrövidebb úton kapcsolódó négy O atommal kialakult tetraéderek - sarkaikon O atomon keresztül - kapcsolódnak egymáshoz, összekapcsolódásuk révén különböző méretű gyűrűk jönnek létre. Kevés esetben gyűrűeloszlást is meghatároztak, 6-7 tagú gyűrűk alakulnak ki [22-24]. Ezen irodalmi értékek alapján a szerzők arra következtetnek, hogy az amorf SiO₂, [SiO₄]⁴⁻ tetraédes elrendeződést hoz létre, amely egységek az O atomon keresztül sarkaikon kapcsolódva alkotnak egy stabil vázszerkezetet, amint azt az 1/a. ábra szemlélteti. A

szerkezet módosító kation hatására -jelen esetben a Na atom- az 1/b. ábra szerinti változáson megy keresztül.

A kation bekerülésével a hálószerkezet szétszakad, az üregekbe pedig a Na atom épül be, oly módon, hogy a felszakadás során kialakuló terminális oxigén atomokhoz kapcsolódnak.



1. ábra. a) A szilikátüveg szerkezete, az b) a kation módosító hatás; Si atom (piros), O atom(sárga), a Na atom(kék) valamint a BO-a kötést kialakító O atom, az NBO-a terminális O atomot jelöli.

Fontos alapszerkezetünk a nátriumszilikát (SiNaO). Irodalmi adatok szempontjából is bővelkedünk erre az összetételre. A legfontosabb cikkek adataiból azt mondhatjuk, hogy a SiO_4 tetraédres elrendeződés alakul ki, amelynek tökéletességét a bevitt Na atom beépülése torzítja. Az atomok közti távolságot többen meghatározták, ezeket a 3. táblázat foglalja össze:

3. táblázat. A nátriumszilikát üvegre kapott atomi távolságok (Å).

Összetétel	Si-O	Na-O	O-O	Si-Si	Si-Na	Na-Na	Irodalom
$0,3\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,7\text{SiO}_2$	1,61	2,39	2,61	3,16	3,41	3,06	Du [15]
$\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	1,62	2,54	2,61	3,06	3,42	3,42	Zotov[25]
$0,33\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,66\text{SiO}_2$	1,61	2,37	-	3,01	-	3,59	Ovideo[26]
$0,15\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,85\text{SiO}_2$	1,65	-	2,65	3,2	3,2	-	Urnés[27]
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1,61	2,2	2,61	3,01	-	3,3	Horbach[28]
$0,3\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,7\text{SiO}_2$	1,61	2,38	2,62	3,14	-	-	Du[29]
$0,3\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,7\text{SiO}_2$	1,62	2,28	2,64	-	-	-	Johnson[30]

Az irodalomban közölt koordinációs számeloszlások nagy része a Si-O eloszlásra irányulnak, de néhány esetben találtunk a többi atom eloszlására is értékeket, a 4. táblázat ezeket az értékeket mutatja be:

4. táblázat. A nátriumszilikát üvegre kapott koordinációs számok (atom).

Összetétel	K.Sz. _{Si-O}	K.Sz. _{Na-O}	K.Sz. _{O-O}	K.Sz. _{Si-Si}	K.Sz. _{Si-Na}	K.Sz. _{Na-Na}	Irodalom
Na ₂ Si ₄ O ₉	4,0	3,6	5,5	3,6	2,6	3,2	Zotov[25]
0,33Na ₂ O·0,66SiO ₂	4,0	-	-	-	-	-	Ovideo[26]
Na ₂ O·2SiO ₂	4,0	-	-	-	-	-	Horbach[28]

A szögeloszlásokra talált adatokat az 5. táblázat foglalja össze, bár inkább a Si atom környezetét térképezik fel a szerzők.

5. táblázat. A nátriumszilikát üvegre kapott kötésszögek.

Összetétel	<O-Si-O>	<Si-O-Si>	<O-Na-O>	<Na-O-Na>	<Si-O-Na>	Irodalom
Na ₂ Si ₄ O ₉	-	136°	-	-	-	Zotov[25]
0,33Na ₂ O·0,66SiO ₂	-	136°	56°	95°	80-120°	Ovideo[26]
0,3Na ₂ O·0,7SiO ₂	108,8°	149,5°	-	-	-	Du[15]

Zotov [25] cikkében azt írja, hogy a 3 tagú gyűrűk kialakulása van túlsúlyban, amelyet egy 4-6 tagú gyűrűeloszlás követ. Du és Cormack [15] munkájukban a gyűrű kialakulásra egy 5-7 tagból álló tartományt határoznak meg.

Sorozatunkat a BaO bevitelével bővítettük. Erre vonatkozóan igen kevés irodalmi adatot találtunk, de ez nem is annyira fontos, hiszen kis mennyiségben adalékoltuk az összetételhez. Hasonló minták esetén azt láttuk, hogy csak igen kevésbé befolyásolja a szerkezeti felépítést. Hasegawa [31] cikkében röntgen és neutronos mérések alapján találunk adatokat, a jellegzetes távolságokat határozza meg, úgy mint $r_{Si-O}=1,60$ Å, $r_{O-O}=2,60$ Å, $r_{Ba-O}=2,75$ Å. Ezek alapján magyarázza a szerkezetet, miszerint a SiO₄ tetraédes láncok között létrejövő üregekben helyezkednek el a Ba atomok. Schlenz [32] munkája igen átfogó képet ad a különböző vizsgálati módszerek alkalmazásáról - úgy mint, röntgen-, elektron- és neutroindiffrakció, Raman és elektron spektroszkópia, NMR, AFM (atomerő mikroszkóp) - amelyek segítségével eredmény születhet a báriumot tartalmazó üvegek szerkezetére. Atomi távolságokra a következő adatokat közölte: $r_{Si-Si}=3,1$ Å, $r_{Si-O}=1,60$ Å, $r_{O-O}=r_{Ba-O}=2,62$ Å, $r_{Ba-Si}=3,70$ Å, $r_{Ba-Ba}=4,1$ Å, és a kötési szögekre <O-Si-O>~109° valamint a <Si-O-Si>~149°. A fenti eredmények következményeként

azt állapítja meg, hogy a SiO_4 tetraéderez egységek sarkaikon kapcsolódva alkotnak szerkezeti egységet 3-8 tagú gyűrűkben rendeződve, az üregekbe épül be a Ba atom, melyet akár 8-10 O atom is körülvehet, utalva a Ba atom koordinátságára; továbbá a szerző még azt a lehetőséget is felveti, hogy a Ba atom beépülése nem okoz szerkezeti módosulást. Egy röntgen és EXAFS mérést összefoglaló vizsgálatot találtunk Taniguchi [33] munkájában, amely többek között kitér a Ba atom (és más alkáli földfémek) viselkedésére. Tanulmánya szerint $r_{\text{Si-O}}=1,64 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ba-O}}=2,72 \text{ \AA}$ és a koordinációs szám $K.Sz_{\text{Si-O}}=4,4$. A szerkezetre is kapunk egy javaslatot, amely szerint a 4-6 SiO_4 tetraéderez egységekből kialakult gyűrű által körülzárt intersticiális helyre épül be a Ba atom, és attól függően, hogy milyen nagy atomról van szó a SiO_4 által körülzárt intersticiális hely mérete exponenciálisan csökken. A fentiekből arra a következtetésre jutottunk, hogy a BaO bevétele számunkra hasznos, de nincs szerkezetmódosító hatása. Az irodalmi értékeket felhasználjuk a mintáink tanulmányozásánál.

2.3.2. B_2O_3 és nátrium-borát üvegek szerkezete

Második üvegtípus oxidunk a B_2O_3 . Előállítását és vizsgálatát is számos tanulmány előzte meg, azonban nem minden esetben találtunk egyértelmű eredményt. A talált irodalmi adatok alapján azt mondhatjuk, elsősorban röntgen és neutrondiffrakciós valamint NMR és Raman spektroszkópiai adatok figyelembevételével, hogy a tiszta B_2O_3 üvegállapotban leggyakrabban igen stabil trigonális BO_3 egységek kapcsolódnak egymáshoz különböző nagyságú gyűrűket hozva létre. Az atomok közti távolságokat a B_2O_3 -ra a 6. táblázat foglalja össze:

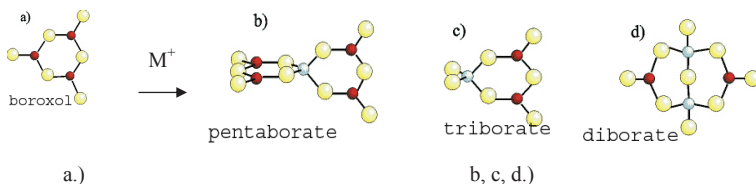
6. táblázat. A B_2O_3 kapott atomi távolságok (Å).

B-O	O-O	B-B	Irodalom
1,36	2,36	2,36	Sakowski [34]
1,38	2,39	2,39	Soppe [35]
1,37	2,38	2,38	Ohtori [36]

A koordinációs számra Sakowski [34] $K.Sz_{\text{B-O}}=3,1$ kapott, míg Swenson [37] 2,97 értéket mond. A kötési szögeleoslást több helyen is meghatározták. A szerkezet kialakulása szempontjából a $\langle \text{B-O-B} \rangle$ szögeloszlás meghatározása a legfontosabb, amire a többségi publikáció 120° -ot számol, de olyan tanulmány is akad, ahol a 150° - 160° között változik a kapott érték. A két lehetőséget Soppe [35] azzal magyarázza, hogy a 120° -os tartomány esetén nem

lehetséges három tagú gyűrűnél nagyobb gyűrű kialakulása, ez esetben B_3O_6 boroxol gyűrű jön létre (lásd 2/a. ábra), míg a 160° eloszlás esetén a nagyobb gyűrűk kialakulására van lehetőség, mi több nyitott, nem gyűrűszerű kapcsolódás is lehetséges.

Kation hatására a B_2O_3 szerkezete alapvetően megváltozik, mind hármas (BO_3), mind négyes (BO_4) koordinációjú B atomokat tartalmazó nagyobb egységek alakulnak ki, amelyek kapcsolódása alkotja az üveg hálószerkezetét. A 2/b,c,d. ábrák szemléltetik a legvalószínűbb egységeket [38].



2. ábra. a) A B_2O_3 szerkezetét alkotó boroxol gyűrű, b-d) a kation hatására kialakuló lehetséges nagyobb egységek, amelyek BO_3 (piros) és BO_4 (kék) egységekből épülnek fel, O atom (sárga).

Több szögeloszlási értéket Suzuya [39] is meghatározott; abban az esetben, amikor a $\langle B-O-B \rangle = 120^\circ$ eloszlást fogadták el támpontként, akkor az $\langle O-O-O \rangle$ és $\langle B-B-B \rangle$ eloszlásra 60° -ot találtak. Swenson [40] neutrondiffrakciós mérések alapján a következő adatokat kapta a nátrium-borát üvegekre: $r_{B-O}(BO_3) = 1,37 \text{ \AA}$ és $r_{B-O}(BO_4) = 1,47 \text{ \AA}$. Még két fontos távolságot mutat be az $r_{Na-O} = 2,3 \text{ \AA}$ és az $r_{Na-B} = 2,7 \text{ \AA}$; a koordinációs számeloszlást a két fontosabb atomra írja le a Na és B atomokra, miszerint a B atom körül 3 vagy 4 O atom lehetséges, illetve a Na atomok körül 4-7 a lehetséges O atomok száma. Megjegyzi még, hogy a kétféle BO_x elrendeződés nem egyforma mértékben vesz részt a szerkezet kialakításában. Egy röntgendiffrakciós munkával kerülhetünk még közelebb a B atomok rejtélyes világához, amelyet Paschina [41] írt le. Nátrium-borát rendszert tanulmányozott, amely alapján születtek a következő eredmények. Néhány fontos távolság $r_{B-O} = 1,41 \text{ \AA}$, $r_{Na-O} = 2,40 \text{ \AA}$, $r_{B-B} = 2,75 \text{ \AA}$ és a koordinációs számok $K.Sz.B-O = 2,94$ és $K.Sz.Na-O = 3,52$ meghatározásával az a megállapítás született, hogy a B atomok - a már jól ismert - kettős: BO_3 és BO_4 ; elrendeződéssel vesznek részt a szerkezet kialakításában. Mivel a két egységet felépítő B-O atomok közti távolságot nem ismerjük, ezért a szerző erről annyit mond, hogy a tetraédes elrendeződést kialakító B-O távolságok nagyobbak a trigonális egységet

kialakító atomtávolságoknál, számszerűen 0,10-0,15 Å-el hosszabbak. Cormier [42] munkájával néhány eddig ismert adatot támaszthatunk alá. Ez is röntgendiffrakciós mérésekből illetve MD (molekula dinamika) számolásból következik, hogy BO_3 és BO_4 egységek azonosíthatóak, a hármas vagy négyes koordinációs szám kialakulásával.

2.3.3. Többkomponensű mátrix üvegek szerkezete

Legbonyolultabb rendszerünkre igen sok irodalmi adatot találtunk, jóllehet ezek csak közelítenek a mi összetételeinkhez, de azért támpontként szolgáltak sok esetben. Öt komponensű üvegrendszerünk; Si, B, Na, Ba, Zr atomokat tartalmaz az oxigén mellett, amelyekre nézve csak részeredményeket találtunk, az összetétel bonyolultsága miatt. A legtöbb figyelmet a B atom környezetének felderítésére fordítottuk, annak bonyolultsága illetve a sok nyitott kérdés miatt. Gou [43] a nátrium-boroszilikát rendszereket vizsgálta röntgendiffrakciós mérések MD számolásával és a radiális eloszlásfüggvény tanulmányozásával. Arra az eredményre jutott, hogy kétféle elrendeződést alakít ki a B atom, egy 3 koordináltságú trigonális és egy 4 koordináltságú tetraédes elrendeződést. Az atomok közti távolságra a B-O esetén 1,4 Å-t határozott meg, a Si-O-ra pedig 1,6 Å-t talált. A szögeloszlásra is találtunk adatot, amely szerint a $\langle\text{O-Si-O}\rangle=109,4^\circ$, a $\langle\text{O-B-O}\rangle=109,47^\circ$ eloszlás esetén tetraédes egységek alakulnak ki, míg az $\langle\text{O-B-O}\rangle=120^\circ$ eloszlás a trigonális egység kialakulására jellemző. A hálószerkezet felépítését pedig a három egység közös jelenléte eredményezi, úgy mint a SiO_4^{4-} , BO_3^{3-} és a BO_4^{5-} , amelyek sarkaikon kapcsolódnak egymáshoz. Cormier [42] munkájából megkülönböztethető a kötésben résztvevő oxigén (O_B) és a terminális oxigén (O_T), amely a Na atomhoz kapcsolódik, az erre talált adatok: az $r_{\text{Na-O}_T}=2,29$ Å és az $r_{\text{Na-O}_B}=2,45$ Å. A Zr-O távolságra 2,15 Å-t határoz meg. Mivel munkánk során a rendszer stabilizálása érdekében vittük be a Zr-ot, ezért ennek környezete és a kifejtett hatása is fontos. McKeown [44] EXAFS és XANES mérésekből álló boroszilikát tanulmányában az $r_{\text{Zr-O}}=2,08$ Å közül, míg a koordinációs számra $K.Sz_{\text{Zr-O}}=6$ kapott. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a Zr oktaédes környezetet hoz létre az öt körülvevő O atomokkal, a SiO_4 alkotta tetraédes egységek kötő O atomjaihoz kapcsolódva épül be a rendszerbe. Röntgendiffrakció és MD számolások alapján Ferlat [45] a következő megállapításokat teszi a boroszilikát összetételre a Zr-ot vizsgálva. Az atomok közti távolságra $r_{\text{Zr-O}}=2,07-2,10$ Å kap, míg a következő atompárok távolságainak értékére egy intervallumot ad

meg, $r_{Zr-x}=3-4 \text{ \AA}$, ahol $x=Si, B, Na, Al, Zr$ lehet. Az $\langle O-Zr-O \rangle$ -re pedig két eloszlási csúcsot mond, 90° és 180° értékkel, amely az oktaédes kialakulásra jellemző. A szerkezet kialakulását úgy képzelem el, hogy a ZrO_6 oktaédes egységek sarkaikon O atomon keresztül kapcsolódnak egymáshoz kialakítva egy poliédes elrendeződést, amely részese a hálószerkezet kialakításának. Egy összefoglaló munkát találunk Delaye [46] tanulmányai között, amely szintén a boroszilikátok vizsgálatával foglalkozik. A következő atomok közti távolságokra közöl értékeket: $r_{Si-O}=1,60 \text{ \AA}$, $r_{B-O}=1,39 \text{ \AA}$, $r_{Na-O}=2,49 \text{ \AA}$, $r_{Zr-O}=2,12 \text{ \AA}$ valamint sikerült a koordinációs számokat is meghatározni, amelyek $K.Sz._{Si-O}=4,04$, $K.Sz._{B-O}=3,48$, $K.Sz._{Na-O}=5,47$, $K.Sz._{Zr-O}=5,88$. A szögeloszlások - $\langle O-Si-O \rangle=109,47^\circ$, $\langle Si-O-Si \rangle=158^\circ$, $\langle O-^{[3]}B-O \rangle=120^\circ$ - ismeretében azt a megállapítást teszi, hogy a Si négyes koordináltsága a tetraédes elrendeződés kialakulásához vezet, illetve megkülönböztet kétfajta B atomot, amelyek hármás illetve négyes koordináltságúak. Ezek távolságait nem tudta ugyan szétválasztani, de azt sikerült meghatározni, hogy az összes B atom 48%-a hármás koordináltsággal rendelkezik és 52%-a négyes koordináltságú.

2.3.4. Uránt és cériumot tartalmazó üvegek szerkezete

Mivel célunk a radioaktív hulladékok tárolására alkalmas boroszilikát üvegek előállítását, ezért olyan mintákat is előállítottunk, amelyek U illetve Ce atomot is tartalmaznak, de az erre vonatkozó irodalom igen korlátozott.

Az UO_3 beépülésére talált irodalmi adatok azt támasztják alá, hogy az urán képes beépülni az üveg rendszerbe stabilizálva annak szerkezetét. Liu [47] tanulmányában boroszilikátot és boroxidot tartalmazó üvegeket vizsgált EXAFS mérések alapján, amelyeket MD számolásokkal dolgozott fel. Ennek alapján azt a megállapítást tette, hogy a központi atomként viselkedő urán hatos koordinációs állapotban van jelen. Az $[UO_2]^{2+}$ koordinálja a boroszilikátok esetében a körülötte lévő SiO_4 tetraédes és a boroxidot tartalmazó üveg esetében a BO_3 trigonális egységeket. A szilikátot tartalmazó üveg esetében az urán közvetlenül a SiO_4 tetraédes egységeket kapcsolja össze, így egy ekvatoriális síkot hozva létre, az úgynevezett uranil tetraédes-klasztert alkotva. Ebben az esetben az $r_{U-O}=1,82 \text{ \AA}$ és a lehetséges U-Si távolságokként $r_{U-Si}=3,6-4,0 \text{ \AA}$ intervallumot ad meg. A bórt tartalmazó üveg esetében az urán ismét központi atomként van jelen és az O atomokon keresztül négy BO_3 trigonális egységet koordinál. Ebben az esetben a távolságok kicsit rövidebbek, az $r_{U-O}=1,76-1,80 \text{ \AA}$, az

$r_{U-B}=3,35-3,40$ Å lehet, illetve adatot kapunk a trigonális egységet alkotó B-O távolságra is, $r_{B-O}=1,32-1,53$ Å értékek lehetnek, amelyek alacsonyabbak a már jól ismert távolságoknál [25-33]. Burns [48] munkájából is arra tudunk következtetni, hogy az urán hatos koordináltsággal rendelkezik. Röntgendiffrakciós mérései alapján arra utal, hogy az urán két oxigén atomhoz kapcsolódik 1,82 Å-nél, és másik négy oxigén atommal 2,2 Å-nél hoz létre kötést. Az utóbbiak Si atomhoz kapcsolódva a tetraéder kialakulásában vesznek részt, így koordinálja a négy SiO₄ egységet, amelyek szimmetrikusan helyezkednek el a központi U atomhoz viszonyítva. Még néhány távolságot és szögeloszlást közöl a szerző: $r_{Si-O}=1,61-1,62$ Å, $r_{Na-O}=2,87$ Å és $\langle Si-O-Si \rangle = 109,2-109,5^\circ$.

A Ce bevitelének fontossága a Pu helyettesítésében rejlik. A cérium üvegbe való beépülésére nem találtunk irodalmi adatokat, mivel ilyen jellegű összetételt még nem állítottak elő. Lopez [49] munkája arra ad felvilágosítást, hogy a beépülő Ce atom mindkét koordinációs állapotában - Ce³⁺ és Ce⁴⁺ - jelen van az üvegolvadékban, majd az üvegben is. A Ce³⁺ igen jól oldódik az üvegben és távolságként $r_{Ce-O}=2,42$ Å állapított meg a szerző, és a cériumot 8 oxigén veszi körül. A vegyes koordinációs állapotban jelenlevő Ce³⁺ mértéke 53,8%-tól 88,1%-ig változhat az oldódástól függően.

3. Mérési technikák elméleti alapja

3.1. Neutrodiffrakció alapjai

A neutron elektromosan semleges részecske, e tulajdonságának köszönhetően képes mélyen behatolni az anyagba és annak atommagjaival kölcsönhatásba lépni.

A neutron egy olyan részecske, amelyek:

- tömege $1,675 \times 10^{-27}$ kg,
- mágneses momentuma $-1,913 \mu_N$ (μ_N - nukleáris magneton),
- a termikus neutron energiája kb. 290K hőmérsékleten 25meV.

Ezek a tulajdonságok teszik lehetővé atomi szinten a szerkezet meghatározást: a neutronok behatolhatnak az anyagba, anélkül hogy kémiai kötések szakítanának fel és az atommagon szóródnak. A termikus neutronok hullámhossza, ami a reaktorból vagy részecskegyorsítóból származik, 0,1 és 20 Å (1 Å = 0,1 nm = 10^{-10} m) között mozoghat, ami megfelel az atomok közti távolságnak.

A vizsgált anyagon kétféle szóródás jöhet létre: az atommag által, ez a magszórás, ami minden atomnál előfordul, és a mágneses anyagoknál a mágneses szórás, ami az elektronok kompenzálatlan spinjével való kölcsönhatás következtében lép fel. Mindkettő lehet rugalmas vagy rugalmatlan, esetünkben a rugalmas magszórás bír jelentőséggel.

A neutrodiffrakció az anyag fizikai tulajdonságait döntően befolyásoló atomi szerkezetek meghatározására alkalmas módszer, amely a neutronoknak az anyagon való rugalmas szóródásán alapul.

Szórási amplitudó

Amikor a neutronnaláb, ami jellemezhető λ hullámhosszúságú síkhullámmal, szóródik az atommagon, akkor a hullám szóródása a $V(\vec{r})$ kölcsönhatási potenciáltól függ, ami a mag és az attól \vec{r} távolságra levő neutron között hat. A $V(\vec{r})$ értéke hamar nullára csökken, mivel a mag mérete 10^{-14} m, míg a neutron hullámhossza 10^{-10} m nagyságrendű, így az atommag pontszerű

szóró felületnek tekinthető. A szórt nyaláb $-b/r$ amplitúdójú, ahol b a magszórási hossz (vagy amplitúdó).

Mivel a mag pontszerű szóró centrumként viselkedik, ezért a b értéke nem függ a szögötől. Vagyis b értéke a teljes diffrakciós tartományban állandó, ami megkönnyíti a neutronos adatok kiértékelését, szemben a sokkal szélesebb körben elterjedt röntgenszórással, ahol a szórási amplitúdó erőteljesen lecseng a nagy szórási szögeknél.

Egy mintánkat (a SiNaO) sikerült megmérni röntgendiffrakcióval is, ezért érintőlegesen foglalkozom a röntgenszórás jellegzetességével is. Röntgenszóráskor a fotonok a neutronokkal ellentétben az elektronokon szóródnak, nem az atommagon. Röntgenszórás esetén az atomok szórási képességét jellemzi az atomi szórási amplitúdó. A röntgenszórási hossz a Q függő atomszórási tényezőből (értéke az atom töltéseloszlása és egy pontszerű elektron által szórt sugárzás amplitúdóinak a viszonya) és a klasszikus elektronsugárból származtatott b szórási hosszal analóg mennyiség. Az atomok szórásának intenzitása az elektronok számával arányos, így az atomszámmal (rendszámmal) nő. Ennek következtében a nehezebb atomok Z^2 -tel arányosan erősebben szórnak, mint a kisebb rendszámú elemek atomjai. Többkomponensű rendszer esetén a jelenlévő nehézatomok intenzitása elnyomja a kisebb atomoktól származókat.

Ezzel szemben a neutronszórási amplitúdó elemről elemre változik, sőt egyes elemek különböző izotópjaira is nagyon eltérő értékű lehet. Neutrodiffrakció esetén lehetőség van egy adott elem többféle izotópjának a felhasználására is. A 7. táblázatban összefoglaltuk a dolgozatban szereplő mintákat alkotó elemek és izotópjaik neutronszórási hosszát [50]. A legtöbb neutronszórási hossz pozitív, de negatív értékek is megjelennek. A negatív érték esetén a neutron 'hullám' fázisa nem változik a szórás közben, míg a pozitív b egy 180° fázismódosulásra utal. Ha a vizsgált rendszer fizikai-kémiai tulajdonságai nem érzékenyek az izotóphelyettesítésre, és ha a lényegesen különböző szórási amplitúdójú izotópot tartalmazó minták száma megegyezik a parciális korrelációs függvények számával, akkor 'teljes szerkezet-meghatározást' végezhetünk. Munkánk során ilyen célból nem végeztünk izotóphelyettesítést, mivel azok vagy alig különböznek egymástól, vagy nagyon drágán hozzáférhetőek lennének.

7. táblázat. Neutronszórási hossz (b), (10^{-14} m).

Elem	Izotóp	B	Elem	Izotóp	B
Si	természetes	0,41	Zr	természetes	0,71
	²⁸ Si	0,41		⁹⁰ Zr	0,64
	²⁹ Si	0,40		⁹¹ Zr	0,87
	³⁰ Si	0,45		⁹² Zr	0,74
Na	²³ Na	0,36		⁹⁴ Zr	0,82
	B	természetes		0,53	⁹⁶ Zr
¹⁰ B		-0,01	⁹⁰ Zr	0,64	
¹¹ B		0,66	U	természetes	0,84
O	természetes	0,58		²³³ U	1,01
	¹⁶ O	0,58		²³⁴ U	1,24
	¹⁷ O	0,57		²³⁵ U	1,47
Ba	természetes	0,50	²³⁸ U	0,84	
	¹³⁰ Ba	-0,36	Ce	természetes	0,48
	¹³² Ba	0,78		¹³⁶ Ce	0,58
	¹³⁴ Ba	0,57		¹³⁸ Ce	0,67
	¹³⁵ Ba	0,46		¹⁴⁰ Ce	0,48
	¹³⁶ Ba	0,49		¹⁴² Ce	0,47
	¹³⁷ Ba	0,68			
	¹³⁸ Ba	0,48			

Abszorpció

A mintára eső sugárzás egy része elektronerjesztés, ill. magreakció következtében abszorbeálódik. Az abszorpció mértékéül szolgál a μ lineáris abszorpciós együttható. Ennek ismeretében egy I_0 intenzitású neutronnyalábnak d rétegvastagságú anyagon való áthaladása közben I intenzitásúra való csökkenését megadhatjuk:

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (1)$$

μ értéke hullámhosszfüggő. A lineáris abszorpciós együttható arányos a sűrűséggel, gyakorlati használhatóságát ez csökkenti.

Az egyes elemek abszorpciója nagyon különböző, sőt izotóponként is nagy eltérések lehetnek. Mintáink vizsgálata során is tapasztalhattuk az abszorpció fontosságát. Ugyanis első mintasorozatunkat 'normál' bórsavból állítottuk elő, amely természetes izotóppszétételű bört tartalmazott: ^{10}B (20%) és ^{11}B (80%). A ^{10}B -izotóp rezonancia abszorpcióval rendelkezik (neutron detektorok anyagaként is alkalmazzák), ezért a minták neutrondiffrakciós mérése problémás volt. Ennek kiküszöbölésére további mintáinkat a ^{11}B (99,6%) izotóppal dúsított B_2O_3 felhasználásával állítottuk elő, mivel a ^{11}B -izotóp alig abszorbeálja a neutronokat.

Korrelációs és szórási függvények

Az üvegek szerkezetének a leírására a $g(r)$ atomi párkorrelációs függvényt használjuk.

A szerkezet leírására különböző elképzelések születtek, matematikailag a legáltalánosabb összefüggést van Hove [51] fogalmazta meg. A következőkben az általa leírt rendszert és az abból levezethető összefüggéseket mutatom be (a fejezet összeállításában felhasználtam Temleitner László disszertációját [52]):

$$G_{ij}(\vec{r}, t) = \frac{N}{N_i N_j} \sum_{\substack{x \in i \\ y \in j}}^{N_i, N_j} \int \left\langle \delta(\vec{r} + \vec{R}_x(0) - \vec{r}') \cdot \delta(\vec{r}' + \vec{R}_y(t)) \right\rangle d\vec{r}' \quad (2)$$

ahol N a vizsgált részecskék száma, δ a Dirac-féle delta függvény, N_i, N_j az i illetve j típusú részecskék darabszáma, az $\vec{R}_x(0)$ a 0-ik időpontban a x -dik részecskére mutató vektor, $\vec{R}_y(t)$ a t időpontban a y -dik részecskére mutató vektor, \vec{r} és \vec{r}' pedig helyvektorok. Az integrálban szereplő $\langle \dots \rangle$ jel az összes kiindulási állapotra való rendszerátlagot jelöli. A van Hove függvény jelentése az alábbiak szerint értelmezhető: $G_{ij}(\vec{r}, t)$ annak a valószínűségét adja meg, hogyha egy i típusú részecske az origóban található, akkor t idő múlva lesz egy j típusú részecske az \vec{r} pontban. A térbeli integrál normálása:

$$\int G(\vec{r}, t) d\vec{r} = N \quad (3)$$

A $G(\vec{r}, t)$ redukált eloszlásfüggvény tartalmazza a rendszer átlagos szerkezetét és a részecskék diffúz valamint korrelált mozgására vonatkozó információkat.

A szórási kísérletben nem az anyag szerkezetének és dinamikájának egy valós térbeli képét kapjuk, hanem a szóró hullám és az anyag szórócentrumairól szóródott koherens hullámok

interferenciáját. A hullámokat energiájukkal és impulzusukkal jellemezzük, így egy szórási kísérlet során az anyagnak átadott energia (ΔE) és impulzus ($\hbar \vec{Q}$) mérhető mennyiségek, ahol \hbar a Planck-állandó 2π -ed része, $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}'$ a szórási vektor (ahol \vec{k} a beérkező neutronok hullámvektora és \vec{k}' a $\Delta\Omega$ térszögben szóródott neutronok hullámvektora). A szórási vektor abszolút értéke, azaz a szórási amplitudó a következő képlettel számítható ki a λ hullámhossz és a 2Θ szórási szög ismeretében:

$$|\vec{Q}| = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (4)$$

Az idő és az energia, a tér és impulzus reprezentációk közötti átmenet Fourier-transzformációval lehetséges. A (3) egyenletet r -térben Fourier-ranzformálva az $S(\vec{Q}, t)$ szerkezeti függvényt kapjuk meg:

$$S_{ij}^c(\vec{Q}, t) = \int G_{ij}(\vec{r}, t) \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \frac{N}{N_i N_j} \sum_{\substack{x \in i \\ y \in j}} \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_y(t) - \vec{R}_x(0))} \right\rangle \quad (5)$$

Egyensúlyban levő rendszerek esetén a részecskék térbeli eloszlása határozza meg az átlagos szerkezetet, amely időtől független. Rendezetlen rendszerek esetén gyakori, hogy a valós térbeli korrelációs függvényt a különbségvektor irányától nem teszik függővé annak alapján, hogy a mikrométeres skálán tekintve ezek a rendszerek izotrópok, a korrelációik pedig lokálisak. A van Hove korrelációs függvényből tehát megkaphatjuk a statikus korrelációs függvényt:

$$G_{ij}(r) = \frac{N}{N_i N_j} \sum_{\substack{x \in i \\ y \in j}} \left\langle \delta(r \cdot \vec{n}_{xy} + \vec{R}_x - \vec{R}_y) \right\rangle \quad (6)$$

ahol \vec{n}_{xy} az x atom egyensúlyi helyétől az y atom x pozíciója felé mutató egységvektor.

Ez a függvény felbontható egy δ -függvényre és egy sűrűségfüggő tagra:

$$G_{ij}(r) = \frac{\delta_{ij}}{c_i} \cdot \delta(r) + g_{ij}(r) \cdot \rho \quad (7)$$

$$\rho = \frac{dN}{4\pi^2 dr} \quad (8)$$

Ahol c_i az i elem koncentrációja, δ_{ij} a Kronecker-delta, $\delta(r)$ a Dirac-delta, ρ a minta sűrűsége, $g_{ij}(r)$ pedig a párkorrelációs függvény, amely megmutatja, hogy egy i típusú részecskétől r távolságban a j típusú részecskék lokális sűrűsége hogyan aránylik az j típusú részecskék átlagos sűrűségéhez.

A párkorrelációs függvény kiszámítható a részecskék helyének pontos ismeretében a következő képlet szerint:

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{\rho} \frac{N}{N_i N_j} \left\langle \sum_{\substack{x \in i, y \in j \\ x \neq y}} \delta(r \cdot \vec{n}_{xy} + \vec{R}_x - \vec{R}_y) \right\rangle \cong \frac{n_{ij}(r) dr}{4\pi\rho_j r^2 dr} \quad (9)$$

Ahol $n_{ij}(r)dr$ az i típusú részecske körüli ($r, r+dr$) gömbhéjban található j típusú részecskék száma, ρ_j pedig az j típusú részecskék sűrűsége. Mivel a $g_{ij}(r)$ függvényt egy hisztogrammal közelítjük véges dr szakaszon, ezért a fenti egyenlőség jó közelítéssel áll fenn.

Rendezetlen rendszerek esetén hosszú távon a részecskék pozíciója között nincs korreláció, vagyis a rendezettség nem hosszú távú, ezért a párkorrelációs függvénynek a következő határértéke van:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g_{ij}(r) = 1 \quad (10)$$

Mivel az atomok jól meghatározott térfogattal is rendelkeznek, ezért:

$$\lim_{r \rightarrow 0} g_{ij}(r) = 0 \quad (11)$$

Fontos megjegyezni a parciális párkorrelációs függvényeknek azt a tulajdonságát, hogy invariáns az $i \leftrightarrow j$ részecskékre nézve, hiszen a két x és y részecske közötti távolság nem változik, ennek alapján az $n_{ij}(r)dr$ egyenlő lesz az $n_{ji}(r)dr$ -el, valamint az j és i típusú részecskék számarányának szorzatával. A (9) egyenletből következik, hogy a $g_{ij}(r) = g_{ji}(r)$ - tehát összesen $n(n+1)/2$ parciális függvényünk van, ahol n a mintában található részecskék típusának számát jelenti.

A statikus szerkezetek tanulmányozásához szükségünk van a szerkezeti függvény meghatározására. A szerkezeti függvény \vec{Q} helyett csak Q -tól függ, ha a vizsgált rendszer makroszkopikusan izotróp - pordiffrakció -, így a térbeli Fourier-transzformáció egydimenziósra redukálódik. Az $S_{ij}(Q)$ szerkezeti függvényt az (5) összefüggés mintájára kaphatjuk meg a $G_{ij}(r)$ redukált eloszlásfüggvényből és a (7) felhasználásával a párkorrelációs függvényből r -térbeli Fourier-transzformációval:

$$S_{ij}(Q) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 G_{ij}(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr = \frac{\delta_{ij}}{c_i} + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (g_{ij}(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (12)$$

A szerkezeti függvényből a párkorrelációs függvényt pedig Q-térbeli Fourier-transzformációval számíthatjuk ki az alábbi összefüggés szerint:

$$g_{ij}(r) - 1 = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho} \int_0^{\infty} 4\pi Q^2 (S_{ij}(Q) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} dQ \quad (13)$$

A $G_{ij}(r)$ redukált eloszlásfüggvényt az alábbi összefüggés szerint számíthatjuk ki:

$$G_{ij}(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q [S_{ij}(Q) - 1] \sin Qr dQ \quad (14)$$

A kétféle eloszlásfüggvény közötti összefüggés az alábbi:

$$G(r) = 4\pi r \rho [g(r) - 1] \quad (15)$$

A szerkezeti függvényt szórás kísérletekből lehet meghatározni. A neutronszórás kísérlettel mérhető a differenciális szórás hatáskeresztmetszet ($d\sigma/d\Omega$ - egységnyi térszögben szóródott neutronok száma) és a szerkezetre jellemző szerkezeti függvény között az alábbi összefüggés teremt kapcsolatot (részletesebb leírás pl. az [52] hivatkozásban):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \bar{b}_i^* c_i c_j \bar{b}_j S_{ij}(Q)}_{\text{koherens szórás}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n |\bar{b}_i|^2 c_i + \sum_{i=1}^n |\bar{b}_i^2| \cdot c_i}_{\text{inkoherens szórás}}$$

$$\bar{b}_i = \sum_z m_z \bar{b}_{zi}$$

$$\bar{b}_i^2 = \sum_z m_z \bar{b}_{zi}^2 \quad (16)$$

ahol c_i az i kémiai elem koncentrációja a mintában, \bar{b}_{zi} az i kémiai típusú mag z izotópjának magspinre átlagolt szórás hossza, az m_z a mintában található z izotóp magjainak és az összes i típusú magok számának hányadosa. Az inkoherens szórás abból származik, hogy az átlagos szórás hatáskeresztmetszet eltér a véletlenszerű eloszlásból adódó szórástól.

3.2. Neutrodiffrakciós mérési technikák

A neutrodiffrakciós kísérleteknél kétféle alaptípusú technika terjedt el, a változó 2Θ illetve a változó λ módszerek.

Változó 2Θ módszer

Az egyik technika, amikor állandó hullámhosszú nyalábot monokromátorral állítanak elő, és ez a monokromatikus nyaláb esik a mintára és szóródik. A szóródott neutronokat egy detektorral vagy detektorrendszerrel detektálják a szórási szög (2Θ) függvényében. Ezt a technikát általában az állandó üzemű reaktoroknál épített neutrodiffraktométereknél alkalmazzák. Munkám során ezt a fajta mérési technikát használtam a legtöbbször, a részleteket a 6.2.1. fejezetben ismertetem.

Változó λ módszer

A másik technikában a hullámhosszat változtatják a detektor vagy detektorok állandó szöghelyzete mellett. Ez a repülési-idő technika (közismertebb elnevezéssel time-of-flight, TOF). A repülési-idő technikánál a teljes polikromatikus nyalábot szórattják a mintán. Az impulzusforrásból vagy állandó forrás esetén a nyalábszaggatótól való elindulás és a detektálás pillanatában mért idő különbségének ismeretében lehet az aktuális hullámhosszat meghatározni. Minden egyes neutron repülési ideje egyértelmű kapcsolatban van a hullámhosszával a De Broglie-összefüggés alapján:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m} \frac{t_r}{L_r} \quad (17)$$

ahol h a Planck-állandó, m a neutron tömege, v a sebessége, t_r a repülési idő és L_r a repülési út (egy adott szöghelyzetben elhelyezett detektor a mintán szórt intenzitást a t_r repülési idő függvényében detektálja, amely idő alatt a neutron megteszi a neutronforrástól a detektorig terjedő L_r repülési utat). A (4) összefüggés felhasználásával pedig a szórási amplitúdó és a repülési idő kapcsolata:

$$Q = \frac{4\pi m \sin \theta}{h} \frac{L_r}{t_r} \quad (18)$$

Vagyis az így detektált t_r lineáris függvénye a hullámhossznak illetve fordítva arányos a szórás paraméterrel.

Ennél a technikánál lehetőség van arra, hogy egy adott szöghelyzetben elhelyezett detektorral a teljes diffraktogramot (vagy legalabbis jelentős részét) megmérjük. A mérés detektálási hatásfokát növelni lehet különböző szórás szögeknél elhelyezett detektorokkal.

4. Fordított Monte Carlo szimulációs módszer

Többkomponensű minták esetén az egyes atompárokat jellemző parciális szerkezeti függvények leírásához a fordított Monte Carlo (RMC) módszert használjuk, amely rendezetlen kondenzált rendszerek diffrakciós spektrumainak értelmezésére széles körben alkalmazott eljárás [53, 54]. Az egyik leggyakrabban alkalmazott változat, amelyet mi is használtunk: az RMC_fi program (Pusztai, 1999) [55]. Az RMC szimuláció során részecskéket mozgatunk egy szimulációs cellában, véletlenszerűen és időtől függetlenül úgy, hogy a rendszer jellemzőiből számolt $S(Q)$ a kísérleti diffrakciós adatokkal a lehető legjobban egyezzen. A dobozban lévő részecskék háromdimenziós koordináta rendszerben való elhelyezkedéseinek összességét tekintjük a részecskekonfigurációnak. A parciális párkorrelációs függvényeket az RMC szimulációs módszerrel számoljuk ki. Az RMC szimulációs program alapjaként használjuk a következő összefüggéseket (lásd (12) összefüggést):

$$S_{ij}(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{Q} \int_0^{r_{\max}} r [g_{ij}(r) - 1] \sin Qr \, dr \quad (19)$$

ahol r_{\max} a szimulációs doboz fél-hossza. Az $S(Q)$ teljes szerkezeti függvény a parciális szerkezeti függvények súlyozott összegeként számítható ki:

$$S(Q) = \sum_{i,j} w_{ij} S_{ij}(Q) \quad (20)$$

ahol a w_{ij} súlyfaktorok:

$$w_{ij} = \frac{c_i c_j b_i b_j}{\left[\sum_{i,j}^n c_i b_j \right]^2} \quad (21)$$

c_i és c_j a részecskék koncentrációja, míg b_i és b_j a részecskék koherens neutronszórási amplitúdója (Koestler, 1991) [56].

A program futtatásakor változik a konfiguráció, így a részecsképarokra ki lehet számítani a $g_{ij}(r)$ parciális párkorrelációs függvényt, figyelembe véve a sűrűséget (ρ). A $g(r)$ teljes párkorrelációs függvény a parciális párkorrelációs függvények súlyozott összegeként számolható ki a (20) összefüggéshez hasonlóan:

$$g(r) = \sum_{i,j}^n w_{ij} g_{ij}(r) \quad (22)$$

Az RMC módszer algoritmus a következő [53]:

1. Vesz egy N atomból álló szimulációs dobozt. A doboz hosszát az atomi sűrűség határozza meg, az atomok helyzete kezdetben teljesen véletlenszerű is lehet.
2. A konfigurációból kiszámítja a parciális párkorrelációs függvényt:

$$g^{RMC, Régi}_{ij} = \frac{n^{RMC, Régi}_{ij}(r)}{4\pi r^2 \rho c_i dr} \quad (23)$$

ahol ρ a számsűrűség, c_i az i típusú atom koncentrációja, $n^{RMC}_{ij}(r)$ azon j típusú atomok száma, amelyek a központi i atom körül vannak r és $r+dr$ között. A felső indexben megjelenő RMC a számolt értékre utal, a $Régi$ az atomok mozgatása előtti értéket.

3. Fourier transzformálja a $g^{RMC, Régi}_{ij}(i)$ függvényt, így magkapva a parciális szerkezeti függvényt:

$$S_{ij}^{RMC, Régi}(Q) = 1 + \rho \int_0^{r_{max}} 4\pi r^2 (g_{ij}(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (24)$$

4. Az $S_{ij}^{RMC, Régi}$ függvény felhasználásával kiszámítja a teljes szerkezeti függvényt, $S^{RMC}(Q)$.
5. A következő lépésben meghatározza a számolt érték ($S^{RMC}(Q)$) és a kísérletileg mért teljes szerkezeti függvény ($S^{EXP}(Q)$) különbségét, majd előállítja a következő összeget:

$$\chi_{R\acute{e}gi}^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(S^{RMC,R\acute{e}gi}(Q_i) - S^{EXP}(Q_i))^2}{\sigma_i^2} \quad (25)$$

az összegzés az összes mérési pontra történik, σ a mérési hibához köthető paraméter. (A σ paraméter befolyásolja az elfogadott lépések számát, vagyis növelésével nőni fog az elfogadott konfigurációk száma, így lehetőséget ad a χ^2 -nek egy lokális minimumból történő kimozdítására).

6. A következő lépés elvégzi egy atom véletlenszerű elmozdítását. Ha a két atom közelebb van egymáshoz, mint az előre meghatározott távolság (két atom közötti legkisebb távolság), akkor a lépést elveti, egyébként elfogadja. Az így keletkezett új konfigurációra kiszámítja a $g^{RMC,\acute{U}j}(r)$, az $S^{RMC,\acute{U}j}(Q)$, az $S^{RMC,\acute{U}j}(Q)$ függvényt és a $\chi_{\acute{U}j}^2$ értéket:

$$\chi_{\acute{U}j}^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(S^{RMC,\acute{U}j}(Q_i) - S^{EXP}(Q_i))^2}{\sigma^2(Q_i)} \quad (26)$$

7. Ha a $\chi_{\acute{U}j}^2 < \chi_{R\acute{e}gi}^2$ akkor a mozdítást elfogadjuk, ha $\chi_{\acute{U}j}^2 > \chi_{R\acute{e}gi}^2$, akkor $\exp\left(-\frac{(\chi_{\acute{U}j}^2 - \chi_{R\acute{e}gi}^2)}{2}\right)$ valószínűséggel elfogadjuk, egyébként elvetjük.

8. Ezután újabb mozdítás következik és addig ismétlünk, amíg a χ^2 elér egy minimális értéket (ez függ a σ paraméter értékétől is), amely körül oszcillálni fog. Ekkor kapunk egy a kísérleti eredménnyel konzisztens konfigurációt.

A σ paraméter befolyásolja az elfogadott lépések számát, vagyis növelésével nőni fog az elfogadott konfigurációk száma, így lehetőséget ad a χ^2 -nek egy lokális minimumból történő kimozdítására.

Annak a valószínűsége, hogy a számított szerkezeti függvény megegyezik a kísérletivel:

$$P \approx \exp\left(\frac{-\chi^2}{2}\right) \quad (27)$$

A súlyfaktorok pontos kiszámítása és figyelembevétele igen fontos, számukat egy 'n' komponensű rendszer esetén az $n(n+1)/2$ összefüggés alapján számolhatjuk ki, így pl. ha van egy 3 komponensű rendszerünk akkor 6 parciális függvénnyel írható le a rendszer, a 6 komponensű rendszerünk pedig 21 parciális függvénnyel határozható meg. Mivel a súlyfaktorok százalékbeli

értéke nagymértékben az atomok koncentrációjától is függ, ezért igen nagy különbségek figyelhetők meg az egyes atompárok súlyfaktorai között. Ez nagy szerepet játszik a megbízható eredmények szempontjából, ugyanis a nagyobb százalékban résztvevő súlyfaktornak megfelelő atompár lehetséges elhelyezkedése illetve a rá vonatkozó eredmények nagyobb valószínűséggel fogadhatók el, mint a kisebb százaléku súlyfaktossal jelenlevő atompárok eredményei. Ha megfigyeljük az oxigén atomot tartalmazó atompárokat pl. Si-O, Na-O, B-O jóval nagyobb százalékos súlyfaktossal vannak jelen mint az oxigén atomot nem tartalmazó atompárok, pl. Si-Si vagy a Na-B esetében. Érdekességként figyelhető meg az a két csoport, amely a kb 1% alatt és fölött oszlik meg. A nagyobb fontossággal bíró atompárok súlyfaktorai legalább 1%-nyiak, de inkább ennél nagyobb értékűek, a másik 'csoport'-ba azok az atompárok kerülnek, amelyek 1%-nál kisebb jelenléttel vesznek részt. A súlyfaktorok értékét bemutató táblázatok az adott üvegcsaládok megfelelő fejezeteiben láthatók, amelyeket a (21) összefüggés alapján számoltunk ki (lásd 7.1,2,3,8,12,15 táblázatok). Az illesztés megkötései minden esetben az atomi sűrűség, két atom közötti legkisebb távolság valamint az irodalomból ismert hasonló összetételű anyagok szimulációjánál használt koordinációs szám kényszerek voltak. A koordinációs szám kényszerek alkalmazása nem minden mintánk esetén azonos atomra vonatkozott, és nem azonos mértékkel volt jelen.

Igen fontos jól megadni az atomok között megengedett minimális távolságokat, amelyek a legalapvetőbb információként és kiindulópontként szerepelnek a szimulációs program felépítésében. Ahhoz, hogy milyen minimális távolságokat használjunk, részben az irodalmat hívtuk segítségül, részben úgynevezett merevgömbi szimulációs futtatásokat végeztünk (hard sphere), ami csak azt a feltételt tartalmazta, hogy akkor fogadjuk el a lépéseket, hogyha a részecskék az általunk meghatározott legkisebb távolságnál nagyobb távolságokban vannak egymástól. Ennek alapján létrehoztunk egy kisebb adatbázist a vizsgálandó üvegcsaládokra, amelyek segítségül szolgáltak a szimulációs program felépítésében. Ezeket az adatokat, vagyis a atomok között megengedett minimális távolságok halmazát a vizsgált mintáknál mutatjuk be (lásd 7.1,2,4,5,8,12,15 táblázatok).

A fent bemutatott RMC algoritmus ismétlése folytán minél több az elfogadott lépések száma, a kísérleti és számított görbék között annál kisebb kell legyen a különbség, amely kezdetben csak csökken majd egy idő után beáll egy állandó szintre. Az így kapott konfiguráció konzisztens a kísérleti adatokkal és paraméterei a lehetséges szerkezetet írják le. A jobb egyezés

érdekében még több kényszert alkalmazhatunk (a futtatás kezdetekor általában csak a koncentrációt és az atomok közti legkisebb távolságot alkalmaztuk). Ezen kívül néhány ismert szerkezeti adatból finomíthatjuk a szimulációs futtatásunkat: ilyen a koordinációs kényszer, amely bármelyik atomra alkalmazható és a lényege, hogy egy bizonyos ún. központi atom körül adott számú és típusú részecske jelenlétének a biztosítása, amelyet pozitív kényszernek nevezhetünk. Lehetséges az ellenkező eset is, amikor azt szeretnénk elérni, hogy a központi atom körül adott távolságra ne legyenek egy jól meghatározott részecskéből, amelyet negatív kényszerként értelmezhetünk. Ez a kényszer igen meghatározó és fontos szerepe van úgy az egyszerűbb összetételeknél mint a többkomponensű rendszerek szerkezeti felépítésének a meghatározásában, ugyanis a parciális párkorrelációs függvények meghatározása mellett a koordinációs számok rendelkeznek a legtöbb információval. A koordinációs szám megmutatja a központi atom körüli 'r' sugarú gömbben található részecskék számát. A $K.Sz_{ij}$ koordinációs számot szintén az RMC szimulációs programmal tudjuk kiszámolni. Néhány bonyolultabb esetben ez nem sikerült, akkor a hagyományos módszert alkalmaztuk, vagyis az $RDF_{ij}(r)$ radiális eloszlásfüggvényből számítottuk ki:

$$RDF_{ij}(r) = 4\pi r^2 \rho g_{ij}(r) \quad (28)$$

az r_1 és r_2 koordinációs sáv közti integrálással:

$$K.Sz_{ij} = c_j \int_{r_1}^{r_2} RDF_{ij}(r) dr \quad (29)$$

Továbbá fontos megjegyezni, hogy a kényszereket érdemes fokozatosan beépíteni a programba, így gyorsabb mozgást és könnyebb ellenőrzést tudunk elérni, adott esetben pedig mérlegelhetjük a kapott részeredményeket. Ennek következtében lehetőség van arra, hogy fokozatosan változtassunk az értékeken, ha azokat nem megfelelően alkalmaztuk és időnyereséggel is számolhatunk, valamint megbízhatóbb eredményeket kapunk.

5. Célkitűzés

Napjainkban fontos kutatási téma a környezetvédelemi szempontból problémát jelentő radioaktív hulladékok, pl. urán tartalmú fűtőelemek valamint plutónium-oxidok biztonságos tárolása. Az irodalom alapján feltérképeztük a lehetséges megoldásokat, és arra a következtetésre jutottunk, hogy a többkomponensű nátrium-boroszilikát alapösszetételű üvegek (5-8 komponens) megfelelő paraméterekkel rendelkeznek a radioaktív anyagok befogadására. Célunk olyan összetételű boroszilikát alapú üvegek készítése volt, amelyek befogadják az UO_3 illetve CeO_2 -ot (CeO_2 a radioaktív PuO_2 modellezését szolgálta). Következő lépésként ezen anyagok szerkezetvizsgálatát céloztuk meg neutrondiffrakciós kísérleti technikával és számítógépes modellezéssel.

Szisztematikus mintasorozatot készítettünk: kiindultunk az egyszerű összetételű alapüvegekből, mint a B_2O_3 , SiO_2 , $0,7SiO_2 \cdot 0,3Na_2O$ (mol%), majd a stabilitás növelésére BaO -ot illetve ZrO_2 -ot adalékolunk a nátrium-boroszilikát üveghez, eljutva az 5-komponensű $(65-x)SiO_2 \cdot xB_2O_3 \cdot 25Na_2O \cdot 5BaO \cdot 5ZrO_2$ ($x=5-15$ mol%) mátrix üveghez. Ehhez adalékolunk UO_3 -ot illetve CeO_2 -ot.

Valamennyi mintánk előállításánál ugyanazokat az előállítási feltételeket alkalmaztuk, ugyanazokat a mérési eljárásokat használtuk és hasonló módon történt a kiértékelés is, amely nagyban hozzájárult ahhoz, hogy megfelelően tudjuk összehasonlítani az eredményeket illetve értelmezni a kapott lehetséges szerkezeteket. Neutrondiffrakciós méréseink értelmezésére a fordított Monte Carlo (RMC) szimulációs módszert használtuk. Első lépésben az üvegeképző B_2O_3 és SiO_2 alapoxidok szerkezetét modelleztük az RMC módszerrel, - bár ezeket az anyagokat az irodalomban széles körben vizsgálták -, hogy saját tapasztalatokra tudjunk támaszkodni a bonyolultabb összetételek tanulmányozása esetén.

A $0,7SiO_2 \cdot 0,3Na_2O$ (mol%) üveg előállítása és szerkezetének alapos vizsgálata igen fontos, mivel az üvegrendszerünk alapját képezi. A neutrondiffrakciós mérésünk mellett nagyenergiás röntgendiffrakciós mérést is végeztünk ezen a mintán. Eddig egyedülálló módon építettük be az RMC szimulációs programba a két adatsort, együttes vizsgálata lehetővé tette a szerkezet pontosabb meghatározását.

Többkomponensű rendszereinknél fontos szerepe van a B_2O_3 tartalomnak, ezért különböző bór tartalmú mintasorozatot készítettünk: $(65-x)SiO_2 \cdot xB_2O_3 \cdot 25Na_2O \cdot 5BaO \cdot 5ZrO_2$

$x=5, 10, 15$ mol% összegképletnek megfelelően. Fontos megemlíteni, hogy ilyen sok, különböző atomot tartalmazó rendszer nem megszokott az RMC szimulációs futtatásoknál. Ezek vizsgálata kihívást jelent, eddigi tanulmányokat tekintve nincs jól bevált séma. Az atomok közötti legkisebb távolság és a koordinációs kényszerek körültekintő megválasztásával megbízható eredményeket vártunk a legfontosabb parciális szerkezeti függvények és koordinációs számok meghatározására.

Legfőbb célunk a különböző radioaktív hulladékok tárolására megtalálni a megfelelő üveg-mátrixot, aminek kitűnően megfelelt az előzőekben ismertetett 5-komponensű nátrium-boroszilikát üveg. Kitűzött céljaink voltak, megtalálni a maximálisan adalékolható UO_3 mennyiséget, vizsgálni az urán beépülését, valamint hatását az üveg stabilitására, higroszkópikus tulajdonságaira. Továbbá, az urán környezetére is vártunk szerkezeti információt, ha nem is teljeskörűt, amihez többféle szerkezeti vizsgálati módszert kell alkalmazni (ami még további feladat).

Előállítottam a PuO_2 szimulálására alkalmas CeO_2 -ot tartalmazó üvegsorozatot is. Mivel mindkét elem az aktinidák csoportjába tartozik sok közös vonásuk van, így feltételezhető hogy a PuO_2 is hasonlóan fog viselkedni mint az általunk alkalmazott oxid. Az előzőhöz hasonlóan ebben az esetben is a kitűzött céljaink voltak, vizsgálni a cérium beépülését, hatását az üveg stabilitására (esetleges kristályosító hatását, ami valóban megtörtént), a higroszkópikus tulajdonságokat. Továbbá, a cérium környezetére is vártunk szerkezeti információt, ha nem is teljeskörűt, amihez többféle szerkezeti vizsgálati módszert kell alkalmazni (ez még további feladat).

6. Kísérleti rész

6.1. A vizsgált minták előállítása és jellemzői

A minták előállításához SiO_2 , B_2O_3 , Na_2CO_3 , BaO , ZrO_2 , CeO_2 és UO_3 oxid alapanyagokat használtunk, kivéve a CeO_2 -ot tartalmazó mintákat, ahol H_3BO_4 volt a kiindulási oxid.

A SiO_2 , B_2O_3 üvegeképző tulajdonságúak, a Na_2CO_3 , BaO üvegstabilizáló és térfogatnövelő sajátosságúak - beépülve a hálószerkezetbe az üregek térfogatát növelik, amelyek így képesek befogadni a nagyméretű radionuklidokat. Miután megállapítottuk, hogy a ZrO_2 stabilizálja az üvegszerkezetet (részleteket a 7.5. fejezetben írom le), minden esetben a többkomponensű üveg mintáinkhoz adalékoltuk. A B_2O_3 oxid ^{11}B (99,6%) izotóppal dúsított, mivel ^{10}B izotóp nagy hatásfokkal elnyeli a neutronokat. Az UO_3 és annak módosulatainak a tárolása legfőbb célunk, ezért ilyen mintákat is előállítottunk és vizsgáltunk. A mintaelőkészítésben felhasznált valamennyi vegyszer p.a. tisztaságú volt. Az oxidokat különböző helyekről szereztük be, így a SiO_2 , Na_2CO_3 , H_3BO_4 , UO_3 oxidok a bukaresti Reactivul vegyszergyárból származnak, a BaO és ZrO_2 a német Darmstadt-i Merck cégtől vásároltuk, a CeO_2 a svájci Fluka gyárból származik és a B_2O_3 (B-11 izotópban dúsított) a magyarországi Sigma-Aldrich Co. cégtől rendeltük.

Sikerült amorf mintasorozatot előállítani, ahol igen fontos szerepet játszott az UO_3 bevitele, hiszen ez a munkánk végcélja. Az uránt tartalmazó minták előállítására természetes uránt használtunk, amely radioaktív. Mintáink aktivitása ugyan kicsi, kb. 2,7kBq/g, de ezért fokozott figyelmet igényeltek.

Az üvegmintákat a kolozsvári Babes-Bolyai Tudományegyetem Radiokémiai Tanszékén olvasztással állítottam elő és kiindulóanyagként minden esetben por oxid-keveréket használtam. Az olvasztásra kerülő keverék kiméréséhez 0.1mg érzékenységű gyógyszereszmérleget (Electrometal) használtam, ezt követően zárt edényben homogenizáltam a kimért 15-25g mennyiséget - ezzel a tömeggel dolgoztam minden minta esetén. Az olvasztás magas hőmérsékletű (1600°C-ig fűthető) KOII típusú elektromos fűtésű kályhában történt. Olvasztás előtt a kályhát fokozatosan felfűtöttük minta nélkül, a feltételezett olvadási pontnál alacsonyabb hőmérsékletre, ami a mi esetünkben 1000-1200°C hőmérsékletet jelent. Az olvasztás platina

tégelyben történt, amely a következő paraméterekkel rendelkezett: 0,5mm falvastagság, 7cm átmérő és 1,5cm magasság, minden esetben ebben a platina tégelybe töltöttem az olvasztásra kerülő oxid-keveréket. A keverék beadagolása a 1000-1200°C hőmérsékleten történt, a mintáknak megfelelően pl. a B₂O₃ olvasztása esetén 1100°C volt az úgynevezett betöltési hőmérséklet. A hőmérséklet fokozatos emelésével értük el az oxid-keverék lágyulási hőmérsékletét, majd az üveg olvadáspontját (max. 1500°C fokot, az olvadási pontokat illetve intervallumokat a minták bemutatásánál tüntettem fel, amelyeket a 6.1,3,5,7 táblázatok tartalmazzák). Az oxid-keverék megolvadását követően a keveréket 15-20 percenkénti folyamatos kevergetés közben homogénná és buborékmentessé tettük (pl. CO₂). Minden kevergetésnél mintacseppet vettünk, így ellenőriztük az olvadás folyamatát. A kevergetésre platinából készült hengeres alakú, kampóban végződő keverőt használtunk. Az üveg letisztulási ideje átlagosan két órát tartott, ezt akkor tekintettük befejezettnek, amikor a kiemelt mintacseppben nem volt sem kő, sem gázbuborék, sem szálak nem látszóttak.

A minta kiöntése előtt a hőmérsékletet lecsökkentettük 50-100°C fokkal, és 30 percet úgymond 'hűlni' hagytuk a kályhában. Az üveg-olvadékot rozsdamentes acél (inox) lemezre öntöttük ki. Az olvadékként kiöntött üveg mennyisége kb. 60%-a volt annak, amit bemértünk por alakban, átlagosan 5-15g közötti mintamennyiséget nyertünk ki. A kristályosodás elkerüléséért gyors hűtést alkalmaztunk, a hűlési folyamat nem vett igénybe egy óránál többet. Az általunk használt szerkezetvizsgálati módszerek esetén por jellegű mintára volt szükség, ezért mintáinkat golyós achát malomban őröltük meg, majd porítottuk. A különböző szemcseméreteket granulometriás szitákkal választottuk szét. Az ily módon előállított por-mintán végeztünk neutrondiffrakciós méréseket.

A platinatégelyt az olvasztást követően folyamatos melegítésnek és hűtésnek vetettük alá, aminek következtében az igen vékony rétegben - a még bent maradt és megszilárdult üveg - feltöredezett és kipattant. Ezek után a platinatégelyt koncentrált hidrogén-fluoriddal kezeltük, ezen folyamat segítségével 80%-os tisztulást értünk el. A teljes kitisztulást a 30%-os nitrát-sav oldattal történő átmosás eredményezte. Irodalomban talált adatok alapján használtuk ezeket a 'mosószerket' [57].

Felvetődött a kérdés, hogy az olvasztást követően bizonyos elemek akár el is párologhatnak ilyen magas hőmérsékleten. Ennek ellenőrzése céljából, a valós koncentráció

meghatározására elemanalízist végeztünk, amit az MTA Izotóp Kutatóintézet munkatársai prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) módszerrel végeztek el.

Összetétel meghatározás PGAA módszerrel

A PGAA a radioanalitikai és nukleáris analitikai módszerek közé tartozik. Az aktivációs módszerek a minta összetevőinek atommagjait gerjesztik és a kilépő sugárzás minősége és mennyisége alapján kvalitatív és kvantitatív analízis végezhető. Tehát a PGAA a sugárzásos neutronbefogás jelenségén alapszik. A folyamatban γ -sugárzás jön létre, amely energiájából és intenzitásából egyértelműen következtetünk a minta elemösszetételére. A neutronbefogás, a hélium négyes tömegszámú izotópját kivéve, minden nuklidon végbemegy, tehát a módszer elvben alkalmas valamennyi elem egyidejű meghatározására. Jól vizsgálhatók a könnyű elemek, a környezeti szempontokból fontos nehézfémek, valamint a geológiai indikátor ritkaföldfémek. A teljes analitikai eljárás roncsolásmentes, így a PGAA alkalmas értékes minták vizsgálatára is. A neutronbefogással keltett fotonok energiája és intenzitása az atommag szerkezetétől függ, így legtöbbször függetlenek a kémiai kötésektől [58, 59].

A PGAA módszerrel kapott eredményeket táblázatban foglaltam össze, a megfelelő összetételek után (lásd 6.4,6 táblázatok) - feltüntetve a mérésnél megállapított esetleges hibát. Összevetettük az általunk számolt olvasztás előtt bevitt, vagyis az összetételnek megfelelő nominális koncentrációt és a PGAA-val számolt elemi összetételt. A mérések azt mutatják, hogy jelentős eltérés nem mutatkozik, néhány eset illetve elem kivételével ugyanolyan összetételű a minta, mint amit terveztünk. Ez megnyugtató eredmény hiszen, mint pl. a bór esetében is megvolt annak a valószínűsége, hogy a magas hőmérséklet hatására elpárologjon bizonyos mennyiség, ami nagy gondot okozott volna a mérések kiértékelésénél és az eredmények értelmezésénél.

Sűrűség

A sűrűségek pontos értékére nagy szükségünk volt a kiértékelés során, ezért ennek meghatározására is nagy hangsúlyt fektettünk. A sűrűségek megállapításakor problémák adódtak, ami megnehezítette a kiértékelést. Sem az irodalomban nem találtunk megbízható eredményt, sem pedig laboratóriumi körülmények között nem tudtunk olyan sűrűséget mérni, ami

konzisztens az összetétellel. Ezért ezt a diffrakciós méréseinkből, konkrétan a redukált eloszlásfüggvény első csúcsa előtti egyenes meredekségéből határoztuk meg a $G(r) = -4\pi\rho$ összefüggés alapján (lásd (15) összefüggés és $g(r)=0$). Az így számolt sűrűségadatokat a 6.3,5,7 táblázatokban mutatom be. Néhány esetben - az egyszerűbb összetételeknél - irodalmi adatot használtunk (lásd 6.1 táblázat).

A következőkben az előállított és vizsgált mintákra vonatkozó adatokat mutatom be, amiket a kiértékelések során használtunk. A sűrűség és a koncentráció adatok az RMC szimulációs program felépítésénél játszottak meghatározó szerepet. A jobb áttekinthetőség kedvéért táblázatosan foglaltam össze ezeket az adatokat [6.1.-6.7. táblázatok] négy csoportba rendezve a mintákat: 1. Alapüvegek. 2. Mátrix üvegeknek nevezett nátriumszilikát és nátriumboroszilikát üvegek. 3. Uránt tartalmazó üvegek. 4. Cériumot tartalmazó üvegek.

1. Alapüvegek: SiO_2 , B_2O_3

6.1. táblázat. Az alapüvegek jellemzői: jelölés, olvadási valamint a kiöntési hőmérsékletek és a sűrűség.

Minta	Jelölés	Olvadási/Kiöntési hőmérséklet, °C	Sűrűség	
			($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	($\text{atom}\cdot\text{Å}^{-3}$)
SiO_2^*	SiO_2	1700	2,2	0,066 [60,61]
B_2O_3	B_2O_3	1100/1100	1,88	0,081

*A SiO_2 -ot a magas olvadási hőmérséklet miatt nem tudtuk előállítani, ezért irodalomból [62] átvett neutrondiffrakciós spektrumot értékeltünk ki.

6.2. táblázat. Az alapüvegek nominális összetétele.

Minta		Si	B	O
SiO_2	Nominális	33,33	-	66,67
B_2O_3	Nominális	-	40	60

2. Mátrix üvegek: - $70\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{O}$; nátriumszilikát üveg

- $(65-x)\text{SiO}_2 \cdot (x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot 5\text{ZrO}_2$ $x=5,10,15$; nátrium-boroszilikát üvegek

6.3. táblázat. A mátrix üvegek jellemzői: jelölés, olvadási valamint a kiöntési hőmérsékletek és a sűrűség.

Minta Összetétel %	Jelölés	Olvadási/Kiöntési hőmérséklet, °C	Sűrűség	
			(g·cm ⁻³)	(atom·Å ⁻³)
SiO ₂ (70)Na ₂ O(30)	SiNaO	1500/1450	2,38	0,071
SiO ₂ (60)B ₂ O ₃ (5)Na ₂ O(25)BaO(5)ZrO ₂ (5)	B5	1500/1450	2,74	0,073
SiO ₂ (55)B ₂ O ₃ (10)Na ₂ O(25)BaO(5)ZrO ₂ (5)	B10	1450/1350	2,67	0,073
SiO ₂ (50)B ₂ O ₃ (15)Na ₂ O(25)BaO(5)ZrO ₂ (5)	B15	1400/1300	2,61	0,073

6.4. táblázat. A mátrix üvegek nominális koncentrációi és a PGAA módszerrel meghatározott elemi koncentrációk összehasonlítása.

Minta		Si	B	Na	Ba	Zr	O
SiNaO	Nominális	23,33	-	20,00	-	-	56,67
B5	Nominális	19,67	3,28	16,39	1,64	1,64	57,38
	PGAA	19,12(1,8)	3,68(1,0)	15,37(1,4)	1,3(2,6)	1,3(2,5)	58,09(0,5)
B10	Nominális	17,46	6,35	15,87	1,59	1,59	57,14
	PGAA	19,1(1,8)	6,59(1,0)	14,3(1,5)	1,3(2,6)	2,18(2,4)	58,40(0,5)
B15	Nominális	15,38	9,23	15,38	1,54	1,54	56,94
	PGAA	15,24(1,8)	9,15(0,9)	13,08(1,4)	1,3(2,5)	2,42(2,4)	58,5(0,4)

3. Uránt tartalmazó üvegek: $70\text{s}\%[(65-x)\text{SiO}_2 \cdot (x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot 5\text{ZrO}_2] + 30\text{s}\%\text{UO}_3$
 $x=5, 10, 15$.

6.5. táblázat. Az uránt tartalmazó üvegek jellemzői: jelölés, olvadási valamint a kiöntési hőmérsékletek és a sűrűség.

Minta Összetétel %	Jelölés	Olvadási/ Kiöntési hőmérséklet, °C	Sűrűség	
			(g·cm ⁻³)	(atom·Å ⁻³)
70%[SiO ₂ (60)B ₂ O ₃ (5)Na ₂ O(25)BaO(5)ZrO ₂ (5)]+ 30%UO ₃	UB5	1500/1450	3,68	0,078
70%[SiO ₂ (55)B ₂ O ₃ (10)Na ₂ O(25)BaO(5)ZrO ₂ (5)]+30%UO ₃	UB10	1450/1400	3,59	0,078
70%[SiO ₂ (50)B ₂ O ₃ (15)Na ₂ O(25)BaO(5)ZrO ₂ (5)]+30%UO ₃	UB15	1400/1300	3,52	0,078

6.6. táblázat. Az uránt tartalmazó üvegek nominális koncentrációi és a PGAA módszerrel meghatározott elemi koncentrációk összehasonlítása.

Minta		Si	B	Na	Ba	Zr	U	O
UB5	Nominális	17,33	2,89	14,44	1,44	1,44	2,98	59,48
	PGAA	15,27(2)	3,43(3)	12,76(2)	1,34(3)	2,81(5)	3,11(29)	61,05(0,5)
UB10	Nominális	15,42	5,61	14,02	1,40	1,40	2,91	59,22
	PGAA	14,40(2)	5,97(2)	12,70(2)	1,40(4)	2,45(7)	3,14(4)	59,84(0,5)
UB15	Nominális	13,63	8,18	13,63	1,36	1,36	2,85	58,99
	PGAA	15,99(2)	9,10(19)	11,80(2)	1,23(4)	2,96(6)	3,30(39)	55,50(0,5)

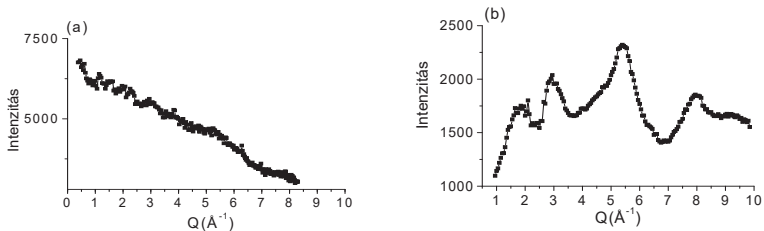
4. Cériumot tartalmazó üvegek: 90s%[(65-x)SiO₂:5B₂O₃:25Na₂O:5BaO:(x)ZrO₂]+10s%CeO₂
x=2, 3, 5

6.7. táblázat. A cériumot tartalmazó üvegek jellemzői: jelölés, olvadási valamint a kiöntési hőmérsékletek és a sűrűség.

Minta Összetétel %	Jelölés	Olvadási/ Kiöntési hőmérséklet, °C	Sűrűség	
			(g·cm ⁻³)	(atom-Å ⁻³)
90%[SiO ₂ (63)B ₂ O ₃ (5)Na ₂ O(25)BaO(5)ZrO ₂ (2)]+10%CeO ₂	SiBNaBaZr2CeO	1450/1350	-	-
90%[SiO ₂ (62)B ₂ O ₃ (5)Na ₂ O(25)BaO(5)ZrO ₂ (3)]+10%CeO ₂	SiBNaBaZr3CeO	1450/1350	2,04	0,054
90%[SiO ₂ (60)B ₂ O ₃ (5)Na ₂ O(25)BaO(5)ZrO ₂ (5)]+10%CeO ₂	SiBNaBaZr5CeO	1350/1250	1,74	0,060

Higroszkóposság

Számos szilárd anyag levegőn állva annak nedvességtartalmát megköti, ezáltal elfolyósodik vagy összecsomósodik. Ezt a tulajdonságot nevezzük higroszkóposzágnak. Munkánk kezdeti fázisában előállított minták higroszkóposnak bizonyultak (pl. 4-es mintasorozat). Ez problémát jelentett egyrészt azért, mert fontos szempont a minták stabilitása, másrészt a hidrogén nagy inkohérens neutronszórása elfedi a többi atom kohérens szórását. Példaképpen a 3/a. ábrán mutatom be a neutrondiffrakciós spektrumot higroszkópos állapotban a 65SiO₂:5B₂O₃:25Na₂O:5BaO összetételű mintára, amely 5%-nyi H₂O-et kötött meg. Vákuumban végzett hőkezeléssel sikerült a mintákat kiszárítani, amint azt a 3/b. ábra szemlélteti. A szárítást jellemzően 4 órán keresztül tartó 120°C-os hőkezeléssel lehetett elérni.



3. ábra. a) A higroszkópos $65\text{SiO}_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO}$ minta neutrondiffrakciós spektruma, b) szárítást követően kapott spektrum, kis mértékben kristályos jelleggel.

Ezen tapasztalatok után mintáinkat az előállítást követően rögtön exikátorban tároltuk. Így, a minták többségénél sikerült elkerülni a minták vízfelvételét.

6.2. Neutrondiffrakciós mérések

Az üvegminták szerkezetét neutrondiffrakciós módszerrel vizsgáltuk. Méréseinket a Budapesti Kutatóreaktornál működő 'PSD' (Position Sensitive Detector-helyzetérzékelő detektor) neutrondiffraktométeren végeztük és a Los Alamos-i impulzus-neutronforrásnál az 'NPDF' berendezésen, amelynek nagy Q -tartománya jobb r -felbontást biztosít, mint a -csak- normál Q -tartományban végzett mérések.

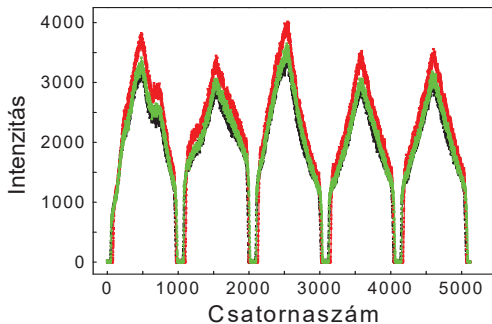
Mivel munkám nagyrésze az itthoni 'PSD' neutrondiffraktométerhez fűződik, ezért jóval több mérést sikerült elvégezni úgy a saját, mint a berendezést használó vendégkutatók mintáin, ezért bemutatása is részletesebb, mint az ezután következő 'NPDF' berendezés ismertetése, ahol csak mint felhasználó végeztem méréseket.

6.2.1. 'PSD' berendezés és mérési körülmények

Méréseimet a Budapesti Kutatóreaktor 9. számú termikus, vízszintes tangenciális csatornájánál működő 'PSD' (Position Sensitive Detector) neutrondiffraktométeren végeztem [63]. A mintán szóródó monokromatikus neutronnaláb hullámhossza $\lambda_0=1,07 \text{ \AA}$ volt valamennyi

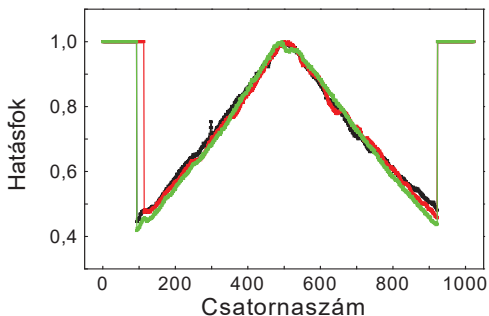
méréseknél. A reaktoroknál mindig jelenlevő háttérsugárzás miatt a detektorcsöveket neutron-abszorbens védőréteggel veszik körül, esetünkben bór-karbidral. Így a detektor és a vele együtt forgó alkatrészek több száz kg tömeget is kitehetnek. A megfelelő mozgítás elvégzésére igen robusztus felépítés szükséges, amely a függőleges tengely körül mozgat, esetünkben $0,01^\circ$ -nyi pontossággal. A fent említett mozgatások motorikusan vezéreltek, emellett pedig automata rendszer biztosítja azt, hogy az előre megtervezett mérési program emberi beavatkozás nélkül folytatódjon. A porított üveg mintáinkat $0,07$ mm falvastagságú, 8 mm belső átmérővel és 60 mm-es magassággal rendelkező vanádium mintatartóban mértük. A mintatartók függőleges tengelyűek, a mérési síkra merőlegesek és henger alakúak. A vanádium mintatartó előnye, hogy a koherens neutronszerzési amplitúdója közel nulla, ezért nem ad Bragg-reflexiót a szórási spektrumban. A nyaláb magassága a minta helyén 50 mm volt.

A diffraktométer helyzetérzékeny detektorrendszerrel van felszerelve. A detektor-sor (3 darab ^3He lineáris, helyzetérzékeny detektor egymás fölött vízszintesen elhelyezve) a diffraktométer karra van felszerelve és kb. 25° szórási szögtartományon mér egy adott detektorpozícióban. A 6.1 ábrán a pordiffraktométeren felvett nyers mérési spektrumot mutatom be az egyik mintánkra.



6.1. ábra. A 'PSD' diffraktométeren mért nyers mérési görbék 5 detektorállásban $2\Theta \sim 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 80^\circ, 100^\circ$ szögeknél (a piros, zöld, fekete színek a három detektorcsövön mért intenzitáseloszlásokat jelöli).

A 6.2 ábra szemlélteti a három helyzetérzékeny detektorcső hatásfok görbéjét a csatornaszám függvényében, amit a koherens szórású vanádium rúdon (10 mm átmérő) mértünk.



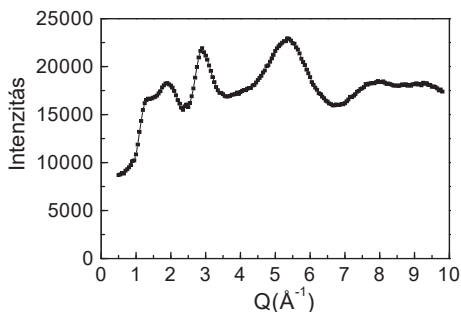
6.2. ábra. A 3db ^3He -lineáris helyzetérzékeny detektorcső detektálási hatásfoka a koherens szórású vanádiumon mérve. A beütésszám normálva van a maximális értékre, ami a detektorcső közepére esik.

A teljes spektrumot 5 lépésben mértük: a $2\Theta \sim 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 80^\circ, 100^\circ$ detektorhelyzetekben. Így a teljes szórási spektrumot a $2\Theta \sim 9,2^\circ - 113,2^\circ$ szög tartományban mértük, ami megfelel $Q = 0,95 - 9,8 \text{ \AA}^{-1}$ tartománynak ($\lambda_0 = 1,07 \text{ \AA}$). Néhány mintánk esetében alacsonyabb szög tartomány is információt tartalmazott, ezeket a $2\Theta \sim 15^\circ$ detektorpozícióban is megmértük. A 6.1. ábrán bemutatott jellemzően 'sátortetős' szórásképeket a detektorok 6.2. ábra szerinti 'sátortetős' detektálási hatásfok-eloszlása okozza. Ezzel a hatásfok görbével leosztjuk a mintán mért spektrumot, hogy megkapjuk a detektorpozíciótól független intenzitáseloszlást.

Különböző korrekciós lépéseket el kell végezni, így pl. a minta abszorpcióját, a mintatartó szórásától illetve az üres háttértől származó háteret ki kell vonni (további részletekre lásd [64]). A csatornaszám függvényében mért intenzitáseloszlást át kell konvertálni a fizikai tartalommal rendelkező 2Θ szórási szögbe. Ehhez a kalibrációs eljáráshoz Ni standardot mérünk a teljes tartományban 1 fokoskénti lépésben, és a kapott csúcs helyek segítségével megalkothatjuk a $2\theta = \phi(\alpha, c)$ függvényt, amellyel minden α detektorhelyzet és c csatornaértékhez hozzá tudjuk rendelni a valóságos 2Θ diffrakciós szöget illetve a hullámhossztól független Q -skála megfelelő értékét ($Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$). Ezt követi a különböző detektorpozíciókban mért spektrumrészek

'összefűzése' 2θ skálán. A mérést egy windows adatgyűjtő/mérésvezérlő program biztosítja, a feldolgozást pedig a kalibr.exe és scale.exe-vel programcsomagokkal végeztük el (ez Mészáros György munkája volt).

A 6.1. ábra szerinti nyers mérésből a fentiek alapján számított intenzitáseloszlást mutatomban a 6.3. ábrán.



6.3. ábra. Mért intenzitáseloszlás ábrázolása amorf mintára.

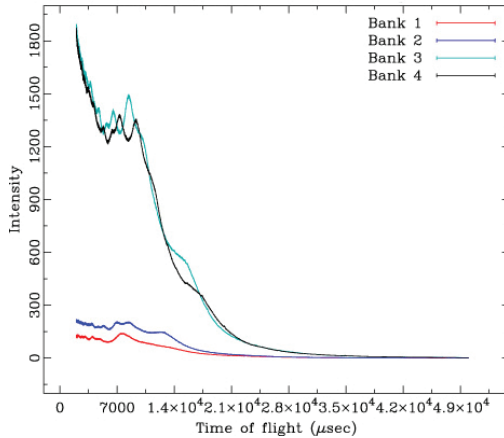
Az intenzitás spektrumot átszámítjuk hatáskeresztmetszetre a vanádiumon mért kalibrációs mérés alapján. Korrekcióba vesszük a többszörös szórás és az inkoherens szórás, majd normáljuk a $Q \rightarrow \infty$ becült értékére, és kiszámítjuk az $S(Q)$ szerkezeti függvényt (további részletek lásd [64]). Az $S(Q)$ Fourier-transzformáltjaként kapjuk meg a $G(r)$ redukált eloszlásfüggvényt (14) összefüggés alapján, amely a minta átlagos szerkezetét, az atomok átlagos eloszlását jellemzi.

6.2.2. 'NPDF' berendezés és mérési körülmények

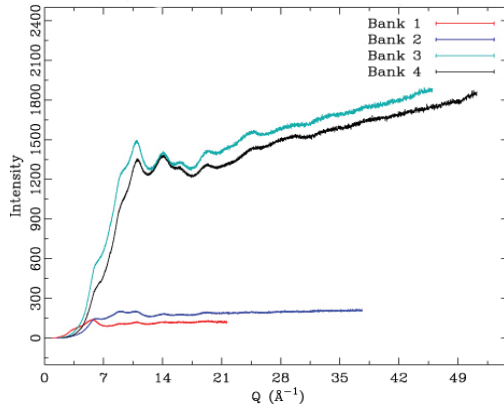
Mintáink egy részét megmértük a Los Alamos-i impulzus-neutronforrásnál működő 'NPDF' berendezésen is [65]. A repülési-idő technikánál a hullámhosszat változtatjuk a detektorok állandó szöghelyzete mellett. Ezek a mérések lehetővé teszik a mérési tartományunk kiterjesztését nagy Q-tartományig, jellemzően 30-50 Å⁻¹-ig, ami jóval több információt szolgáltat, mint a 10 Å⁻¹-ig végzett itthoni 'PSD' mérések. Ennek előnye, hogy a valós r-térben az atomi párkorrelációs függvények számításánál jó felbontást kapunk ($\Delta r = 2\pi/Q_{\max}$).

Az 'NPDF' nagyfelbontású pordiffraktométer a neutron spallációs forrástól 32 m-re található. 160 db detektorral van felszerelve, amelyet 4 detektoregységbe csoportosítanak. A nyers méréseket egy tetszőleges mintára a 6.4. illetve 6.5. ábrákon szemléltetjük a repülési-idő illetve Q-függvényében ábrázolva.

Mintáink tömege ez esetben is 3-4 g-ok voltak, vanádium mintatartót használtunk, amelyek falvastagsága 0.1 mm, belső átmérője 10 mm és magassága 50 mm volt. A mintatartók szintén függőleges tengelyűek és henger alakúak. A mintatartót egy vanádiumrúd csavaros végére rögzítettük és zárt vanádium hengerbe illesztettük, amelyet állandó nyomású szobahőmérsékletű He gáz töltött ki. A mérési tartomány $Q=0,9-50 \text{ \AA}^{-1}$ közé tehető, de a jel-zaj arány nagyfokú romlása miatt az adatokat a $Q_{\max}=30 \text{ \AA}^{-1}$ felső határig használtuk további adatfeldolgozásra. A mérések feldolgozására a berendezést használó vendégkutatók számára kifejlesztett *PDFgetN* programot használtuk [66].

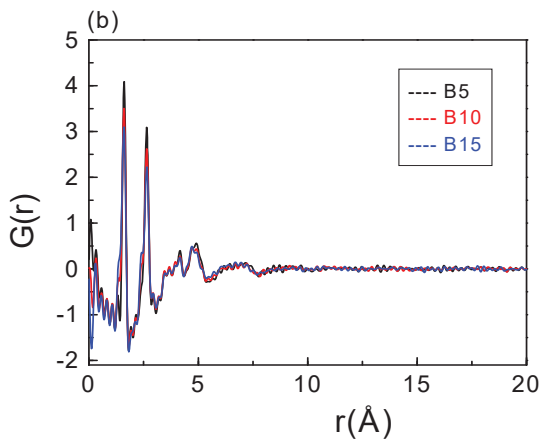
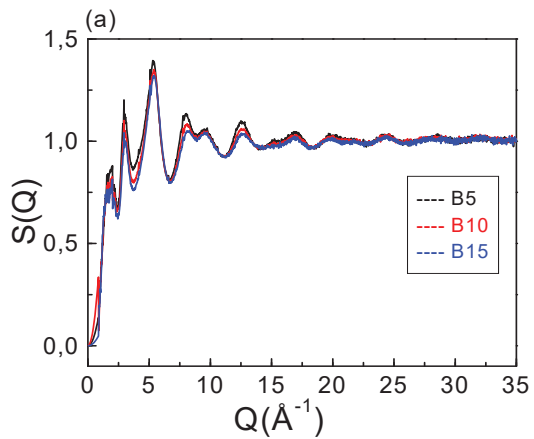


6.4. ábra. Az ‘NPDF’ diffraktométeren mért nyers mérési spektrum a repülési-idő függvényében.



6.5. ábra. Az ‘NPDF’ diffraktométeren mért Q-függő nyers mérési spektrum (a 6.4. ábra szerinti spektrumok átkonvertálva Q-skálára).

A megfelelő korrekciók/normálások elvégzése után megkaptuk az $S(Q)$ szerkezeti függvényt, amit a 6.6/a. ábrán láthatunk, majd Fourier-transzformációval a $G(r)$ eloszlásfüggvényt, ezt mutatja be a 6.6/b. ábra.



6.6. ábra. a) az 'NPDF' diffraktométeren mért mintáink szerkezeti függvénye és b) redukált eloszlásfüggvénye.

A 'PSD' és 'NPDF' mérési adatok együttes feldolgozása

A Budapest-i 'PSD' és a Los Alamos-i 'NPDF' mérések adataiból külön-külön a megfelelő programok segítségével kiszámoltuk az $S(Q)$ szerkezeti függvényt. A két mérési sor statisztikája eltérő illetve a mérési idejük sem megegyező, ezt is figyelembe véve hasonlítottuk össze a két mérést. Mivel az 'NPDF' mérés során a kis Q -tartományban eléggé zajos spektrumot kaptunk, ezért a spektrum első részének összefűzését mellőztük és a 'PSD'-n mért adatsort használtuk, amelynek a statisztikája igen jó, ez a $Q \leq 4 \text{ \AA}^{-1}$ tartományt jelenti. A $Q=4-8 \text{ \AA}^{-1}$ tartomány mindkét mérés esetén jónak bizonyult, ezért a két mérési sort összefűzve használtuk. Ennél nagyobb Q esetén az 'NPDF' mérések jól használhatóak a $Q_{\max}=30 \text{ \AA}^{-1}$ értékig. Minden mintánk esetén, amelyeket a két berendezésen mértünk meg, ezt az eljárást alkalmaztuk. Az $S(Q)$ szerkezeti függvényből a 3.1. fejezetben ismertetett módon, a (13) és (14) összefüggések alapján Fourier-transzformációval számíthatjuk ki az eloszlásfüggvényeket. Mivel a mérésben véges Q -tartományban határozzuk meg az $S(Q)$ függvényt, ezért az integrálást Q_{\max} értékig tudjuk elvégezni, ami levágási hibákhoz, ál-oszcillációk megjelenéséhez vezet. Az $M(Q)$ korrekciós függvény bevezetésével szokás ezen a problémán segíteni. A $G(r)$ redukált eloszlásfüggvényt tehát az alábbi összefüggés alapján számítottuk ki:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{\max}} Q [S(Q) - 1] M(Q) \sin Qr \, dQ \quad (30)$$

Munkánk során a $M(Q) = \frac{\sin x}{x}$ összefüggést használtuk, ahol $x = \frac{\pi(Q - 20)}{Q_{\max} - 20}$ a $Q \geq 20 \text{ \AA}^{-1}$ és az $M(Q) = 1$ a $Q < 20 \text{ \AA}^{-1}$. A Q_{\max} értékét úgy határozzuk meg, hogy a $S(Q_{\max}) = 1$ legyen, a hibalehetőség csökkentéséért.

7. Mérési eredmények és diszkusszió

Ez a fejezet tartalmazza a különböző üvegcsaládok szerkezetvizsgálatát az egyszerű összetételektől a többkomponensűekig. Az RMC szimulációs eljárás alkalmazásával létrehoztunk egy atomi konfigurációt, amely a lehető legtökéletesebben reprodukálja a kísérleti $S(Q)$ szerkezeti függvényt. Bemutatom az RMC futtatásokban alkalmazott kényszereket, majd pedig az eredményképpen kiszámított parciális atomi párkorrelációs függvényeket, koordinációs számeloszlásokat, és néhány esetben a szögeloszlás függvényeket és gyűrűeloszlásokat. A kapott eredményeket az irodalommal összevetve diszkutálom.

7.1. Alapüvegek

Ebbe a csoportba tartoznak a SiO_2 és a B_2O_3 üvegek.

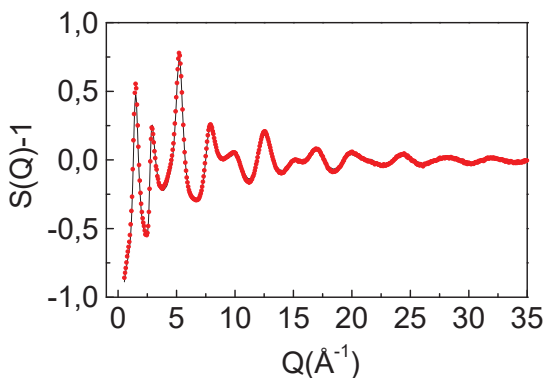
7.1.1. SiO_2 szerkezete

A SiO_2 a legfontosabb üvegeképző oxid, ezért minden üveg mintánkban alapanyagként van jelen. Mivel olvadáspontja magas (1710°C) ezért nem sikerült előállítani, az irodalomból vett neutrondiffrakciós spektrumot dolgoztuk fel [A.C.Hannon, ISIS Disordered Materials [62]]. A fenti mérést használva felépítettünk és lefuttattunk több RMC szimulációs programot. A 7.1. táblázat a szimulációs program felépítéséhez szükséges kiinduló információkat mutatja be. A legfontosabbak az atomok között megengedett minimális távolságok, a sűrűség megadása valamint a súlyfaktorok helyes bevitele.

7.1. táblázat. A SiO_2 üveget alkotó atomok között megengedett minimális távolságok és a súlyfaktorok.

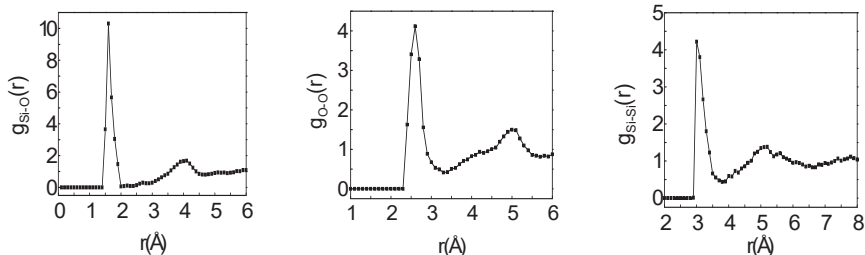
Atompárok	Atomok között megengedett minimális távolság (Å)	Súlyfaktor, w_j (%)
Si-O	1,5	38,8
O-O	2,4	54,3
Si-Si	2,95	6,9

Az RMC szimulációs program többnapos futtatásának eredményeképpen szinte tökéletes egyezés figyelhető meg a mért szerkezeti függvény és az RMC-vel számolt szerkezeti függvény között, amit a 7.1. ábra szemléltet. Ez igen nagy megbízhatóságra utal.



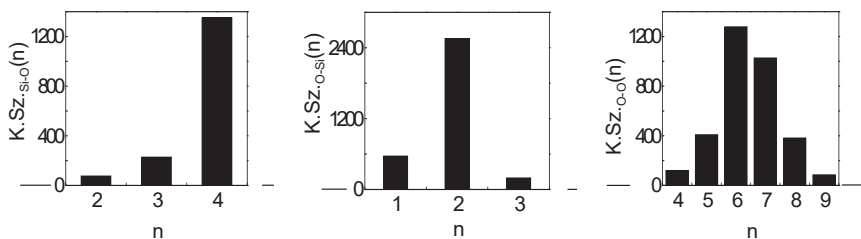
7.1. ábra. A SiO_2 szerkezeti függvénye, a piros a kísérleti, a fekete az RMC illesztést jelöli.

A parciális párkorrelációs eloszlásfüggvényeket a 7.2. ábra mutatja be. Meghatároztuk a karakterisztikus csúcsokhoz tartozó távolságokat, $r_{\text{Si-O}}=1,60$ Å, $r_{\text{O-O}}=2,60$ Å, $r_{\text{Si-Si}}=3,0$ Å és $r_{\text{Si-Omásodi}}=4,09$ Å, amelyek a tetraéderes SiO_4 egységek alkotásában vesznek részt.



7.2. ábra. A Si-O, O-O és Si-Si parciális párkorrelációs eloszlásfüggvények a SiO₂ üvegre.

A koordinációs szám $K_{Si-O} = 3,77$ jól megközelíti a 4-es értéket. $K_{O-Si} = 1,88$ szintén közel van az ideális 2-höz. Ugyanis ahhoz, hogy a SiO₄ tetraéderek kialakuljanak és egymással sarkaikon kapcsolódva láncot alkothassanak a legelfogadottabb koordinációs számok, amelyek ezt lehetővé teszik a $K_{Si-O} = 4$ illetve a $K_{O-Si} = 2$. A mi esetünkben ez teljesülni látszik, a 7.3. ábra a koordinációs számeloszlást mutatja be.



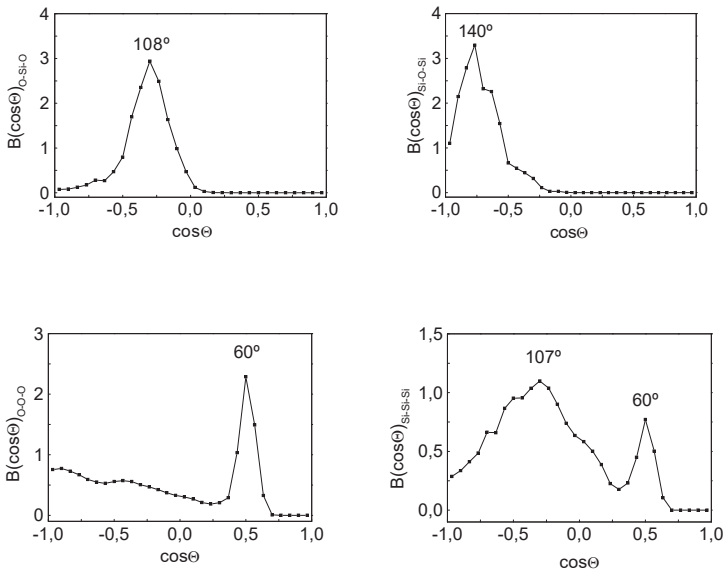
7.3. ábra. Az RMC programmal számolt koordinációs számeloszlások.

Meghatároztuk a kötőszögek eloszlását is. Amorf anyagok esetén nehéz a hagyományos (kristálytani, kémiai) értelemben kötőszögekről beszélni. Így, a továbbiakban kötőszögnek nevezzük a két kötés által bezárt szöget, ahol kötésen a bármely két részecskét összekapcsoló vektort értjük. Ez egy tisztán geometriai definíció, általános esetben nincs köze a kémiai

kötésekhez. Az így definiált $B(\cos\Theta)$ kötésszögek számát, amelyek a $\cos\Theta$ és $\cos\Theta+\Delta\cos\Theta$ közötti intervallumba esnek szögeloszlásnak nevezzük.

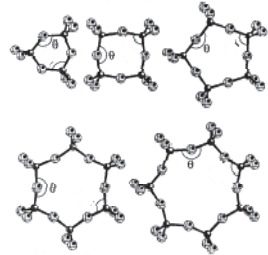
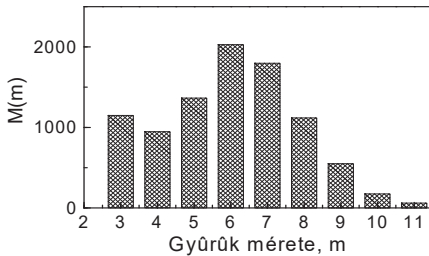
A kapott eredmények a $\langle\text{Si-O-Si}\rangle$ eloszlásra 140° [irod. 141°], az $\langle\text{O-Si-O}\rangle$ eloszlásra 108° [irod. $109,3^\circ$], az $\langle\text{O-O-O}\rangle$ szögeloszlásra is az irodalommal egyező értéket kaptunk 60° [irod. 60°] valamint a $\langle\text{Si-Si-Si}\rangle$ eloszlásra egy kettős csúcseloszlást kaptunk 107° és 60° -nál [irod. 108° és 60°] [19-21]. Ezek az értékek megegyeznek az irodalomban találtakkal [22-24], ahol igencsak ezt a tendenciát követi a gyűrűk eloszlása kisebb és nagyobb tartományban is. A szögeloszlásokat a 7.4. ábra mutatja be.

Számos SiO_2 szerkezettel foglalkozó kísérleti és elméleti munka született, különböző mérési technikákkal és körülmények között [15-24], ezek alátámasztják az általunk kapott eredményeket.



7.4. ábra. Az $\langle\text{O-Si-O}\rangle$, $\langle\text{Si-O-Si}\rangle$, $\langle\text{O-O-O}\rangle$ és $\langle\text{Si-Si-Si}\rangle$ kapott szögeloszlások.

A 7.5. ábra a gyűrűk eloszlását mutatja be, ahol m a gyűrű kialakulásához szükséges tagok számát jelenti.



(a)

(b)

7.5. ábra. a) A SiO_2 gyűrűk eloszlása és b) lehetséges kialakulásai [22].

A SiO_2 fejezet összefoglalása

Levonhatunk néhány következtetést a SiO_2 üvegre a fenti neutrondiffrakciós mérés kiértékelése alapján, amelyet az RMC szimulációs program segítségével végeztünk el. A parciális párkorrelációs függvények meghatározásánál a tetraédes kialakulásra jellemző kötési távolságok jelennek meg: $r_{\text{Si-O}}=1,60 \text{ \AA}$, $r_{\text{O-O}}=2,60 \text{ \AA}$, $r_{\text{Si-Si}}=3,0 \text{ \AA}$ és $r_{\text{Si-O másodi}}=4,09 \text{ \AA}$, amelyek nagyon jó egyezést adnak az irodalmi értékekkel. Az átlagos koordinációs számok és a kötésszög eloszlások értékei is alátámasztják, hogy a SiO_2 üvegben SiO_4 tetraédes egységek alakulnak ki, amelyek sarkaikon kapcsolódva alkotják a láncszerkezetet. A kisebb és nagyobb tartományon kialakult gyűrűk eloszlása pedig jó egyezést mutat az eddigi munkákban talált adatokkal.

7.1.2. B₂O₃ szerkezete

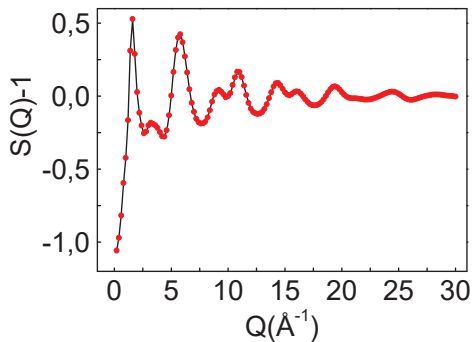
A B₂O₃ az általunk vizsgált mátrix üvegminták másik üvegtípus összetevője.

A kiértékelést itt is az RMC szimulációs program segítségével végeztük, ezért fontos volt, minél pontosabban megadni az atomok közti legkisebb távolságot és kiszámolni a súlyfaktor értékeit, ezeket a 7.2. táblázatban foglaltam össze.

7.2. táblázat. A B₂O₃ üveget alkotó atomok között megengedett minimális távolságok és súlyfaktorok.

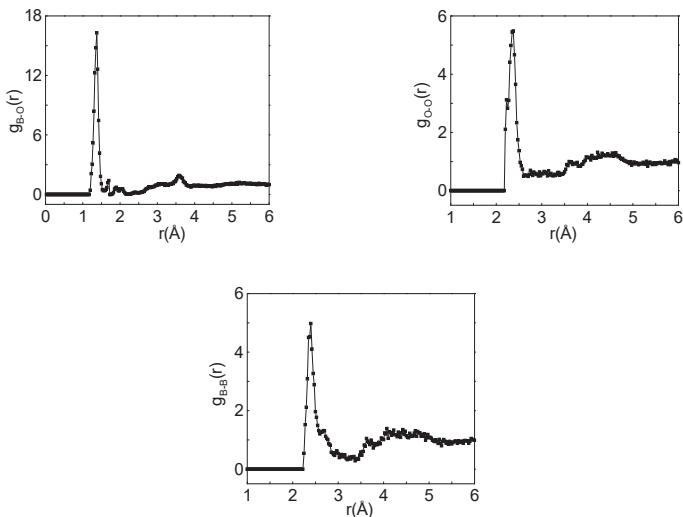
Atom párok	Atomok között megengedett minimális távolság (Å)	Súlyfaktor, w_{ij} (%)
B-O	1,2	49,1
O-O	2,20	32,1
B-B	2,25	18,8

A 7.6. ábra a szerkezeti függvény illeszkedését mutatja be. A kísérleti görbéhez jól illeszkedik az RMC-vel számolt szerkezeti függvény.



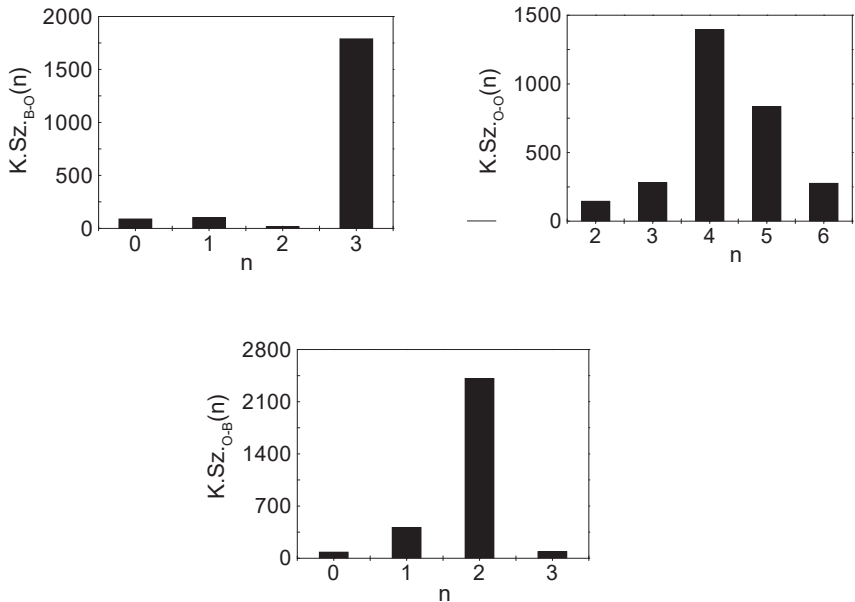
7.6. ábra. A B₂O₃ neutrondiffrakciós kísérleti görbe illeszkedése (piros a kísérleti, fekete az RMC illesztést jelöli).

Meghatároztuk a parciális párkorrelációs függvényeket, a koordinációs számeloszlást valamint a kötésszög eloszlást és az esetleges gyűrűk kialakulását is vizsgáltuk. A kapott eredmények jó egyezést mutatnak az irodalomban talált adatokkal. A parciális párkorrelációs függvényeket a 7.7. ábrán láthatjuk.



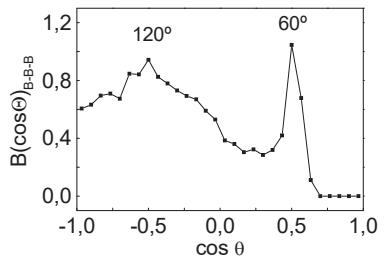
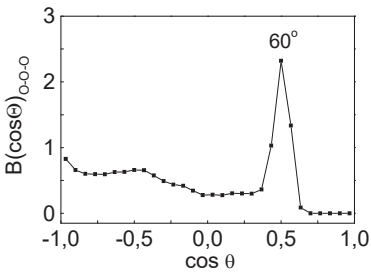
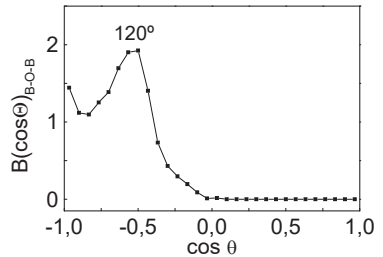
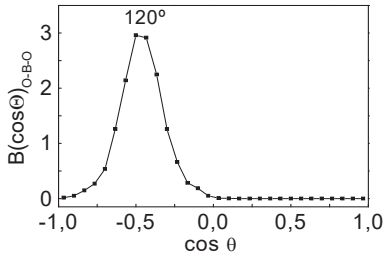
7.7. ábra. A B-O, O-O és a B-B parciális párkorrelációs eloszlásfüggvények a B_2O_3 üvegre.

A következő távolságokat határoztuk meg: $r_{B-O} = 1,37 \text{ \AA}$, $r_{O-O} = 2,35 \text{ \AA}$, $r_{B-B} = 2,37 \text{ \AA}$ és az $r_{B-O\text{-M\u00e1sodik}} = 3,60 \text{ \AA}$, amely adatok megegyeznek vagy igen j\u00f3l közel\u00edtenek n\u00e9h\u00e1ny irodalomban k\u00f6z\u00f6lt \u00e9rt\u00e9kkel [34-37]. A koordin\u00e1ci\u00f3s számeloszl\u00e1s meghat\u00e1roz\u00e1s\u00e1t szint\u00e9n az RMC program tette lehet\u00f6v\u00e9. A 7.8. \u00e1bra a koordin\u00e1ci\u00f3s számeloszl\u00e1sokat mutatja be. A legfontosabb B-O koordin\u00e1ci\u00f3s s\u00e1mra kapott \u00e9rt\u00e9k: $K.Sz_{B-O} = 2,75$, tov\u00e1bb\u00e1 kisz\u00e1moltuk a $K.Sz_{O-B} = 1,85$ valamint az $K.Sz_{O-O} = 4,30$ koordin\u00e1ci\u00f3s s\u00e1mokat is. Ismerve ezeket az \u00e9rt\u00e9keket azt felt\u00e9telezz\u00fcnk, hogy egy B atom k\u00f6r\u00fcn h\u00e1rom O atom helyezkedik el.



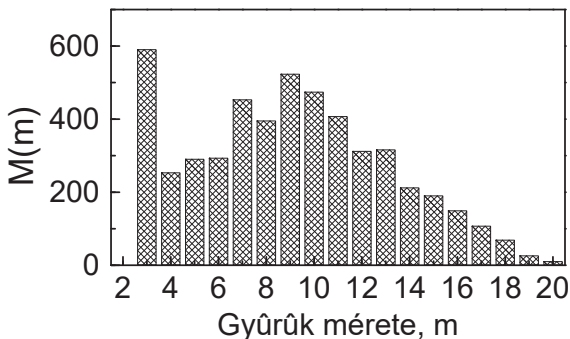
7.8. ábra. Az RMC számolt koordinációs számeloszlások a B₂O₃ üvegre: K.Sz._{B-O}, K.Sz._{O-B}, K.Sz._{O-O}.

A kötősszög eloszlásokat a 7.9. ábrán láthatjuk. Az $\langle \text{O-B-O} \rangle = 120^\circ$ és $\langle \text{O-O-O} \rangle = 60^\circ$ értékeket kaptunk, ezek az értékek a trigonális egységek kialakulását támasztják alá. A $\langle \text{B-O-B} \rangle = 120^\circ$ és a $\langle \text{B-B-B} \rangle = 120-60^\circ$ eloszlási értékeket is sikerült meghatározni. A kapott értékeket összevetettük az irodalmi adatokkal, azt mondhatjuk, hogy jó egyezést értünk el az ott találtakkal [35, 39].



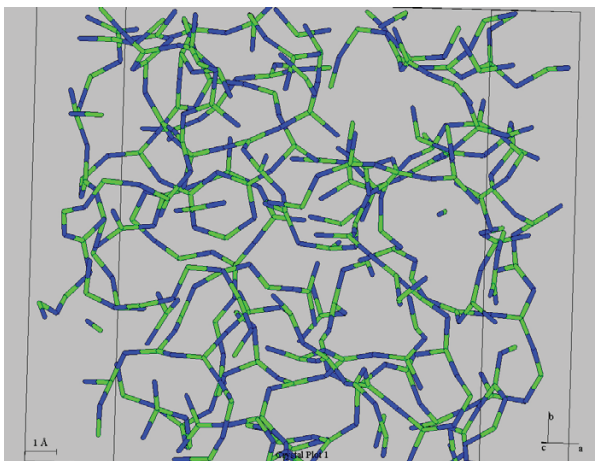
7.9. ábra. Az RMC számolt $\langle O-B-O \rangle$, $\langle B-O-B \rangle$, $\langle O-O-O \rangle$, $\langle B-B-B \rangle$ szögeloszlások.

A különböző méretű gyűrűk kialakulására és számára, valamint a relatív eloszlására is kaptunk információt az RMC programmal, ezt láthatjuk a 7.10. ábrán.



7.10. ábra. A B₂O₃ gyűrűk eloszlása.

Azt találtuk, hogy a tiszta B₂O₃ amorf üvegben csak 12%-ban alakul ki 3-as gyűrű, és eloszlási maximumot kaptunk a 7-11 tagú gyűrűkre, amelyek száma 45%-ot tesz ki. Ezt azzal magyarázhatjuk, hogy nagy a valószínűsége annak, hogy a kisebb gyűrűk szétnyílnak, majd a megfelelő pozícióban újra összekapcsolódnak több tagú gyűrűt alkotva. Ezeket az eredményeket figyelembe véve megállapíthatjuk, hogy a bór-oxid üveg, a BO₃ egységek sarkaikon kapcsolódó trigonális egységekből felépített 3-, vagy akár annál lényegesen több-tagú gyűrűből alkotja a szerkezeti láncot. A szerkezeti ábrázolást az RMC szimulációs program adatainak felhasználásával végeztük el. Az atomok számára egyfajta korlátozást használtunk, mivel csak 500 atom megjelenítésére alkalmas az ábrázoló program és az atomok paramétereit ennek figyelembevételével kellett megoldanunk. A 7.11. ábra a B₂O₃ mutatja be az atomok alkotta szerkezeti egységeket és azok eloszlását. A szerkezetre jellemző trigonális egységek jelenléte igen erőteljesen nyilvánul meg a szerkezet pálcika-ábrázolásában (amelyet a jobb átláthatóság miatt alkalmaztunk) valamint a szerkezetre jellemző boroxol gyűrűk is láthatók.



7.11. ábra. A B_2O_3 szerkezeti egységei, a B atom (zöld) és az O atomok (kék) elrendeződése.

A B_2O_3 fejezet összefoglalása

Néhány következtetés a B_2O_3 üvegre a fenti neutrondiffrakciós mérés kiértékelése alapján, amelyet az RMC szimulációs programmal végeztünk. A parciális pátkorrelációs függvények meghatározásánál a következő értékeket találtu: $r_{B-O} = 1,37 \text{ \AA}$, $r_{O-O} = 2,35 \text{ \AA}$, $r_{B-B} = 2,37 \text{ \AA}$ és az r_{B-O} -máskodik = $3,60 \text{ \AA}$, amelyek nagyon jó egyezést adnak az irodalmi értékekkel. A koordinációs számok és a kötésszög eloszlások együttes értékei azt támasztják alá, hogy a B_2O_3 üvegben jórészt BO_3 trigonális egységek kapcsolódásával épül fel a szerkezet. A gyűrűeloszlásban pedig a trigonális egységek 12%-ban borxol gyűrűkbe kapcsolódnak, és igen nagy százalékban - 45% - jelen vannak a 7-11 tagú gyűrűk is, ahol a kisebb gyűrűk felbomlása majd ezek újrapcsolódása teszi lehetővé a nagyobb gyűrűk kialakulását.

7. 2. Nátriumszilikát üveg

A szisztematikusan felépülő rendszerünk egyik igen fontos lépését jelenti ennek az üvegnek a szerkezetvizsgálata. A nátriumszilikát, amellyel dolgoztunk az alábbi képlettel írható fel: $0,7\text{SiO}_2 \cdot 0,3\text{Na}_2\text{O}$, az elkövetkezőkben erre a mintára a SiNaO rövidített jelölést használom. Ennél a mintánál sikerült a 'PSD' és 'NPDF' neutrodiffrakciós mérések mellett röntgendiffrakciós mérést is végezni - Jóvári Pálnak köszönhetően - a hamburgi Hasylab (Desy) BW5 diffraktométeren [67]. Ebben az esetben is por mintán végeztük méréseinket, egy 2 mm átmérőjű és 0,02 mm fálvastagságú kvarc kapillárisban, 99,8 keV energiával. Az adatok feldolgozásánál szintén figyelembe vettük a háttér és abszorpciós korrekciókat. A röntgendiffrakciós mérés esetén a szerkezeti függvényt $Q_{\text{max}}=23,5 \text{ \AA}^{-1}$ -ig sikerült meghatározni, a neutronos mérésünkből pedig $Q_{\text{max}}=35 \text{ \AA}^{-1}$ -ig határoztuk meg a szerkezeti függvényt.

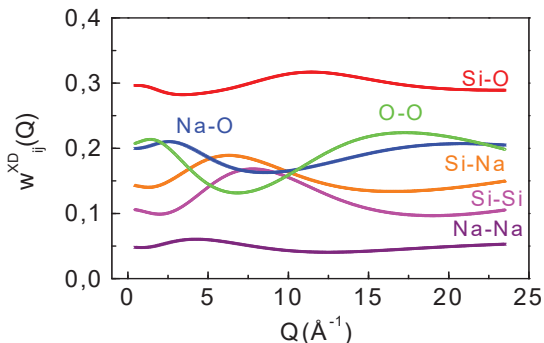
A spektrumon jól láthatók egész nagy tartományban az oszcillációk, jelentős intenzitással. Mivel az atomi neutron- és röntgenszórási hosszak különböznek egymástól, ezért a két mérésben a parciális atompárok különböző súllyal jelennek meg. Megjegyezzük, hogy a röntgenes súlyfaktorok Q-függőek, míg a neutronos súlyfaktorok Q-függetlenek. Mint minden esetben igen fontos a súlyfaktorok értéke. A neutronos súlyfaktoroknál jelentős különbség figyelhető meg az O atomot tartalmazó atompárok és az O atomot nem tartalmazó atompárok esetén.

A 7.3. táblázat számszerűen mutatja be az értékeket:

7.3. táblázat. Neutron és röntgendiffrakciós súlyfaktorok %-ban.

Atompárok	Súlyfaktorok(%), w_{ij}	
	w_{ij}^{ND}	w_{ij}^{XD} ($Q=0,8 \text{ \AA}^{-1}$)
Si-Si	3,8	10,9
Si-Na	5,7	14,3
Si-O	25,7	29,6
Na-Na	2,1	4,8
Na-O	19,2	19,9
O-O	43,5	20,8

Megbízhatóság szempontjából igen fontos ezt észrevenni és ennek tudatában értelmezni az eredményeket. A 7.12. ábra a röntgenszórási súlyfaktorok Q -függését mutatja be az egyes atompárokra.



7.12. ábra. A röntgen súlyfaktorok ábrázolása Q -függvényében a SiNaO mintára.

A kétféle diffrakciós kísérleti eredményből kiszámítottuk az $S(Q)$ szerkezeti függvényt, a szerkezeti modellezés az RMC szimulációs programmal történt. A két diffrakciós adatsort azonos tartományon vizsgáltuk, és sikerült egy modellebe mindkét fajta diffrakciós mérést beépíteni. Az irodalomhoz viszonyítva ezt elsőként tettük meg, ezért az eddigieknél pontosabb és megbízhatóbb eredményeket várunk. Az RMC program felépítéséhez a $\rho=0,071 \text{ \AA}^{-3}$ sűrűséget használtuk és az atomok közti legkisebb távolságokat a 7.4. táblázat tünteti fel. Mivel a kétféle mérés összehangolása és kiértékelése igen fontos feladat volt, ezért minden lehetőséget kipróbáltunk az adatok optimális feldolgozására. A kisebb szimulációs dobozoktól kezdve fokozatosan kipróbáltuk a nagyobb doboz méreteket is, így a 2400-6000-18000 atomot tartalmazó dobozokat is.

A szimulációs program felépítésénél már figyelembe vettük a 7.1 fejezetben bemutatott SiO_2 -ra vonatkozó eredményeket, ennek megfelelően az atomtávolságok ismerősnek tűnhetnek, valamint koordinációs kényszerek is ennek figyelembevételével építettük be a rendszerbe

7.4. táblázat. A SiNaO üveget alkotó atomok között megengedett minimális távolságok.

Atompárok	Atomok között megengedett minimális távolság (Å)
Si-O	1,4
Na-O	2,05
O-O	2,1
Si-Si	2,5
Si-Na	2,1
Na-Na	2,1

A szimuláció a szerkezet felderítésére szolgál, a szerkezetet pedig lépésenként kapott adatokból rakhatjuk össze. Elsősorban a parciális párkorrelációs függvényeket és a koordinációs számeloszlást határoztuk meg. Néhány lefutott szimuláció után arra a következtetésre jutottunk, hogy vannak olyan parciális eloszlásfüggvények, amelyek akár át is fedhetnek egymással, ami adott esetben elfedi a valós információt illetve néhány csúcs valóságos is megkérdőjelezhető. Ilyen volt a Si-Na parciális eloszlásfüggvénynél megjelenő első csúcs. Kérdés, hogy mennyire valódi illetve az O-O csúcs helyén kialakuló Si-Na eloszlásfüggvény nem lapol-e át az O-O függvénnyel? Az irodalmi adatok alapján ugyanis nem zárhattuk ki, hogy ez akár álcúcs is lehet. Előzetes szimulációk alapján különböző lehetőségeket vizsgáltunk meg.

Egy modellegyüttest hoztunk létre, amelyek kezdetleges kényszerekkel futottak a 7.5. táblázat értékei szerint, változtatva a atomok között megengedett minimális távolságokat a Si-Na és Na-Na atompárokra. Mind a kilenc szituációnak megfelelően lefutattuk a szimulációs programot mindhárom dobozméretre, - az atomok között megengedett minimális távolság kivételével- azonos körülmények között, azonos koordinációs szám kényszereket alkalmazva. A jelen eredmények 6-8 hónap futtatási időt, a lehetséges variációk kipróbálását és ezek végeredményét tükrözik.

7.5. táblázat. A Si-Na és Na-Na atompárok között megengedett minimális távolságok lehetséges értékei.

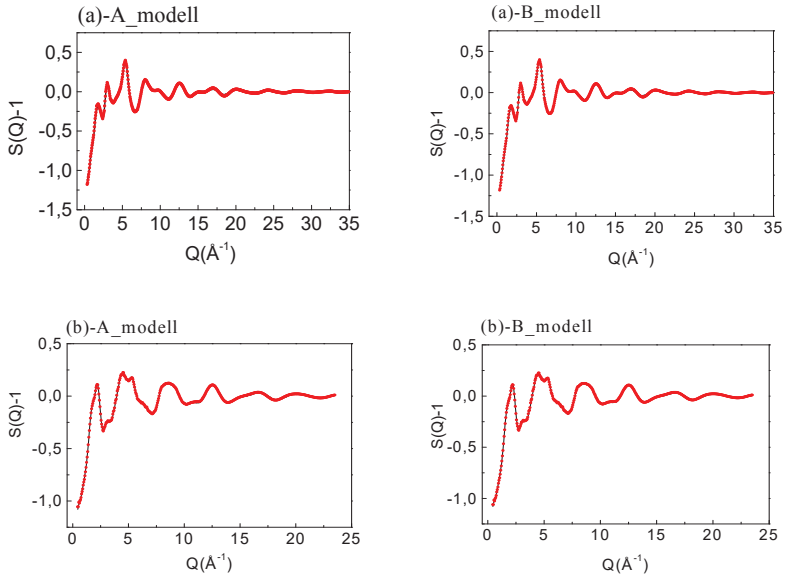
Atompár	Atomok között megengedett minimális távolság (Å)		
Si-Na/Na-Na	2,5/2,5	2,8/2,5	3,1/2,5
	2,5/2,8	2,8/2,8	3,1/2,8
	2,5/3,1	2,8/3,1	3,1/3,1

Néhány adattól eltekintve próbálkozásunk nem járt sikerrel, a még biztosnak vélt csúcsok is elcsúsztak és értékelhetetlenné váltak. A kilenc modellből kivételt képez azonban két modell, amelynek segítségével a teljesség igénye nélkül, de megbízható szerkezettel tudjuk leírni $0,7\text{SiO}_2 \cdot 0,3\text{Na}_2\text{O}$ összetételű nátriumszilikát üveget. Ez a két modell az atomok között megengedett minimális távolság kényszer párhoz tartozik, az alábbiakban ezekkel fogunk csak foglalkozni. Továbbá fontos megjegyezni, hogy a legjobb futtatási paramétereket a 6000 atomot tartalmazó szimulációs doboz mutatta, amelynek fél-dobozhossza 21,71 Å, a továbbiakban ezzel a dobozmérettel dolgozunk. Néhány változtatástól eltekintve a paraméterek a szimuláció során állandók maradtak. Viszont a Si-Na és Na-Na atompárokra változtattuk az atomok között megengedett minimális távolságokat, 2,5 és 3,1 Å tartomány között.

Elsősorban a két atom között megengedett minimális távolság a legfontosabb, amelyek a Na-Na/Si-Na atompárokra a 2,5 és 2,5 Å valamint a 2,5 és 2,8 Å volt. Ennek alapján beszélhetünk egy A és B modellről, a sorrendnek megfelelően (az alábbiakban így használjuk őket). A két modell két különböző szimulációs futtatásnak felel meg, amelyek párhuzamos futtatása kb. 3-5 hónapot vett igénybe. A atomok között megengedett minimális távolságok mellett még koordinációs kényszereket is alkalmaztunk mindkét modellre, az alábbiak szerint: egy Si atom körül legalább 4 O atom legyen az 1,4 Å és 1,9 Å tartományban illetve minden O atomnak legfeljebb 2 Si szomszédja legyen a fenti tartományban.

Az alkalmazott kényszerek a futtatás során az A modell esetében 95,2%-ban, a B modell esetében 95,65%-ban teljesültek, ami biztató eredmény. A továbbiakban a fokozatosan kapott eredményeket tárgyaljuk összehasonlítva a két modellt, mert némely esetben nincs változás az eredményeket illetően, viszont változások is megmutatkoznak egyes parciális eloszlásfüggvényeknél és koordinációs számeloszlásban. Az RMC által generált szerkezeti

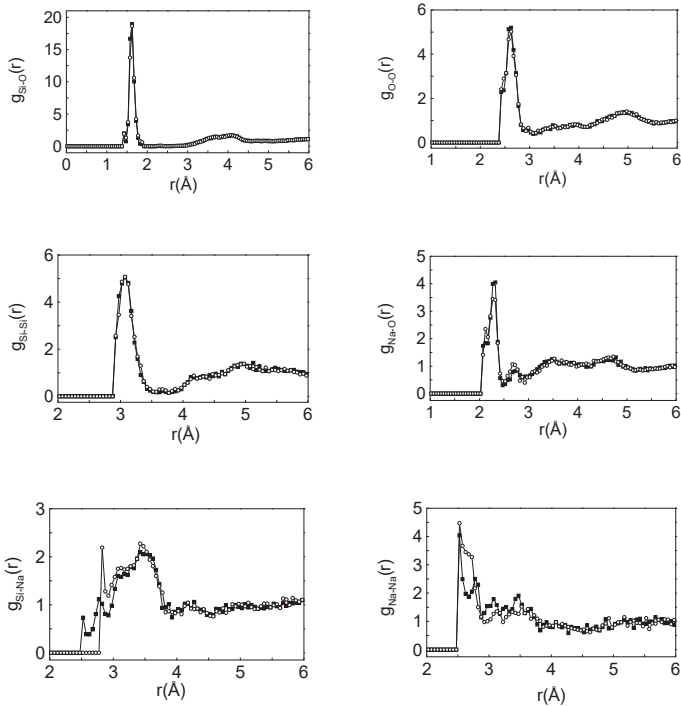
függvény hibán belüli jó illeszkedést mutat a kísérleti görbével. Az A és B modell szerkezeti függvényeit összehasonlítva szintén arra a következtetésre jutunk, hogy nincs különbség a két modell között. A 7.13. ábra ezt mutatja be a neutron- és a röntgendiffrakciós mérésekre, párhuzamot vonva a két modell között.



7.13. ábra. SiNaO tüveg szerkezeti függvényei az A és B modellekre: a) neutrontdiffrakciós és b) röntgendiffrakciós mérések. A piros a kísérleti görbét jelöli, míg a fekete az RMC által illesztett görbét.

Mivel az RMC program által generált szerkezeti függvények jó egyezést mutatnak a kísérleti spektrumokkal, ezért a következőkben a parciális párkorrelációs függvényeket tanulmányozzuk és mutatjuk be. Mivel az atomok között megengedett minimális távolságot csak a Si-Na atompár esetében változtattuk, ezért a Si-Si, Si-O, O-O és Na-O eloszlásfüggvények szinte azonos értékeknél alakulnak ki a két modell esetén. Viszont a Si-Na és Na-Na atompárok esetén a párkorrelációs függvények a két modellre eléggé különbözőek.

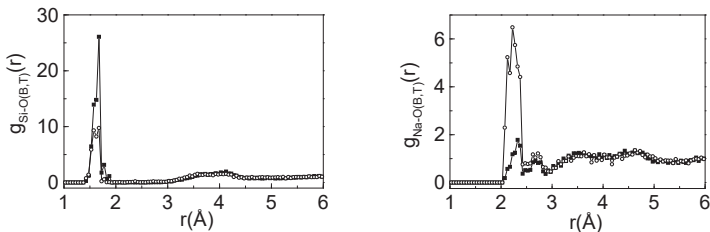
A 7.14. ábrán az RMC szimulációs programból kapott parciális párkorrelációs eloszlásfüggvényeket láthatjuk, és ugyanazon az ábrán láthatjuk a két modellt a megfelelő atompárok esetén.



7.14. ábra. A parciális párkorrelációs függvények az A és B modellre (a kocka jelölés az A modellt, a karika a B modellt jelöli).

A négy stabil helyen kialakuló párkorrelációs függvény jól elkülönül egymástól, különböző értékeknél alakulnak ki, ezért nem áll fenn a veszély, hogy esetleg átlapolnak egymással. A Si-O függvény mindkét modell esetén 1,62 Å távolságnál alakul ki, szimmetrikus csúcsot alkotva. A Na-O első csúcsa 2,3 Å-nél alakul ki, amelyhez egy oldaldváll is tartozik,

azonban erre nem találtunk magyarázatot. Az O-O csúcs 2,61 Å távolságnál alakul ki, amely kismértékben de összefedhet a Na-O második csúcsával, amely 2,7 Å-re jön, viszont nagyfokú intenzitásbeli különbség adódik, hiszen az O-O csúcs intenzitása szinte 6,5-szerese a Na-O második csúcsaként számon tartott 2,7 Å csúcs intenzitásnak. A Si-Si csúcs az irodalmi adatoknak megfelelően 3,05 Å-nél alakul ki, szimmetrikusan és teljes átfedés figyelhető meg a két modell esetén, a különbség elhanyagolható. A négy párkorrelációs függvényt - $g_{\text{Si-O}}(r)$, $g_{\text{O-O}}(r)$, $g_{\text{Si-Si}}(r)$, $g_{\text{Na-O}}(r)$ - összehasonlítva a két modellre megállapíthatjuk, hogy az első csúcsok igen stabilan alakulnak ki az első koordinációs szférában, és a kisebb változtatások nem befolyásolják a kialakulásukat. A négy párkorrelációs függvény kialakulása biztosított, hiszen olyan távolságokat határoztunk meg, amelyek nem fednek össze egymással, függetlenek egymástól és stabilak. A Na-O párkorrelációs függvényénél megjelenő második csúcs valószínű, hogy a Na-O_B (az O_B az angol 'bridging oxygen' névből használatos) vagyis a Si-O-Si kötést kialakító O atomhoz való kapcsolódása során alakul ki (néhány irodalmi adat ennek a lehetőségét alá is támasztja [25, 68]). Azonban, erre bizonyítékot nem találtunk a saját szimulációink során, bármennyire is részletekbe menően dolgoztunk. Munkánk során megkülönböztettük az O_B és O_T parciális függvényeket (O_T a Na atomhoz terminálisan kapcsolódó O atomot jelöli, amely elnevezést szintén az angol 'terminal oxygen' használatból ered, amelyet sok esetben a 'non-bridging oxygen'-nek is neveznek). A szétválasztás a párkorrelációs függvények szintjén sikerült, a 7.15. ábra mutatja be a Si-O_BO_T és Na-O_BO_T parciális párkorrelációs függvényeket. A csúcshelyek mindkét esetben egyforma értéknel alakultak ki, jóllehet intenzitásbeli különbség mindkét függvénytárpárnál megfigyelhető.



7.15. ábra. A Si-O és Na-O parciális párkorrelációs függvények, megkülönböztetve a kötésben résztvevő és a terminális pozícióban elhelyezkedő oxigén atomokat, ahol a kocka az O_B-t és a karika az O_T-t jelöli.

A $g_{\text{Si-Na}}(r)$ és a $g_{\text{Na-Na}}(r)$ parciális párkorrelációs függvények a Si-Na atompárra alkalmazott atomok között megengedett minimális távolságok változtatásának megfelelően nagyon különböznek egymástól (lásd 7.14. ábra).

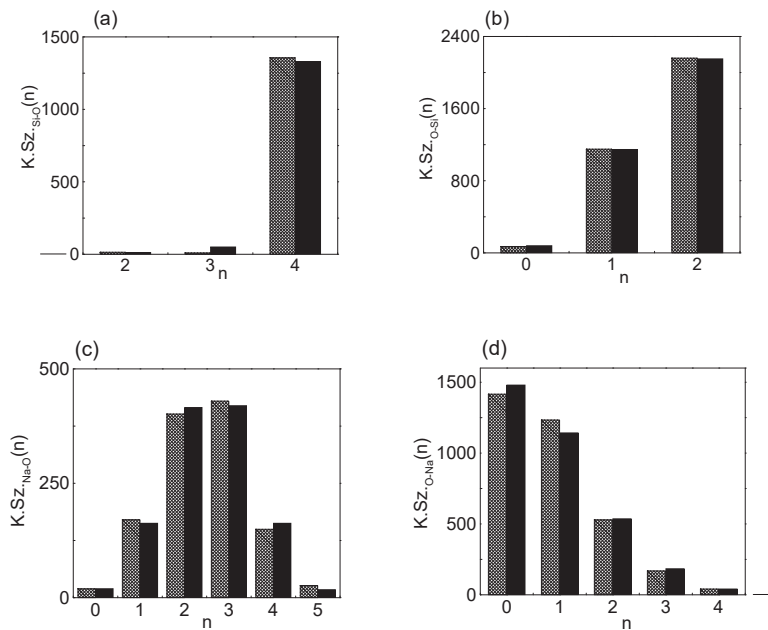
Az A modellnél a Si-Na és a Na-Na atompárokra az atomok között megengedett minimális távolság 2,5 Å volt, a $g_{\text{Si-Na}}(r)$ első maximuma 3,5 Å körül és igen széles tartományban alakul ki a csúcs, viszont a $g_{\text{Na-Na}}(r)$ első csúcsa 2,5 Å-re tehető. Az ezt követő csúcs is igen nagy intenzitású ahhoz, hogy ne hagyjuk figyelmen kívül, de magyarázatot nem találtunk rá, hiszen több csúcs is ad ezen a helyen járulékot és nem kizárt, hogy csak több átfedéséből jön létre egy álcúcs. Olyan oszcilláció jelenik meg a spektrumban, amely zavarja a kiértékelést.

A B modell esetén a Si-Na atomok között megengedett minimális távolságot emeltük 2,8 Å-ra, míg a Na-Na atomok között megengedett minimális távolság maradt a 2,5 Å értéknél. A $g_{\text{Si-Na}}(r)$ csúcs 2,8 Å-nál kezdődik és maximuma 3,5 Å-nél alakul ki, a $g_{\text{Na-Na}}(r)$ első csúcsa jóval élesebb 2,6 Å-nál, mint az A modell esetén. Tehát a Na-Na párkorrelációs függvényre a B modell esetén alakul ki olyan csúcs, amely akár az irodalomban talált adatokat [18] is megcáfolhatja, miszerint 3 Å alatt adja az első csúcst, és nem fed össze sem a $g_{\text{Si-Si}}(r)$, sem a $g_{\text{O-O}}(r)$ párkorrelációs függvényekkel.

Meghatároztuk a koordinációs számot, amely a $K.Sz_{\text{Si-O}}=3,9$, ami nagyon közel van az ideális 4,0-hez, bár ez a koordinációs kényszerek fent említett teljesültsége mellett (95,65%) jó eredmény, de nem meglepő. Az O-Si koordinációs számra 1,6 értéket kapunk, szintén a fenti kényszer teljesültségének következményeként. Az O-Si eloszlásból arra következtethetünk, hogy 63%-a az O atomoknak a Si atommal kötést létrehozó pozícióban van, vagyis egy O atom két Si atomhoz kapcsolódik, és 34%-a az O atomoknak terminális pozícióban helyezkednek el, vagyis egy O atom csak egy Si atomhoz kapcsolódik. Kevés olyan O atom van, amely ne kapcsolódna közvetlenül egy Si atomhoz, ezek alig 3%-ot tesznek ki.

A Na-O koordinációs számra $K.Sz_{\text{Na-O1}}=2,5$ kaptunk mindkét modell esetén, ha csak az első csúcst vesszük figyelembe, azaz 2,45 Å-ig számolunk (a Na-O párkorrelációs függvény első csúcsának minimuma). A második csúcst is figyelembe véve, $K.Sz_{\text{Na-O2}}=3,8$ átlagos koordinációs számot kapunk, amelyet ez esetben 3,0 Å-ig számoltunk. Az első koordinációs szféra kialakulását tekintve azt látjuk, hogy két O atom kapcsolódik egy Na atomhoz. Mivel már a párkorrelációs függvények meghatározásánál kiderült, hogy az A modell Na-Na függvénye értékelhetetlen, ezért nem is számoltunk koordinációs számeloszlást ebben az esetben. Így csak a

B modellre számolt Na-Na koordinációs számeloszlást tudtuk meghatározni. Az alkalmazott kétféle minimális távolságokra 1,5 és 3,8 koordinációs számok adódtak. Megállapíthatjuk, hogy a atomok között megengedett minimális távolság változtatása nem befolyásolja a Si-O, Na-O, O-O, Si-Na, Si-Si koordinációs számeloszlásokat, ezek igen stabilan alakulnak ki mindkét modellre szinte azonos tartományban. A 7.16. ábra a koordinációs számeloszlást mutatja be összehasonlítva a két modellre.



7.16. ábra. A Si-O(a), O-Si(b), Na-O(c) és O-Na(d) koordinációs számeloszlások; a keresztes jelölés az A modellt, feketevel a B modellt jelöltük.

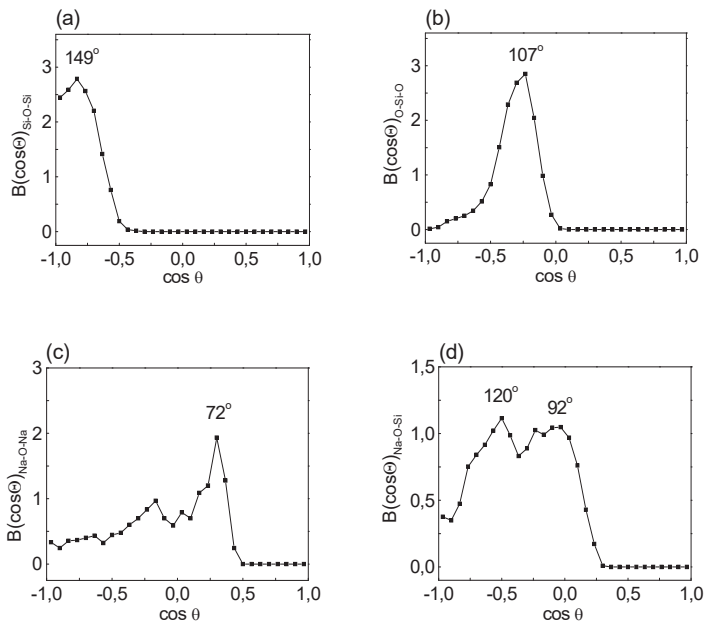
A következő 7.6. táblázat az atompárok távolságát foglalja össze, valamint az átlagos koordinációs számot tartalmazza a fent tárgyalt két modellre.

7.6. táblázat. A két modellre kapott elsőszomszéd távolságok és átlagos koordinációs számok (atom).

Atompárok	A modell		B modell	
	r_{ij} (Å)	K.Sz. _{ij}	r_{ij} (Å)	K.Sz. _{ij}
Si-O	1,62±0,01	3,9±0,1 (1,40-1,95)	1,62±0,01	3,9±0,1 (1,45-1,95)
Na-O	2,3±0,1 2,7±0,1	2,5±0,5(2,05-2,45) 3,8±0,5(2,05-3,0)	2,3±0,1 2,7±0,1	2,5±0,5(2,05-2,45) 3,8±0,5(2,05-3,0)
O-O	2,61±0,05	5,7±0,2(2,1-3,2)	2,61±0,05	5,8±0,2(2,1-3,2)
Si-Si	3,05±0,05	3,4±0,5 (2,5-3,5)	3,05±0,05	3,4±0,5 (2,5-3,5)
Si-Na	3,5±0,1	4,6±0,5 (2,1-3,9)	3,5±0,1	4,6±0,5 (2,1-3,9)
Na-Na	2,5±0,1	-	2,6±0,1	1,5±0,5 (2,5-2,9) 3,8±0,5(2,5-3,8)

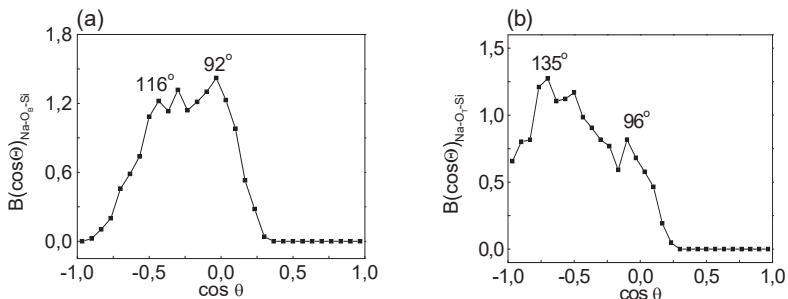
Mivel a két modellre eddig hasonló értékeket kaptunk a párkorrelációs függvényekre - kivéve a Na-Na párkorrelációs függvényt - ezért az A modell további vizsgálataitól eltekintünk, ugyanis a B modell reprodukálhatóbb eredményekhez vezetett. Ezért a következőkben a B modellt fogjuk részletesebben tárgyalni a szögeloszlás illetve a gyűrű kialakulás és eloszlás szempontjából.

A 7.17. ábra a szögeloszlásokat mutatja be. A <Si-O-Si> szögeloszlásra 149° kaptunk, az <O-Si-O> eloszlásra pedig 107°, ami jól megközelíti az ideális tetraéder kialakulásához optimális mindkét szög értéket, 149° illetve a 109,5°-os szögeket. A <Na-O-Na> szögeloszlás csúcsaként 72°-ot határoztunk meg, ami azt jelenti, figyelembe véve a Na-Na atompár párkorrelációs függvény 2,60 Å értékét, hogy két szomszédos Na atom azonos O atomhoz van nagyon közel, amely szinte kötésként jelenik meg. Az irodalommal ellentétben mi nagyon éles eloszlást kaptunk a <Na-O-Na> eloszlásra, amit a kétféle diffrakciós mérési adatokból származó nagyobb pontosságnak tulajdonítunk.



7.17. ábra. Az RMC programmal számolt szögeloszlások: a) $\langle\text{Si-O-Si}\rangle$, b) $\langle\text{O-Si-O}\rangle$, c) $\langle\text{Na-O-Na}\rangle$ és d) $\langle\text{Na-O-Si}\rangle$.

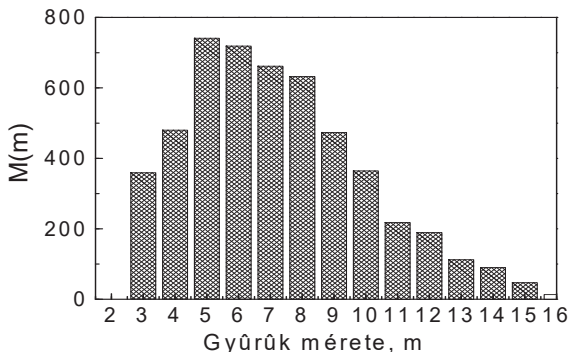
A $\langle\text{Na-O-Si}\rangle$ szögeloszlás két maximumot mutat 120° illetve 92° környékén, ezek a kétféle O_{B} , O_{T} atom környezetéhez rendelhetők. Az erre irányuló próbálkozások eredményeit a 7.18. ábrán láthatjuk, amelyek a Si és a Na atomhoz kapcsolódó kötésben résztvevő O_{B} illetve O_{T} mutatják be. A $\langle\text{Na-O}_{\text{B}}\text{-Si}\rangle$ szögeloszlás $116\text{-}92^\circ$ közötti csúcsot mutat, a $\langle\text{Na-O}_{\text{T}}\text{-Si}\rangle$ szögeloszlásra pedig $135\text{-}96^\circ$ között láthatunk maximumot, ami valamivel lazább felépítésre utal az O_{T} környezetében. A kétféle szögeloszlás világosan tükrözi az O_{B} illetve O_{T} szerepét a szerkezet kialakulásában.



7.18. ábra. A kétféle oxigénre kapott szögeloszlások: a) $\langle \text{Na-O}_B\text{-Si} \rangle$ és b) $\langle \text{Na-O}_T\text{-Si} \rangle$.

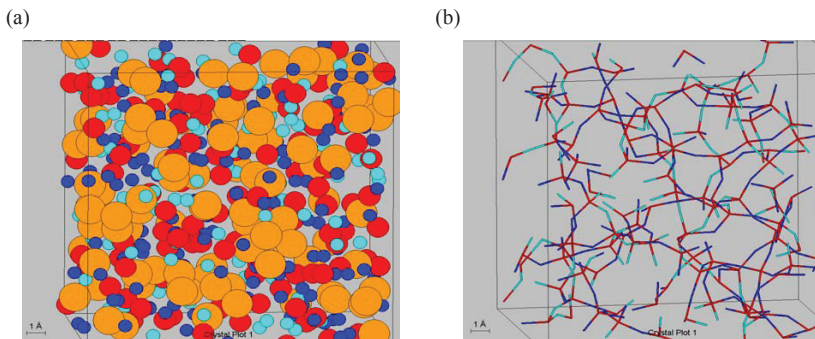
Megvizsgáltuk a gyűrűeloszlás kialakulását is, erre vonatkozóan igen kevés információval rendelkezünk. A gyűrű kialakulása és eloszlása jellemzi legjobban a középtávú rendet. A Si atomhoz a legrövidebb úton kapcsolódó kötésben résztvevő O atommal kialakult tetraéderek összekapcsolódásával különböző méretű gyűrűk jönnek létre. A kialakuló gyűrű akkor záródik, ha a kiinduló Si atomhoz a legrövidebb úton kialakuló tetraédes lánc záródik, és ez a Si atom részt vesz az 'utolsó' tetraéder kialakításában ezzel bezárva a gyűrűt. A gyűrű nagyságát nagyban befolyásolja a módosító anyagok bevétele. A szilikátok elfogadott irodalmi adatainak ismeretében azt mondhatjuk, hogy leggyakrabban 6-7 tagú gyűrűeloszlás alakul ki, amelyet egy szimmetrikus csúccsal tudunk leírni, de nem kizárt a nagyobb gyűrűk kialakulása sem. Ez az eloszlás változik a bevitt módosító kationok függvényében, így megváltozik az alakja és általában megnő a lehetséges eloszlások tartománya és intenzitása is. Du [69] egy tanulmányában azt mondja, hogy az sem kizárt, hogy a 10-nél nagyobb eloszlások is kialakuljanak. Cormack és Du [15] munkája elég nagy fontossággal bír a szilikátok ezen területen történt eredmények tekintetében, amelyeket molekula dinamikai számításokkal végeztek. Ők azt mondják, hogy az eloszlás a 7 és 10-tagú gyűrűk tartományában van, de emellett számos nagyobb gyűrű kialakulására is van lehetőség, és akár a 25-30 tagú gyűrűk kialakulása sem lehetetlen. A nagyobb gyűrűk kialakulására egyik lehetséges mód a kisebb gyűrűk kinyílása és újrapcsolódása. Esetünkben az RMC szimulációs modell alapján számított gyűrűeloszlásból átlagosan 7,6 Si-ot tartalmazó gyűrűméretet kaptunk. A leggyakoribbak az 5-8 elemes gyűrűk, amelyek az 54%-át teszik ki a számolt gyűrűeknek. A gyűrűk kialakításában 90%-ban 10 vagy ennél kevesebb Si atom vesz részt. A fent említett

irodalmi adatok rendkívül széles tartományban jelenítik meg az eredményeket, több tanulmány [15, 25, 69] egy-egy kiugró csúccsal jelöli az eloszlást, akár kisebb akár nagyobb gyűrűk esetén. Ezzel ellentétben, mi egy széles eloszlást kaptunk, amely viszonylag kisebb gyűrűknél kezd emelkedni és a 15 gyűrűt számolva lecseng, ezt mutatja be a 7.19. ábra.



7.19. ábra. Gyűrűeloszlás a SiNaO üveg esetén.

Az RMC szimulációs program adatainak felhasználásával jelenítettük meg az atomok lehetséges elrendeződéseit, ahol meg tudtuk különböztetni az O_B és O_T alkotta szerkezeti egységek kialakulásait. A 7.20/a. ábrán gömb-ábrázolásban mutatja be a négyféle atom lehetséges pozícióit. Ahhoz, hogy 'látni' tudjunk a jellegüket csak a Si atom és annak O környezetére mutatunk rá (7.20/b. ábra), és mindezt 500 atomra vonatkoztatva, az ábrázoló program korlátai miatt. A Si- O_B és Si- O_T alkotta szerkezeti egységeket és ezek egymáshoz viszonyított helyzetét 'pálcikásan' jelenítettük meg az áttekinthetőség érdekében. A SiO_4 tetraédres egységek kialakulása jellemző.



7.20. ábra. A $\text{SiNaO}_{(\text{B,T})}$ szerkezeti ábrázolása: a) az atomokat gömbökkel ábrázolva, b) csak a Si-O kötések megjelenítve, Si (piros), Na (narancs sárga), O_B (kék) és O_T (türkiz).

A nátriumszilikát üveg fejezet összefoglalása

Levonhatunk néhány következtetést a $0,7\text{SiO}_2 \cdot 0,3\text{Na}_2\text{O}$ üvegen végzett neutron- és röntgendiffrakciós mérések egyidejű RMC szimulációs kiértékelése alapján. Azt találtuk, hogy az O atomok 63%-a kötést kialakító pozícióban helyezkedik el, tehát inkább kompaktabb a szerkezet semmint laza. A Na-O első csúcsa $2,29 \text{ \AA}$ távolságnál különálló csúcsként jelenik meg, második csúcsa $2,70 \text{ \AA}$ alakul ki. A második csúcs sem fed össze a mellette kialakuló $2,60 \text{ \AA}$ -os O-O távolsággal. A Si-Na eloszlás $3,5 \text{ \AA}$ környékén viszonylag széles tartományban alakul ki, míg a Na-Na csúcsok élesen 3 \AA alatt, $2,6 \text{ \AA}$ -nél. A $\langle \text{Na-O-Na} \rangle$ szögeloszlásból arra következtethetünk, hogy két szomszédos Na atom nagyon közeli O atom szomszédságában helyezkednek el, ami akár kötés értékű is lehet. Meg tudtuk különböztetni a $\langle \text{Na-O-Si} \rangle$ szögeloszlás alkotásában résztvevő kétfajta $\text{O}(\text{O}_\text{T}, \text{O}_\text{B})$ atomot, amelyeket a párkorrelációs függvény esetén is szétválasztottunk. A kétféle oxigén jelenlétéből sikerült azt a következtetést levonni, hogy az O_B alkotta szögeloszlás szorosabb elrendeződést tesz lehetővé, míg az O_T alkotta szögeloszlás egy nyitottabb formációt hoz létre. A gyűrűméret eloszlásra megállapítottuk, hogy leggyakoribbak az 5-8 elemes gyűrűk, míg csak kis százalékban jellemző a 10-nél nagyobb gyűrűk jelenléte.

7.3. Nátrium-boroszilikát üvegek

Az előző fejezetben tárgyalt nátriumszilikát további összetevőkkel - B_2O_3 , BaO és ZrO_2 - egészül ki. A 2. fejezetben tárgyaltak szerint ezek az oxidok igen nagy fontossággal bírnak, ugyanis a B_2O_3 jó üvegeképző tulajdonságú, a BaO az üregek térfogatnövelésében játszik fontos szerepet és a ZrO_2 az üveg stabilitását segíti elő. Sorozatunk így hat atomi összetevőre bővült, ennek alapján többkomponensű mátrix rendszernek nevezzük ezt az üvegesaládot. Az ebben a fejezetben tárgyalásra kerülő 'többkomponensű üvegesalád' három különböző százalékos összetételből alkotott sorozatot jelent. A következőkben ezt a sorozatot mutatom be.

A nátrium-boroszilikát üveg sorozatunkban a B mennyiségét növeltük a Si-rovására. A B_2O_3 oxid bevitelére 5%-al növekszik; 5%-tól 15%-ig. A sorozatot az alábbi módon jelöljük: B5, B10 és B15, a pontos összetételeket a 6.1 fejezetben adtuk meg (lásd 6.3. táblázat).

Mindhárom összetétel neutrondiffrakciós spektrumát megmértük a 'PSD' és 'NPDF' spektrométereken és a kísérleti szerkezeti függvényt meghatároztuk $Q_{max}=30 \text{ \AA}^{-1}$ -ig. Ebben az esetben is az RMC szimulációs program segítségével sikerült közelebb kerülni egy lehetséges modellhez, amely a valós szerkezetet tükrözheti. Mivel a szerkezet meghatározásához hatféle atom lehetséges pozícióját és elrendeződését kell feltérképezni, valamint ennek megfelelően 21 atompár eloszlásfüggvényét kell meghatározni, ezért ez bizonyos pontatlansághoz vezethet.

Az RMC szimulációs programot általánosan elfogadott szerkezetfelderítő programnak is hívhatjuk a kisebb összetevőjű rendszerek esetén. A mi szerkezetmeghatározásunkra ez a magabiztos kijelentés korlátozottnak tűnhet, mivel egy szokatlanul bonyolult szerkezetről kell információt szolgáltatson annak függvényében, hogy a hat különböző összetevő jelenlétét a 21 parciális párkorrelációs függvény segítségével kell összegegyeztetnie úgy, hogy harmónikus és valós egészet kapjunk. Sok irodalmi adat alátámasztja a kapott adatok egy részét, és ez megnyugtató az újak szempontjából, így azok nagyobb bizonyossággal fogadhatók el.

A szimulációs dobozunk mind a három esetben 5000 atomot tartalmazott és a fél-dobozhossz $20,55 \text{ \AA}$ volt. Az RMC szimulációs program futtatása több hónapot vett igénybe, átlagosan kisebb változtatásokkal 10-12 hónap alatt születtek meg a véglegesnek tekintett eredmények.

Az RMC szimuláció elindításakor a lehetséges kényszerek közül a atomok között megengedett minimális távolságokat adtuk meg, amelyeket a 7.8. táblázat tartalmazza, valamint

négy koordinációs kényszert alkalmaztunk. Mivel igen sokfajta atomunk van, ezért első lépésként ezek nyers futtatását végeztük el, amely az adott kényszereket tartalmazta, de még nem illesztettük a kísérleti S(Q)-hoz. Miután az 5000 atomot tartalmazó dobozban a véletlenszerű mozgásoknak köszönhetően a kényszerek nagyfokú teljesülését láttuk, akkor a programhoz rendeltük a kísérleti adatsort, és ezzel elindítottuk a tényleges futtatást.

Az alkalmazott koordinációs kényszerek a következők voltak: minden Si atom körül legalább 4 O atom legyen 1,5-1,9 Å közötti tartományban, a Na atomok körül ne legyen egy vagy ennél kevesebb O atom a 2,05-2,7 Å tartományban, valamint a B atomok körül ne legyen kettő vagy ennél kevesebb O atom a 0,8-1,9 Å tartományon belül. Mivel az üvegszerkezetünkben 6 különböző atom van, ez azt jelenti hogy 21 súlyfaktossal rendelkezünk a 7.8. táblázatban összefoglalt százalékos hozzájárulással.

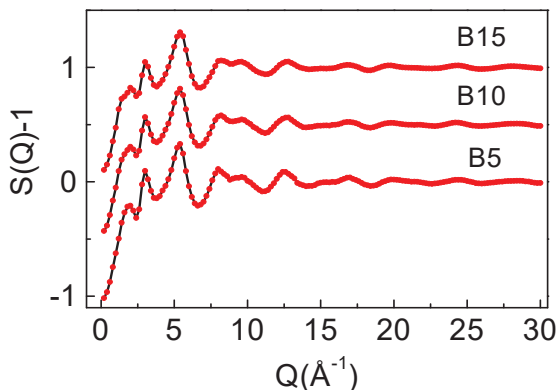
7.8. táblázat. A boroszilikát üvegeket alkotó atomok között megengedett minimális távolságok és a súlyfaktorok.

Atompárok	Atomok között megengedett minimális távolság (Å)			Súlyfaktor, w_j (%)		
	B5	B10	B15	B5	B10	B15
Si-O	1,5	1,5	1,5	19,8	18,7	15,0
Na-O	2,05	2,05	2,07	14,0	12,2	11,2
B-O	0,8	0,8	1,0	6,1	10,3	14,4
Zr-O	1,9	1,9	1,98	3,9	3,7	4,1
O-O	2,15	2,15	2,15	42,2	39,9	40,3
Ba-O	2,42	2,51	2,45	1,6	1,6	1,6
Si-Na	2,48	2,35	2,47	3,3	2,9	2,1
Si-Si	2,86	2,8	2,81	2,3	2,2	1,4
Na-Na	3,01	3,01	3,01	1,0	1,6	0,8
B-B	2,17	2,15	2,23	0,2	0,7	1,2
Si-Zr	3,32	3,42	3,27	0,9	0,8	0,8
Si-B	2,45	2,44	2,41	1,4	2,4	2,7
Si-Ba	3,53	3,59	3,49	0,4	0,3	0,3
Na-B	2,47	2,47	2,46	1,0	1,6	2,0
Na-Ba	2,51	2,5	2,44	0,3	0,2	0,2
Na-Zr	2,46	2,52	2,44	0,7	0,5	0,6
B-Ba	3,46	3,25	3,38	0,1	0,2	0,3
B-Zr	2,5	2,5	2,15	0,3	0,4	0,75
Ba-Ba	4,3	4,15	4,04	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$
Ba-Zr	2,54	2,32	2,54	0,08	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$
Zr-Zr	2,44	3,15	2,44	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	0,1

Mint látjuk itt is döntően befolyásoló szerepe van az O atomhoz kapcsolódó, a különböző atomokkal kialakított atompárok százalékos jelenlétének, amelyek sokkal nagyobb súllyal vannak jelen, mint az O atom nélküli atompárok. A legnagyobb súlyfaktora az O-O atompárnak van, ezt követi a Si-O, Na-O valamint a B-O súlyfaktorok. A többkomponensű sorozatban, a fenti sorrenden belül is szisztematikus változás figyelhető meg a B atom egyre nagyobb százalékban történő bevitelével.

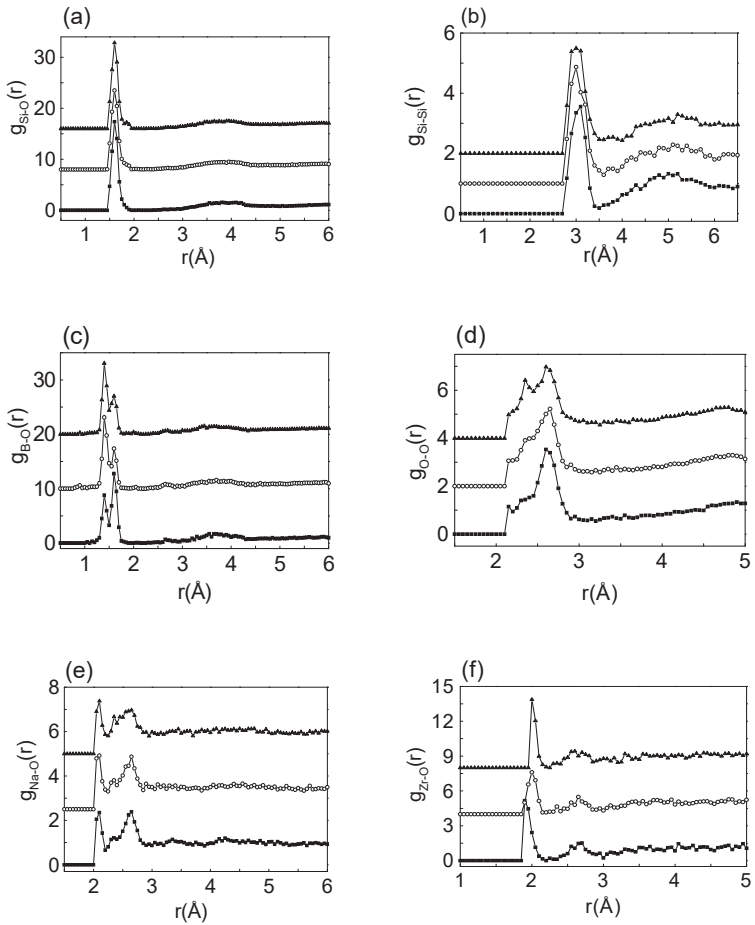
Az RMC szimulációs modell felépítésénél hasonló kényszereket és futtatási körülményeket biztosítottunk a három minta esetén, mivel igen hasonló összetételük és feltételezhetően hasonló szerkezetük is van. Mindhárom esetben igen jó egyezéssel sikerült az illesztés és igen csekély eltérés figyelhető meg a három különböző összetételnél. A 7.21. ábra a szerkezeti függvényt mutatja be, összehasonlítva a három üvegre. A legelső spektrum a B5 üveg illesztett szerkezeti függvényét mutatja be, majd a növekvő B₂O₃ koncentrációnak - 5%, 10%, 15% sorrendnek - megfelelő függvények következnek. A tökéletes illeszkedés mellett megfigyelhetjük az első csúcs és a negyedik változását, amely a koncentráció változás függvényében módosul. Az 5% B₂O₃ tartalmazó üveg spektrumának első csúcsa élesebben alakul ki, mint a 15% B₂O₃-os összetételnél, ahol enyhe laposodás látszik. A negyedik csúcs kialakulásánál azt figyelhetjük meg, hogy ez valójában két kisebb összetevőjeként alakul ki és ugyanazt a tendenciát követi, mint a fent említett első csúcs; csak ebben az esetben mintha kifejezettebb lenne a 15%-os összetétel kisimulása. Jellegében azonban mindhárom spektrum hasonló egymáshoz és igen hasonló az előző fejezetben bemutatott SiNaO neutrondiffrakciós spektrumához. A nagyobb Q-tartományban megfigyelhető a jelentős intenzitású oszcilláció, amely mindhárom minta esetén a teljes spektrumon végighalad.

Az előző munkáinkból igen sok adatot tudunk támpontként használni, amire szükségünk is van, hiszen az új rendszereknél mindig problémás a megfelelő kiinduló adatsor bevitel.

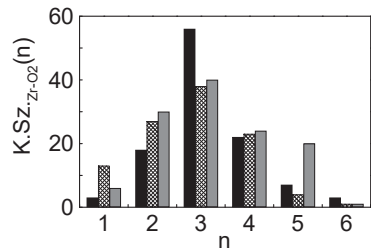
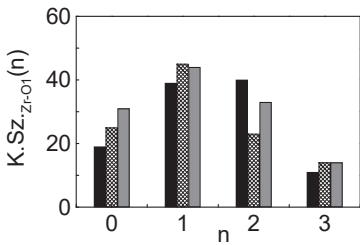
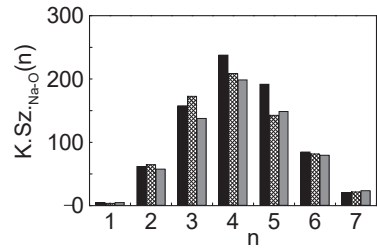
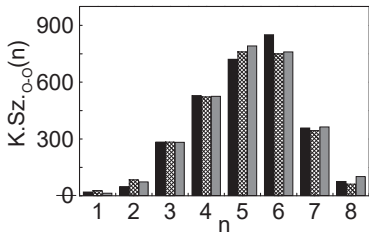
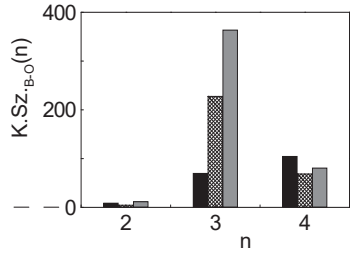
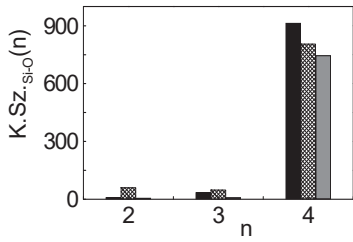


7.21. ábra. A B5-B10-B15 üvegszisztem kísérleti és RMC szimulációval illesztett szerkezeti függvényei (lentől felfelé haladva). A piros a kísérleti görbét jelzi, míg a fekete vonal az RMC-t.

Az alapokat tekintve, ennél a rendszernél is a SiO_2 és Na_2O határozzák meg a szerkezet vázát, azonban ennél az új összetételnél igen fontos szerepet játszik a B_2O_3 . A BaO jelenléte számottevően nem befolyásolja a szerkezet kialakulását és nincs szerkezetmódosító illetve meghatározó szerepe. A ZrO_2 viszont kitűnő stabilitást biztosít rendszerünknek. Az RMC eredmények elemzését leszűkítjük a szerkezetet meghatározó atompárok jellemzőinek nyomon követésére. A szerkezetfelépítés szempontjából legfontosabb Si-O, Si-Si, B-O, O-O, Na-O és Zr-O atompárjaink megfelelő értékű súlyfaktokkal rendelkeznek ahhoz, hogy reális eredményeket kapjunk. A 7.22. ábra a hat parciális párkorrelációs függvény, a 7.23. ábra a koordinációs számeloszlást mutatja be mindhárom összetételre.



7.22. ábra. A parciális párkorrelációs függvények RMC-vel számolva: a) Si-O, b) Si-Si, c) B-O, d) O-O, e) Na-O és f) Zr-O atompárokra, ahol a háromszög a B15, a karika a B10 és a kocka a B5 összetételt jelöli (fölről lefelé haladva).

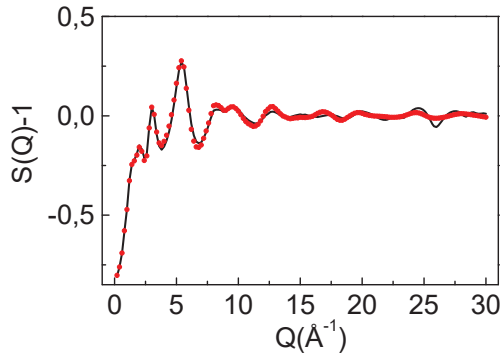


7.23. ábra. A B5, B10, B15 összetételekre a koordinációs számeloszlások, ahol a fekete a B5, a rácsos a B10, a szürke a B15 összetételt jelölik.

A szerkezet felépítésében résztvevő legfontosabb atompárok eloszlási csúcsai igen megbízhatóan alakulnak ki ott, ahol az irodalmi adatok illetve saját előzőekben ismertetett egyszerűbb összetételeink alapján várjuk.

A Si-O függvény igen határozottan alakul ki, szimmetrikus első csúcsot alkotva, az $r_{\text{Si-O}}=1,60$ Å távolságnál. A második csúcsát igen tág tartományban figyelhetjük meg, de minden esetben jelen van, ami a szerkezet stabilitását jelenti. A Si-Si eloszlás is nagyon stabilan alakul ki $r_{\text{Si-Si}}=3,0$ Å elsőszomszédság távolságnál. A három összetételre a Si-O és Si-Si függvények intenzitásai szinte teljesen megegyeznek egymással és nagyfokú egyezést mutatnak a SiNaO mintára meghatározott eloszlásokkal is (lásd 7.14. ábra). A Si-O esetében a koordinációs számok a három összetételre K.Sz._{B5,B10,B15}= 3,9; 3,7 és 3,9, vagyis tetraédes elrendeződést alakít ki maga körül a Si atom (a koordinációs kényszerrel ezt ugyan bevittük a rendszerbe). Így arra a következtetésre jutottunk, hogy bár a Si koncentrációk különböznek a többkomponensű boroszilikátüvegekben, a szerkezet felépítésében jelentős szerepe van a SiO₂ és SiNaO összetételekre jellemző SiO₄ tetraédes egységek összekapcsolódásának.

A B-O parciális függvény alakja tartogatott igen nagy meglepetést, mivel az első csúcs kialakulása mellett megjelenő második csúcs kialakulására eddig irodalmi adatot nem találtunk. A B-O függvény első csúcsa $r_{\text{B-O1}}=1,40$ Å alakul ki, ami igen jól egyezik az irodalmi adatokkal. A második csúcs $r_{\text{B-O2}}=1,60$ Å kialakulására nem találtunk irodalmi utalást, és természetesen kétely is megfogalmazódott bennünk annak valódiságát illetően. Hiszen pontosan megegyezik a Si-O távolsággal, így annak járulékaként is megjelenhet. Számos ellenőrző szimulációs futtatást végeztünk. Többek között olyat is, ahol tiltó kényszereket alkalmaztunk, vagyis azt kértük, hogy a B atomok körül ne legyenek O atomok az 1,50 és 1,95 Å közötti tartományban, valamint azt is, hogy a bór környezetében ne legyen négyes oxigén koordinátság. Ilyen kényszer mellett nem sikerült jó illeszkedést kapni. A 7.24. ábra ezt a rossz illeszkedést mutatja be a B15 mintára.



7.24. ábra. A B15 minta szerkezeti függvénye rossz illeszkedés esetén, ahol a piros a kísérleti $S(Q)$ -t, a fekete vonal az RMC-vel számoltat jelöli.

Azt feltételezzük, hogy ha az $r_{B-O}=1,60$ Å csúcs értéke megegyezik az $r_{Si-O}=1,60$ Å értékkel, akkor szerkezeti szempontból más hasonlóságot is felfedezhetünk. Néhány Raman [70, 71] és NMR [72] irodalmi munka arra tesz utalást, hogy a B atom kétféle koordinációs állapotban alkot szerkezeti egységet, trigonális- és tetraéderes egységeket hozva létre, és mindkét egység kapcsolódik a SiO_4 egységekhez. Esetünkben a B-O koordinációs számeloszlások hármás (BO_3) és négyes (BO_4) koordináltságú állapotokat egyaránt mutatnak, és relatív számuk függ a minta bórkoncentrációjától. A 7.23. ábrán látható, hogy a B5 esetén a négyes koordináltságú B atomok vannak többségben, míg a B15 esetében ez a tendencia megváltozik, a hármás koordináltságú B atomok vannak jelen túlnyomó részben. Az átlagos koordinációs számokra $K.Sz._{B5,B10,B15} = 3,5; 3,1$ és $3,1$ értékeket kaptuk. A bór koncentráció függvényében a B-O parciális párkorrelációs függvényben is változást figyelhetünk meg az 1,40 illetve az 1,60 Å távolságokhoz tartozó csúcsok intenzitásában. A 7.22. ábrán látható, hogy a B5 esetén az 1,60 Å-hoz tartozó csúcs intenzitása nagyobb, míg a B10 és B15 esetében az arány megfordul, és az 1,40 Å-nél lévő csúcs intenzitása lesz a nagyobb. Kiszámoltuk az 1,40 Å és 1,60 Å távolságokhoz tartozó átlagos koordinációs számokat (lásd (28,29) összefüggések) és az így kapott értékeket összevetettük az RMC-ből számolt hármás illetve négyes koordináltságú állapotban lévő koordinációs számokkal. Eléggő valószerű feltételezni, hogy a hármás koordinációjú B-O

távolságok a kisebb távolsághoz tartoznak, míg a négyes koordinációjúak a nagyobb távolsághoz. Amennyiben feltételezzük, hogy az 1,40 Å körüli csúcseloszlást csak BO_3 szomszédok alkotják, akkor is kaptunk többlet BO_3 -at, amely hozzáadódik az 1,60 Å körüli csúcseloszláshoz tartozó BO_4 számához. Ennek alapján azt feltételezzük, hogy a SiO_4 és a BO_4 tetraéderek, valamint a BO_3 egységek összekapcsolódásával jön létre egy olyan alapegység, amely az üvegrendszerünk szerkezeti vázát alkotja, összhangban az említett Raman és NMR eredményekkel.

Az O-O atompárnak van a legnagyobb súlyfaktora, tehát megbízhatóság szempontjából igen optimális $g_{\text{O-O}}(r)$ eredmény született. Jellegzetes csúcs jelenik meg 2,60 Å-nél, ami megegyezik a SiNaO mintánál kapott O-O távolsággal. A bór tartalom növekedésével az O-O csúcs kiszélesedését figyelhetjük meg, olyannyira, hogy 10%-ot tartalmazó B_2O_3 esetén egy váll jelenik meg, amely a 15% B_2O_3 -ot tartalmazó összetétel esetén oldalcsúccsá válik 2,3 Å-nél. Mivel a B_2O_3 üvegnél láttuk, hogy az O-O távolság 2,3 Å-nél van (lásd 7.1.2. fejezet), azt feltételezzük, hogy az üvegmintában Si illetve B atomokban dús tartományok vannak.

A Na-O párkorrelációs függvényre - az irodalmi adatokat tekintve - igen változatos értékeket kaptunk, de jellegében hasonlít az eddig közölt eloszlásokhoz. Két csúcs különül el a Na-O függvények esetén, az első igen éles és keskeny csúcsot alkotva, de ugyanazon a helyen mindhárom esetben, $r_{\text{Na-O1}}=2,1$ Å-nél. A második csúcs nagyobb területet fed le és szintén ugyanannál az értéknél szimmetrikusan alakul ki mind a három esetben, azaz $r_{\text{Na-O2}}=2,65$ Å-nél. Számos RMC futtatást végeztünk arra vonatkozóan, hogy az első csúcs valóságáról megbizonyosodjunk. Ezekből a futtatásokból az derült ki, hogy ha kizárjuk azt a lehetőséget, hogy a 2,1 Å-nél alakuljon ki a Na-O1 csúcsa, megbomlik az úgynevezett 'egyensúly', ami annyit jelent, hogy a szerkezeti függvények - kísérleti és RMC-vel számolt - illeszkedései nagyon elromlottak.

A Zr-O parciális párkorrelációs függvény igen stabilan alakul ki, éles csúcs jelenik meg 2,0-2,1 Å-nél, ugyanakkor megjelenik egy második csúcs is 2,6-2,67 Å-nél, ami nem olyan nagy intenzitású, mint az első, de annyira stabilan alakul ki mindhárom esetben, hogy nem hanyagolható el. A koncentráció függvényében jelentős változás nem figyelhető meg, de azért van különbség az 5% B_2O_3 tartalmazó és a 15% B_2O_3 tartalmazó üvegek Zr-O parciális függvényei között. Mivel a ZrO_2 -ot az üvegszerkezet stabilizálása érdekében alkalmaztuk, igen fontos, hogy jellemzői jól körülhatárolódjanak. A Zr-O parciálisok egész jól közelítik az irodalmi adatokból kapott értékeket, viszont itt is egy fontos kérdés fogalmazódott meg, amely szerint az

igen élesen kialakuló csúcs nem fed-e át, a Na-O parciális korrelációs függvény első csúcsával, amely szintén erre a tartományra tehető? Ahhoz, hogy ezt kiderítsük a már megszokott és jól bevált eljárást alkalmaztuk, kialakulásának a lehetőségét kizártuk a 2,10 Å-nyi távolságról. A szimulációs futtatás eredményeként igen nagy 'borulást' észleltünk, ugyanis a Zr-O, az O-O és a Na-O parciális párkorrelációs függvények is elcsúsztak a koncentráció függvényében azonos módon és nem abban az irányban, amely egy ideális elrendeződés alapszerkezetének felelne meg. A Zr-O első csúcsát tehát elfogadtuk valós eredményként. Az előzőekben volt már róla szó, hogy a ZrO₂-ot az üveg stabilizálásáért adjuk hozzá a rendszerhez. A stabilizálás megvalósulására kétfajta lehetőség tudunk elképzelni, amikor a Zr beépül az alapszerkezetbe, és ha csak az alapláncához kapcsolódva köti meg a lelógó szabad vegyértékeket. Feltevéseink szerint mindkét lehetőség megvalósul. A koordinációs számeloszlások jellege támasztja alá ezen feltételezéseinket, amire a későbbiekben visszatérünk.

A Ba-O atompárok kis súlyfaktoral vannak jelen és a százalékbeli mennyisége is igen alacsony, ezért túl nagy pontosságot nem várhatunk. Annyit megállapíthatunk, hogy a 2,60 Å környékén van az elsőszomszéd távolság, ami megegyezik az irodalomban közölt értékekkel [28, 29].

A 7.9. táblázat a parciális párkorrelációs függvényekből meghatározott elsőszomszéd távolság értékeit valamint a koordinációs számokat foglalja össze a három összetételre.

7.9. táblázat. A B5, B10 és B15 összetételekre az elsőszomszéd távolságok és a koordinációs számok (atom).

Atompárok	B5		B10		B15	
	r_{ij} (Å)	K.Sz. _{ij}	r_{ij} (Å)	K.Sz. _{ij}	r_{ij} (Å)	K.Sz. _{ij}
Si-O	1,60±0,01	3,9±0,1	1,60±0,01	3,7±0,1	1,60±0,01	3,9±0,1
Na-O	2,2-2,6±0,1	4,2±0,2	2,2-2,6±0,1	4,1±0,2	2,2-2,6±0,1	4,2±0,2
B-O	1,40-1,60 ±0,01	3,5±0,1	1,40-1,60 ±0,01	3,1±0,1	1,40-1,60 ±0,01	3,15±0,1
Zr-O	2,0-2,6 ±0,1	1,4±0,3 (1,8-2,3)	2,0-2,6 ±0,1	1,2±0,3 (1,8-2,3)	2,0-2,6 ±0,1	1,2±0,3 (1,8-2,3)
		3,1±0,3 (1,8-2,9)		2,8±0,3 (1,8-2,9)		3,1±0,3 (1,8-2,9)
O-O	2,30-2,60 ±0,05	5,1±0,2	2,30-2,60 ±0,05	5,0±0,2	2,30-2,60 ±0,05	5,1±0,2
Ba-O	2,7±0,2	-	2,6±0,2	-	2,6±0,2	-
Si-Si	3,0±0,1	-	3,0±0,1	-	3,0±0,1	-
Si-Na	2,7-3,2±0,1	-	2,7-3,2±0,1	-	2,7-3,2±0,1	-

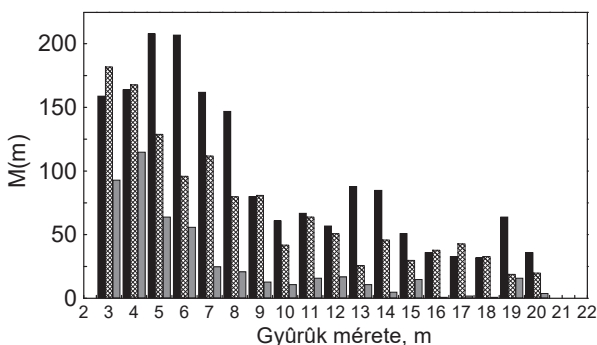
Az O-O-re a következő koordinációs számokat kaptuk: K.Sz._{B5,B10,B15}= 5,1; 5,0 és 5,1, ami jó egyezést mutat az irodalmi adatokkal, bár több esetben is az összetételtől függőnek bizonyultak az értékek. Magyarázata talán abban rejlik, hogy az O atomok eloszlását a különböző oxidokban jelenlevő kationok határozzák meg, a mi esetünkben pedig az oxidok mennyiségei is változnak és így nehéz pontosan követni, hogyan oszlanak el a rendszerben.

A Na-O-ra kapott koordinációs számeloszlásra irodalmi utalásokból nem kapunk kielégítő választ, hiszen annak ellenére, hogy igen fontos szerepet játszik a szerkezet felépítésében, nincs jól behatárolt helye, ahol várhatjuk az eloszlás kialakulását. Az előző munkánk során már a parciális párkorrelációs függvény kialakulásánál arra a következtetésre jutottunk, hogy az összetételeknél fellépő kisebb eltérések is igen befolyásolják a parciális függvények kialakulását s ennek megfelelően a koordinációs számeloszlást is. A parciális függvényre kapott értékekből jól látszik, hogy két csúcshely alakul ki igen stabilan, amelyek azt eredményezik, hogy a koordinációs számeloszlás kiszámításánál mindkettőt figyelembe kell venni. Ezért szélesebb tartományban vizsgáltuk az eloszlást, mint az előző fejezetben tárgyalt SiNaO-nál, ennek következtében

magasabb koordinációs számokat találtunk. A $K.Sz_{B_5, B_{10}, B_{15}} = 4,2; 4,1$ és $4,2$ értékeket kaptunk, amely egy elég szimmetrikus csúcson az átlaga. A szimmetrikusság részben megnyugtató, hiszen stabil kialakulást támaszt alá. Az irodalmi munkák ennél kisebb és nagyobb, illetve szélesebb eloszlásról is beszámolnak, de ez nagyban függ az összetételtől, úgyhogy csak közelítésként használhatjuk az irodalomban találtakat. Az eloszlásból láthatjuk, hogy a nátrium viszonylag sok oxigént von maga köré, ami azt jelenti, hogy igen jól beépül a szerkezetbe.

A Zr-O-ra kiszámolt koordinációs számeloszlás is sok meglepetést okozott. Mélyrehatóbb elemzések során arra jutottunk, hogy eredményeink nem egyeznek az irodalomban talált adatokkal, ami azt jelenti, hogy újdonságot kaptunk, bár ennek értelmezése nehezebb feladat. A parciális függvény igen stabilan hoz egy első csúcsot $2,0 \text{ \AA}$ -nél, amely érték egyezik az irodalmi adatokkal, bár esetünkben sokkal keskenyebb (élesebb) a csúcs. Továbbá megfigyelhetünk egy magasabb tartományban kialakuló csúcsot, amely mindhárom minta esetén jelen van szinte azonos jelleggel, ezért a koordinációs számeloszlás kiszámolásakor mindenképpen ezt is figyelembe kell venni. Az irodalmi munkák azt mondják, hogy a Zr oktaédes elrendeződést valószínűleg maga körül, ami azt jelenti, hogy hat O atomnak kellene lennie a közvetlen közelében. Bár megjegyzem, hogy az ezt állító munkák nagy többségében semmiféle kísérleti vagy modellszámítási argumentum nem áll a közlés mögött. A mi eredményeink közel sem ezt támasztják alá. A már említett igen stabil első csúcsra számolt koordinációs számokra $K.Sz_{B_5, B_{10}, B_{15}} = 1,4; 1,2$ és $1,2$ kaptunk, ami azt jelenti, hogy a cirkóniumhoz 1 oxigén kapcsolódik $2,0 \text{ \AA}$ távolságnál. A kiterjesztett tartományban számolt koordinációs számokra $3,1; 2,8$ és $3,1$ értékeket kaptunk, vagyis két további oxigénhez kötődik. Feltevésünk szerint a Zr atom - mivel négy vegyértéke van - két vegyértékkel, egyes kötással két O atomot köt le, a maradék két vegyértékkel pedig kettős kötással kapcsolódik egy O atomhoz, így akár egy T alakú kötési formátumot hozva létre, amely segítségével bekapcsolódik a szerkezeti láncba. Bár fenntartással fogadjuk el ezeket a megállapításainkat, de ugyanakkor megbizonyosodtunk a realitásukban is, hiszen a szerkezeti függvény nagyon jó illeszkedése és a fentebb kapott stabilan kialakuló eredmények indokolják, hogy ez esetben is valós eredmény született. Mindezek pedig alátámasztják azt az elvárást és a megalapozottságot, amiért a ZrO_2 bevittük az üveghézagba, úgy mint a szerkezet stabilizálásáért felelős oxidot. A vártan megfelelően viselkedik, szerkezeti szempontból meghatározó szerepet játszik a szerkezet valós gerincének felépítésében és a fennmaradó 'lógó' vegyértékek lekötésében is.

Az RMC szimulációs programmal igen jól felderíthető a szerkezet és minél több szerkezeti paramétert tudunk meghatározni, annál megbízhatóbbak az eredményeink. Ezért úgy mind az egyszerűbb összetételek esetén, a többkomponensű rendszernél is megpróbáltuk meghatározni a kötési szögeloszlásokat, de a sok komponens adta bonyolult szerkezet miatt ez nem volt sikeres. A gyűrűeloszlás meghatározására tett próbálkozásaink viszont részben sikeresek voltak. A 7.25. ábra a B5, B10 és B15 minták gyűrűeloszlását mutatja be a Si atomokra számolva.

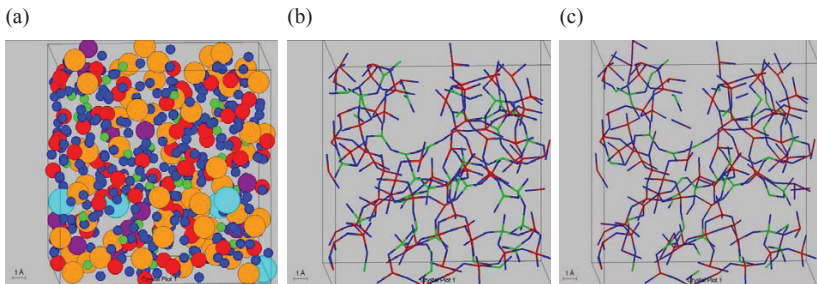


7.25. ábra. A B5(fekete), B10(kereszt) és B15(szürke) összetételekre számolt gyűrűeloszlás.

Mind a három összetételre az RMC szimulációs program segítségével sikerült kiszámolni a lehetséges gyűrűeloszlást a Si atomra nézve, ami biztató eredmény egy többkomponensű rendszer esetén. Eddigi ismereteink és eredményeink alapján kétféle elrendeződésre tudunk következtetni, ugyanis adódik egy úgynevezett kisebb gyűrűket tartalmazó eloszlási tartomány és egy nagyobb gyűrűeloszlású tartomány. A kétféle tartományban kialakuló gyűrűeloszlást azzal magyarázhatjuk, hogy vannak olyan gyűrűk, amelyek kevesebb tetraéderezségi egység összekapcsolódásából alakulnak ki, ezek a 3-8 tagból kialakuló tartományra tehetők. A nagyobb tartományban való eloszlást azzal tudjuk magyarázni, hogy a kisebb és nagyobb gyűrűk felszakadásából és újrakapcsolódásából egy nagyobb gyűrűrendszer jön létre, és amint látjuk ez akár a 20 gyűrűt is elérheti. Megfigyelhetjük, hogy a kisebb százalékban jelenlevő B₂O₃

összetétel esetén a nagyobb gyűrűk kialakulására inkább megvan a lehetőség, mint a 15% B_2O_3 -t tartalmazó minta esetén. A B5-nél 3-8 tagból álló közepes gyűrűtartományról beszélhetünk, amelyet viszonylag élesen követ egy 13 és 14 tagból kialakuló gyűrűképződés. A B10 összetételre inkább a kevesebb 3-5 számú tetraédertől kialakuló gyűrűk rendszere jön létre és szintén megfigyelhető egy csúcscsúzlás a 19-20 gyűrűszámok környékén. A B15-re a 3-5 Si atomot tartalmazó gyűrű a legvalószínűbb és a nagyobb gyűrűk kialakulásának lehetősége nagyon lecsökken.

A lehetséges szerkezeti egységeket az RMC program adatainak felhasználásával jelenítettük meg a B15 mintára. Mivel többkomponensű rendszerről akarunk információt kapni, ezért megmutatjuk minden atom helyét, de ahhoz, hogy szerkezeti egységeket tudjunk elkülöníteni csak rész-ábrázolást mutatunk a Si-B-O illetve a Si-B-Zr-O atomok elrendeződéseire. A 7.26/a. ábrán gömb-ábrázolásban látható a hatféle atom különböző színekkel jelölve. Ahhoz, hogy szerkezeteket lássunk csak a leginkább fontos atomok környezetét mutatjuk meg pálcika-ábrázolással, így a Si-B-O-ot a 7.26/b. ábrán és a Si-B-Zr-O-ot a 7.26/c. ábrán, mindezt 500 atomra vonatkoztatva az ábrázoló program korlátai miatt. A SiO_4 tetraéderekszerű egységek kialakulása mellett megfigyelhető a trigonális BO_3 -ra és a tetraéderekszerű BO_4 -re jellemző egységek kialakulása, valamint a Zr módosító illetve szerkezetépítő szerepe is kiténik.



7.26. ábra. A B15 szerkezeti ábrázolása: a) az atomokat gömbökkel ábrázolva, b) a Si-B-O kötések megjelenítve, c) a Si-B-Zr-O Si kötések megjelenítve, Si (piros), B (zöld), Na (narancssárga), Ba (türkiz), Zr (lila) és O (kék).

A nátrium-boroszilikát üvegek fejezet összefoglalása

A B5, B10, B15 nátrium-boroszilikát üvegekre a következő megállapításokat tehetjük. Az $r_{\text{Si-O}}=1,60 \text{ \AA}$ távolsága valamint a koordinációs számokra kapott 3,9, 3,7 és 3,9 értékek a SiO_4 tetraédes kialakulásának valószínűségét mutatják, amit alátámaszt a Si-Si stabilan kialakuló $3,0 \text{ \AA}$ távolsága is. Ezek az értékek az előző SiO_2 és SiNaO munkáink eredményével teljes összhangban vannak. A B-O elsőszomszéd távolságra kapott két érték közül az egyik, az eddig ismert $1,40 \text{ \AA}$ távolságnak felel meg, a második $1,60 \text{ \AA}$ távolság pedig új eredményként jelenik meg, amelyre irodalmi utalást nem találtunk. A koordinációs számokat meghatározva és ezek eloszlását figyelembe véve azt mondhatjuk, hogy trigonális BO_3 (^{33}B) és tetraédes BO_4 (^{44}B) egységek kialakulásaira van lehetőség. A második $r_{\text{B-O}}=1,60 \text{ \AA}$ csúcs értéke tökéletesen megegyezik az $r_{\text{Si-O}}=1,60 \text{ \AA}$ távolsággal, ez alapján azt feltételezzük, hogy négyes koordináltóságú BO_4 és SiO_4 szerkezeti egységek kapcsolódnak össze. Az első $1,40 \text{ \AA}$ csúcsot feltehetően a ^{33}B koordinációjú B egységek alkotják, míg a második $1,60 \text{ \AA}$ csúcsot vegyesen ^{33}B és ^{44}B egységek alkotják. Ebből arra következtethetünk, hogy a szerkezet felépítésében kevert állapot jelenik meg, ahol a szerkezetépítő egységek a $^{33}\text{B-O-Si}$ és $^{44}\text{B-O-Si}$ vegyes láncot alkotnak. Továbbá fontos megállapítást tehetünk a ZrO_2 szerepére. Az $r_{\text{Zr-O}}=2,0 \text{ \AA}$ távolságra intenzív, éles csúcsot kapunk 1 körüli koordinációs számmal. A koordinációs számot a következő csúcsra ($2,65 \text{ \AA}$) is kiszámítva összesen három oxigén szomszédot kapunk. Feltevésünk szerint a Zr atom egyes kötéssel két O atomot köt le, a maradék két vegyértékkel pedig kettős kötéssel kapcsolódik egy O atomhoz, így akár egy T alakú kötési formátumot hozva létre, amely segítségével bekapcsolódik a szerkezeti láncba.

7.4. Uránt tartalmazó üvegek

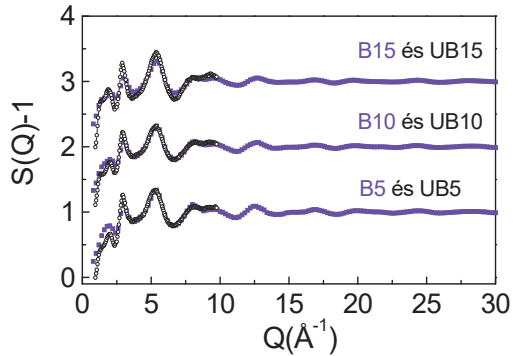
Célunk az UO_3 tartalmú boroszilikát üvegek előállítására és szerkezetvizsgálata, amely ebben a fejezetben kerül bemutatásra; jöllehet, csak kezdetleges eredményekkel és igen merész közelítésekkel. Mintasorozatunkat hasonlóképpen állítottuk elő az előző mintáinkhoz, amelyek folyamatát a 6.1 fejezetben írtam le.

Az eddig bemutatott sorozatokhoz képest az uránoxiddal bővült a szerkezet és ebben az esetben az összetétel $70s\%[(65-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot 5\text{ZrO}_2] + 30s\%\text{UO}_3$ $x=5, 10, 15\text{mol}\%$ szerint változik, három különböző összetételnek megfelelően, amelyeket az továbbiakban UB5, UB10 és UB15 rövidítésekkel fogok jelölni.

Fontos megjegyezni, hogy az urános mintasorozatunk közül egy mintánk sem volt higroszkópos, mint ahogy a mátrix sorozatunkból sem. Ennek azért van itt jelentősége, mert az urántartalmú mintáknál igen fontos tényező a stabilitás. Jöllehet, az előállításukat követően exikátorba tároljuk, de több hónapnyi (mostmár évnnyi) idő elteltével sem mutattak higroszkópos jelleget. Mintáinkat folyamatosan neutrondiffrakciós méréssel ellenőrizzük, ami azt jelenti, hogy félévente újra mérjük, és minden eddigi esetben amorf spektrumot kaptunk. Nem kristályosodnak át, és stabil szerkezetre következtethetünk.

Az urános sorozat mintáit ez esetben csak a 'PSD' neutrondiffraktómetéren mértük meg a $Q_{\text{max}}=10 \text{ \AA}^{-1}$ tartományig, ezért a szerkezetre vonatkozó nagyobb pontosságot igénylő adatokat csak fenntartással fogadjuk el és előzetes eredményeknek tekintjük. Az urán radioaktivitása miatt (lásd 6.1 fejezet) adminisztrációs akadályokba ütköztünk, amikor a mintákat ki akartuk szállítani az USA-ba az 'NPDF' mérésre. Célszerű lenne a mintákat szinkrotronnál is megmérni, mivel az urán nagy röntgenszórási amplitúdója előnyt jelentene.

Ha ezeket a szerkezeti függvényeket összevetjük a korábban tanulmányozott mátrix-sorozat szerkezeti függvényeivel azt láthatjuk, hogy rendkívül jó egyezés valósul meg a két sorozat között. Ez arra utal, hogy az UO_3 bevitelével az üvegszerkezet lényeges elemei nem változnak. A nagyfokú hasonlóság mellett - amit a 7.27. ábra mutat be - kitévünk az első csúcsonál megfigyelhető változás is a mátrix üveg és az urános sorozat között.



7.27. ábra. A mért szerkezeti függvény a két sorozatra, a boroszilikát üvegekre (lila) és az urán tartalmú üvegekre (fekete).

Az előző sorozatunkhoz képest egy oxiddal bővült az összetétel, ami esetünkben azt jelenti, hogy még egy atommal kell számolnunk, vagyis 28 parciális párkorrelációs függvényt kell meghatározunk kellő pontossággal, ahhoz hogy fel tudjuk építeni a szerkezetet. Mivel igen sok komponensünk van és eléggé különbözőek, ezért a szimulációs program felépítéséhez segítségül hívtuk a korábban lefuttatott mátrix-sorozat kiindulópontjait és eredményeit (lásd 7.3 fejezet). Ennek segítségével felépítettük az RMC szimulációs programot és lefuttattuk a rendelkezésünkre álló adatokkal. Az illesztések nagyszerűen sikerültek és néhány igen jó következtetést sikerült levonni a kapott parciális párkorrelációs függvények értékeiből is. Bemutatom a 7.12. táblázatban az ennél a sorozatnál alkalmazott atomok között megengedett minimális távolságokat valamint a súlyfaktor értékeket.

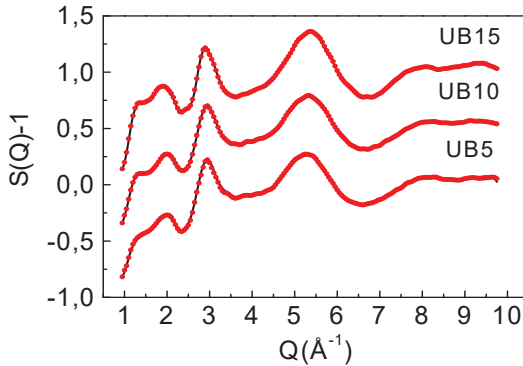
A jobb illeszkedés és eredmény érdekében, ennél a sorozatnál is alkalmaztuk az atomi távolságok megkötése mellett a koordinációs kényszereket is, az előző futtatások során már körvonalazódott határokat alkalmazva. Elsősorban a Si atomok koordinációs állapotát befolyásoltuk egy pozitív kényszer alkalmazásával, ahol azt kértük, hogy legalább négy O atom legyen egy Si atom körül az 1,5 és 1,9 Å tartományban. Továbbá azt kívántuk elérni egy negatív kényszer alkalmazásával, hogy a Na atomok körül egynél több O atom kapjon helyet a 2,05 és 2,7 Å tartományban. Végül pedig szintén egy tiltó kényszer alkalmazásával a B atomokra tettük

azt a megkötést, hogy kettőnél több O atom legyen körülötte az 1,0 és 1,9 Å határok között. Az alkalmazott kényszerek kompatibilisak voltak a szimulációs program többi elemével, a koordinációs kényszerek igen jól teljesültek. A jelenlegi eredményhez 4-5 hét futtatási idő volt szükséges, de mint hangsúlyoztam csak közelítő eredményként fogadhatjuk el, hiszen ilyen sok atom esetén és egy viszonylag kis Q-tartományban történt mérés nem szolgáltathat teljesen megbízható eredményeket, még akkor sem, ha az RMC szimulációs program megfelelt egy ilyen nagy rendszer esetén is.

7.12. táblázat. Az urán tartalmú sorozatra az atomok között megengedett minimális távolságok és súlyfaktorok a 28 parciális atompárra.

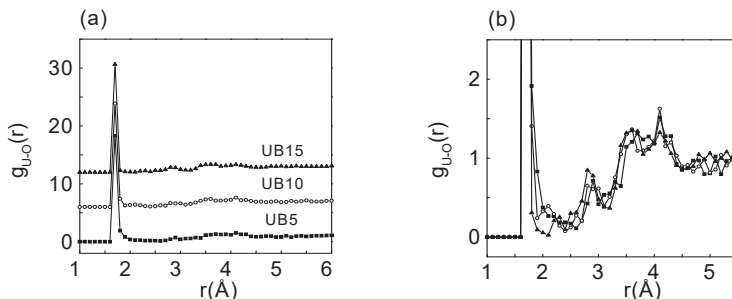
Atompárok	Atomok között megengedett minimális távolság (Å)			Súlyfaktor, w_{ij} (%)		
	UB5	UB10	UB15	UB5	UB10	UB15
Si-O	1,5	1,5	1,55	15,4	14,0	14,2
Na-O	2,05	2,05	2,05	11,2	10,8	9,2
B-O	1,0	1,0	0,8	5,5	9,3	13,0
Zr-O	1,98	1,98	1,98	4,9	4,1	4,5
O-O	2,4	2,4	2,35	43,1	40,7	34,6
Ba-O	2,45	2,45	2,45	1,6	1,6	1,3
U-O	1,65	1,65	1,65	6,3	6,2	6,0
Si-Si	2,82	2,82	2,82	1,3	1,2	1,4
Si-Na	2,47	2,47	2,47	2,0	1,8	1,8
Na-Na	3,02	3,0	3,01	0,7	0,7	0,6
B-B	2,23	2,23	2,23	0,1	0,5	1,2
Si-B	2,42	2,42	2,42	0,9	1,6	2,6
Si-Ba	3,5	3,5	3,5	0,3	0,2	0,2
Si-Zr	3,3	3,3	3,32	0,8	0,7	0,9
Si-U	2,4	2,4	2,4	1,1	1,0	1,2
Na-B	2,46	2,46	2,46	0,7	1,2	1,7
Na-Ba	2,44	2,44	2,44	0,2	0,2	0,1
Na-Zr	2,45	2,45	2,45	0,6	0,5	0,6
Na-U	2,4	2,4	2,4	0,8	0,8	0,7
B-Ba	3,38	3,3	3,3	0,1	0,1	0,2
B-Zr	2,15	2,15	2,15	0,3	0,4	0,8
B-U	2,8	2,8	2,8	0,4	0,7	1,1
Ba-Ba	4,05	4,05	4,0	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$
Ba-Zr	2,55	2,55	2,55	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$
Ba-U	2,3	2,3	2,3	0,1	0,1	0,1
Zr-Zr	2,44	2,44	2,45	0,1	0,1	0,1
Zr-U	2,5	2,5	2,5	0,3	0,3	0,3
U-U	5,5	5,5	5,5	0,2	0,2	0,2

Az RMC szimulációs futtatások során kapott eredményeket láthatjuk a 7.28. ábrán. A kényszereknek és a futtatási időnek megfelelően igen jó illeszkedést kaptunk a mért szerkezeti függvény és az RMC programmal számolt szerkezeti függvény között. Különbség szinte alig figyelhető meg.



7.28. ábra. Az urán tartalmú üvegszisztem RMC szimulációval illesztett szerkezeti függvényei. A piros a kísérleti görbét jelzi, míg a fekete vonal az RMC-t.

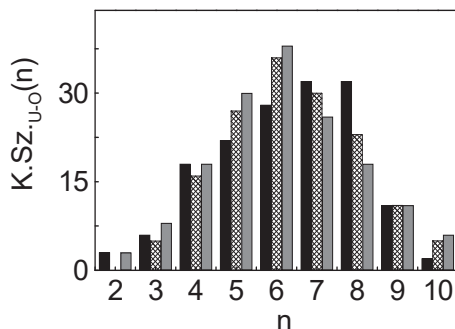
A szerkezeti függvény igen jó illeszkedése mellett megnéztük az atompárok parciális párkorrelációs függvényeit valamint a koordinációs számeloszlást is. Azt találtuk, hogy mivel az RMC program a mátrix-sorozatunknál kapott eredmények segítségével lett felépítve, ezért a mindkét mintacsálánál jelenlevő parciális párkorrelációs függvények nagyon hasonlóak és hasonló értéknél alakítják ki a csúcsokat. Ezért csak az U-O atompárra kapott párkorrelációs függvényt mutatom be a 7.29. ábrán.



7.29. ábra. a) Az U-O parciális eloszlásfüggvény és b) kinagyítva a 3-5 Å közötti tartomány szemléltetésére (UB5 kocka, UB10 karika, UB15 háromszög jelöléssel).

Az U-O parciális párkorrelációs függvénye mindhárom minta esetén azonos csúcsot ad, $1,7 \pm 0,1$ Å értéknél alakul ki. Eddig ismert adatokkal összevetve, ez valamivel alacsonyabb az eddig találtakhoz képest, jóllehet a hibánk elég nagy és az összetétel is különbözik. Egyik legismertebb irodalmi adat alapján az $r_{U-O} = 1,8$ Å távolsággal alkotja az uranil iont $[UO_2]^{2+}$, amit lényegében megerősít a mi eredményünk. Azt látjuk a parciális függvény kialakulásánál, hogy az igen stabilan kialakuló 1,7 Å csúcs mellett jóval kisebb intenzitással, de egy hármass csúcs hasad fel, 2,5-4,5 Å tartományban. Nem hagyhatjuk figyelmen kívül, mivel mindhárom minta esetén kialakul ez az eloszlási jelleg, azonban pontosabb következtetéseket és magyarázatot nem tudunk levonni ebből a mérésből.

A 7.13. táblázat a parciális párkorrelációs függvényekből meghatározott elsőszomszéd értékeket valamint a koordinációs számokat foglalja össze a három összetételre. A 7.30. ábra az U-O koordinációs számeloszlását mutatja be. Az átlagos koordinációs számokra $K.Sz_{UB5,10,15} = 6,4; 6,2$ és $5,7$ értékeket kaptunk az 1,6-3,4 Å tartományra számolva.



7.30. ábra. Az U-O koordinációs számeloszlása, ahol a fekete az UB5, a rácsos az UB10 és a szürke az UB15 összetételt jelölik.

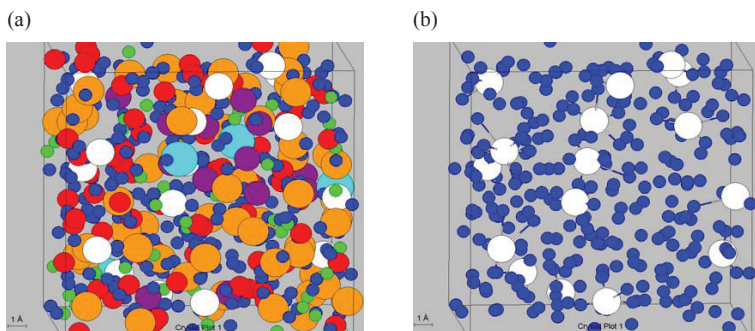
7.13. táblázat. A három urán tartalmú összetételre az elsőszomszéd távolságok és a koordinációs számok (atom).

Atompárok	UB5		UB10		UB15	
	r_{ij} (Å)	K.Sz. _{ij}	r_{ij} (Å)	K.Sz. _{ij}	r_{ij} (Å)	K.Sz. _{ij}
Si-O	1,60±0,01	4,0±0,1	1,60±0,01	3,9±0,1	1,60±0,01	3,9±0,1
Na-O	2,1±0,1	5,8±0,2	2,1±0,1	5,7±0,2	2,2-2,8±0,1	5,5±0,2
B-O*	1,50±0,05	3,5±0,1	1,50±0,05	3,2±0,1	1,40±0,05	3,1±0,1
Zr-O	2,0±0,1		2,10±0,1		2,2±0,1	
O-O	2,50±0,05	6,4±0,1	2,50±0,05	6,2±0,1	2,40±0,05	6,7±0,1
Ba-O	2,6±0,2	-	2,5-2,8±0,2	-	2,8±0,2	-
U-O	1,70±0,05	6,4±0,2 (1,6-3,4)	1,70±0,05	6,2±0,2 (1,6-3,4)	1,70±0,05	5,7±0,2 (1,6-3,4)
Si-Si	2,9±0,1	-	2,9±0,1	-	2,9±0,1	-
Si-Na	2,8-3,4±0,1	-	2,9±0,1	-	2,8-3,5±0,1	-
U-U	5,6±0,2		5,7±0,2		5,7±0,2	
U-B	3,0±0,3		2,9±0,3		2,9±0,3	

*a B-O elsőszomszéd távolság felhasadása feltehetően azért nem jelenik meg, mert a mérés felbontása nem teszi lehetővé.

Koordinációs kényszert az U atomra nem alkalmaztunk. Az eddig ismert munkák is igen változatos értékeket adnak az összetételek függvényében, amelyek nagyon kis mértékben hasonlítanak a mi sorozatunkra, ezért ezek csak irányadónak tekinthetők. Az irodalomból, üveg és kristályos urán tartalmú minták vizsgálataiból azt tudjuk, hogy az U atom $[\text{UO}_2]^{2+}$ uranil kationt szeret képezni, ahol az $r_{\text{U-O}}=1,8 \text{ \AA}$. A hibalehetőségeinket is figyelembe véve, jó közelítéssel ez a távolság megfelel a méréseink alapján kapott $1,7 \text{ \AA}$ értéknek. Az irodalomban a koordinációs számra hatot mondanak, ami szintén egyezik az RMC-vel számolt koordinációs számainkkal, hasonló tartományra számolva. Azonban ezek csak előzetes eredmények, mert mint tudjuk a sok komponens és az egy mérés alapján nem nyerhetünk teljes bizonyosságot. Ezért csak iránymutatónak fogadjuk el.

Az RMC program adatainak felhasználásával jelenítettük meg az UB15 mintára a lehetséges atomi pozíciókat. Egy hat-komponensű rendszerről akarunk információt kapni, az első ábrázolás (7.31/a. ábra) mind a hat különböző atom helyét megmutatja. Mivel túl bonyolult a rendszerünk és a mérési paraméterek is csak bizonyos következtetésre jogosítanak ezért, csak az U-O környezeteket ábrázoljuk, a már jelzett előzetességgel (7.31/b. ábra).



7.31. ábra. Az UB15 minta szerkezeti ábrázolása: a) valamennyi atomot mutatja, b) az U-O környezet megjelenítése, Si (piros), B (zöld), Na (narancssárga), Ba (türkiz), Zr (lila), U (fehér) és O (kék).

Az uránt tartalmazó üvegek fejezet összefoglalása

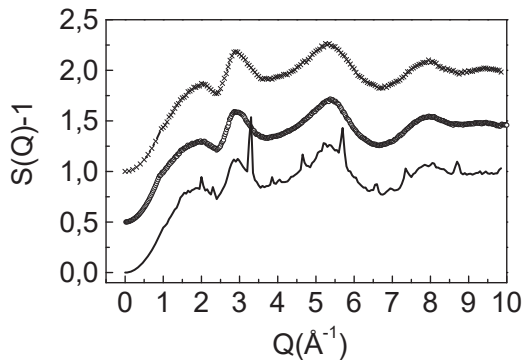
Sikerült előállítani olyan hat-komponensű üvegsorozatot, ahol az eddigi mátrix üvegcsaládunkhoz még UO_3 adtunk 30s%-ban. A méréseink és azok RMC szimulációs programmal történő feldolgozását követően azt tudjuk mondani, hogy tökéletesen amorf anyagot kaptunk. Az U atom az eddig ismert legnagyobb s%-ban képes beépülni az üvegszerkezetbe. Nem változtatja meg annak alapszerkezetét, növeli a szerkezet stabilitását, és a $Q_{max}=10 \text{ \AA}^{-1}$ tartományig végzett mérésből sikerült előzetes információt kapni a szerkezetre.

7.5. Cériumot tartalmazó üvegek

Az igen sokfajta radioaktív hulladék között említhetjük meg a Pu-ot tartalmazókat is, amelynek veszélyessége nem kisebb az urán tartalmú hulladéknál. Mivel egy közös megoldást akarunk találni a hulladékok tárolására, ezért megpróbálkoztunk a plutónium bevitelének a szimulálásával is. A szimulálás ez esetben azt jelenti, hogy a nagyon hasonló tulajdonságokkal rendelkező, de kevésbé veszélyes cériumot tartalmazó üveg mintákat állítottunk elő. Mivel a két elem elektronegativitása majdhogynem megegyezik, úgyszintén az elektronkonfigurációjuk is, valamint a lehetséges koordinációs állapotuk is hasonlóan változik, ezért van okunk azt feltételezni, hogy hasonlóképpen fog viselkedni a Pu atomhoz.

A cériumot tartalmazó üvegcsalád volt az első nagyméretű iont tartalmazó többkomponensű rendszerünk, amelyen vizsgáltuk a Zr-adalékolás hatását az üvegállapot stabilitására. Erre a célra az 5mol% B_2O_3 tartalmú összetételt választottuk (az eddigiekben használt összetétel jelöléssel) és a ZrO_2 adalékolást változtattuk a 2-5mol% között. A pontos mintaösszetételeket és az alkalmazott jelöléseket a 6.7. táblázat tartalmazza.

Megállapítottuk, hogy a Zr-ot nem tartalmazó illetve a Zr-ot kis mennyiségben tartalmazó Ce-os minta részben kristályosodik. A ZrO_2 -t növelve a kristályos fázis mennyisége csökken és növekszik az üvegfázis stabilitása. A 7.32. ábra szemlélteti, hogy a 2 mol% ZrO_2 mellett a minta jelentős mennyiségű kristályos fázist tartalmaz, míg a 3 mol%-os gyakorlatilag tiszta amorf fázist mutat és 5 mol% ZrO_2 tartalom esetén stabilizálódik az üvegszerkezet.



7.32. ábra. Mért szerkezeti függvény a három összetételre, SiBNaBaZr₂CeO (vonal), SiBNaBaZr₃CeO (karika) és a SiBNaBaZr₅CeO (kereszt) (lentől felfelé haladva).

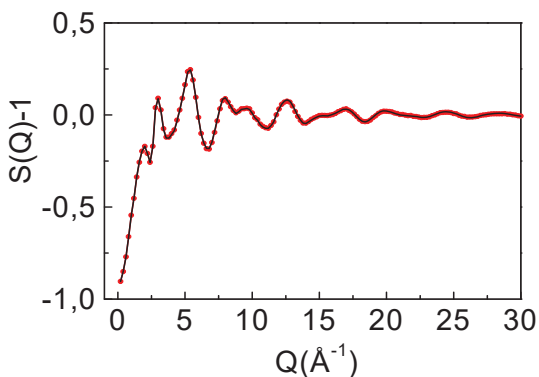
Az üvegszerkezet részletes tanulmányozását a SiBNaBaZr₅Ce mintán végeztük el. Erre az összetételre sikerült a kombinált ‘PSD’ és ‘NPDF’ neutrondiffrakciós méréseket elvégezni. A kiértékelését hasonlóképpen végeztük el, mint az eddig bemutatott minták esetén. Igen fontos megjegyezni, hogy az RMC szimulációs módszer alkalmazása különös gondosságot igényelt, hiszen a minta ebben az esetben is hét különféle atomot tartalmaz, 28 atompárt kapunk, ami azt jelenti, hogy 28 súlyfaktor szükséges a szimulációs program felépítéséhez. A 7.15. táblázat a atompárok közötti minimális távolságokat és a súlyfaktorok értékeit foglalja össze.

7.15. táblázat. A SiBNaBaZr5CeO mintára az atomok közötti minimális távolságok és súlyfaktorok.

Atom párok	Atomok között megengedett minimális távolság (Å)	Súlyfaktor, w_{ij} (%)
Si-O	1,45	20,1
Na-O	2,13	14,6
B-O	1,1	4,2
Zr-O	1,98	2,8
O-O	2,15	42,1
Ba-O	2,39	2,0
Ce-O	2,25	1,7
Si-Si	2,83	2,4
Si-Na	2,47	3,4
Na-Na	3,03	1,2
B-B	2,15	0,1
Si-B	2,48	1,0
Si-Ba	3,79	0,4
Si-Zr	3,30	0,6
Si-Ce	3,77	0,4
Na-B	3,01	0,7
Na-Ba	2,45	0,3
Na-Zr	2,5	0,5
Na-Ce	2,43	0,3
B-Ba	3,61	0,1
B-Zr	2,26	0,1
B-Ce	3,45	$0,8 \cdot 10^{-3}$
Ba-Ba	4,3	0,02
Ba-Zr	2,42	$0,6 \cdot 10^{-3}$
Ba-Ce	2,28	$0,4 \cdot 10^{-3}$
Zr-Zr	3,25	0,04
Zr-Ce	3,36	$0,5 \cdot 10^{-3}$
Ce-Ce	3,65	$0,1 \cdot 10^{-3}$

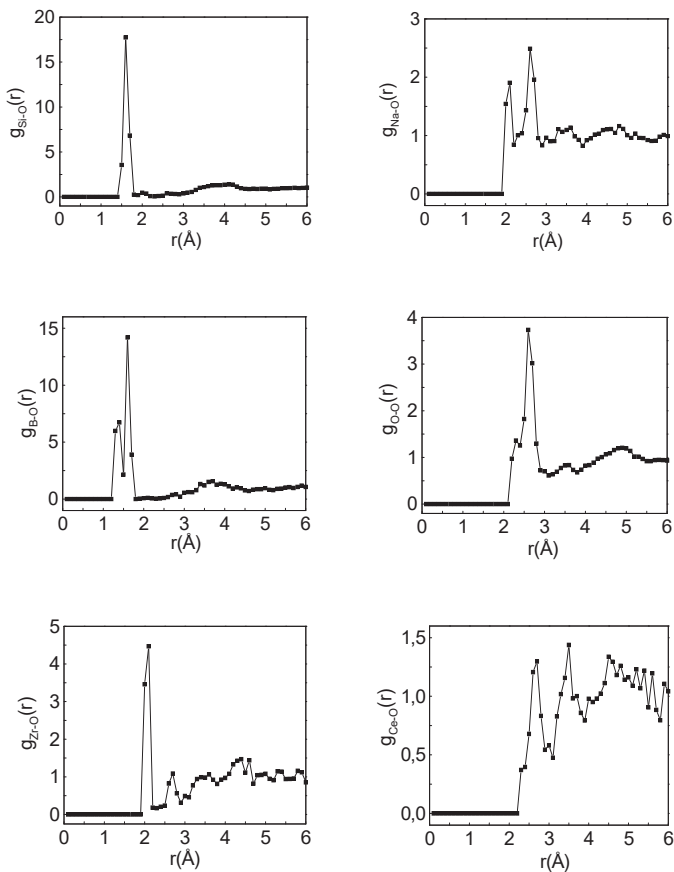
Az RMC program felépítésénél ebben az esetben 5000 atomot tartalmazó szimulációs dobozt hoztunk létre, amelynek fél-dobozhossza 21,83 Å, kényszerekként pedig az atomok közti legkisebb távolságot és a koordinációs szám kényszereket alkalmaztuk. Három atomra alkalmaztunk megkötésként koordinációs szám kényszereket a Si, Na és B atomokra, miszerint minden Si atom körül legalább 4 O atom legyen az 1,45-1,7 Å tartományban. A Na atomra negatív koordinációs megkötést alkalmaztunk mégpedig azt kértük, hogy egynél több O atom legyen 2,13-2,7 Å tartományban. A B atomra pedig olyan megkötést alkalmaztunk, ami azt teszi lehetővé, hogy a B atom körül a 1,29-1,70 Å tartományban három vagy négy O atom helyezkedjen el. Figyelembe véve a súlyfaktorok értékeit azt a megállapítást tehetjük, amelyet szinte minden eddigi mintánk esetén igen fontos volt, hogy az O atomot tartalmazó atompárok kialakulásának megbízhatósága jóval nagyobb, mint az O atomot nem tartalmazó atompároké, ezért csak a fontosabb párkorrelációs függvényeket mutatom be.

Többhetes futtatás következményeként a szerkezeti függvény igen jó illeszkedését értük el, amely a 7.33. ábrán látható. Jellemét tekintve nagyon hasonlít az eddigi mintáink szerkezeti függvényeihez, struktúráltság figyelhető meg és még nagy Q-tartományban is igen nagy intenzitású oszcillációk vannak.



7.33. ábra. A SiBNaBaZr5CeO RMC-vel illesztett szerkezeti függvénye. A piros a kísérleti görbét jelzi, míg a fekete vonal az RMC-t.

A jó illeszkedést tekintve, a parciális párkorrelációs függvényeket is ábráztuk, ami igen jó egyezést mutat a mátrix üvegek eredményeivel. A következő 7.34. ábra a legfontosabb, az üvegszerkezet kialakításában jelentős szerepet játszó parciális atompárokat mutatja be.



7.34. ábra. A parciális párkorrelációs függvények: Si-O, Na-O, B-O, O-O, Zr-O és Ce-O RMC-vel számolva.

A parciális párkorrelációs függvényekből megállapíthatjuk, hogy az üveg alkotásában résztvevő atompárok igen stabilan alakulnak ki, és megegyeznek az irodalmi adatokkal és az előzőleg bemutatott mintáinknál kapott értékekkel. Ez arra utal, hogy az üvegszerűség hasonlóan alakul ki a cérium bevitelével is, és nem bontja meg a mátrix üveg szerkezetét. Jó okunk van feltételezni, hogy a Ce atom beépül az üvegszerkezetbe és nem módosítja annak alapszerkezetét. Összehasonlítva a megfelelő atompárokat a mátrix üvegnél kapott parciális párkorrelációs függvényekkel azt mondhatjuk, hogy kisebb eltérésekkel hasonló függvényeket kaptunk. A Si-O parciális függvénye 1,60 Å-nél alakul ki szimmetrikus csúcsot alkotva, ez az érték jól megegyezik a lehetséges tetraéderes szerkezet kialakulásához szükséges legfontosabb értékkel. A Na-O parciális függvény két csúcsból tevődik össze, amelyek a mátrix üvegre kapott értékekkel szinte megegyeznek (lásd 7.22. ábra). A B-O parciális függvény a mátrix üvegeknél is igen szépen kialakuló két csúccsal jelenik meg, amely alátámasztja azt a lehetőséget, hogy a SiO₄ és a BO₃/BO₄ együttese alkotja az üveg alapszerkezetét ebben az esetben is. Az O-O parciális függvény 2,60 Å-nél kialakuló csúcsa nagyfokú stabilitásra utal, amit a megjelenő váll sem befolyásolhat, ugyanis ennél a szerkezetnél is elképzelhető olyan módosulás, amelyet a mátrix üvegnél figyelhattunk meg. A Zr-O parciális függvény hasonlóan alakul a mátrix üvegnél kapott eloszlásfüggvényhez. A Ce-O parciális kialakulásának a lehetősége igen tág határok között mozog, amit ebből a szimulációs futtatásból nem tudunk jobban behatárolni és pontosabb értéket mondani. A 7.16. táblázatban a parciális párkorrelációs függvényekből kapott elsőszomszéd távolságokat és a koordinációs számokat mutatom be.

A hasonlóság az eddig talált irodalmi értékekkel fennáll, ugyanakkor a bizonytalanságot is figyelembe kell vennünk, amit már a nagyon kis súlyfaktorértékek is indokolnak. Az RMC programból sikerült kiszámolni a koordinációs számokat is, igaz, hogy a nagyszámú különböző atomra való tekintettel csak korlátozott számban tudunk értékeket kapni, de az üvegalkotó atomokra információt nyerhettünk így is.

7.16. táblázat. A SiBNaBaZr5CeO az elsőszomszéd távolságok és a koordinációs számok (atom).

Atompárok	SiBNaBaZr5CeO	
	$r_{ij}(\text{Å})$	K.Sz. _{ij}
Si-O	1,60±0,01	3,6±0,1
Na-O	2,1-2,6 ±0,1	4,0±0,1
B-O	1,40-1,60 ±0,01	3,2±0,1
Zr-O	2,0-2,7±0,1	2,8±0,2
O-O	2,60±0,05	5,0±0,1
Ba-O	2,7±0,2	-
Ce-O	2,6-3,5±0,2	-
Si-Si	3,0±0,1	-
Si-Na	2,6-3,6±0,1	-

A kényszereket figyelembe véve a Si-O-ra kapott négyhez közeli koordinációs szám alátámasztja a tetraédes kialakulást. A B-O-ra kapott eloszlás pedig szisztematikusan a két csúc kialakulását követi, a két távolságnak megfelelően kétfajta koordinációs állapotban vesz részt a bór az üvegszerkezet felépítésében. A nagyobb 1,60 Å-nél kialakuló Si-O és a második B-O parciális távolság a négyes koordinációs állapotnak tulajdonítható, ez esetben a két érték a tetraédes kialakulás lehetőségére utal. A Zr-O-ra talált koordinációs szám nagyon hasonlít a mátrix üvegnél kapott értékekkel, miszerint a Zr atom közvetlenül a szerkezet felépítésében vesz részt, és az oldallánckról lelógó szabad vegyértékelektronok lekötésével vesz részt az üveg alkotásában. A Na-O-ra kapott koordinációs számeloszlásra rengeteg irodalmi adat van és nagyon különbözőek. A mátrix üvegeknél kapott eredmények alapján mondhatjuk, hogy a koordinációs szám értékét nagymértékben befolyásolja az, hogy milyen tartományban vizsgáljuk

A cériumot tartalmazó üvegek fejezet összefoglalása

Sikerült előállítani olyan hat-komponensű üvegsorozatot, ahol az eddigi mátrix üvegcsaládunkhoz még CeO_2 -ot adtunk 10s%-ban. Azt találtuk, hogy a Ce-nak kristályosító hatása van, de 3 mol%-nál nagyobb mennyiségű ZrO_2 adalékolásával sikerült stabilizálni az üvegszerkezetet, és 5 mol% ZrO_2 hozzáadásával a hálószerkezet stabilnak tekinthető. A méréseink és azok RMC szimulációs programmal történő feldolgozását követően megállapíthatjuk, hogy a Si atom négyes koordinációval, a B atom vegyes hármas és négyes koordinációs állapotban vesz részt az üvegháló kialakításában. A rendszer nem bomlik meg, igen nagy stabilitás jellemző a Si-O, B-O, Na-O és Zr-O atompárok eddig ismert értékeknél való kialakulására is. A cérium úgy épül be a jól meghatározott és igen bonyolult üvegrendszerbe, hogy az alapszerkezetet nem változtatja meg, ami arra ad reményt, hogy a Pu atommal való nagyfokú hasonlósága miatt, talán a Pu atom is képes lesz beépülni egy hasonló szerkezetbe.

8. Összefoglalás és tézispontok

A radioaktív hulladék anyagok befogadására alkalmas üvegcsaládot kerestünk. Mintáinkat szisztematikusan lépésről-lépésre, pontosabban oxidról-oxidra állítottuk elő, míg egy olyan lehetséges összetételt nem találtunk, ami megfelel az elképzeléseinknek és a vizsgálati szempontoknak is eleget tesz. Így jutottunk el az 5-komponensű boroszilikát üvegekig, amelyekre azt találtuk, hogy előállításuk szinte egyszerűnek mondható. Előállítása gazdasági és kísérleti szempontból is alkalmassá teszi, hogy mátrix üvegnek nevezzük. A szerkezetüket sikeresen tanulmányoztuk neutrondiffrakciós módszerrel, és a mérések RMC szimulációs feldolgozásával. A neutrondiffrakciós méréseink alapján olyan szerkezetet állapítottunk meg, amely alkalmassá teszi a nagyobb atomok befogadására. Az RMC szimulációval kapott parciális párkorrelációs függvények és a koordinációs számok együttes analízise alapján azt állapítottuk meg, hogy az amorf üveg szerkezetének alapegysége a SiO_4 tetraédes és BO_3/BO_4 trigonális és tetraédes egységekből felépülő hálószerkezet.

Előállítottuk a végcél-termékek tekintett urán tartalmú üveget is, a mátrix üvegnek megfelelő összetétellel. Többkomponensű rendszerünk 7 különböző atomot tartalmaz, amelynek szerkezeti leírására való vállalkozás igen vakmerő ötletnek tűnt az elején. Neutrondiffrakciós méréseink értékelésére sikeresen alkalmaztuk az RMC szimulációs programot. Mivel egy teljesen új rendszer előállítására és vizsgálatára vállalkoztunk, ezért a kiértékelés első lépéseiben, azaz a bevitt kényszerekkel, felhasználtuk az egyszerűbb összetételekre és a mátrix-sorozatunkra kapott szerkezeti eredményeket. A parciális párkorrelációs függvények és a kiszámolt koordinációs számok jó egyezést mutatnak, amely részben köszönhető az alkalmazott kényszerek jó teljesültségének is. Természetesen különbségek is vannak, de mélyrehatóbb hipotéziseket nem állíthatunk fel egyetlen mérésből. Azt kijelenthetjük, hogy az előállított mintasorozat alkalmas az urán befogadására, olyannyira, hogy az UO_3 bevitelével előállított sorozat nagyfokú stabilitással rendelkezik, nem kristályosodik, nem higroszkópos. A boroszilikát üvegek eddig felderített szerkezete arra utal, hogy igen jó tárolóanyaggá válhat.

Mivel több típusú radioaktív hulladékkal kell számolnunk, ezért az urán mellett figyelembe vettük a lehetséges másik igen gyakran keletkező hulladékanyagot, a plutóniumot is, amit CeO_2 hozzáadással modelleztünk. Mivel a cérium és a plutónium igen hasonló, ezért azt feltételeztük, hogy a plutóniumhoz hasonlóan fog viselkedni. A CeO_2 -dal adalékolt

üvegcsaládnál tapasztaltuk ki az üvegszerkezet stabilizáláshoz szükséges ZrO_2 mennyiségét. A kevesebb százalékban bevitt ZrO_2 tartalom esetén a mintáink részben kristályosak lettek, majd ahogy növeltük a ZrO_2 tartalmat, úgy a jelleg megváltozott, és 5 mol% ZrO_2 tartalom esetén mintánk amorf anyaggá vált. Ezen feltételek mellett a CeO_2 beépül az üvegszerkezetbe. Ennek a megállapításnak megfelelően az ezt követő mintaelőállításoknál tudatosan 5% ZrO_2 használtunk, ami nagyon hasznos döntésnek bizonyult. A parciális párkorrelációs függvények és a koordinációs számeloszlások együttes vizsgálata arra engednek következtetni, hogy a cérium tartalmú üvegek szerkezete nagyfokú hasonlóságot mutat a mátrix üvegekével. A fenti eredmények alapján feltételezhetjük, hogy a hasonló viselkedési jelleg alapján a PuO_2 is képes beépülni a CeO_2 -hoz hasonlóan.

Új tudományos eredmények

1. Előállítottuk a $0,7SiO_2 \cdot 0,3Na_2O$ összetételű nátriumszilikát üveget, és kombinált neutron ($Q_{max}=35 \text{ \AA}^{-1}$)- és röntgendiffrakciós ($Q_{max}=25 \text{ \AA}^{-1}$) mérések RMC szimulációjával meghatároztuk a 6 parciális atomi párkorrelációs függvényt: $g_{Si-O}(r)$, $g_{O-O}(r)$, $g_{Si-Si}(r)$, $g_{Na-O}(r)$, $g_{Si-Na}(r)$ és $g_{Na-Na}(r)$. Megadtuk az elsőszomszéd távolságokat, a koordinációs számokat, a 3-részecske szögeloszlás-függvényeket, valamint a kovalens kötésekkel álló Si-O hálószerkezetet alkotó gyűrűk eloszlását és azok átlagos méretét. Legfontosabb megállapításaink, hogy az oxigén atomok 63%-a vesz részt a SiO_4 tetraéderek egymáshoz való kötésében, míg 37%-a terminális, azaz a Si-O lánc megszakad és az oxigén nátriumhoz (is) kötődik. Az irodalom alapján a Na atomok környezete viszonylag kevésbé ismert, amihez sikerült a korábnál nagyobb pontosságú szerkezeti paramétereket rendelni. Megállapítottuk, hogy a Na-O kötéstávolság 2,29 Å és a koordinációs szám 2,5 atom a 2,05-2,6 Å tartományban számolva. A Na-Na távolság 2,6 Å, ami jóval kisebb, mint az irodalomban közölt molekuladinamikai modellezéssel számolt értékek. Azt találtuk, hogy két szomszédos nátrium szeret egy adott oxigén környezetében lenni. [1]

2. Előállítottuk az 5-komponensű $(65-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot 5\text{ZrO}_2$ $x=5, 10, 15 \text{ mol\%}$ összetételű mátrix üveget. Meghatároztuk neutrondiffrakciós mérésből ($Q_{\max}=30 \text{ \AA}^{-1}$) - az irodalomban elsőként - a szerkezetet jellemző legfontosabb atompárok parciális eloszlásfüggvényeit, az atomi elsőszomszéd távolságokat, a koordinációs számeloszlásokat. Megállapítottuk, hogy a mátrix üveg szerkezeti felépítésében elsősorban a tetraédes koordinátságú $(\text{SiO}_4)^{4-}$ egységek játszanak fontos szerepet, míg a bór 3-as és 4-es koordinátságú oxigén környezetekben helyezkedik el. Az egyik legérdekesebb eredményünk, hogy a B-O eloszlásra két karakterisztikus elsőszomszéd távolságot kaptunk $1,40 \text{ \AA}$ illetve $1,60 \text{ \AA}$ -nél. Mivel az utóbbi egybeesik a tetraédes koordinációjú Si-O távolsággal, ezért feltételeztük, hogy a bór egy része beépül a Si-alapú hálószerkezetbe és $^{[3]}\text{B-O-}^{[4]}\text{Si}$ illetve $^{[4]}\text{B-O-}^{[4]}\text{Si}$ vegyes láncok alakulnak ki. [2, 5]

3. Előállítottunk 6-komponensű $70\text{s\%}[(65-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot 5\text{ZrO}_2] + 30\text{s\%}\text{UO}_3$ ($x=5, 10, 15 \text{ mol\%}$) összetételű üvegmintákat, amelyeken neutrondiffrakciós mérést végeztünk $Q_{\max}=10 \text{ \AA}^{-1}$ -ig. Megállapítottuk, hogy az uránoxid bevitelle stabilizálja az üveg szerkezetét: kevésbé hajlamos a kristályosodásra, mint az urán nélküli mátrix üveg, és a higroszkópikus tulajdonságai is kedvezőbbek. Az RMC szimulációval kapott eredmények konzisztensek egy olyan 3-dimenziós atomi konfigurációs modellel, ahol az urán a boroszilikát alapú mátrix intersticiális üregeiben foglalnak helyet, lényegében változatlanul hagyva a mátrix üveg szerkezetét. Az U-O atomi parciális korrelációs függvény éles elsőszomszéd eloszlást mutat $1,7 \text{ \AA}$ környékén, és további csúcsok jelennek meg $2,8, 3,6$ és $4,1 \text{ \AA}$ -nél. Az uránt hat oxigén koordinálja az $1,6\text{-}3,4 \text{ \AA}$ intervallumban. A szerkezet pontosabb részleteinek felderítésére további neutron- és röntgendiffrakciós méréseket tervezünk nagy Q-tartományig [3].

4. Előállítottunk 6-komponensű $90\text{s\%}[(65-x)\text{SiO}_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot x\text{ZrO}_2] + 10\text{s\%}\text{CeO}_2$ ($x=2, 3, 5 \text{ mol\%}$) összetételű üvegmintákat, ahol a Ce a radioaktív Pu szimulációját szolgálja. Megállapítottuk, hogy a cérium ugyan kristályosító hatását, de ZrO_2 adalékolásával sikerült stabilizálni az üvegszerkezetet. A $90\text{s\%}(60\text{SiO}_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{BaO} \cdot 5\text{ZrO}_2) + 10\text{s\%}\text{CeO}_2$ összetételű mintán nagy Q-tartományú neutrondiffrakciós mérést végeztünk ($Q_{\max}=30 \text{ \AA}^{-1}$) és a szerkezeti függvényt RMC módszerrel illesztettük. Megállapítottuk, hogy a hálószerkezet jellemzői megegyeznek a befogadó üveg szerkezeti paramétereivel. A cérium képes beépülni egy

jól meghatározott és igen bonyolult üvegrendszerbe anélkül, hogy az alapszerkezetet megváltoztatná, ami arra ad reményt, hogy a plutónium is képes lesz beépülni egy hasonló szerkezetbe. [4]

5. Megállapítottuk, hogy a Zr-O párkorrelációs függvény nagyon éles csúcsot mutat $2,0 \text{ \AA}$ -nél, amihez 1,2 átlagos koordinációs szám tartozik, míg $2,6 \text{ \AA}$ -nél kisebb intenzitású széles csúcs jelenik meg két további oxigén szomszédal. Ebből arra a következtetésre jutottunk, hogy a Zr üvegtévképző szerepet is betölt a töltéskompenzáló szerepe mellett (a Zr modifikáló avagy üvegtévképző szerepe vitatott az irodalomban). [5]

Publikációk jegyzéke

Cikkek

- 1) **M. Fábíán**, P. Jóvári, E. Sváb, Gy. Mészáros, Th. Proffen, E. Veress: Network structure of $0.7\text{SiO}_2\text{-}0.3\text{Na}_2\text{O}$ glass from neutron and x-ray diffraction and RMC modelling
J. Phys.: Condens. Matter **19**, 335209 (2007)
- 2) **M. Fábíán**, E. Sváb, Gy. Mészáros, Zs. Révay, Th. Proffen, E. Veress: Network structure of multi-component sodium borosilicate glasses by neutron diffraction
J. Non-Cryst. Solids **353**, 2084 (2007)
- 3) **M. Fábíán**, E. Sváb, Gy. Mészáros, Zs. Révay, E. Veress: Neutron diffraction study of sodium borosilicate waste glasses containing uranium
J. Non-Cryst. Solids **353**, 1941 (2007)
- 4) **M. Fábíán**, E. Sváb, Gy. Mészáros, L. Kőszegi, L. Temleitner, E. Veress: Neutron diffraction structure study of borosilicate based matrix glasses
Zeitschrift für Kristallographie **23**, 461 (2006)
- 5) **M. Fábíán**, E. Sváb, Th. Proffen, E. Veress: Structure study of multi-component borosilicate glasses from high-Q neutron diffraction measurement and RMC modeling
J. Non-Cryst. Solids **354**, 3299 (2008)

Konferenciakiadványok és folyóiratban megjelent absztraktok

- 6) **M. Fábíán**, E. Sváb, E. Veress, Mátrixüvegek szerkezetvizsgálata fordított Monte Carlo szimulációval

Proc. EMT IX. International Conf. of Chemistry, Cluj, Romania, November 2003 (Ed. Hungarian Technical Sc. Society Transylvania), pp. 277-280 (2003) - előadás

- 7) **M. Fábíán**, E. Sváb, Gy. Mészáros, L. Kőszegi, E. Veress, Boroszilikátüvegek neutrontdiffrakciós szerkezetvizsgálata és modellezése

Proc. EME Technical Meeting, March 2004, Cluj, Romania, (Ed. G. Sipos, Trans. Techn. Comm.), pp. 29-32 (2004) - előadás

- 8) **M. Fábíán**, E. Sváb, Gy. Mészáros, L. Kőszegi, E. Veress, Neutron diffraction study and RMC modelling of borosilicate matrix glasses

20th European Crystallographic Meeting, Budapest, August 2004 - poszter

Acta Crystallographica, **A60** s254 (2004)

- 9) **M. Fábíán**, E. Sváb, Gy. Mészáros, L. Kőszegi, L. Temleitner, E. Veress, Structure study of borosilicate matrix glasses

EPDIC-9, Praha, September 2004 - poszter

Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology, **11**, 1a, 212-214 (2004)

- 10) **M. Fábíán**, E. Sváb, E. Veress, Radioaktív hulladékok tárolására alkalmas boroszilikát üvegek neutrontdiffrakciós szerkezetvizsgálata

Proc. EMT X. International Conf. of Chemistry, Cluj, Romania, November 2004 (Ed. Hungarian Technical Sc. Society Transylvania), pp. 267-270 (2004) - előadás

- 11) **M. Fábíán**, E. Sváb, E. Veress, Boroszilikát üvegek szerkezeti egységeinek vizsgálata nagy Q-tartományú neutrontdiffrakciós mérésből

Proc. EMT XI. International Conf. of Chemistry, Cluj, Romania, November 2005 (Ed. Hungarian Technical Sc. Society Transylvania), pp. 211-214 (2005) - előadás

- 12) E. Sváb, **M. Fábíán**, Gy. Mészáros, Th. Proffen, E. Veress, Network structure of multi-component borosilicate waste glasses from high Q neutron diffraction study and RMC modelling
RMC-3 Conference, Budapest, September 2006 - előadás
- 13) **M. Fábíán**, E. Veress, I. Bratu, E. Culea, E. Indrea, E. Sváb, New borosilicate glasses developed as host media for actinides immobilization
Int. Conf. of the Chemical Societies of the South-East European Countries (ICOSECS 5), Ohrid-Macedonia, September 2006 - poszter
- 14) I. Bratu, E. Indrea, E. Culea, **M. Fábíán**, E. Veress, E. Sváb, Structural characterization and Ce^{3+}/Ce^{4+} redox equilibrium in simulated HLW borosilicate glasses
5th Int. Conf. on Inorganic Materials, Ljubljana, September 2006 - poszter
- 15) **M. Fábíán**, E. Sváb, E. Veress, Th. Proffen, Structure study of multi-component borosilicate waste glasses from high Q neutron diffraction measurement and RMC modelling
4th European Conference on Neutron Scattering, Lund, Sweden, June 2007, Abstract Booklet p346 - poszter
- 16) E. Sváb, **M. Fábíán**, E. Veress, Th. Proffen, Short- and Intermediate Range Order in Borosilicate Waste Glasses
22nd European Crystallographic Meeting, Marrakech, Marokkó, August 2007 - előadás
Acta Crystallographica, **A63**, s58-59 (2007)
- 17) **M. Fábíán**, E. Sváb, Th. Proffen, E. Veress, Radioactive waste stored in borosilicate glasses
Abstract of International Atomic Agency Meeting, Budapest, May 2007 - poszter
- 18) **M. Fábíán**, Többkomponensű boroszilikát üvegek szerkezeti vizsgálata
ELFT Fizikus Vándorgyűlés, Eger, 2007 - előadás
- 19) **M. Fábíán**, E. Sváb, Th. Proffen, E. Veress, On the structure of multi-component sodium borosilicate waste glasses: Neutron diffraction experiment and RMC modeling
American Conference on Neutron Scattering, Santa Fe, May 2008, Abstract Booklet p54 -

poszter

- 20) **M. Fábíán**, E. Sváb, Th. Proffen, E. Veress, Neutron diffraction and reverse Monte Carlo modelling of ν - B_2O_3 and sodium diborate glasses

Borate Glasses, Crystals and Melts, Himeji, August 2008, Abstract Booklet p68 - poszter

- 21) **M. Fábíán**, E. Sváb, Th. Proffen, E. Veress, Egyszerű és többkomponensű bór-üvegek szerkezetvizsgálata

Proc. EMT XIV. International Conf. of Chemistry, Cluj, Romania, November 2008 (Ed. Hungarian Technical Sc. Society Transylvania), pp. 48-53 (2008) - előadás

Köszönetnyilvánítás

Végtelen köszönettel tartozok **Sváb Erzsébet** témavezetőmnek, akitől rengeteget tanultam és aki tanácsaival munkámat a megfelelő irányba terelte. Köszönet az éleslátásáért, a biztatásért és, hogy a nehéz időszakok könnyebbek voltak a támogatásával.

Köszönetet szeretnék mondani **Kollár Jánosnak**, az MTA SZFKI igazgatójának, valamint **Pusztai László** osztályvezetőnek, hogy a doktori munkámat az MTA SZFKI Neutronfizikai Osztályán végezhettem.

Jóvári Pálnak, **Temleitner Lászlónak** az RMC szimulációs program elsajátításában nyújtott magyarázataikért, idejükért és nélkülözhetetlen segítségükért.

Külön köszönet illeti **Mészáros Györgyöt** és **Köszegi Lászlót**, akik tudásukkal, beszélgetéseikkel és tanácsaikkal nap mint nap segítették munkámat.

Köszönetet szeretnék mondani **Czitrovszky Aladárnak**, aki önzetlenül támogatott a kritikus időszakban.

Köszönet illeti nagyszerű **családomat és barátaimat**, akik mindig mellettem álltak, segítettek és fenntartások nélkül támogattak.

Köszönettel tartozok **Thomas Proffennek**, aki lehetővé tette a Los Alamos-i méréseket valamint **Veress Erzsébetnek**, a minták előállításában nyújtott segítségéért.



...Los Alamos, Lund és Prága városainak.

Irodalomjegyzék

1. K.S. Chun, S.S. Kim, C.H. Kang, *Journal of Nuclear Materials*, **298** 150 (2001).
2. C.K. Jörgensen, *Acta Chem. Scand.*, **11** 166 (1957).
3. J.P. Adams, M.L. Carbonean, W.E. Allred, *National Low-Level Waste Management Program Radionuclide Report Series WM99* (1999).
4. P. Loiseau, D. Caurant, N. Baffier, L. Mazelles, C. Fillet, *Journal of Nuclear Materials*, **335** 14 (2004).
5. D. Zhao, L.Li, L.L. Davis, W.J. Weber, R.C. Ewing, Department of Nuclear Engineering & Radiological Sciences, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan 48109-2104.
6. G. Leturcq, G. Berger, M. Advocat, E. Vernaz, *Chemical Geology*, **39** 160 (1999).
7. P.C. Burns, R.A. Olson, R. J. Finch, J.M. Hanchar, Y. Thibault, *Journal of Nuclear Materials*, **278** 290 (2000).
8. J.C. Marra, D.K. Peeler, C.M. Jantzen, Development of an alternative glass formulation for vitrification of excess plutonium, WSRC-TR-2006-00031, Savannah River National Laboratory, Aiken, SC 29808 (2006).
9. I.W. Donald, B.L. Metcalf, R.N.J. Taylor, *J. Mater Science*, **32** 5851 (1997).
10. W.G. Ramsey, N.E. Bilber, T.K. Meaker, 'Composition and durabilities of glasses for immobilization of plutonium and uranium', paper presented at WM95, University of Arizona (1995).
11. L.R. Bunnell, G.D. Maupin, K.H. Oma, *Advances in Ceramics*, 'Nuclear waste management II' (ed. by D.E. Clark, W.B. White, A.J. Machiels, American Ceramic Society, Westerville) (1986).
12. A. Nakano, L. Bi, R.K. Kalia, P. Vashishta, *Phys. Rev. Letters*, **71** 85 (1993).
13. H.F. Poulsen, J. Neuefeind, H.B. Neumann, J.R. Schneider, M.D. Zeidler, *J. Non-Cryst. Solids*, **188** 63 (1995).
14. G.N. Greaves, A. Fontaine, P.Lagarde, D. Raoux, S.J. Gurman, *Nature*, **293** 611 (1981).
15. J. Du, A.N. Cormack, *J. Non-Cryst. Solids*, **349**; **351** 79; 2276 (2004, 2005).
16. S. Susman, K.J. Volin, D.L. Price, M. Grimsditch, J.P. Rino, R.K. Kalia, P. Vashishta, *Phys. Rev. B*, **43** 1194 (1991).
17. M. L. L. Huggins, *Phys. Rev. Synopsis*, **19** 363 (1922).

18. H. D'Amour, W. Denner, H. Schulz, *Acta Cryst.* **B35** 550 (1979).
19. J. R. Chelikowsky, H. E. King, Jr., N. Troullier, J. L. Martins, J. Glinnemann, *Phys. Rev. Letters*, **65** 3309 (1990).
20. A.C. Hannon, B. Vessal, J.M. Parker, *J. Non-Cryst. Solids*, **150** 97 (1992).
21. S. Kohara, K. Suzuya, *J. Phys.: Condens. Matter*, **17** S77 (2005).
22. J.P. Rino, I. Ebbsjö, R.K. Kalia, A. Nakano, P. Washishta, *Phys. Rev. B*, **47** 3053 (1993).
23. D.I. Grimley, A.C. Wright, R.N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids*, **119** 49 (1990).
24. L. Guttman, S.M. Rahman, *Phys. Rev. B.*, **37** Nr.5 2657 (1988).
25. N. Zotov, H. Keppler, *Phys. Chem. Minerals*, **25** 267 (1998).
26. J. Ovideo, J.F. Sanz, *Phys. Rev. B.*, **58** 9047 (1998).
27. S. Urnes, A.F. Andresen, O. Herstad, *J. Non-Cryst. Solids*, **29** 1 (1978).
28. J. Horbach, W. Kob, K. Binder, *Philosophical Magazine B*, **79** 1981 (1999).
29. J. Du, A.N. Cormack, *J. Non-Cryst. Solids*, **349** 66 (2004).
30. J.A. Johnson, *J. Non-Cryst. Solids*, **246** 104 (1999).
31. H. Hasegawa, I. Yasui, *J. Non-Cryst. Solids*, **95-96** 201 (1987).
32. H. Schlenz et. al., *J. Non-Cryst. Solids*, **297** 37 (2002).
33. T. Taniguchi, M. Okuno, T. Matsumoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **211** 56 (1997).
34. J. Sakowski, G. Herms, *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295** 304 (2001).
35. W. Soppa, H.W. den Hartog, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21** L689 (1988).
36. N. Ohtori et. al. *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295** 136 (2001).
37. J. Swenson, L. Börhesson L., *J. Non-Cryst. Solids*, **223** 223 (1998).
38. N. Barrow, Superstructural units in lithium borate glasses (Department of Physics, University of Warwick, Coventry, CV4 7AL) (2006).
39. K. Suzuya, Y. Yoneda, S. Kohara, N. Umesaki, *Phys. Chem. Glasses*, **41** 282 (2000).
40. J. Swenson, L. Börjesson, W.S. Howells, *Phys. Rev. B.*, **52** 9310 (1995).
41. G. Paschina, G. Piccaluga, M. Magini, *J. Chem. Phys.*, **81** 6201 (1984).
42. L. Cormier, D. Ghaleb, J.-M. Delaye, G. Calas, *Phys. Rev. B.*, **61** 14495 (2000).
43. F. Gou, G.N. Greaves, W. Smith, R. Winter, *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295** 539 (2001).
44. D.A. McKeown, I.S. Muller, A.C. Buechele, I.L. Pegg, *J. Non-Cryst. Solids*, **258** 98 (1999).

45. G. Ferlat, L. Cormier, M.H. Thibault, L. Galois, G. Calas, *Phys. Rev. B.*, **73** 214207 (2006).
46. J.-M. Delaye, D. Ghaleb, *J. Non-Cryst. Solids*, **195** 239 (1996).
47. G.K. Liu, H.Z. Zhuang, J.V. Beitz, C.W. Williams, V.S. Vikhniin, *Physics of the Solid State*, **44** 1374 (2002).
48. P.C. Burns, R.A. Olson, R.J. Finch, J.M. Hanchar, Y. Thibault, *Journal of Nuclear Materials*, **278** 290 (2000).
49. C. Lopez, X. Deschanel, C. Den Auwer, J.-N. Cachia, S. Peugeot, J.-M. Bart, *Physica Scripta*, **T115** 342 (2005).
50. V.F. Sears, *Neutron News*, **3** 26 (1992).
51. R.B.D. Bar, *Physical Review*, **130** 827 (1963).
52. Temleitner László: Szerkezeti rendezetlenség vizsgálata neutrondiffrakcióval és számítógépes szimulációval, PhD értekezés (2007).
53. R.L. McGreevy, L. Pusztai, *Molec. Simul.* **1** 359 (1988).
54. D.A. Keen, R.L. McGreevy, *Nature*, **344** 423 (1990).
55. L. Pusztai, R.L. McGreevy, *Journal of Neutron Research*, **8** 17 (1999).
56. L. Koester, H. Raunch, E. Seymann, *Atomic Data and Nucl. Data Tabl.*, **49** 65 (1991).
57. K. Raptis, C. Ingelbrecht, R. Wellum, A. Alonso, W.D. Bolle, R. Perrin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **480** 40 (2002).
58. G. L. Molnár, *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, New York) (2004).
59. Zs. Révay, T. Belgya, G. L. Molnár *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **265** 261 (2005).
60. S. Kohara, K. Suzuya *J. Phys.: Condens. Matter*, **17** S77 (2005).
61. N. Zotov *J. Phys.: Condens. Matter*, **14** 11655 (2002).
62. A.C. Hannon *ISIS Disordered Materials Database*, <http://www.isis.rl.ac.uk/disordered>, (2006)
63. E. Sváb, Gy. Mészáros, F. Deák, *Neutron Powder Diffractometer at the Budapest Research Reactor*, *Materials Science Forum*, **228-231** 247 (1996).
64. E. Sváb, Gy. Mészáros, G. Konczos, S.N. Ishmaev, S.I. Isakov, A.A. Chernyshov, *J. Non-Cryst. Solids*, **104** 291 (1988).
65. Th. Proffen, S.J.L. Billinge, T. Egami, D. Louca, *Z. Kristallogr.*, **218** 132 (2003).

66. P.F. Peterson, M. Gutmann, T. Proffen, S.J.L. Billinge, *J. Appl. Crystallogr.*, **33** 1192 (2000).
67. H. Poulsen, J. Neuefeind, H.B. Neumann, J.R. Schneider, M.D. Zeidler, *J. Non-Cryst. Solids*, **188** 63 (1995)
68. X. Yuan, A.N. Cormack, *J. Non-Cryst. Solids*, **283** 69 (2001).
69. J. Du, L.R. Corrales, *Phys. Rev. B*, **72** 092201-1 (2005).
70. D. Maniu, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, *J. Molecular Structure*, **651** 485 (2003).
71. H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids*, **292** 167 (2001).
72. J.M. Roderick, D. Holland, A.P. Howes, C.R. Scales, *J. Non-Cryst. Solids*, **293** 746 (2001).

Rövid összefoglalás

Napjainkban fontos kutatási téma a környezetvédelemi szempontból problémát jelentő nagy aktivitású radioaktív hulladékok, pl. urán tartalmú fűtőelemek valamint plutónium-oxidok biztonságos tárolása. Az irodalom alapján feltérképeztük a lehetséges megoldásokat, és arra a következtetésre jutottunk, hogy a többkomponensű nátrium-boroszilikát alapösszetételű üvegek megfelelő paraméterekkel rendelkeznek a radioaktív anyagok befogadására. Szisztematikus mintasorozatot készítettünk: kiindulva az egyszerű összetételű B_2O_3 , SiO_2 alapüvegekből eljutottunk az 5-komponensű $(65-x)SiO_2 \cdot xB_2O_3 \cdot 25Na_2O \cdot 5BaO \cdot 5ZrO_2$ ($x=5-15\text{mol}\%$) mátrix üveghez. Ehhez adalékoltunk UO_3 -ot illetve CeO_2 -ot.

Az egyszerűbb és többkomponensű mintáink előállításánál ugyanazokat a gyorsítós előállítási feltételeket alkalmaztuk, ugyanazokat a neutrondiffrakciós mérési eljárásokat használtuk és hasonló módon történt a kiértékelés is. Méréseink értelmezésére a fordított Monte Carlo (RMC) szimulációs módszert használtuk.

A $0,7SiO_2 \cdot 0,3Na_2O$ üveg mintánknál a neutrondiffrakciós mérést röntgen diffrakciós méréssel is kiegészítettük. Ebben az esetben eddig egyedülálló módon építettük be az RMC szimulációs programba a két adatsort, együttes vizsgálata lehetővé tette a szerkezet pontos meghatározását.

Fontos szerepe van a B_2O_3 tartalom változásának a $(65-x)SiO_2 \cdot xB_2O_3 \cdot 25Na_2O \cdot 5BaO \cdot 5ZrO_2$ $x=5, 10, 15 \text{ mol}\%$ összegképletnek megfelelően. Fontos megemlíteni, hogy ilyen sokféle atomot tartalmazó rendszer nem megszokott az RMC szimulációs futtatásoknál. Az atomok közötti legkisebb távolság és a koordinációs kényszerek körültekintő megválasztásával megbízható eredményeket kaptunk a legfontosabb parciális szerkezeti függvényekre, a koordinációs szám- és kötésszögeloszlásra valamint néhány összetétel esetében a hálóalkotó gyűrűk méreteloszlására. Az eredmények azt támasztják alá, hogy egy igen stabil amorf rendszert sikerült előállítani.

Urán tartalmú boroszilikát mintákat is előállítottunk és megállapítottuk, hogy az üvegszerkezet stabil és nem higroszkópos. Az urán ionok a mátrix üveg intersticiális üregeiben foglalnak helyet, lényegében változatlanul hagyva a befogadó hálószerkezetet. A PuO_2 szimulálására alkalmas CeO_2 -ot tartalmazó üvegsorozat is előállítottunk. A Ce atom úgy épül be a jól meghatározott és igen bonyolult üvegszerkezetbe, hogy az alapszerkezetet nem változtatja meg, ami arra ad reményt, hogy a Pu atom is képes lesz beépülni egy hasonló szerkezetbe.

Short summary

The safe storage and immobilization of high-activity radioactive waste materials, like uranium containing fuel elements or plutonium oxides, is nowadays an important research task. Based on the literature we have found that multi-component sodium based borosilicate glasses are suitable host (matrix) materials. Structural characterization of these glasses is essential for understanding of glass durability. We have undertaken a systematic structure investigation starting with the simple B_2O_3 , SiO_2 glasses, up to the 5-component (65-x) SiO_2 :x B_2O_3 :25 Na_2O :5 BaO :5 ZrO_2 (x=5-15mole %) matrix glass system. These host glasses were added with UO_3 and CeO_2 .

The simple and the multi-component samples were prepared by melt-quench technique under similar conditions and they were measured by neutron diffraction. For data treatment and structure characterization the reverse Monte Carlo simulation technique was applied.

In the case of 0,7 SiO_2 :0,3 Na_2O composition we have performed x-ray measurement in addition to the neutron one. The two diffraction datasets were parallel applied in one RMC model in a novel way leading to accurate structural data.

The B_2O_3 concentration plays an important role in the multi-component (65-x) SiO_2 :x B_2O_3 :25 Na_2O :5 BaO :5 ZrO_2 x=5, 10, 15 mol% matrix glasses. Application of RMC simulation for systems with so many components is rather peculiar, but it was successfully applied to generate reliable 3-dimensional atomic configurations. With a careful application of the cut-off distances and coordination number constraints we revealed several partial atomic pair correlation functions, coordination number- and bond angle distributions, and for several compositions the network forming ring statistics was calculated. The network proved to be highly stable.

We have prepared uranium containing borosilicate glasses, and established that they possess good glass and hygroscopic stability. The uranium ions are incorporated into interstitial voids in the essentially unmodified network of the starting host glass. With the aim to simulate the PuO_2 we have prepared CeO_2 doped samples, and established that the short range structure preserves the basic network configuration of the matrix glasses. It is conceivable, that the PuO_2 would act in a similar way like the CeO_2 .