Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

СКОРИКОВА НИЁЛЕ СТАНИСЛАВОВНА

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЁМНЫХ ПОРОШКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Фофанов А.Д.

Петрозаводск – 2015

оглавление

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ 4
ВВЕДЕНИЕ5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 12
1.1. Модельные представления структуры материалов в стеклообразном
состоянии и современные методы их исследования 12
1.2. Структурные исследования систем Na ₂ O·nSiO ₂ в кристаллическом и
аморфном состояниях
1.3. Модифицирование жидкого стекла
1.4. Компьютерное моделирование структуры аморфных кремнеземов 36
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ
2.1. Условия приготовления высокодисперсных модифицированных
кремнезёмных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла 41
2.2. Методика рентгенографирования образцов 43
2.3. Методика обработки экспериментальных данных
2.3.1. Метод Уоррена-Финбака 45
2.3.2. Методика расчета характеристик ближнего порядка для
многокомпонентных систем
2.4. Методика построения теоретических картин рассеяния рентгеновских
лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов 57
2.5. Моделирование ближнего порядка в ксерогелях на основе жидкого стекла
методом молекулярной динамики 60
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЁМНЫХ ПОРОШКОВ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

3.1. Рентгенографические исследования немодифицированных ксерогелей на 3.1.1. Структурное состояние ксерогеля $Na_2Si_3O_7$ при дегидратации до 3.1.2. Структурное состояние ксерогеля $Na_2Si_3O_7$ при дегидратации до 3.1.3. Влияние процесса старения на структурное состояние ксерогелей. 71 3.2. Структурное состояние ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных солями металлов77 3.2.1. Рентгенографическое исследование ближнего порядка при 3.2.2. Изменение ближнего порядка в ксерогеле на основе жидкого стекла 3.2.3. Исследование изменений структурного состояния при ГЛАВА 4. ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ СТРУКТУРЫ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА..... 100 4.1 Анализ ксерогелей в рамках модели хаотически структуры разориентированных кристаллитов 100 4.1.1. Построение моделей областей ближнего упорядочения для исходного образца ксерогеля...... 101 4.1.2. Построение моделей областей когерентного рассеяния ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных солями металлов...... 107 4.2. Моделирование структуры ксерогелей методом молекулярной динамики в ионном приближении 118 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ...... 138

3

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

- ЖС жидкое стекло;
- ВРС водный раствор щелочного силиката;
- РСА рентгеноструктурный анализ;
- ОКР область когерентного рассеяния;
- КЧ координационное число;
- МВН микроволновой нагрев;
- МНК метод наименьших квадратов;
- I(S) функция распределения интенсивности рассеяния;
- H(S) S-взвешенная интерференционная функция рассеяния;
- D(r) распределение суммы парных функций;
- W(r) функции радиального распределения атомов;
- ЖС-Ni ксерогель на основе жидкого стекла, модифицированный сульфатом никеля;
- ЖС-Со ксерогель на основе жидкого стекла, модифицированный сульфатом кобальта;
- ЖС-Ті ксерогель на основе жидкого стекла, модифицированный оксалатом титана;
- ЖС-Fe ксерогель на основе жидкого стекла, модифицированный хлоридом железа (II);
- ГЦК гранецентрированная кубическая;
- МДЭ молекулярно-динамический эксперимент.

введение

Актуальность тематики

Материалы, находящиеся в аморфном состоянии, являются предметом многих современных теоретических и экспериментальных исследований. Особый интерес представляет собой высокодисперсный аморфный кремнезем, который обладает целым комплексом свойств, позволяющих широко его использовать как активный наполнитель для полимерных и смазочных материалов, сорбентов в хроматографии, а также в биотехнологии, медицине, фармацевтике и сельском хозяйстве [1-3]. На базе высокодисперсных кремнеземных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла (ЖС), создаются новые машиностроительные материалы с повышенными физикомеханическими характеристиками [4-9]. Одним из методов кардинального изменения свойств кремнезема является его химическое модифицирование [10-13], позволяющее синтезировать порошки с новыми свойствами. При этом золь-гель технология, при которой исходные компоненты совмещаются в растворе, как метод получения модифицированных материалов на основе ЖС, представляет особый интерес в виду простоты технологического процесса и экологической чистоты, а также возможности использования доступных и недорогих компонентов.

Получение материалов со строго заданными свойствами всегда связано с четким пониманием особенностей их структуры. В этой связи изучение структурных изменений в высокодисперсных кремнеземных порошках, синтезированных на основе жидкого стекла, при модифицировании их различными добавками является актуальной научно-технической задачей.

Продукты золь-гель синтеза могут представлять собой сложные многоуровневые нанокомпозиты, которые структурируются в виде сложных иерархически организованных систем. При этом на низшем масштабном уровне формируются фрактальные частицы, которые, в свою очередь, являются кирпичиками для формирования агрегатов более высокого уровня и т.д. [11]. Анализ структурного состояния таких систем намного сложнее, чем простейших объектов. Дополнительные трудности прибавляет и тот факт, что синтезированные материалы зачастую являются некристаллическими объектами.

Одним из наиболее перспективных методов исследования структуры некристаллических материалов является метод рентгеновской дифракции, позволяющий рассчитать кривые распределения парных функций, характеризующие распределение электронной плотности в материале. Метод анализа парных функций с целью получения структурных характеристик исследуемого объекта является далеко не тривиальной задачей. В частности, это связано тем, что кривая радиального распределения дает одномерную информацию о взаимном расположении атомов, позволяя рассчитать радиусы и дисперсию радиусов координационных сфер, координационные числа и найти дальность корреляции в расположении атомов. Переход от одномерной информации к трехмерной требует привлечения методов компьютерного эксперимента для создания моделей пространственного расположения атомов в областях когерентного рассеяния (ОКР) или областях ближнего упорядочения.

Целью данной работы является получение и анализ структурных характеристик исходных и модифицированных образцов ксерогелей методами РСА и компьютерного моделирования.

Решались следующие задачи:

1. Определение характеристик ближнего порядка в расположении атомов образцов ксерогелей на основе ЖС, в исходном состоянии и после модифицирования солями кобальта, никеля, железа и титана.

2. Построение структурных моделей ОКР исследуемых ксерогелей. Отбор наиболее вероятных моделей на основании сравнения полученных экспериментальных кривых рассеяния и функций радиального распределения атомов с теоретически рассчитанными для структурных моделей.

3. Анализ характера структурных изменений при введении в состав жидкого стекла различных типов модификаторов.

Научная новизна работы заключается в том, что

 впервые определены количественные характеристики ближнего порядка (координационные числа, радиусы координационных сфер) ксерогелей на основе жидкого стекла в исходном состоянии и после их модификации солями кобальта, никеля, титана и железа;

 впервые установлено, что структурно-неоднородное состояние ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных солями металлов, может быть описано моделью механической смеси ультра-малых кристаллитов различных фаз, размеров и формы;

 впервые показано, что ионы кобальта слабо проникают в кремнекислородную матрицу ксерогелей на основе жидкого стекла;

 впервые установлено, что катионы натрия в процессе модифицирования взаимодействуют с анионами солей, чем вызывают возрастание доли ОКР обедненных натрием.

Научная и практическая значимость работы

Полученные диссертационной работе В результаты могут быть использованы для воссоздания реальной картины структурных изменений, происходящих при изготовлении композиционных материалов в различных технологических условиях, а также при модифицировании различными добавками с целью получения материалов с заданными свойствами. Эта важная теоретическая задача, которая решается методами прецизионной рентгенографии и компьютерного моделирования, осуществляемого путем построения модели реальной структуры объекта на основе экспериментальной картины рассеяния рентгеновских лучей высокодисперсными кремнеземными порошками. В ходе работы продемонстрирована возможность применения к изучению структуры многокомпонентных некристаллических систем метода Уоррена-Финбака в сочетании с методами компьютерного моделирования. Кроме того, отдельные части диссертационной работы могут быть использованы

в учебном процессе, например, для расширения лекционного материала по курсу «Структура и дефекты в аморфных материалах».

Основные положения, выносимые на защиту

1. Количественные характеристики ближнего порядка (координационные числа, радиусы координационных сфер) высокодисперсных кремнеземных порошков, синтезированных на основе ЖС Na₂Si₃O₇, модифицированных солями кобальта, никеля, железа и титана.

2. Изменения характеристик ближнего порядка немодифицированного ксерогеля в зависимости от условий дегидратации и в результате процесса старения.

3. Модели областей ближнего упорядочения исследуемых ксерогелей, анализ характера преобразований структуры при введении в состав жидкого стекла различных типов модификаторов.

Апробация работы

Все основные результаты и выводы, изложенные в диссертации, докладывались на научных семинарах кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, на международной научнотехнической конференции «Полимерные композиты трибология» И (Поликомтриб-2011, Гомель), на XLVI Школе ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС – 2012, Санкт-Петербург), на 64-ой научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Петрозаводск, 2012), на II Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, 2012), на Всероссийской молодежной конференции «Опалоподобные структуры» (Санкт-Петербург, 2012), на ІІ Всероссийской (XVII) молодежной научной конференции «Молодежь и наука на Севере» (Сыктывкар, 2013), а также представлены в научном отчете по выполнению Федеральной целевой программы «Научные И научнопедагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг.» (№ П801 от 24 мая 2010 г.).

Публикации

По результатам работы опубликовано три статьи в рецензируемых журналах (две из них в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ), тезисы/доклады на шести международных и всероссийских конференциях и семинарах, а также выполнено (в соавторстве) написание научного отчета по проведению научно-исследовательских работ в рамках выполнения федеральной целевой программы.

Структура и объем работы

Содержание работы изложено на **149** страницах, включающих **137** страниц основного текста, **67** рисунков, **22** таблицы. Текст состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, содержащего **122** наименования.

Краткое содержание работы

Во введении рассматривается актуальность тематики, формулируются и обосновываются цели и задачи работы, излагаются основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы, приводится краткое содержание работы.

В первой главе приведен литературный обзор по тематике данной работы. Глава включает в себя четыре раздела. В первом рассматриваются основные модельные представления о структуре материалов в стеклообразном состоянии и современные методы их исследования. Второй раздел представляет обзор исследований атомной структуры систем Na₂O·nSiO₂ в кристаллическом и аморфном состояниях. В третьем изложены вопросы, касающиеся модифицирования жидкого стекла, особое внимание уделено результатам исследования ближнего порядка в многокомпонентных системах. Детально рассмотрены проблемы, касающиеся изучения локального координационного окружения катионов металлов в аморфных силикатных материалах. Заключительный четвертый раздел включает в себя описание современного положения в области компьютерного моделирования структуры аморфных кремнеземов.

Во второй главе представлены основные методики, применяемые в процессе выполнения диссертационной работы. Приведено описание методики приготовления образцов, проведения рентгеноструктурных исследований и обработки получаемых данных, в частности, описаны метод Уоррена-Финбака и особенности расчета характеристик ближнего порядка для многокомпонентных систем. Также в главе представлены методики построения теоретических картин рассеяния рентгеновских лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов и моделирования ближнего порядка в ксерогелях на основе жидкого стекла методом молекулярной динамики.

Третья глава полностью посвящена исследованию ближнего порядка в ксерогелях на основе ЖС в исходном и модифицированном состояниях. В качестве модифицирующих добавок выступали соли кобальта, никеля, титана и железа. Обсуждено влияние на характер расположения атомов в области ближнего упорядочения для немодифицированных ксерогелей двух типов условий дегидратации до постоянного веса: при 200°C и в условиях микроволнового воздействия. Показано, что ближний порядок в аморфной составляющей обоих образцов соответствует характеру расположения атомов в кристаллической фазе Na₂Si₃O₇ (пространственная группа P2₁/c1, моноклинная Установлено, причиной сингония). что появления дополнительного дифракционного максимума (20_{Си-К}=8,65°) являются регулярно расположенные неоднородности электронной плотности. Показано, что длительное хранение в лабораторных условиях приводит к изменению структурного состояния исходных образцов.

Анализ структурного состояния ксерогелей на основе ЖС, модифицированных солями металлов, показал, что характер расположения атомов в области ближнего упорядочения отличается от такового в близких по составу кристаллических фазах. В результате модифицирования ксерогелей на основе ЖС солями кобальта, никеля, титана и железа во всех системах возникают регулярно расположенные неоднородности электронной плотности.

Четвертая глава включает в себя построение моделей структуры исследуемых ксерогелей в рамках модели хаотически разориентированных кристаллитов и методами молекулярной динамики.

В заключении изложены основные результаты работы и выводы.

Благодарности

Автор, в первую очередь, выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. доценту А.Д. Фофанову за поддержку и помощь, оказанную на протяжении всей работы.

Также автор благодарит к.ф.-м.н. Алешину Л.А. и к.ф.-м.н. Осауленко Р.Н. за помощь, ценные и критические замечания, предложения, выдвигаемые в процессе выполнения исследований; а также всех остальных сотрудников кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, оказавших научную и моральную поддержку в процессе работы над диссертацией.

Кроме того, автор выражает глубокую признательность **Кудиной Е.Ф.** (доктор технических наук, доцент, Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси) за предоставленные образцы и консультативную помощь.

Исследования были поддержаны Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009— 2013 гг. № П801 от 24 мая 2010 г., а также Программой стратегического развития на 2012-2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научнообразовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Модельные представления структуры материалов в стеклообразном состоянии и современные методы их исследования

Понятие «жидкое стекло» включает в себя водные щелочные растворы силикатов, независимо от вида катиона, концентрации кремнезема, его полимерного строения и способа получения таких растворов. Обычно жидкое стекло (ЖС) получают растворением кремнезема в щелочах, а также растворением аморфных или кристаллических гидратированных или безводных щелочных силикатов в воде [14]. Наиболее распространенными являются натриевые и калиевые ЖС. Реже встречаются литиевые, а также ЖС на основе четвертичного аммония [15].

Щелочные силикатные системы представлены широким диапазоном составов, характеризующихся различными щелочностью, природой компонентов (включая органические), составом силикат-анионов OT мономерных до высокополимерных, присутствием в системе коллоидного кремнезема различных форм, агрегатным состоянием связок от жидкостей до порошков. Столь высокое многообразие форм и, следовательно, свойств создали основы для широкого применения жидких стекол в различных отраслях хозяйства. Немаловажными факторами народного являются также нетоксичность и абсолютная негорючесть жидкого стекла, дешевизна и доступность исходного сырья, сравнительная простота технологии его производства [14, 10].

Структура и свойства материалов на основе жидкого стекла зависят от методов их синтеза, условий структурирования исходных растворов и даже при практической идентичности химического состава могут сильно различаться.

Установлено, что топология подавляющего большинства анионов, содержащих тетраэдрически координированный кремний, подчиняется следующим правилам [16, 17]: 1. Основным фрагментом, определяющим структуру силиката, является полиэдр [SiO_n], а тип структуры определяется способами связывания полиэдров между собой.

2. Координационное число кремния (КЧ) в соединениях общей формулы $M_x Si_y A_z$ и связями Si — A — М имеет тенденцию к увеличению (КЧ > 4). Эта тенденция тем сильнее, чем выше электроотрицательность ближайших соседей — атомов А. Кислород имеет промежуточное значение электроотрицательности и может входить как в тетраэдры [SiO₄], так и в октаэдры [SiO₆], причем тетраэдры предпочтительнее.

3. Тетраэдры [SiO₄] связываются друг с другом чаще всего через вершины, а не через ребра и грани.

4. Один атом кислорода может принадлежать не более чем двум тетраэдрам [SiO₄].

5. Для данного силикатного аниона разность числа сочленений Δs между различными тетраэдрами [SiO₄] (где *s* — число сочленений, т.е. количество атомов кислорода в тетраэдре [SiO₄], объединенных с другими тетраэдрами [SiO₄]) имеет тенденцию к уменьшению.

6. Длины связей и валентные углы стремятся отклоняться от средних значений (Si —O)_{cp} = 1,62 Å, (O-Si-O)_{cp} = 109,47° и (Si-O-Si)_{cp} = 140° как можно меньше.

Эти шесть правил не являются законами, известны исключения из них, но, тем не менее, их нарушение в большинстве случаев энергетически невыгодно и поэтому маловероятно.

Атомы кислорода в тетраэдрах [SiO₄], связанные с двумя атомами кремния, являются мостиковыми, с одним тетраэдром – немостиковыми. В зависимости от соотношения чисел концевых (Q_{κ}) и мостиковых (Q_{M}) атомов кислорода выделяют 5 типов тетраэдров [SiO₄], которые являются основными структурными единицами силикатов и обозначаются Q_n , где n - число мостиковых атомов кислорода [18].

Традиционно существует два подхода к определению структуры материалов, находящихся в стеклообразном состоянии: кристаллитная теория и теория неупорядоченной сетки. Кристаллитная гипотеза была выдвинута Лебедевым А.А. в 1921 г.. Она стала первой гипотезой о строении стекла и оказала значительное влияние на развитие взглядов на природу стеклообразного состояния [18]. Чтобы объяснить резкие изменения в свойствах силикатных стекол при температурах перехода кристаллического кварца из α в βмодификацию, Лебедев выдвинул предположение, что структура силикатных собой стекол представляет совокупность случайно ориентированных кристаллитов [19]. Данная теория нашла подтверждение в рентгеноструктурных исследованиях, к примеру, в работах Валенкова Н.Н. и Порай-Кошица Е.А. [20, 21]. Randall J. T. в своей работе [22] выдвигает предположение о существовании аморфных прослоек между кристаллитами, границы которых искажены. Это устраняло одно из основных противоречий кристаллитной гипотезы, связанное с неизбежным возникновением больших напряжений на границах кристаллитов.

Первоначальная кристаллитная теория была подвержена критике со Уоррена [23], стороны который занимался изучением простых однокомпонентных стекол, в пользу другой теории – модели непрерывной неупорядоченной сетки Захариасена [24]. Основаниями для критики послужили две причины. Во-первых, исследуемые стекла не давали дополнительного рассеяния на малых углах, которое, как предполагалось, должно было возникать из-за пустот между кристаллитами. Во-вторых, средний размер кристаллитов, рассчитанный по данным рентгеновской дифракции, около ~ 8 Å, примерно такой же, как параметр элементарной ячейки для β-кристобалита. Таким образом, для объяснения наблюдаемой ширины первого пика на дифракционной картине. размер кристаллитов не должен превышать размера одной элементарной ячейки. Это находится в противоречии с общей концепцией собой кристалличности, которая подразумевает под периодически повторяющуюся структуру.

14

Согласно модели Захариасена, структура материалов в стеклообразном состоянии представляет собой трехмерную неупорядоченную сетку. Природа химической связи между атомами в стекле является такой же, как и в соответствующем кристалле. Таким образом, если внутренняя энергия стекла должна быть сопоставима с таковой для кристалла, то необходимо, чтобы кристалле были кислородные полиэдры В стекле И ОДНОТИПНЫМИ. Принципиальное отличие кристалла и стекла состоит в том, что в последнем относительное расположение кислородных многогранников является хаотическим. Если рассматривать стеклообразный кремнезем, то, в рамках модели Захариасена, его структуру можно представить в виде каркаса из тетраэдров [SiO₄], беспорядочно соединенных друг с другом. Введение оксидовмодификаторов приводит к разрыву отдельных связей между тетраэдрами и образованию немостиковых атомов кислорода, которые статистически распределяются в структуре стекла. Катионы-модификаторы располагаются в пустотах каркаса рядом с немостиковыми атомами кислорода и компенсируют их избыточный отрицательный заряд (рис. 1.1) [18].



Рис. 1.1. Схематическое изображение неупорядоченной сетки стеклообразного Na₂O-SiO₂ [18].

15

Постоянное соперничество двух теорий, неупорядоченной сетки и кристаллитной, стимулировало их дальнейшее развитие. Более подробное описание исторического пути этого развития можно найти в работах [25-27]. Следует отметить, что особое влияние на обе теории оказало обнаружение в стеклах химической неоднородности. Одной из первых и важных работ в этом направлении была работа Валенкова и Порай-Кошица [20]. Авторы проводили исследования бинарного стекла Na₂O-SiO₂ методами рентгеноструктурного анализа и пришли к выводу о микрогетерогенной структуре натриевосостоящих ультрамалых областей силикатных стекол, ИЗ натриевоокруженных стеклообразной кремнеземной метасиликатного состава, структурой. Позднее существование в стеклах неоднородностей было подтверждено в 1958 году рентгеновскими исследованиями под малыми углами [28]. Это стало прямым доказательством неоднородного строения стекла. Полученные экспериментальные данные лучше согласовались с кристаллитной теорией, нежели с теорией неупорядоченной сетки Захариасена.

В настоящее время обе теории значительно доработаны и согласуются с микрогетерогенным строением стекла. Большого различия между ними не стало. Современная кристаллитная теория признает, что в простых стеклах дискретные кристаллиты не встречаются, структура стекол рассматривается как имеющая флуктуации среднего порядка. Более упорядоченные области образуют кристаллиты, в которых расположение атомов близко к таковому в соответствующих кристаллических веществах. Кристаллиты связаны областями, 1.2) С более низкой степенью упорядоченности (рис. [27]. Для многокомпонентных систем будет наблюдаться неоднородное пространственное распределение индивидуальных составляющих частей. Интересно отметить, что, хотя кристаллиты в первоначальном своем смысле, как предполагалось Лебедевым, не были найдены в силикатных стеклах, тем не менее, существуют аморфные вещества, такие, как, например, некоторые углеродные материалы [29, 30], которые представляют собой примеры систем, в которых оригинальные идеи кристаллитной гипотезы могут быть справедливы [31].



Рис. 1.2. Схематическое изображение структуры Al₂O₃ (a) кристалл, (b) современная кристаллитная теория, (c) теория неупорядоченной сетки Захариасена. ● – атомы O, ○ – атомы Al. [27]

Представления Захариасена получили свое развитие в работах Greaves G.N., который предложил модель модифицированной непрерывной сетки (рис. 1.3) [32]. К данной модели склоняется большинство современных авторов. Аналогичные представления развивали Тарасов [33], Stevels [34]. Основной особенностью структуры силикатных стекол, по мнению авторов, является наличие прочного кремнекислородного каркаса (трехмерного, листового, цепочечного) и катионов-модификаторов. Химические связи в кремнекислородных цепях являются ковалентно-ионными. Взаимодействие катионов-модификаторов с каркасом, в основном, кулоновское [35].



Рис. 1.3. Модель структуры модифицированного силикатного стекла в рамках модели модифицированной непрерывной сетки Greaves [32]

Рассмотренные выше подходы к описанию структуры материалов в стеклообразном состоянии не единственные, существуют и другие, например, модель витрона [36], напряженного смешанного кластера (с элементами полиморфизма) [37], микропаракристаллов [38] и др. Рассмотрение ряда подходов можно найти в обзоре [31]. Подводя итоги, следует сказать, что, несмотря на длительную историю изучения стеклообразного состояния, адекватной структурной модели стекол все еще не существует. В связи с этим принципиально важным является исследование строения материалов в стеклообразном состоянии современными структурными методами.

К основным методам изучения структуры стекла относятся [39]:

• рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов под большими и малыми углами;

• ядерный магнитный резонанс;

• рентгеновская эмиссионная спектроскопия;

• ИК спектроскопия, включая рамановское рассеяние;

• исследования рассеяния Рэлея, рассеяния Мандельштама-Бриллюэна, неупругое рассеяние нейтронов;

• электронный парамагнитный резонанс;

• спектроскопия видимой области;

• электронная микроскопия.

Ни один из указанных методов не может сразу ответить на все вопросы о структуре, однако в сочетании друг с другом, а также с методами физикохимического анализа дают весьма ценную и достоверную информацию о строении, что позволяет сознательно управлять структурой и свойствами стекла [39].

Рентгеновский дифракционный метод является одним из важнейших методов установления атомной структуры. Применительно к материалам, находящимся в аморфном состоянии, хорошие результаты данный метод дает в сочетании как с другими экспериментальными методами [40], так и с методами компьютерного моделирования [41, 42].

Структурные исследования систем Na₂O · nSiO₂ в кристаллическом и аморфном состояниях

Структурное состояние системы Na₂O·nSiO₂ является предметом большого количества исследований: Williamson J. и Glasser F. P., 1965 [43]; Scherer G. W. и Uhlmann D. R., 1975 [44]; Neilson G.F. и Weinberg M.C., 1984 [45]; Зайцев А.И. и др., 1999 [46]; Greaves G.N. и др., 2000, [47] Давиденко А.О. и др., 2014 [48]. Причина такой активной деятельности состоит главным образом в том, что силикаты натрия имеют большое значение в материаловедении, являясь основными элементами в синтезе стекол и керамики.

Авторы работы [49] указывают на то, что в то время как одни материалы являются хорошо исследованными, для других степень изученности остается на достаточно низком уровне. К примеру, кристаллические материалы состава $Na_2Si_2O_5$, были подробно изучены, т.к. они обладают выраженными ионообменными свойствами и могут использоваться в качестве селективных адсорбентов, катализаторов [50; 51], основного компонента в моющих средствах [52] и т.д. Интересно отметить, что существование некоторых силикатов натрия известно более чем 40 лет, тем не менее, их кристаллические структуры оставались нерешенными. Так, сравнительно недавно было сообщено о детальном структурном исследовании $Na_6Si_8O_{19}$ [53].

Кгüger Н. и соавторы [49] считают, что причина имеющихся проблем с определением структурных характеристик может быть приписана тому факту, что многие из SiO₂-обогащенных фаз, о которых сообщают в литературе, являются метастабильными составами и качество рентгеновской дифракционной картины, получаемой от них, низкое. Williamson J. и Glasser F. P. в своей работе [54] синтезировали монокристалл Na₂Si₃O₇ путем кристаллизации стекла с более 67% молекулярной массы SiO₂ при температуре ~923 К и сообщили о том, что полученный ими монокристалл характеризуется орторомбической Сцентрированной элементарной ячейкой с параметрами: a = 20,6, b = 6,50, c = 4,90Å. Позднее исследования Jamieson P. B. [55] структуры этих кристаллов показало, что их дифракционная картина более сложная и включает в себя дополнительные слабые отражения, индексы которых при индицировании на основе указанной выше элементарной ячейки оказываются нецелочисленными. Анализ сильных отражений показал, что решетка Na₂Si₃O₇ была отнесена к пространственной группе Cmc2₁. Однако имели место недопустимо большое значение фактора недостоверности R~0.18 и чрезвычайно большие смещения некоторых атомов кислорода, поэтому значения координат атомов не приводились.

Kahlenberg V. и др. в своей работе [56] дают описание кристаллической структуры Na₂Si₃O₇, которая была определена прямыми методами, использующими интегральные интенсивности линий на рентгеновской порошковой дифракционной картине, и затем уточнена методом Ритвельда.

Образец Na₂Si₃O₇ был изготовлен путем нагревания гидратированного трисиликата натрия Na₂Si₃O₇·H₂O в воздушном потоке при температурах 350°C, 400°C, 440°C, 540°C и 580°C в течение 2 часов. Образец, полученный при 440°C, использовался для определения структуры. Рентгенограммы были получены на дифрактометре Siemens D5000 в модифицированной геометрии Дебая-Шеррера. Дифрактометр оборудован германиевым монохроматором, установленным в первичных лучах, который позволил выделить CuK α_1 -компоненту. Порошковый образец был загружен в стеклянную кювету 0.3-миллиметрового диаметра, и рентгенограмма была зарегистрирована в диапазоне углов 20 от 12° до 90°.

Индицирование рентгенограммы образца было выполнено в программе TREOR. Слабые пики, принадлежащие фазе примеси, были исключены из обработки. Авторами [56] было установлено, что трисиликат натрия относится к моноклинной сингонии. Пространственная группа симметрии P2₁/c1, периоды элементарной ячейки a=7,1924(5) Å, b=10,6039(8) Å, c=9,8049(7) Å, β =120,2478(4)°, V=646,0(9) Å³ и Z=4. Синтезированный образец принадлежит к группе силикатов с пористой структурой, содержащей тетраэдры [SiO₄], связанные друг с другом тремя - и четырьмя вершинами. Отношение Q₃:Q₄=2:1. Атомы натрия окружены 4 – 6 кислородами. О пористом характере структуры исследуемого образца свидетельствует значение плотности FD=18,6 атомов/1000 Å³, которое сопоставимо с наблюдаемыми в цеолитовых материалах. Полученные данные согласуются с исследованиями, проведенными с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (²⁹Si MAS NMR): в спектре Na₂Si₃O₇ наблюдаются два пика, обусловленные трех - и четырехсвязными [SiO₄]тетраэдрами, соответственно, с отношением интенсивностей 2:1. Топология сетки тетраэдров идентична той, что наблюдается в гидратированном силикате натрия Na₂Si₃O₇·H₂O (рис. 1.4), структурные исследования которого были проведены ранее в работе [57].



Рис. 1.4. Возможные соединения между атомами Si в структурах (а) $Na_2Si_3O_7 u$ (b) $Na_2Si_3O_7 \cdot H_2O$ в проекции на направление [001]. Q₄- и Q₃-атомы представлены черными и белыми сферами, соответственно. Кислородные атомы опущены [56]

Авторы работы [57] синтезировали гидратированный трисиликат натрия, который потом частично обезвоживали в присутствии этиленгликоля. Определение структуры монокристалла показало, что образец, получивший название Mu-11, является представителем редкой кристаллохимической группы силикатов с пористой структурой. Нагреванием этого материала выше 360°C из

структуры удаляются молекулы воды, и получается порошок, дающий иную дифракционную картину, который устойчив до ~ 580°С.

Сравнение между кристаллографическими данными Na₂Si₃O₇·H₂O и Na₂Si₃O₇, приведенными в таблице 1.1, указывает на близкое соотношение структур. Основные структурные единицы обеих структур так же, как и структурный мотив, Уменьшение периода идентичны. трансляции В направлении [010] в Na₂Si₃O₇ может быть, прежде всего, связано co значительным сокращением размера шестичленных колец из-за разворотов тетраэдров. Четырехчленные кольца, принадлежащие тому же самому слою, почти одинаковы. С другой стороны, увеличение периода ячейки вдоль оси с в безводной фазе также объясняется разворотами тетраэдров без разрыва связей. Изменения структуры могут быть обусловлены процессом обезвоживания.

Таблица 1.1. Сравнение основных кристаллографических параметров Na₂Si₃O₇·H₂O и Na₂Si₃O₇ [56]

a (Å)	<i>b</i> (Å)	c (Å)	eta (°)	$V(Å^3)$	Пространственная группа	Источник
7.3087	12.7246	9.0913	119.01	739.4	$P12_{1}/c1$	[57]
7.1924	10.6039	9.8049	120.2479	646.0	$P12_{1}/c1$	[56]

В своей работе Kahlenberg V. и соавторы подчеркнули, что их результаты отличаются от полученных ранее Williamson J. и Glasser F. P. в работе [54]. Они отмечают, что, по-видимому, существуют различные модификации трисиликата натрия в зависимости от способа получения. В настоящее время активно изучается влияние способа получения на структуру трисиликата натрия.

Fleet M. E. и Henderson G.S. [58] исследовали образец Na₂Si₃O₇, синтезированный под высоким давлением. Авторы в своей работе указали, что образец кристаллизуется в моноклинной сингонии (параметры элементарной ячейки: a=8,922(2) Å, b=4,8490(5) Å, c= 11,567(1) Å, β = 102,64(1)°, пространственная группа C2/c) и содержит диортосиликатные [Si₂O₇]-группы, и изолированные [SiO₆]-октаэдры (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Структура Na₂Si₃O₇, по данным работы [58], представленная в виде многогранников

Обсуждение полиморфизма анионов [Si₃O₇] в слоистых силикатах приведено в работе Пущаровского Д.Ю. и Белова Н.В. [59].

Структура аморфных систем $Na_2O \cdot nSiO_2$ так же сильно зависит от способа получения и соотношения компонентов. Так, в одной из первых работ [60] по натриево-силикатных исследованию структуры стекол приведены рентгеновские дифрактограммы для пяти образцов (рис. 1.6а), вид которых, а, следовательно, и структура стекол, меняются в зависимости от содержания Na₂O. Авторами с помощью Фурье-анализа кривых рассеяния рентгеновских лучей были рассчитаны кривые радиального распределения атомов для всех пяти образцов (рис. 1.66). Анализ полученных кривых позволил установить несколько важных моментов: каждый атом кремния окружен 4 атомами кислорода на расстоянии около 1,62 Å, при этом каждый атом натрия имеет в своем окружении примерно 6 атомов кислорода, расстояние Na-O составляет около 2,358 Å. Часть атомов кислорода соединена с 2 атомами Si (мостиковые атомы кислорода), а часть только с одним (немостиковые). С увеличением содержания натрия, доля немостиковых атомов кислорода увеличивается. Ионы натрия Na⁺ расположены случайным образом В различных порах кремнекислородной сетки.

Предложенная в работе [60] модель структуры соответствует модели неупорядоченной сетки, иллюстрированной на рис. 1.1.

Наличие в стекле простых дискретных молекул, таких как SiO₂, Na₂O, Na₂Si₂O₅ и Na₂SiO₃, однозначно исключается, тем не менее, авторы не отрицают возможность существования в структуре стекла областей, упорядоченных по типу данных кристаллитов. Однако размеры этих областей не будут превышать размеры одной элементарной ячейки.



Рис. 1.6. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (а) и кривые радиального распределения (б) для натриевых силикатных стекол [60]

Авторами работ [61, 62] изложены результаты структурных исследований ряда натриево-силикатных стекол методом рентгеновской спектроскопии Na и Si K-края поглощения (EXAFS). Сравнение спектров EXAFS по краю линии поглощения кремния показало, что структуры натриевых силикатных стекол, с различным содержанием натрия, подобны и имеют определенное сходство с аморфным SiO₂ благодаря наличию жестких тетраэдров [SiO₄] в сетках стекол. Незначительные различия в данных EXAFS были связаны с присутствием модификатора и изменениях в распределении структурных единиц Q_n, представляющих кремнекислородные тетраэдры с различным соотношением

мостиковых и немостиковых атомов кислорода. Спектры EXAFS натрия демонстрируют более высокую частоту осцилляций по сравнению со спектрами EXAFS кремния, что свидетельствует о большей длине связи Na-O, в отличие от Si-O, и о различных силах связи. Анализ данных показывает, что ближайшее окружение щелочных катионов зависит от состава. Для объяснения полученных модифицированной результатов авторами была предложена модель непрерывной сетки, аналогичной модели, приведенной на рис. 1.3. Данная модель учитывает как ковалентную природу связи атомов кремния, так и ионное взаимодействие щелочных катионов. Она описывает структуру стекла силиката натрия как взаимопроникновение двух подсистем: случайной непрерывной ковалентной сетки SiO₂ и ионной Na₂O. Связь между двумя сетками обеспечивается посредством немостиковых атомов кислорода, которые координируют катионы-модификаторы. Это приводит к локальной структурной упорядоченности катионов натрия и расположенных вокруг немостиковых атомов кислорода И образованию каналов протекания. Эта модель подтверждается многими современными исследованиями [63-65].

Так, авторы работы [63] методом неупругого рассеяния нейтронов и моделирования методом молекулярной динамики исследовали взаимосвязь между быстрой диффузией ионов натрия в различных силикатах натрия и результирующей структурой.

В работе [63] доказано существование каналов, обеспечивающих диффузию натрия в статической структуре. На рис. 1.7 представлен снимок структуры трисиликата натрия полученный с помощью моделирования методом молекулярной динамики. Авторы указывают на то, что формирование предпочтительных путей для диффузии иона не зависит от концентрации окиси натрия (в изученном диапазоне составов: от тетрасиликата натрия до дисиликата), изменения температуры или плотности. Формирование каналов объясняет на микроскопическом уровне наблюдаемые макроскопические свойства массовой диффузии ионов в силикатах натрия.



Рис. 1.7. Снимок структуры трисиликата натрия при 2100 К. Плотность 2,2 г/см³. Темные сферы, которые связаны друг с другом, представляют атомы Na. Светлые – атомы Si и O, эти сферы связаны друг с другом ковалентными связями, показанными как линии между атомами Si и O [63]

Na/Si системах $Na_2O \cdot nSiO_2$ Влияние соотношения в было экспериментально исследовано в работе [66] с помощью ¹⁷О MQMAS ЯМР (Multiple-Quantum MAS - спектроскопия многоквантовых квадрупольных переходов). Для образцов, содержащих до 50 mol% Na₂O, квадрупольные параметры связи всех форм кислорода (то есть мостиковых и немостиковых) зависели от содержания натрия. На основании этого авторы пришли к выводу, что исследуемые образцы не состоят из отдельных областей, богатых натрием или кремнием: добавление натрия вызывало изменения в квадрупольных параметрах связи мостикового и немостикового кислорода, а не только немостикового, как предполагается в модели модифицированной непрерывной сетки. Аналогичные результаты были получены авторами работы [67], в которой приведены структурные исследования стеклообразных силикатов натрия методами многоядерной ЯМР спектроскопии в сочетании с расчетами из первых принципов.

Анализ литературных данных показал, что несмотря на большое количество работ, связанных с изучением структуры систем Na₂O·nSiO₂, ближний и средний порядок в расположении атомов по-прежнему дискутируется даже для таких, казалось бы, простых систем. Введение модифицирующих добавок только добавляет дополнительный уровень сложности. Количественные оценки структурного беспорядка, в основном связанные с распределением углов связи Si-O-Si и длин связей Si-O, могут быть получены при интерпретации экспериментальных данных, полученных методами ЯМР и РСА в сочетании с построением атомных конфигураций методом молекулярной динамики.

1.3. Модифицирование жидкого стекла

Авторы работы [14] обращают внимание на то, что специфической особенностью силикатных систем является то, что при изменении химического состава, например, по мере уменьшения щелочности от высокощелочных систем до золей кремнезема, происходит изменение их свойств, связанное с принципиальными изменениями физико-химической природы растворов, в частности, с появлением в системе высокополимерного кремнезема в коллоидной форме. Помимо этого, по данным [10], жидкие стекла реагируют на самые незначительные изменения условий: температура окружающей среды, концентрация углекислоты, длительность выдерживания и др. Одним из путей регулирования свойств растворимого стекла является его модифицирование.

В работе [10] рассмотрены перспективные пути модифицирования ЖС химически активными добавками органической и неорганической природы с целью получения связующих и композиционных материалов с улучшенными свойствами. Под модифицированием авторами понимается изменение структуры щелочных силикатных растворов и продуктов их конденсации путем введения В растворимое стекло добавок-модификаторов. Следствием модифицирования является изменение технических свойств стекла – вязкости, поверхностного натяжения, адгезионных свойств, кинетических характеристик

процесса отвердевания, водостойкости продуктов конденсации и др. Эффект быть достигнут введением неорганических органических может И модификаторов как на стадии растворения силикат-глыбы, так и в готовое жидкое стекло. Добавка-модификатор может выступать в качестве отвердителя жидко-стекольной композиции. В работах [68, 15] показано, что при взаимодействии с различными органическими и неорганическими веществами равновесие в растворах щелочных силикатов может быть нарушено. Система переходит в конденсированное состояние, проявляя при этом высокие вяжущие свойства. Активные добавки позволяют не только интенсифицировать поликонденсацию жидко-стекольных связующих, но и могут придавать продуктам твердения новые свойства.

Поскольку, как отмечают авторы [10], важнейшим свойством ЖС является его способность даже при незначительных изменениях химического состава (а часто и без него) переходить из состояния истинного раствора в коллоидный и далее в стабилизированный кремнезоль (причем, часто в системе присутствуют все три фазы одновременно), то при классификации активных добавок следует отметить в первую очередь их влияние на коллоидную стабильность ЖС. Деление активных добавок по их способности коллоидировать и коагулировать, или, наоборот, стабилизировать ЖС, по данным [10] представлено в таблице 1.2.

Систематизация добавок в зависимости от характера их взаимодействия с ЖС позволяет определять конкретные способы воздействия на свойства жидкостекольных связующих [10].

Одним из методов получения модифицированных материалов на основе жидкого стекла является золь-гель технология, при которой исходные компоненты совмещаются в растворе. Достоинство золь-гель технологии, как отмечено в работе [69], состоит в возможности получения как объемных монолитных материалов, так и высокодисперсных порошков, используемых в дальнейшем в качестве наполнителей композитов. Авторами [11] на примере силикофосфатных ксерогелей было показано, что продукты золь-гель синтеза могут представлять собой сложные многоуровневые нанокомпозиты, зачастую

28

29

Таблица 1.2. Активные модификаторы ЖС [10]

Вещества	Активный механизм действия					
	Коагулирующие					
Неорганические и органичес-	Увеличение модуля					
кие кислоты, кислотные ок-	коллоидация — гелеобразование					
сиды, кислые соли, пиросоли,						
соли слабых оснований, фе-						
нолы						
Гидроксиды поливалентных	Образование гидросиликатов					
металлов						
Соли щелочных металлов и	Высаливание					
аммония						
Соли поливалентных метал-	Образование силикатов и оснований					
лов и основные оксиды						
Фторсиликаты	Гидролиз фторсиликатных соединений ->					
	гелеобразование					
Спирты, фенолы, эфиры	Агрегатирование силоксановых олигомеров за					
	счет водородных связей					
	Стабилизирующие					
Щелочи	Понижение модуля — деполимеризация —					
	образование моносиликатов					
Органические основания (на-	Деполимеризация					
пример, четвертичного аммо-						
ния)						

имеющие аморфную структуру. Как показал анализ научной литературы, вопрос о строении материалов в стеклообразном состоянии даже для достаточно простых систем ещё далеко не ясен. С увеличением числа сортов атомов, входящих в состав композита, становится сложнее связать изменение свойств с какой-либо определенной информацией о его структуре. В этом плане перспективными для исследования атомной структуры представляются рентгенографические методы, как наиболее чувствительные к малейшим структурным изменениям.

Исследованию многокомпонентных силикатных систем в некристаллическом состоянии рентгеновскими методами посвящены работы [70-72]. Авторами изучалось влияние концентрации трех составляющих стекла минералов – ортоклаза (KAlSi₃O₈), диопсида (CaMgSi₂O₆) и апатита (Ca₃(PO₄)₃F) на характеристики ближнего порядка и микронеоднородную структуру. Для

образцов 1, 2, 3, и 4, процентное соотношение диопсида и апатита составляло 80-10, 70-20, 65-25, и 60-30 мас%, соответственно. Содержание ортоклаза во всех образцах было 10 мас%. На рис. 1.8 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния I(S), S-взвешенной интерференционной функции H(S) и парной функции D(r) для исследованных в указанных работах образцов. Диффузная дифракционная картина свидетельствует о том, что образцы являются аморфными. Положения первых максимумов на кривых I(S) согласуются с самыми сильными линиями кристаллических минералов, 1.8a). используемых при изготовлении образцов (рис. Различия В дифракционных эффектах наиболее заметны на кривых H(S) (рис. 1.86). Первые максимумы на кривых распределения парных функций D(r) для образцов 1 и 2 соответствуют значению $r \approx 1.6$ Å, что характерно для межатомного расстояния Si-O в кремнекислородных тетраэдрах (а также близко к расстояниям Al-O и P-O в алюмо- и фосфор-кислородных тетраэдрах). Первые максимумы на кривых D(r) образцов 3 и 4 сдвинуты к значениям r<1,6Å по сравнению с таковыми для образцов 1 и 2, что свидетельствует об уменьшении кратчайшего межатомного расстояния.

В работе [70] авторы приводят, рассчитанные из кривых распределения функций парных D(r)всех исследуемых образцов, ДЛЯ радиусы координационных сфер, дисперсии радиусов и координационные числа (таблица 1.3). Результаты, полученные для образца 1, показывают, что радиусы координационных сфер Si-O, Ca-O, O-O и Ca-Mg в исследуемом стекле равны или очень близки к таковым для кристаллического диопсида, в то время как расстояния Si-Si и Ca-Si меньше. Уменьшение длины связи Si-Si свидетельствует об уменьшении углов связей Si-O-Si. Характеристики ближнего порядка, полученные для образца 2, незначительно отличаются от рассчитанных для образца 1.



Рис. 1.8. Кривые распределения для четырех образцов стекол: а - интенсивности рассеяния в сравнении со штрихдиаграммами кристаллических диопсида и апатита; б - функции H(S); в –парных функций D(r) [70]

Было установлено, что ближний порядок в образцах 3 и 4 отличается от такового в образцах 1 и 2. Координационное число на первой сфере Si-O образцов 3 и 4 завышено (см. таблицу 1.3). В работе [70] показано, что это связано с вкладом пар атомов P-O, для которых r_{ij}=1,55 Å и N_{ij}=6,2. Например, в образце 4 на 16 связей Si-O приходится одна связь P-O. Помимо этого, наблюдается уменьшение дисперсий межатомных расстояний Fe-O, O-O, Si-Si, Ca-Si, и Ca-Mg. Увеличение содержания апатита в стекле до 30 мас% приводит к уменьшению длин связей Fe-O и Ca-Si и увеличению длин связей Ca-O, O-O, Si-Si и Ca-Mg. Межатомные расстояния Si-O и первые координационные числа для Si, приведенные в таблице 1.3 для образца 3 и теоретического расчета, выполненного для кристаллических фаз диопсида и апатита, являются усредненными по катион-кислородным многогранникам с Si, P, и Al в роли катионов.

Таблица 1.3. Характеристики ближнего порядка r_{ij} , $N_{ij}\pm\Delta N_{ij}$, σ_{ij} в стеклах 1 и 3 в сравнении с таковыми для кристаллического диопсида и усредненными координационными числами для кристаллических фаз диопсида и апатита [70]

Тип сферы	Образец 1			Кристал- лический диопсид		Образец 3			Кристал- лический диопсид и апатит	
	r _{ij} , Å	$N_{ij} \pm \Delta N_{ij}$	$\sigma_{ij}, Å$	⟨r _{ij} ⟩, Å	(N _{ij})	r _{ij} , Å	$N_{ij} \pm \Delta N_{ij}$	σ _{ij} , Å	⟨r _{ij} ⟩, Å	(N _{ij})
Si-O	1,65	3,9±0,1	0,005	1,63	4,0	1,62	4,88±0,15	0,005	1,62	4,85
Fe-O	1,83	5,6±0,5	0,25	1,76	6,0	1,79	6,2±0,1	0,01	1,76	6,0
Ca-O	2,31	8,0±0,2	0,28	2,31	8,0	2,37	7,7±0,1	0,31	2,33	8,2
0-0	2,67	4,1±0,1	0,3	2,67	4,0	2,70	4,9±0,1	0,005	2,67	4,1
Si-Si	2,89	4,1±0,2	0,2	3,15	4,2	2,94	4,1±0,2	0,05	3,15	4,2
Ca-Si	3,26	8,1±0,4	0,25	3,32	8,1	3,24	6,5±0,1	0,05	3,28	8,3
Ca-Mg	3,56	$2,8\pm0,2$	0,1	3,54	2,5	3,60	4,7±0,3	0,01	3,54	2,5

Прим.: (r_{ij}), (N_{ij}) - средневзвешенные значения межатомных расстояний и суммарные координационные числа, рассчитанные для кристаллических структур

На основании анализа данных, представленных в таблице 1.3, авторы [70] пришли к выводу, что ближний порядок в многокомпонентных стеклах системы диопсид-ортоклаз-апатит, изготовленных на основе горнопромышленных отходов, аналогичен таковому в кристаллическом диопсиде, при условии, что содержание диопсида в стекле превышает 65 мас%. В случае, когда доля апатита в стекле более 20 мас%, изменения в расположении атомов в области ближнего упорядочения существенны, в частности, возрастает влияние фосфоркислородных связей. При этом дисперсия радиусов координационных сфер для этих образцов значительно снижается. Методом РМУ (рассеяние под малыми углами) в работе [72] показано, что процессы ликвации в стеклах, содержащих более 20 мас% апатита, проходят с выделением фазы кристаллического апатита, представляющей собой микронеоденородности (или микровключения) размерами 100-120 Å в аморфной матрице стекла.

В настоящее время интерес к изучению ближнего порядка в материалах, находящих в некристаллическом состоянии, только растет. Так, понимание атоматомных взаимодействий в высокотемпературных расплавах (не только

для широкого круга областей, включая силикатных) важно сценарии расплавления активной зоны ядерного реактора, эволюции планетных тел (в частности, мантии Земли), формирование стекол и зарождение кристаллов [73]. Касательно силикатных расплавов и стекол особое внимание уделяется координационному локальному окружению катионов, Т.К. его знание необходимо фундаментального физических для понимания И термодинамических свойств силикатных стекол и расплавов [74]. Например, соотношение катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях влияет на полимеризацию, вязкость, плотность и теплоемкость силикатных расплавов [75].

Локальное координационное окружение металлов, в частности таких, как Fe, Ti, Ni и Co, в силикатных стеклах и расплавах является недостаточно изученным. Основная трудность связана с тем, что его трудно предсказать, т.к. существует целый ряд возможных координационных геометрий, в том числе редко встречающихся в кристаллических силикатах, таких как тригональные бипирамиды или квадратные пирамиды [74].

В работе [76] с использованием рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) исследовалось окружение ионов Fe²⁺ в жидком Fe₂SiO₄ при температуре 1575 К и давлении 10⁻⁴ ГПа (1 бар). Авторами показано, что длина связи Fe²⁺-O составляет (1,98±0,02) Å по сравнению с \approx 2,22 Å в кристаллическом Fe₂SiO₄ (фаялит) при температуре плавления (1478 K), что указывает на снижение в среднем координационного числа Fe²⁺ с шести для фаялита до четырех в жидкости. Модель локальной структуры вокруг Fe²⁺ в жидком Fe₂SiO₄, в которой Fe²⁺ и Si⁴⁺ имеют тетраэдрическое кислородное окружение, а кислород окружен двумя ^{IV}Fe²⁺ и одним ^{IV}Si⁴⁺, представлена на рис. 1.9.

В работе [77] методом дифракции нейтронов в сочетании с EPSRмоделированием (Empirical Potential Structure Refinement) исследовалось силикатное стекло состава NaFeSi₂O₆. В таблице 1.4 представлены средние значения координационных чисел, полученные в результате EPRSмоделирования, а также распределение координационных чисел для каждого катиона. Интересно, что около 60% ионов железа (Fe³⁺) имеют координационное



Рис. 1.9. Модель структурных изменений вокруг кислорода, связывающего координационные многогранники, при переходе кристалл-жидкость для Fe₂SiO₄ [76]

число 4, расстояние Fe-O составляет (1,87±0,01) Å. Данное значение отличается от такового в соответствующей кристаллической фазе NaFeSi₂O₆, где ионы железа имеют октаэдрическое окружение. Авторы работы [77] пришли к выводу, что координационные многогранники ^{IV}Fe³⁺ хаотически распределены в кремнекислородной матрице и соединены вершинами с тетраэдрами SiO₄. Дополнение сетки стекла ^{IV}Fe³⁺, в сочетании с наличием ионов Na⁺, действующих как компенсаторы заряда, является причиной уникальных физических свойств железосодержащих натриево-силикатных стекол, таких, как увеличение модуля упругости с увеличением концентрации железа.

		1	1 ' '				,		1	
Пара	r _{катион-О}	N _{ij} ,	%	%	%	%	%	%	%	%
атомов	(Å)	ат.	N _{ij} =3	N _{ij} =4	N _{ij} =5	N _{ij} =6	N _{ij} =7	N _{ij} =8	N _{ij} =9	N _{ij} =10
Si-O	1,61	4,0	0,4	99,5	0,1	0	0	0	0	0
Fe-O	1,89	4,4	1	59	36	4	0	0	0	0
Na-O	2,30	7,0	0	2	9	23	29	2	10	3
σ _{Fe-O}	-	0,03	0,34	2,29	2,25	0,91	0,00	0,00	0,00	0,00

Таблица 1.4. Средние координационные числа, полученные в результате EPRSмоделирования и распределение координационных чисел для каждого вида [77]

В работе также доказано наличие в структуре NaFeSi₂O₆ 5-координированного железа, расстояние Fe-O для которого составляет (2,01±0,01) Å. Виды координационных многогранников ^VFe³⁺ в структуре стекла NaFeSi₂O₆ представлены на рис. 1.10.



Рис. 1.10. Три примера координационных многогранников ^VFe³⁺ в структуре стекла NaFeSi₂O₆: тригональная бипирамида (справа), квадратная пирамида (слева) и промежуточный, искаженный многогранник (в центре) [77]

Авторы работы [78] методом Рамановской спектроскопии изучали структуру стекол составов TiO₂-SiO₂, Na₂SiO₃-TiO₂, и CaSiO₃-TiO₂, а также для фресноита (Ba₂TiSi₂O₈), титаната бария (Ba₂TiO), рутила и анатаза. Анализ спектров показал отсутствие 6-координированного титана (^{VI}Ti) за исключением случаев, когда присутствуют микрокристаллы анатаза. Титан имеет четверную координацию во всех исследованных стеклах с низким содержанием TiO₂. Тем не менее, сравнение спектров стекол со спектрами кристаллического фресноита (^VTi), стекла состава Ba₂TiSi₂O₈ и β-Ba₂TiO₄ (^{IV}Ti) показало, что при высоком содержании TiO₂ в стеклах, включающих в себя щелочные оксиды, титан координирован пятью кислородами. В стеклах, содержащих щелочно-земельные металлы, для титана характерны оба типа координации: четверная (^{IV}Ti) и пятерная (^VTi).

В работе [79] представлен обзор исследований структуры силикатных и боратных стекол, содержащих никель. Авторы продемонстрировали возможную взаимосвязь широкой цветовой гаммы данных стекол и существования трех видов координационного окружения никеля: ^{IV}Ni, ^VNi и ^{VI}Ni.

В работе [80] сообщается о четверной координации ионов кобальта в стеклах состава R_2O –CaO–4SiO₂ (R = K, Na), содержащих 5 весовых % CoO. Более подробные обзоры по изучению структуры и свойств расплавов и стекол разных составов можно найти в работах [40, 81, 82].

При исследовании материалов, находящихся в некристаллическом состоянии, методом Уоренна-Финбака, в качестве первого приближения, используются данные для кристаллических фаз. Согласно принципу Иоффе-Регеля [83] ближний порядок в материалах в аморфном и кристаллическом однотипен. Однако состояниях анализ литературных данных ПО системам показал, зачастую координационное многокомпонентным ЧТО кислородное окружение катионов является заниженным по сравнению с таковым в соответствующих кристаллических фазах. Возможные причины этого занижения в настоящее время активно обсуждаются.

1.4. Компьютерное моделирование структуры аморфных кремнеземов

Большинство работ, посвященных изучению структуры материалов в стеклообразном состоянии, включает в себя как минимум два метода исследования: экспериментальный и компьютерное моделирование. Данный подход вполне обоснован, т.к. любой экспериментальный метод не содержит достаточно информации, чтобы дать исчерпывающее уникальное структурное решение.

В работе [84] рассмотрены проблемы связанные с исследованием расположения атомов в наноструктурированных материалах, которые в настоящее время активно синтезируются. Затронутые авторами вопросы можно отнести к любым некристаллическим материалам. Поиск структурных решений должен осуществляться путем координации работ исследователей с широким кругом научных знаний. В работе подчеркнуто, что в настоящее время это происходит, но достаточно разрозненно: несколько групп работают независимо над одной и той же проблемой и взаимодействуют через литературу и

36
конференции. Авторы предлагают осуществлять сбор экспериментальных данных, насколько это возможно, для одних и тех же образцов или образцов из одной и той же партии, и в дальнейшем использовать полученную совокупность данных для совместной глобальной оптимизации структуры, т.к. решение этой задачи требует мощных суперкомпьютеров.

Анализируя всё вышесказанное, можно утверждать, что в рентгеноструктурном анализе аморфных материалов для построения моделей атомной структуры необходимыми данными, рассчитанными из эксперимента, являются:

• кривые распределения интенсивности I(S) полученные в широком интервале значений модуля дифракционного вектора S;

• S-взвешенные интерференционные функции H(S) (их применение целесообразно в силу более высокой контрастности по сравнению с I(S));

• функции радиального распределения атомов W(r);

• количественные характеристики ближнего порядка.

К количественным характеристикам ближнего порядка в стекле можно отнести координационные числа (число ближайших соседей атомов и их тип), радиусы координационных сфер, дисперсии расстояний между частицами, дальность корреляции (размеры области ближнего упорядочения) [85].

Использование количественных характеристик ближнего порядка для анализа адекватности полученных в результате молекулярно-динамического (МД) эксперимента моделей структуры можно найти в работе [86]. Автором был проведен целый ряд МД экспериментов для некоторых силикатных стекол: натриевых, натриево-каливых, боро-силикатных и др. В таблице 1.5 приведены результаты расчета характеристик ближнего порядка моделируемых натриевых силикатных стекол при температуре 625 К при различном соотношении компонентов. Характеристики ближнего порядка, рассчитанные в ходе МД эксперимента, во-многом близки к соответствующим данным, полученным из рентгенографического эксперимента, в частности, авторы ссылаются на результаты, представленные в работе [23].

	60SiO ₂	·8Na ₂ O	$57SiO_2 \cdot 14Na_2O$		$53SiO_2 \cdot 22Na_2O$		$48SiO_2 \cdot 32Na_2O$	
	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.
Na-O (I)	2,40	4,2	2,48	4,6	2,32	4,5	2,31	4,5
Na-Si (I)	3,41	6,1	3,23	5,6	3,30	5,1	3,22	4,5
Na-Na (I)	3,21	1,3	3,4	2,2	3,1	3,8	3,1	4,9
Si-O (I)	1,61	4,2	1,62	4,3	1,63	4,4	1,63	4,4
Si-Si (I)	3,17	4,2	3,19	4,2	3,19	4,0	3,20	3,4
0-0 (I)	2,56	6,1	2,56	6,1	2,56	5,9	2,56	5,3

Таблица 1.5. Результаты расчета характеристик ближнего порядка для структур натриевых силикатных стекол, полученных в результате МД эксперимента

Большинство теоретических работ по исследованию структуры щелочных и щелочноземельных силикатных стекол фокусируется на вычислении таких параметров, как углы и длины связей, а также распределений по углам и расстояниям. К примеру, авторы работы [87] при моделировании структуры систем Na₂O-SiO₂ рассчитывали функции радиального распределения и изучали изменение длин связей Si-O, Si -Si, O-O и Na-O и углов Si-O-Si и O-Si-O в зависимости от процентного содержания Na₂O. Авторами обнаружено уширение первого максимума, отвечающего кратчайшему расстоянию Si-O, на кривой радиального распределения с увеличением содержания Na₂O (см. рис. 1.11).



Рис. 1.11. Первый максимум Si-O для моделей натриево-силикатных стекол: Q-0,0 mol% Na₂O, A-5%, B-10%, C-15%, D-20%, E-25% и F-30% [87]

Huang C. и Cormack A.N. объясняют уширение первого максимума комбинацией эффектов: уменьшение длины связи кремний-немостиковый кислород и увеличение длины связи кремний-мостиковый кислород по сравнению с чистым кварцевым стеклом. Наиболее резко это проявляется в стеклах с большим содержанием оксида натрия. Достоверность полученных в [87] результатов авторы проверяют сравнением теоретически рассчитанных функций радиального распределения таковыми, С полученными при исследовании образцов натриево-силикатных стекол с помощью рассеяния нейтронов и рентгеновской дифракции (см. рис. 1.12), опубликованными в работах [23, 88]. Это позволяет делать вывод о том, что метод молекулярной динамики может применяться при исследованиях материалов В состоянии. Подробный возможностей метода некристаллическом обзор молекулярной динамики применительно К исследованиям структуры силикатных стекол и расплавов можно найти в работе [89].



Рис. 1.12. Сравнение радиальной функции распределения натриевосиликатного стекла по данным:

– МД эксперимента («MD», 30 mol% Na₂O),

- нейтронного рассеяния [88] («neutron», 33,3 mol% Na₂O)

– рентгеновской дифракции [23] («X-Ray», 33,9 mol% Na₂O).

Компьютерное моделирование часто используется исследователями как дополнительный метод, позволяющий расширить границы применимости

экспериментальных методов. Так авторы работы [48] применяют моделирование методом обратного Монте-Карло в сочетании с рентгендифракционными исследованиями, в работе [63] продемонстрировано использование моделирования методом молекулярной динамики и неупругого рассеяния нейтронов, авторы работы [67] комбинируют моделирование из первых принципов и многоядерную ЯМР спектроскопию и т.д.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

2.1. Условия приготовления высокодисперсных модифицированных кремнезёмных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла

Объектом исследования металлосиликатные порошки, являлись полученные по золь-гель технологии из систем на основе щелочно-силикатного раствора. Все исследуемые образцы предоставлены Государственным научным учреждением Институтом механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси (ИММС НАН Беларуси). В качестве щелочно-силикатного раствора использовали промышленно выпускаемое жидкое стекло – 53% водный раствор силиката натрия (ГОСТ 13078, силикатный модуль $n=2,9\pm0,1$ плотность $\rho=1,45$ г/см³). Образцы исходных ксерогелей получены из водного раствора силиката (ВРС) натрия при различных условиях дегидратации до постоянного веса: при 200°С и в условиях микроволнового воздействия. Основной компонент дегидратированного ВРС представляет трисиликат натрия Na₂Si₃O₇.

Обработку образцов в условиях воздействия микроволнового нагрева (МВН) проводили при частоте (2463±10) МГц. Для экспериментальных работ использовали СВЧ-печь марки СП-125 с металлической камерой объемом 0,035 м³. Выходная мощность (860±10) Вт, коэффициент пропускания 30%, коэффициент равномерности нагрева – не менее 0,8. Воздействие МВН на исходные растворы проводилось до полной дегидратации системы.

Композиции ЖС-Металл формировали из смесей, полученных при введении в раствор ЖС водных растворов модификатора, в роли которого использовали соли металлов TiC₂O₅, NiSO₄, CoSO₄ и FeCl₂. Полученные смеси отфильтровывали до постоянного значения pH фильтрата, дегидратировали на воздухе и сушили при 325-330 К, после чего диспергировали и просеивали. Данный выбор образцов обусловлен рядом факторов. Во-первых, по исследованиям [3] в ряду сульфатов Ni, Co, Fe и Ti, есть незначительные различия в ИК-спектрах, микроструктуре порошков, но они имеют все аналогичный характер, и разница (небольшая) обусловлена типом металла. Таким образом, выбор был ограничен сульфатами двух металлов Со и Ni расположенных рядом в таблице Менделеева (Z=27 и Z=28, соответственно), с целью установить роль металла. При использовании же хлоридов и органических ИК-спектроскопии и просвечивающей солей по данным электронной микроскопии отмечается резкое изменение в структуре и морфологии порошков. Во-вторых, все исследуемые образцы дают рентгеноаморфную картину рассеяния, и у модифицированных солями металлов ксерогелей наблюдается рост интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в области малых углов. Исследование многокомпонентных систем, находящихся в рентегеноаморфном состоянии, в виду немногочисленного количества работ по данной тематике, представляет интерес с позиций физики конденсированного состояния. Химические составы исходных продуктов В расчете на полностью дегидратированные образцы представлены в таблице 2.1.

В таблице 2.2 приведен расчет формульных единиц исследуемых образцов, исходя из весовых соотношений, приведенных в таблице 2.1. Методика расчета описана в работе [90].

Композиция	ия Соотношение, в граммах		ρ _и , _{г/см³}	П, %	Q, %	Гель- фракция, %
$\begin{array}{c} 3SiO_2 \cdot Na_2O - \\ FeCl_2 \end{array}$	3SiO ₂ ·Na ₂ O/FeCl ₂ =25/12,5	0,25	1,33	81,2	18,8	75,7
$\begin{array}{c} 3SiO_2 \cdot Na_2O - \\ TiC_2O_5 \end{array}$	3SiO ₂ ·Na ₂ O/TiC ₂ O ₅ =50/25	0,28	1,82	84,6	15,4	57,9
$\begin{array}{c} 3\text{SiO}_2\cdot\text{Na}_2\text{O}-\\ \text{CoSO}_4 \end{array}$	3SiO ₂ ·Na ₂ O/ CoSO ₄ =50/25	0,56	1,48	62,2	37,8	63, 9
$\begin{array}{c} 3SiO_2 \cdot Na_2O - \\ NiSO_4 \end{array}$	3SiO ₂ ·Na ₂ O/ NiSO ₄ =26/12	0,33	1,43	76,9	23,1	62,5

Таблица 2.1. Химические составы исходных продуктов в расчете на полностью дегидратированные образцы

где $\rho_{\rm H}$ – насыпная плотность; $\rho_{\rm u}$ – истинная плотность; Π – пористость; Q – коэффициент компактности.

Данные о химическом составе образцов, представленные в таблице 2.2, использованы в процессе поиска кристаллических аналогов в различных базах данных структурных характеристик, в частности в ICSD [91].

Весовые проценты, %	Молекулярный	Химическая формула *	
	состав %		
3SiO ₂ ·Na ₂ O=25г=66,67%	66,67/242=0,2755	3SiO ₂ ·Na ₂ O·0,95FeCl ₂ или	
FeCl ₂ =12,5r=33,33%	33,33/128=0,2604	$Na_2Si_3O_7Fe_{0,95}Cl_{1,9}$	
3SiO ₂ ·Na ₂ O=50г=66,67%	66,67/242=0,2755	3SiO ₂ ·Na ₂ O·0,80TiC ₂ O ₅ или	
TiC ₂ O ₅ ·=25r=33,33%	33,33/152=0,2193	$Na_2Si_3O_{11}Ti_{0,8}C_{1,6}$	
3SiO ₂ ·Na ₂ O=50г=66,67%	66,67/242=0,2755	3SiO ₂ ·Na ₂ O·0,78CoSO ₄ или	
CoSO ₄ =25r=33,33%	33,33/155=0,2150	$Na_2Si_3O_{10,12}Co_{0,78}S_{0,78}$	
3SiO ₂ ·Na ₂ O=26г=68,42%	68,42/242=0,2827	3SiO ₂ ·Na ₂ O·0,72NiSO ₄ или	
NiSO ₄ =12r=31,58%	31,58/155=0,2037	$Na_2Si_3O_{9,88}Ni_{0,72}S_{0,72}$	

Таблица 2.2. Расчет химической формулы для исследуемых образцов

* количество 3SiO₂·Na₂O принято за единицу

Исследуемые образцы ксерогелей представляют собой мелкодисперсный порошок. Для проведения съемки в геометрии на отражение исходный состав насыпали в кювету с добавлением слабого спиртового раствора клея БФ-6, рассеивающей способностью, обладающего низкой затем выравнивали поверхность образца с помощью стекла и оставляли при комнатной температуре на 2 часа. Для проведения съемки в геометрии на просвет образец изготавливали тем же способом, что и на отражение, только в качестве кюветы использовалась рамка толщиной 1-2 мм, положенная на стекло, которое удалялось после высыхания образца. Рамка с образцом располагалась В плоскости перпендикулярной падающему пучку, И закреплялась держателе. В Рентгенограмма регистрировалась без вращения образца в своей плоскости.

2.2. Методика рентгенографирования образцов

Образцы рентгенографировались в симметричной геометрии на отражение и на просвет на дифрактометре ДРОН-4 в автоматическом режиме. Использовались

излучения Сu- и Мо-К_α, монохроматизированные кристаллами или LiF, или пиролитического графита, установленными в отраженных лучах. Указанные кристаллы-монохроматоры имеют высокую отражательную способность. Выбор схемы монохроматизации был обусловлен природой исследуемых образцов: необходимостью корректного устранения флуоресцентного излучения. Схемы регистрации на отражение и на просвет приведены, на рисунках 2.1 и 2.2 соответственно.



Рис. 2.1. Схема регистрации интенсивности рассеяния в геометрии на отражение.



Рис. 2.2. Схема регистрации интенсивности рассеяния в геометрии на просвет.

В работе [85] указано, что паразитными составляющими фона, помимо флуоресценции, также являются собственные шумы регистрирующей аппаратуры и рассеяние воздухом. Использование сцинтилляционной регистрации с последующей дифференциальной дискриминацией позволило свести к минимуму шумы аппаратуры. Для корректного учета рассеяния воздухом в отраженных лучах был установлен коллиматор (2 - на рис. 2.1 и 2.2) с параллельными щелями.

Рассеяние рентгеновских лучей некристаллическими материалами носит преимущественно диффузный характер, поэтому необходимо построение углового распределения интенсивности в максимально возможной области

обратного пространства. В связи с этим, в основном использовалось наиболее коротковолновое из доступных излучение Мо- K_a . Также следует указать, что при съемке на данном излучении в геометрии на отражение в начальной области углов рассеяния сказывались эффекты микропоглощения из-за шероховатости поверхности образцов, что приводило к систематическим ошибкам, по этой причине для исследования ближнего порядка была выбрана съемка в геометрии на просвет. Рентгенографирование проводилось в интервале углов 20 от 2 до 145° с шагом по углам от 0,2 до 0,5° и временем экспозиции в каждой точке 10 с. Для уменьшения погрешности, связанной со случайным разбросом интенсивностей, эксперимент для каждого образца проводился не менее 15 раз.

2.3. Методика обработки экспериментальных данных

2.3.1. Метод Уоррена-Финбака

Измеренная в эксперименте зависимость интенсивности от угла рассеяния перестраивалась в масштаб длины дифракционного вектора: $I_{\mu_{3M}}(S)$, где $S = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$ – модуль дифракционного вектора, θ – угол скольжения, λ – длина волны используемого излучения. $I_{\mu_{3M}}(S)$ включает в себя интенсивность рассеяния образцом I(S), воздухом I_в(S) и собственный фон регистрирующей схемы [85].

Собственный фон регистрирующей схемы измерялся при закрытом окне рентгеновской трубки и не превышал 0,1 имп/с.

Рассеяние воздухом I_{возд}(S) регистрировалось в отсутствии образца. Для бесконечно толстого образца поправка на рассеяние воздухом имеет вид:

$$I_{\rm B}(S) = \frac{I_{\rm B03,I}(S)}{2}.$$
 (2.1)

При исследовании тонких образцов на отражение (симметричный случай) I_в(S) увеличивается, так как рассеяние половиной объема воздуха, находящегося за образцом, лишь ослабляется за счет поглощения в образце. В этом случае

$$I_{\rm B}(S) = \frac{1}{2} I_{\rm BO3J}(S) \left[1 + \exp\left(-2\mu_{\rm m}\rho \frac{d}{\sin\theta}\right) \right], \qquad (2.2)$$

где µ_m, р и d – массовый коэффициент поглощения, плотность и толщина образца соответственно. Для сложных соединений, к которым относятся исследуемые образцы, поглощение рентгеновских лучей есть просто сумма поглощений всеми образующими его элементами и в первом приближении не зависит от характера связи между ними [92], поэтому:

μ^{соед.}= μ^A·y₁·(а.в.)_A+μ^B·y₂·(а.в.)_B+..., y₁·(а.в.)_A+y₂·(а.в.)_B+..., где μ^A_m, μ^B_m,...- коэффициенты массового поглощения компонентов (берутся из интернациональных таблиц [93]); y₁, y₂, ...число атомов компонента в формульной единице соединения; а.в. – атомный вес вещества. Значения плотности ρ приведены в таблице 2.1; толщина образца d уточнялась в ходе дальнейших расчетов.

В геометрии на прохождение (симметричный случай) поправка на рассеяние воздухом имеет вид:

$$I_{B}(S) = I_{BO3d}(S) \left[exp\left(-\mu_{m}\rho \frac{d}{\cos\theta}\right) \right].$$
(2.3)

Рентгеновское излучение при рассеянии веществом частично поляризуется, вследствие чего ослабляется его интенсивность. Необходимо найти интенсивность, которая наблюдалась бы при отсутствии поляризации. Для этого осуществлялась следующая процедура: в значения интенсивности, полученные после вычитания I_в(S) и собственного фона из I_{изм}(S), вводилась поправка на поляризацию p(2 θ), вид формулы для расчета которой зависит от геометрии получения дифракционной картины.

Если монохроматизируется первичный пучок, то фактор поляризации рассчитывается по формуле:

$$p(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\alpha_1)\cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\alpha_1)}.$$
 (2.4)

Здесь 2а₁ – угол рассеяния кристаллом-монохроматором, установленным в падающих лучах.

Для случая, когда монохроматор находится только в отраженных лучах, поляризационный фактор имеет вид:

$$p(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\alpha_2)\cos^2(2\theta)}{2},$$
 (2.5)

где 2α₂ - угол рассеяния кристаллом-монохроматором, размещенным в отраженном пучке.

Для случая двойной монохроматизации поляризационный фактор имеет вид:

$$p(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\alpha_1)\cos^2(2\alpha_2)\cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\alpha_1)}.$$
 (2.6)

Формулы (2.4-2.6) справедливы для экваториальной геометрии исследований, реализованной на использованном в работе дифрактометре.

После введения поправки на рассеяние воздухом и поляризацию учитывалось поглощение рентгеновского излучения в образцах. Фактор поглощения A(20) зависит от геометрии исследования, природы и формы объекта.

Для тонких плоскопараллельных образцов, исследуемых

а) в геометрии на отражение в симметричном случае,

$$A(2\theta) = \frac{1}{2\mu_{\rm m}\rho} \left[1 - \exp\left(-2\mu_{\rm m}\rho\frac{\rm d}{\sin\theta}\right) \right] , \qquad (2.7)$$

б) в геометрии на прохождение в симметричном случае,

$$A(2\theta) = \frac{d}{\cos\theta} \left[\exp\left(-\mu_{\rm m} \rho \frac{d}{\cos\theta}\right) \right].$$
(2.8)

При рентгенографировании бесконечно толстого образца в симметричной геометрии фактор поглощения не зависит от угла рассеяния и имеет вид:

$$A(2\theta) = \frac{1}{2\mu_{\rm m}\rho}.$$
 (2.9)

Исправленная на собственный фон установки, рассеяние воздухом, поглощение и поляризацию интенсивность рассеяния записывается как

$$I_0(S) = (I_{\mu_{3M}}(S) - I_B(S) - c.\phi.)p(2\theta)^{-1}A(2\theta)^{-1}.$$
(2.10)

В теоретических уравнениях для расчета функций радиального распределения атомов интенсивность $I_n(S)$ выражена в электронных единицах на формульную единицу соединения. Вследствие этого возникает необходимость приведения интенсивности рассеяния $I_0(S)$ к электронным единицам, то есть

нормировки кривой распределения интенсивности рассеяния. Перевод в электронные единицы наиболее корректно осуществляется путем нормировки методами Крог-Мое [94] и Норманна [95] и методом Уоррена [96]. В данной работе использовался метод Уоррена, и коэффициент нормировки К₀ рассчитывался, как:

$$K_{0} = \frac{\sum_{j=1}^{S_{max}} \sum_{j=1}^{S_{max}} [f_{j}^{2}(S) + I_{kj}(S)] \cdot S^{2} \cdot exp(-\alpha_{1}^{2}S^{2}) \cdot g^{-2}}{\sum_{j=1}^{S_{max}} I_{0}(S) \cdot S^{2} \cdot exp(-\alpha_{1}^{2}S^{2}) g^{-2}} \cdot (2.11)$$

В (2.11) суммирование по j – это суммирование по числу атомов в формульной единице исследуемого материала; $f_j(S)$ – функция атомного рассеяния j-го атома, в табличные значения ($f_{j0}(S)$) которой введены поправки на аномальную дисперсию $\Delta f'$ и $\Delta f''$, так что атомный фактор $f_j^2(S)$ равен:

$$f_{j}^{2}(S) = [f_{j0}(S) + \Delta f']^{2} + \Delta f''^{2}.$$

 $I_{kj}(S)$ – интенсивность некогерентного (комптоновского) рассеяния j-м атомом с учетом релятивистской поправки B⁻³:

$$I_{kj}(S) = I_{k0j}(S)B^{-3}(S),$$
 (2.12)

$$I_{n}(S) = K_{0}I_{0}(S) - \sum_{j}I_{kj}(S).$$
(2.13)

Интенсивность рассеяния в электронных единицах $I_n(S)$ осциллирует около кривой независимого рассеяния – суммы квадратов функций атомного рассеяния компонентов с учетом числа атомов данного сорта, входящих в формульную единицу ($\sum_j f_j^2$). Разность этих двух кривых дает интерференционную функцию рассеяния i(S):

$$i(S) = I_n(S) - \sum_j f_j^2(S),$$
 (2.14)

которая характеризует интерференционные эффекты, возникающие при рассеянии рентгеновских лучей материалами с ближним порядком в расположении атомов.

Согласно Уоррену [96], интерференционную функцию рассеяния можно связать со значениями координационных чисел *N_{ij}* и радиусов координационных сфер *r_{ij}* следующим образом:

$$i(S) = \frac{1}{S} \left[\sum_{i} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{r_{ij}} f_i(S) f_j(S) \cdot \sin(Sr_{ij}) - 4\pi \frac{N}{V} \cdot \sum_{j} f_j^2(S) \cdot \int_{0}^{\infty} rq(r) \sin(Sr) dr \right], \quad (2.15)$$

где V – величина рассеивающего объема, q(r) - функция, величина которой равна 1 при <math>r = 0 и стремится к нулю при больших значениях r, N – число атомов в рассеивающем объеме.

Домножив обе части уравнения (2.15) на $S \cdot exp(-\alpha^2 S^2)g^{-2}(S)sin(Sr)$ и проинтегрировав от 0 до S_{max} , получаем:

$$\int_{0}^{S_{max}} S \cdot i(S) exp(-\alpha^{2}S^{2}) g^{-2}(S) sin(Sr) dS = \int_{0}^{S_{max}} \sum_{i} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{r_{ij}} f_{i}(S) f_{j}(S) sin(Sr_{ij}) exp(-\alpha^{2}S^{2}) g^{-2}(S) sin(Sr) dS - 4\pi \frac{N}{V} \int_{0}^{S_{max}} f_{j}^{2}(S) \left[\int_{0}^{\infty} rq(r) sin(Sr) dr \right] exp(-\alpha^{2}S^{2}) g^{-2}(S) sin(Sr) dS$$
(2.16)

В работах [85,96] показано, что

$$4\pi \frac{N}{V} \int_{0}^{S_{max}} f_j^2(S) \left[\int_{0}^{\infty} rq(r) \sin(Sr) dr \right] exp(-\alpha^2 S^2) g^{-2}(S) \sin(Sr) dS = 2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j,$$

где ρ_e – среднее значение электронной плотности исследуемого вещества,

 $\rho_{e} = \frac{\rho \sum_{j} Z_{j}}{(M.B.) \cdot a.e.m.}, M.B. - молекулярный вес вещества; а.е.м. - атомная$

единица массы.

Обозначим

$$P_{ij}(r) = \int_{0}^{S_{max}} f_i(S) f_j(S) \sin(Sr_{ij}) \exp(-\alpha^2 S^2) g^{-2}(S) \sin(Sr) dS . \qquad (2.17)$$

P_{ij}(r) – функция парного взаимодействия атомов (парная функция), характеризующая распределение электронной плотности одной отдельно взятой пары атомов і и j, для которых межатомное расстояние равно r_{ij} [97, 98]. Таким образом, выражение (2.16) можно переписать в виде:

$$\sum_{i} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r) = 2\pi^{2} r \rho_{e} \sum_{j} Z_{j} + \int_{0}^{S_{max}} S \cdot i(S) exp(-\alpha^{2} S^{2}) g^{-2}(S) sin(Sr) dS.$$
(2.18)

Правую часть уравнения (2.18) обозначим D(r) и рассчитаем из экспериментальных кривых i(S):

$$D(r) = 2\pi^{2} r \rho_{e} \sum_{j} Z_{j} + \int_{0}^{S_{max}} S \cdot i(S) exp(-\alpha^{2}S^{2}) g^{-2}(S) sin(Sr) dS. \qquad (2.19)$$

D(r) – кривая распределения суммы одномерных парных корреляционных функций P_{ij}(r).

Обозначим

$$H(S) = S i(S) \exp(-\alpha^2 S^2) g^{-2}(S), \qquad (2.20)$$

где exp(- $\alpha^2 S^2$) – множитель затухания, вводимый для уменьшения влияния статистических ошибок счета рентгеновских квантов при больших значениях S, где интенсивности невелики (оптимальное значение коэффициента α равнялось коэффициент обострения, обуславливающий 0.1): g(S)повышение контрастности интерференционной картины при больших значениях S. Физически введение фактора g⁻²(S) означает замену функций атомного рассеяния f(S) на число рассеивающих электронов в атоме (т.е. замену «размазанного» электронного облака на точечный заряд, равный Ze и помещённый в центр масс облака). Это стандартный прием, используемый в Паттерсоновском анализе монокристаллов [99]. Таким образом, выражение (2.19) можно переписать в виде:

$$D(r) = 2\pi^{2} r \rho_{e} \sum_{j} Z_{j} + \int_{0}^{S_{max}} H(S) \sin(Sr) dS. \qquad (2.21)$$

H(S) – подынтегральная функция для расчета кривой распределения парных функций D(r) или S-взвешенная интерференционная функция. Ее часто используют для анализа картины рассеяния аморфными материалами в силу ее высокой контрастности. Вид вышеприведенных функций для аморфного SiO₂ представлен на рис. 2.3 [85].



Рис. 2.3. Кривые распределения: а - интенсивности рассеяния; б - функции H(S); в –парных функций D(r), полученные для аморфного SiO₂ [85]

Левая часть уравнения (2.18) включает в себя сумму парных функций $P_{ij}(r)$, ширина основного максимума каждой из которых, а также величина и положения сопровождающих основной максимум сателлитов (пиков обрыва) определяется значением верхнего предела интегрирования S_{max} . Тождественность S_{max} в $P_{ij}(r)$ и в D(r) позволяет исключить влияние обрыва экспериментальных данных на значения характеристик ближнего порядка аморфного материала r_{ij} и N_{ij} .

В реальных некристаллических материалах ширина максимумов парных функций $P_{ij}(r)$ возрастает вследствие наличия дисперсии σ_{ij} межатомных расстояний относительно среднего значения r_{ij} . Величина σ_{ij} частично обусловлена тепловыми колебаниями атомов. Эффективную парную функцию $P'_{ij}(r)$ можно получить сверткой функций $P_{ij}(r)$ и $G_{ij}(r)$:

$$P'_{ij}(r) = \int_{0}^{\infty} G_{ij}(r_{ij} - r'_{ij}) P_{ij}(r) dr'_{ij}, \qquad (2.22)$$

где G_{ij} (r)-функция распределения межатомных расстояний.

51

Полуширина функции G_{ij}(r) определяет дисперсию межатомных расстояний r_{ij}. В качестве функций G_{ij}(r) в данной работе использована функция Гаусса, которая имеет вид:

$$G_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sigma_{ij}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\left(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}\right)^2}{2\sigma_{ij}^2}\right).$$
(2.23)

Тогда для эффективной парной функции имеем:

$$P'_{ij}(r) = \int_0^{S_{max}} f_i(S) f_j(S) \sin(Sr_{ij}) \exp[-(\alpha^2 + \sigma_{ij}^2)S^2] g^{-2}(S) \sin(Sr) dS.$$
(2.24)

Таким образом, выражение (2.18) с учетом (2.20) и (2.21) принимает вид:

$$\sum_{i} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P'_{ij}(r) = D(r).$$
 (2.25)

Значения D(r) в каждой точке r рассчитывались по формуле (2.21). Таким образом, имеется система (2.25) из n уравнений, где n=($r_{max} - r_{min}$)/dr+1 – число точек в заданном интервале кривой D(r). Неизвестными величинами в системе являются N_{ij}, r_{ij}, и σ_{ij} . Для заданных значений r_{ij} и σ_{ij} , координационные числа N_{ij} рассчитывались методом наименьших квадратов (МНК) с использованием СВД (сингулярного) разложения [100, 101].

В первом приближении в качестве исходных значений радиусов координационных сфер задавались значения r_{ii}, взятые для кристаллических модификаций, химический состав которых соответствует составу исследуемых объектов. Затем r_{ij} и σ_{ij} подбирались методом последовательных приближений. Критерием достоверности полученных данных служила величина q, характеризующая степень несовпадения экспериментальной (D(r))И подбираемой (D_{подб.}(r)) кривых распределения парных функций. D_{подб.}(r) рассчитывается из левой части уравнения (2.25) на основе полученного набора N_{ij}, r_{ij}, и σ_{ij}.

Величина q рассчитывалась следующим образом: находилось среднеквадратичное отклонение (коридор погрешности) $\Delta D(r_l)$ в каждой точке кривой $\overline{D(r_l)}$, рассчитанной по экспериментальным данным, как

$$\Delta D(\mathbf{r}_{1}) = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^{n} (D_{m}(\mathbf{r}_{1}) - \overline{D(\mathbf{r}_{1})})^{2}}{n(n-1)}},$$
(2.26)

где $\overline{D(r_l)} = \frac{1}{n} \sum_{m=1}^{n} D_m(r_l)$. Каждая кривая $D_m(r)$ рассчитывается из соответствующей экспериментальной кривой интенсивности рассеяния $I_m(S)$. Таким образом, n – число экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния. Затем

$$q = \frac{\sum_{i=l_{min}}^{l_{max}} \frac{\left|\overline{D(r_i)} - D_{nod6}(r_i)\right|}{\overline{D(r_i)}}{(l_{max} - l_{min}) + 1} \cdot 100\%$$
(2.27)

Значения l_{min} и l_{max} ограничивали область подгонки кривых D(r) и D_{подб.}(r) значениями r_{min} и r_{max}: r_{min} соответствовало началу 1-го максимума, r_{max} – радиусу последней координационной сферы, для которой производился расчет N_{ij}.

Из всех рассмотренных модификаций наиболее удовлетворительной считалась та, у которой расхождение между $D_{nod6.}(r)$ и D(r) (степень подгонки) было наименьшим. Если разность $D(r)-D_{nod6.}(r)$ не укладывалась в интервал экспериментальной ошибки $\pm \Delta D(r_1)$, значения r_{ij} варьировались до тех пор, пока не достигалась минимально возможная степень подгонки.

В программе расчета N_{ij} предусматривался также расчет $D_{reop.}(r)$ по заданному для кристаллической модификации набору N_{ij} . Значения r_{ij} , и σ_{ij} варьируются на каждом шаге расчета, фактически было реализовано моделирование кривых распределения парных функций методом размывания кристаллической решетки. Однако в данном случае значения r_{ij} соответствовали величинам, подобранным для исследуемого образца. Использование метода размывания кристаллической решетки позволяло оценить степень соответствия ближнего порядка в исследуемых образцах расположению атомов в той или иной кристаллической модификации согласно принципу Иоффе-Регеля [83].

Все расчеты проводились с использованием пакета прикладных программ «Х-ray» созданного на кафедре физики твердого тела ПетрГУ.

2.3.2. Методика расчета характеристик ближнего порядка для многокомпонентных систем

Структурный анализ некристаллических материалов требует выполнения следующих этапов [102]:

1. поиск кристаллических модификаций, химический состав которых соответствует химическому составу исследуемых материалов;

2. расчет для каждой кристаллической фазы наборов радиусов координационных сфер и их дисперсий и координационных чисел;

3. использование рассчитанных для кристаллических модификаций значений радиусов координационных сфер и их дисперсий в качестве исходных данных для расчета координационных чисел методом наименьших квадратов (МНК) из D(r)_{эксп};

4. варьирование значений радиусов и их дисперсий с одновременным расчетом (на каждом шаге) координационных чисел МНК до тех пор, пока различие между $D(r)_{3\kappaсn}$ и $D(r)_{nod\delta}$ не станет меньше или равным погрешности в значениях $D(r)_{3\kappacn}$ во всех точках интервала подгонки;

5. сопоставление рассчитанных из эксперимента характеристик ближнего порядка (r_{ij}, σ_{ij} и N_{ij}) с соответствующими данными, рассчитанными для кристаллических фаз. Анализ различий между ними, интерпретация полученных результатов.

Для исследуемых образцов все близкие по составу кристаллические модификации были найдены в базе данных структур ICSD [91]. Радиусы координационных сфер и координационные числа, для всех найденных в базе структур были рассчитаны с помощью программы реализованной для кристаллов любой сингонии.

Для многокомпонентных систем, к которым относятся и исследуемые образцы, и близкие им по составу кристаллические модификации, характерно наличие совпадающих или очень близких межатомных расстояний для пар атомов разного сорта. Например, для кристаллической структуры Na₂CoSi₄O₁₀

[103] для пар Co-Co, Si-Co и Na-Si эти расстояния равны 3,23; 3,24 и 3,28 Å соответственно. При расчете координационных чисел из экспериментальных D(r) тип координационной сферы задается однозначно. Если данное межатомное расстояние имеют несколько пар атомов разного сорта, а из экспериментальных D(r) при заданном значении r рассчитывается координационное число для пары Со-Со, то оно будет завышено и искажено по сравнению с таковым для кристаллической фазы за счет вклада пар атомов Si-Co и Na-Si. Поэтому при экспериментальных значений координационных сравнении чисел С соответствующими данными для кристаллических фаз, ДЛЯ последних необходимо рассчитывать средневесовые значения радиусов координационных сфер и суммарные координационные числа. Методика расчета описана в работе [104]. Площадь под кривой распределения парных функций для пары атомов сорта і и ј равна

$$S_{ij} \approx \pi/2 \cdot z_i \cdot z_j$$
,

где z_i и z_j – число электронов в атомах і и j. Площадь конкретного максимума S_{dij} на кривой D(r) определяется, кроме того, ещё и числом атомов данного сорта в формульной единице и координационным числом N_{ij} для этих атомов, когда они помещены в центр координационной сферы $S_{dij}=n_i \cdot N_{ij} \cdot S_{ij}$. Если в данный максимум вносят вклад пары атомов разного сорта (например, Co-Co, Si-Co и Na-Si), то полная площадь S его будет суммой S_{dCo-Co} , S_{dSi-Co} , S_{dCo-Si} , S_{dNa-Si} и S_{dSi-Na} , при этом $S_{dSi-Co}=S_{dCo-Si}$ и $S_{dNa-Si}=S_{dSi-Na}$. Зная координационное число пары Co-Co для кристаллической модификации, можно определить, как оно изменится при учете клада пар атомов Si-Co и Na-Si по следующей формуле:

$$\langle N_{Co-Co} \rangle \approx N_{Co-Co} + N'_{Co-Co} + N''_{Co-Co},$$

$$(2.28)$$

$$r \not \exists e \; N'_{Co-Co} = 2 \cdot N_{Si-Co} \cdot \frac{z_{Si} \cdot z_{Co} \cdot n_{Si}}{z_{Co} \cdot z_{Co} \cdot n_{Co}} = 2 \cdot N_{Si-Co} \cdot \frac{z_{Si} \cdot n_{Si}}{z_{Co} \cdot n_{Co}};$$

$$N''_{Co-Co} = 2 \cdot N_{Na-Si} \cdot \frac{z_{Na} \cdot z_{Si} \cdot n_{Na}}{z_{Co} \cdot z_{Co} \cdot n_{Co}} = 2 \cdot N_{Na-Si} \cdot \frac{z_{Na} \cdot z_{Si} \cdot n_{Na}}{z_{Co}^2 \cdot n_{Co}}.$$

Средневесовое значение радиуса рассматриваемой координационной сферы равно:

$$\langle \mathbf{r}_{\text{Co-Co}} \rangle = (\mathbf{r}_{\text{Co-Co}} \cdot \mathbf{N}_{\text{Co-Co}} + \mathbf{r}_{\text{Si-Co}} \cdot \mathbf{N}_{\text{Co-Co}} + \mathbf{r}_{\text{Na-Si}} \cdot \mathbf{N}_{\text{Co-Co}}) / \langle \mathbf{N}_{\text{Co-Co}} \rangle$$
(2.29)

При расчете суммарных значений координационных чисел для пары атомов разного сорта, например, для пары Si-Co в рассматриваемом случае, необходимо учесть, что максимум на кривой D(r) вызван в равной степени кобальтовым окружением кремния и кремниевым окружением кобальта. Таким образом, получаем:

$$\langle N_{Si-Co} \rangle \approx N_{Si-Co} + N'_{Si-Co} + N''_{Si-Co},$$

$$(2.30)$$

$$r \not \exists e \; N'_{Si-Co} = 0, 5 \cdot N_{Co-Co} \cdot \frac{z_{Co} \cdot z_{Co} \cdot n_{Co}}{z_{Si} \cdot z_{Co} \cdot n_{Si}} = 0, 5 \cdot N_{Co-Co} \cdot \frac{z_{Co} \cdot n_{Co}}{z_{Si} \cdot n_{Si}};$$

$$N''_{Si-Co} = N_{Na-Si} \cdot \frac{z_{Na} \cdot z_{Si} \cdot n_{Na}}{z_{Si} \cdot z_{Co} \cdot n_{Si}} = N_{Na-Si} \cdot \frac{z_{Na} \cdot n_{Na}}{z_{Co} \cdot n_{Si}}.$$

При объединении сфер желательно проводить пересчет на те пары атомов, чей вклад в максимум на кривой радиального распределения атомов D(r) наиболее существенен. Результаты расчета средневесовых значений расстояний И суммарных координационных межатомных чисел ДЛЯ кристаллической структуры $Na_2CoSi_4O_{10}$ [103] представлены в таблице 2.3.

Аналогичным образом были проведены расчеты средневесовых значений межатомных расстояний и суммарных координационных чисел для остальных кристаллических аналогов химических соединений, рассматриваемых в данной работе (см. таблицу 2.2).

На третьем этапе для расчета характеристик ближнего порядка исследуемых образцов использовалась программа пакета «X-Ray», в которой задаваемыми параметрами являлись межатомные расстояния И координационные числа, рассчитанные для кристаллических модификаций, близких по своему химическому составу. На последующих этапах методом последовательных приближений подбирались значения r_{ii} и σ_{ii} . Подбор продолжался ДО удовлетворительного совпадения экспериментальной и подбираемой кривой D(r), при этом критерием достоверности полученных данных являлся параметр «степень подгонки», который рассчитывался по формуле (2.27). На каждом этапе подгонки строились и сравнивались экспериментальная $D_{3\kappa cn}(r)$ и подбираемая $D_{nodb}(r)$ кривые распределения парных

№ сферы	Объединяемые сферы	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	Тип сферы	⟨r _{ij} ⟩, Å	〈 N _{ij} 〉, ат.	
1	Si-O	1.0	4,0	Si-O	1.60	4,0	
1	[O-Si]	1,63	[1,6]	[O-Si]	1,63	[1,6]	
2	Co-O	2,04	5,0	Co-O	2,04	5,0	
3	Na-O	2,43	4,0	Na-O	2,43	4,0	
4	0-0	2,67	5,5	0-0	2,67	5,5	
5	Na-O	2,80	2,5	Na-O	2,80	2,5	
6	Si-Si	3,04	3,0	Si-Si	3,04	3,0	
	Со-Со	3,23	1,0		3,25	2,3	
7	Si-Co	3,24	1,3	Si-Co			
	Na-Si	3,28	4,0				
	Na-Co	3,41	1,5				
8	Na-Na	3,50	0,5	O-0	3,48	8,1	
	0-0	3,52	5,1				
0	Со-О	3,59	4,0				
	Na-Si	3,61	3,0	Si O	3,64	13,7	
7	Na-O	3,64	5,0	51-0			
	Si-O	3.66	7.8				

Таблица 2.3. Результаты расчета средневесовых значений межатомных расстояний $\langle r_{ij} \rangle$ и суммарных координационных чисел $\langle N_{ij} \rangle$ для кристаллической структуры Na₂CoSi₄O₁₀

функций, а также D_{теор}(r), рассчитанная по набору координационных чисел, характерных для кристаллической структуры.

2.4. Методика построения теоретических картин рассеяния рентгеновских лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов

В ряде случаев получить информацию об атомном строении рентгеноаморфных объектов можно путем расчета кривых распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей скоплением атомных кластеров различных размеров и формы и сопоставления рассчитанных для моделей кривых с дифракционными картинами, полученными из рентгенографического эксперимента [105]. Для расчета теоретических кривых распределения интенсивности рассеяния I(S), *S*-взвешенных интерференционных функций H(S) и кривых распределения парных функций D(r) использовалась программа [106], в основе которой лежит методика, подробное описание которой дано в работе [107]. Расчет интенсивности рассеяния проводился по модифицированной формуле Дебая:

$$I(S) = \sum_{i=1}^{N} f_i^2 + \sum_{i=1}^{N_{max}} (f_{pi}^* f_{qi} + f_{pi} f_{qi}^*) N_{ri} \frac{\sin(Sr)}{(Sr_i)} exp(-0.5\sigma_i^2 S^2)$$
(2.31)

Здесь первое слагаемое описывает независимое рассеяние атомами кластера, а второе обусловлено интерференцией рассеянных волн; f_{pi} , f_{qi} – функции атомного рассеяния для атомов, образующих пару с расстоянием r_i , N_{max} – число различных межатомных расстояний r_i , N_{ri} – количество пар атомов в кластере, находящихся на одном и том же «среднем» расстоянии r_i друг от друга, σ_i – дисперсия r_i .

Модифицированная формула Дебая позволяет значительно сократить количество времени, необходимого для расчета распределения интенсивности по известной формуле Дебая [108,109]:

$$I(S) = |A(S)|^{2} = A(S) \cdot A(S)^{*} = \sum_{i=1}^{N} f_{i}^{2} + \sum_{n \neq \infty} \sum_{n'} f_{n} f_{n'} \frac{\sin(Sr_{nn'})}{(Sr_{nn'})}, \qquad (2.32)$$

где N – число атомов в структуре, $f_i^2 f_i^2$ – квадрат функции атомного рассеяния іго атома, $r_{nn'}X_{nn'}$ – расстояние между атомами с номерами n и n', $A(S) = \sum_{n=1}^{N} f_n \exp(-i \cdot S \cdot x_n)$ – амплитуда рассеяния системой из N атомов ($f_n f_n$ – функция атомного рассеяния n-го атома, x_n – расстояние от начала координат до текущего атома).

Это особенно актуально, если кластер содержит несколько тысяч атомов. В модифицированной формуле данная техническая проблема решается учетом факта, что в конденсированном состоянии вещества среди множества $\frac{N(N-1)}{2}$ расстояний r_{nn} , достаточно часто встречаются одинаковые или очень близкие по величине.

Для сопоставления результатов расчета с экспериментом необходимо разделить I(S) на число формульных единиц в кластере, поскольку значения интенсивности рассеяния, рассчитанные по формуле (2.29), зависят от числа атомов в кластере, а экспериментальные значения интенсивности рассеяния, выраженные в электронных единицах, как правило, нормированы на формульную единицу.

Оценка качества подбираемой модели структуры, т.е. степени расхождения теоретически рассчитанной и экспериментальной кривых I(S), производилась с помощью профильного фактора недостоверности (R-фактора), который рассчитывался по формуле:

$$R_{p} = \frac{\sum_{j} \left| I_{j}^{\text{эксп}} - I_{j}^{\text{теор}} \right|}{\sum_{j} I_{j}^{\text{эксп}}} \cdot 100\%.$$
(2.33)

Функция H(S) рассчитывается из зависимостей интенсивности рассеяния I(S) от длины дифракционного вектора S, полученных в широком угловом интервале, по формуле (2.20). Использование функции H(S) для минимизации расхождения теоретических и экспериментальных кривых целесообразно в силу ее большей контрастности по сравнению с I(S).

Кривая распределения парных функций D(r) рассчитывается численным интегрированием функции H(S) (см. формулу 2.21), однако количественное сопоставление кривых распределения парных функций D(r), рассчитанных из H(S) для модели, с кривой, полученной из экспериментальных значений H(S), будет затруднено. Причиной служит зависимость D(r), рассчитанной для модели, от размеров и формы кластера, поэтому, более корректно проводить это сопоставление на уровне радиальной плотности вероятности распределения атомов по расстояниям:

$$W(r) = D(r)/D_0(r),$$
 (2.34)

где $D_0(r) = 2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j$ в случае бесконечной среды. В случае кластера конечных размеров $D_0(r)$ – плавная кривая, рассчитанная из значений интерференционной

функции H(S) в интервале S от 0,01 до S_{min}, т.е. в области малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [107].

2.5. Моделирование ближнего порядка в ксерогелях на основе жидкого стекла методом молекулярной динамики

С целью моделирования пространственного расположения атомов в области ближнего упорядочения исследуемых ксерогелей были сформированы представляющие собой совокупность кластеры, частиц. размещенных случайным образом в заданном сферическом объеме. Минимальное расстояние между соседними частицами в кластере составляло 2 А. Химический состав кластеров соответствовал составам исследуемых ксерогелей. Далее для получения равновесных атомных конфигурации кластеры были отрелаксированы Под молекулярной динамики. релаксацией методом подразумевается выдерживание модельной системы атомов при постоянных условиях (заданной температуре, фиксированных потенциалах межатомного взаимодействия и т.д.) в течение достаточно продолжительного промежутка времени. При этом потенциальная энергия системы должна уменьшиться до равновесного значения и на протяжении достаточно длительного времени оставаться в среднем постоянной [110].

При проведении молекулярно-динамических экспериментов (МДЭ) для описания межатомных взаимодействий вид потенциала был выбран в форме Борна-Хиггинза-Майера:

$$U_{ij}(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6}.$$
 (2.35)

При расчете потенциала взаимодействия не учитывались дипольквадруполъные вклады (D_{ij}/r_{ij}^8) , так как их величина мала. По данным [111] диполь-дипольные и диполь-квадрупольные взаимодействия играют небольшую роль. Релаксируемые кластеры помещались в центр модельного объема в виде куба. При этом для устранения граничных эффектов использовался прием, заключающийся в задании такого объема пространства, в которую помещается исходная система атомов, чтобы он превышал размеры этой системы. В настоящей работе сформированные кластеры имели размеры, не превышающие (20x20x20) Å³, а размеры модельного куба, в котором размещался релаксируемый кластер, составляли (100x100x100) Å³.

Во всех экспериментах радиус обрезания потенциала был равен 49 Å, что позволило учесть кулоновское взаимодействие каждого иона почти со всеми остальными. Шаг по времени был выбран равным 10⁻¹⁵ с. Температура в системе поддерживалась равной 1000К. Выбор данного значения температуры обусловлен стремлением ускорить процесс достижения равновесного состояния сформированных кластеров.

На различных этапах моделирования из полученных значений координат атомов конфигурации проводились расчеты кривых распределения интенсивности I(S), *S*-взвешенных интерференционных функций H(S) и функций радиального распределения плотности вероятности W(r) по методике, описанной в разделе 2.4. На конечном этапе МДЭ, чтобы исключить влияние тепловых флуктуаций на картину рассеяния, производился расчет усредненных кривых I(S) по нескольким десяткам мгновенных конфигураций.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЁМНЫХ ПОРОШКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

3.1. Рентгенографические исследования немодифицированных ксерогелей на основе жидкого стекла, полученных при различных условиях

3.1.1. Структурное состояние ксерогеля Na₂Si₃O₇ при дегидратации до постоянного веса в условиях термического нагрева

В данном разделе описано рентгенографическое исследования образца ксерогеля, полученного из водного раствора щелочного силиката (ВРС) при дегидратации до постоянного веса в условиях термического нагрева при 200°С. Подробнее методика приготовления образца описана в разделе 2.1.

На рис. 3.1 приведена кривая углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей исследуемым образцом (излучение Cu-K_a). В целом, экспериментальная кривая достаточно монотонно изменяется с увеличением угла 20 и представляет собой типичную дифракционную картину от некристаллического (аморфного) материала. Однако следует отметить наличие на кривой некоторого количества узких максимумов – отражений от кристаллической фазы. Качественный фазовый анализ (проводился с помощью программы Qual программного комплекса PDWin – 4.0 НПО «Буревестник») показал, что рентгенограмме фазы Na₂CO₃·H₂O (таблица 3.1). Образование фазы Na₂CO₃·H₂O связано с тем, что водные растворы целочных силикатов обладают высокой способностью реагировать с углекислым газом воздуха в процессе хранения, а также в процессе золь-гель перехода из раствора в твердое состояние.



Рис. 3.1. Рентгенограмма образца, дегидратированного при 200°С

Таблица 3.1. Межплоскостные расстояния (d), относительные интенсивности (I_{отн.}) отражений на рентгенограмме образца ксерогеля на основе жидкого стекла, полученного в условиях дегидратации при 200°С, и соответствующие данные для фазы Na₂CO₃·H₂O. h k 1 – индексы отражений

ЖС	Фаза 78969, JCPDS 8 - 37							
Na ₂ Si ₃ O ₇ , дегидратированный	Thermonatrite Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O							
	-	Пр. гр. Рпта (62)						
		a=10,7 Å, b=6,458 Å, c=5,254 Å						
d, Å	I _{oth.}	d, Å	$I_{\rm oth.}$	h k 1				
5,329(5)	24	5,350	16	(200)				
		4,130	7	(210)				
2,7748(5)	100	2,761	100	(220)				
2,682(1)	54	2,668	60	(121)				
2,5514	4	2,627	5	(002)				
2,475(1)	28	2,477	30	(410)				
		2,451	18	(221)				
2,3796(5)	66	2,386	70	(401)				
2,247(1)	17	2,231	19	(411)				
2,1865(3)	18	2,171	15	(321)				
		2,116	2	(302)				
2,0687(3)	15	2,064	18	(420)				
2,0130(2)	33	2,010	30	(312)				
		1,959	4	(131)				
		1,929	9	(421)				
1,911(5)	7	1,899	6	(511)				

Сравнение картины рассеяния образцом, дегидратированным при 200 °С, и плавленым кварцем (рис. 3.2) показывает, что рассеяние аморфной составляющей образца резко отличается от рассеяния плавленым кварцем.



Рис. 3.2 Картины рассеяния образцом, дегидратированным при 200° С (сплошная кривая), и плавленым кварцем (пунктирная кривая), ближний порядок в котором соответствует расположению атомов в структуре α-кварца

Значительное различие в кривых рассеяния, которое, в частности, выражается в сильном смещении основного диффузного максимума, говорит о том, что расположение атомов в области ближнего упорядочения в исследуемом образце отличается от расположения атомов в плавленом кварце.

С целью детального изучения ближнего порядка в исследуемом образце было произведено его рентгенографирование на дифрактометре ДРОН-4 в Мо- K_{α} (λ_{Mo} =0,7107Å) излучении в геометрии на просвет. Коротковолновое излучение позволяет получить кривые распределения интенсивностей рассеяния I(S) в большем диапазоне изменения модуля дифракционного вектора S: от 0,35 до 15 Å⁻¹. Из экспериментальных данных углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей I(2 θ_{Mo}) были получены кривые распределения интенсивностей рассеяния I(S), функций H(S) и D(r) для изучаемого образца. Расчет проводился без учета рассеяния кристаллической фазой. Максимумы, соответствующие рассеянию кристаллической фазой, были удалены на кривых распределения интенсивности рассеяния $I(2\theta)$ в импульсах на секунду. Далее проводился расчет кривых I(S), H(S) и D(r) по методике, описанной в разделе 2.3. Такой подход можно считать правомерным в силу того, что при Фурьетрансформации интерференционной функции H(S) вклад узких пиков в кривую D(r) незначителен. Как видно из рис. 3.3, исключение кристаллической фазы из расчёта приводит к незначительному увеличению ложных пиков в области до первого максимума, т.е. при малых *r*. Расхождение кривых D(r), рассчитанных с учетом и без учета кристаллической фазы, остается в пределах погрешности эксперимента.



Рис. 3.3. Кривая распределения парных функций D(r), на основе жидкого стекла, дегидратированного при 200°С, рассчитанная с учетом и без учета кристаллической фазы.

На рис. 3.4 представлены графики функций I(S), D(r) и H(S) для образца ксерогеля на основе жидкого стекла, дегидратированного при 200°С. Кривая распределения интенсивности рассеяния I(S) (рис. 3.4а), исправлена на поглощение, поляризацию, переведена в электронные единицы (эл. ед.) на состав Na₂Si₃O₇ и исправлена на комптоновское рассеяние. На кривой распределения Sвзвешенной интерференционной функций H(S) (рис. 3.4б) более ярко выражены различия в дифракционной картине, чем на кривой распределения I(S). Из анализа кривой распределения парной функции D(r), представленной на рис. 3.4в, видно, что первый максимум наблюдается при r=1,62 Å, что отвечает среднему значению кратчайших расстояний Si-O в тетраэдрах SiO₄ в силикатных материалах. Осцилляции на кривой D(r) затухают при $r\sim5$ Å. Это значение соответствует дальности корреляции во взаимном расположении атомов в областях ближнего упорядочения в исследуемом образце.



Рис. 3.4. Кривые распределения интенсивности рассеяния I(S) (a), Sвзвешенной интерференционной функции H(S) (б), парной функции D(r) (в) для образца ксерогеля на основе жидкого стекла, дегидратированного при 200°С.

Из кривой распределения парной функции D(r) были рассчитаны радиусы координационных сфер, дисперсии радиусов и координационные числа (таблица 3.2). Погрешность в определении радиусов $\Delta r_i = \pm 0.01$ Å и дисперсии радиусов $\Delta \sigma_i = 0.02$ Å.

Таблица 3.2. Результаты расчета характеристик ближнего порядка для образца, дегидратированного при 200°С в сравнении с данными, рассчитанными для кристаллической фазы Na₂Si₃O₇

Тип	Na ₂ Si ₃					
сферы	Радиус сферы	иус Дисперсия Вычисл. координ. ры радиусов числа		$Na_2S1_3O_7$ [56]		
	r _{ij} , Å	σ _{ij} , Å	N_{ij} ± ΔN_{ij} , ат.	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	
Si-O	1,62	0,15	4,0±0,2	1.62	4,000	
[O-Si]			$[1,7\pm0,1]$	1,02	[1,714]	
Na-O	2,38	0,24	6,3±0,3	2 11	5,000	
[O-Na]			$[1,8\pm0,1]$	2,44	[1,429]	
0-0	2,69	0,10	6,9±0,3	2,65	5,140	
Si-Si	3,05	0,13	4,4±0,2	3,07	3,330	
Na-Na	3,36	0,14	0,5±0,1	3,39	0,500	
	Степень расхождения – 3,4%					

Из таблицы 3.2 видно, что в исходном состоянии характер ближнего упорядочения ЖС подобен порядку в кристаллической фазе Na₂Si₃O₇ [56]: различия в значениях радиусов координационных сфер незначительно выходят за пределы погрешности. Число ближайших кислородных соседей, окружающих атом кремния, равно 4, то есть тетраэдры SiO₄ сохраняются. Мотив связи тетраэдров SiO₄ в ЖС и в кристаллической фазе Na₂Si₃O₇ одинаков: N_{O-Si}=1,7 в ЖС и в кристаллической фазе Na₂Si₃O₇, но отличается от такового в кварце: в чистом кварце N_{O-Si}=2, т.е. тетраэдры SiO₄ соединяются вершинами через общий атом кислорода. Это различие обусловлено наличием в ЖС в окрестности тетраэдров SiO₄ ионов Na, стремящихся также окружить себя ионами кислорода. Однако 4-х угольная пирамида NaO_5 в ЖС достраивается до октаэдра NaO_6 , то есть в ЖС ионы Na находятся в октаэдрическом окружении (N_{Na-O}=6,3), и эти октаэдры NaO₆ соединяются вершинами: N_{O-Na}=1,8. Характер упаковки этих структурных элементов в аморфном ЖС, отличается от мотива их расположения в кристалле Na₂Si₃O₇ уже в силу того, что и сами элементы различны: 4-х угольная пирамида NaO₅ в кристалле Na₂Si₃O₇ и октаэдр NaO₆ в \mathcal{KC} .

3.1.2. Структурное состояние ксерогеля Na₂Si₃O₇ при дегидратации до постоянного веса в условиях микроволнового воздействия

Картина рассеяния рентгеновских лучей образцом (рис. 3.5), дегидратированным в условиях микроволнового нагрева (MBH), в целом подобна наблюдаемой для образца, дегидратированного при 200°C (рис. 3.1), однако присутствует ряд отличий, на которые необходимо обратить внимание.



Рис. 3.5. Рентгенограмма образца, дегидратированного в условиях МВН

При дегидратации жидкого стекла В условиях микроволнового воздействия картины изменение рассеяния сводится К появлению дополнительного диффузного максимума под углом рассеяния $2\theta_{Cu} = 8,65^{\circ}$, соответствующего межплоскостному расстоянию d=10,22 Å. В литературе имеются данные, что ксерогель представляет собой ансамбль соприкасающихся шаровидных частиц, размеры и плотность упаковки которых зависят от способа приготовления [113]. В работе [47] говорится о присутствии в структуре силикатных стекол квазипериодических областей. Дополнительный максимум, всей вероятности, обусловлен когерентным рассеянием ПО регулярно расположенными ультрадисперсными частицами (или порами, согласно принципу Бабине) примерно одного и того же размера (радиусом ~ 5 Å), и воздействие микроволнового нагрева на силикатные системы на стадии перехода

золь→гель сопровождается формированием такого рода упаковки частиц дисперсной фазы.

Анализ кристаллической составляющей показал, что относительные интенсивности $(I_{OTH}),$ а также положения отражений (рис. 3.6) для кристаллической фазы образцов ксерогелей, полученных при различных условиях дегидратации: при 200 °С и в условиях микроволнового воздействия, совпадают в пределах ошибки эксперимента. Как уже отмечалось выше, рентгенограммы кристаллической фазы, входящей состав образцов. В соответствуют рентгенограмме фазы $Na_2CO_3 \cdot H_2O_1$ Сравнение co штрихдиаграммами данной фазы приводится на рис. 3.6.



Рис. 3.6. Штрихдиаграммы образцов ксерогелей ВРС, дегидратированного при 200 °С (1) и МВН (2), и фаз Na₂CO₃·H₂O (8-37 и 8-448 – номера карточек в картотеке JCPDS)

Как и в случае с образцом, дегидратированным при 200°С, для ксерогеля, полученного дегидратацией до постоянного веса в условиях МВН, из экспериментальных данных, полученных с использованием излучения Мо-К_α, были рассчитаны кривые распределения интенсивности рассеяния I(S), Sвзвешенной интерференционной функции H(S) и парной функции D(r) (рис. 3.7).



Рис. 3.7. Кривые распределения интенсивности рассеяния I(S) (a), S-взвешенной интерференционной функции H(S) (б), парной функции D(r) (в) для образца ксерогеля на основе жидкого стекла, дегидратированного в условиях MBH.

Графики, представленные на рис. 3.7, практически идентичны (в пределах погрешности эксперимента) таковым на рис. 3.4. Расхождение наблюдается только на кривых распределения интенсивности рассеяния в области S<1 Å⁻¹, где присутствует дополнительный диффузный максимум у образца, дегидратированного в условиях МВН. Сходство кривых I(S), H(S) и D(r) для обоих образцов свидетельствует о схожести структурного состояния аморфной составляющей исследуемых ксерогелей. Результаты расчета характеристик ближнего порядка приведены в таблице 3.3.

Анализ данных таблиц 3.3 и 3.2 показывает, что для исследованных материалов в целом нет резкого различия в значениях радиусов координационных сфер, рассчитанных из экспериментальных кривых D(r). Это означает, что структурное состояние в области ближнего упорядочения

Таблица 3.3. Результаты расчета характеристик ближнего порядка для образца, дегидратированного в условиях МВН, в сравнении с данными, рассчитанными для кристаллической фазы Na₂Si₃O₇

<u> </u>		ЖС				
Тип	Na ₂ Si ₃ C	О7, дегидратир условиях МІ	ованный в ЗН			
сферы	Радиус сферы	Дисперсия радиусов	Вычисл. координ. числа	INa ₂	S1 ₃ O ₇ [S0]	
	r _{ij} , Å	σ _{ij} , Å	N _{ij} ±Δ N _{ij} , aτ.	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	
Si-O [O-Si]	1,62	0,15	3,9±0,2 [1,7±0,2]	1,62	4,000 [1,714]	
Na-O [O-Na]	2,40	0,23	6,7±0,1 [1,9±0,1]	2,44	5,000 [1,429]	
0-0	2,70	0,10	6,8±0,2	2,65	5,140	
Si-Si	3,05	0,14	3,8±0,2	3,07	3,330	
Na-Na	3,36	0,12	0,5±0,3	3,39	0,500	
	Степе	нь расхожден	ия – 4,8%			

аморфной составляющей в образце, дегидратированным в условиях МВН, аналогично таковому в образце, полученному дегидратацией при 200°С.

3.1.3. Влияние процесса старения на структурное состояние ксерогелей

Образцы, описанные в предыдущих разделах, были получены при различных условиях дегидратации до постоянного веса: при 200°С и в условиях микроволнового воздействия. Рентгенографический эксперимент проводился сразу после приготовления и затем повторно через длительное время (4 года). «Старение» образца, полученного дегидратацией при 200°С, в лабораторных условиях привело к изменению формы основного диффузного максимума со стороны меньших углов рассеяния, что говорит об изменениях во взаимном расположении атомов в области ближнего упорядочения. На кривой распределения интенсивности рассеяния также наблюдается появление новых отражений от кристаллической фазы. На рис. 3.8 приведена рентгенограмма, полученная от «состарившегося» образца в сравнении со штрихдиаграммами Na₂CO₃·H₂O и Na₃H(CO₃)₂·2H₂O. Установлено, что дополнительные линии на рентгенограмме принадлежат фазе Na₃H(CO₃)₂·2H₂O. Ранее в монографии [112] было высказано предположение об образовании фазы гидрокарбоната NaHCO₃, но без четких экспериментальных доказательств.



Рис. 3.8. Кривая распределения интенсивности рассеяния и штрихдиаграмма «состаренного» дегидратированного при 200°С образца в сравнении со штрихдиаграммами фаз Na₂CO₃·H₂O и Na₃H(CO₃)₂·2H₂O (8-448 и 29-1447 – номера картотеки JCPDS соответственно)

На рентгенограмме «состаренного» образца, дегидратированного в условиях MBH, также наблюдаются отражения от фазы $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$, однако их интенсивность по отношению к основному диффузному максимуму ниже, чем у «состаренного» образца, дегидратированного при 200°C.

Для «состаренных» образцов, как и для свежеприготовленных, были проведены расчеты кривых распределения парных функций D(r). На рис. 3.9-3.11 представлены кривые распределения интенсивностей рассеяния (аморфная составляющая), а также функций H(S) и D(r) для свежеприготовленных и
«состаренных» образцов. Рентгенографирование проводилось на излучении Мо-К_а в геометрии на просвет. Расчет проводился без учета рассеяния кристаллической фазой.



Рис. 3.9. Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния исследуемых образцов (аморфная составляющая): а) свежеприготовленных, б) «состаренных». Нормировка проводилась на состав Na₂Si₃O₇



Рис. 3.10. S-взвешенные интерференционные функции для исследуемых образцов (без учета кристаллической фазы): а) свежеприготовленных, б) состаренных»



Рис. 3.11. Кривые распределения парных функций D(r) исследуемых образцов: а) свежеприготовленных, б) «состаренных»

Как видно из рис. 3.9 кривые распределения интенсивности рассеяния качественно отличаются друг от друга только в области дополнительного диффузного максимума при S<1 Å⁻¹. В теории малоуглового рассеяния возникновение максимума под малыми углами объясняется упорядочением во взаимном расположении неоднородностей электронной плотности (поры, включения иной фазы и т.д.). [109, 114] Учитывая, что дальность корреляции в расположении атомов, определенная по D(r) (рис. 3.11), составляет ~5 Å, а межплоскостное расстояние, вычисленное из положения первого максимума, d=10,22 Å, можно предположить, что эти неоднородности электронной плотности объясняется упорядочением собой сферические частицы (или поры) примерно одного размера, образующие некоторую упаковку.

В процессе старения происходит увеличение максимума, которое может быть обусловлено небольшим увеличением количества неоднородностей электронной плотности. Если эти неоднородности сферы состава SiO₂, то модель упаковки этих частиц опалоподобная. Если же неоднородности – поры, то в качестве модели упаковки можно опробовать цеолитные структуры с подходящими параметрами. Все эти проверки требуют дополнительных исследований, выходящих за рамки данной работы. Из кривых распределения парных функций D(r) для «состаренных» образцов были рассчитаны радиусы координационных сфер, дисперсии радиусов и координационные числа (таблица 3.4). Погрешности в определении радиусов $\Delta r_i = \pm 0,01$ Å и дисперсии радиусов $\Delta \sigma_i = 0,02$ Å.

<u>«cocrape</u>	енных» о	эразцов						
		ЖС		ЖС				
	Na ₂ Si ₃ O	, дегидратиро	эванный при	Na ₂ Si ₃ (О7, дегидратиј	ованный в		
Тип		200°C			условиях М	BH		
сферы	Ролимо	Писперсия	Вычисл.	Ролимо	Писперсия	Вычисл.		
	гадиус сферти	дисперсия	координ.	гадиус сферти	раничеов	координ.		
	сферы	радиусов	числа	сферы	радиусов	числа		
	r _{ij} , Å	σ _{ij} , Å	$N_{ij} \pm \Delta N_{ij}$, at.	r _{ij} , Å	σ _{ij} , Å	N_{ij} ± ΔN_{ij} , ат.		
Si-O	1.62	0.15	3,9±0,1	1.62	0.15	$3,8\pm0,1$		
[O-Si]	1,02	0,15	$[1,7\pm0,1]$	1,02	0,15	$[1,7\pm0,1]$		
Na-O	2 20	0.24	6,6±0,2	2 40	0.22	6,9±0,2		
[O-Na]	2,30	0,24	$[1,9\pm0,2]$	2,40	0,22	$[1,9\pm0,2]$		
0-0	2,69	0,10	6,9±0,2	2,70	0,10	6,8±0,2		
Si-Si	3,04	0,13	4,0±0,1	3,05	0,12	3,9±0,3		
Na-Na	3,36	0,13	0,9±0,3	3,36	0,13	$0,5\pm0,2$		
	Степе	нь расхожден	ия – 5,9%	Степень расхождения – 6,2%				

Таблица 3.4. Результаты расчета характеристик ближнего порядка для «состаренных» образцов

Сравнительный характеристик ближнего анализ порядка для «свежеприготовленных» (таблицы 3.2, 3.3) и «состаренных» образцов (таблица 3.4) показывает, что для исследованных материалов в целом нет резкого различия в значениях радиусов первых координационных сфер, рассчитанных из экспериментальных кривых D(r). Это свидетельствует о схожести структурного состояния в области ближнего упорядочения аморфной составляющей образцов. В свежеприготовленном образце, дегидратированном В условиях микроволнового воздействия, координационное число на сфере Si-Si ниже, чем в образце, полученном без микроволнового воздействия, а число кислородных соседей у атома Na отличается в большую сторону. В результате старения в образцах уменьшается число кислородных соседей около атомов кремния и возрастает число кислородных соседей около атомов натрия.

Анализ рентгенографических данных, полученных от образцов жидкого стекла состава Na₂Si₃O₇, полученных при различных условиях дегидратации: при 200°С и при МВН, позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, во всех исследованных образцах зафиксировано присутствие фазы Na₂CO₃·H₂O. Образование данной фазы связано с тем, что водные растворы щелочных силикатов обладают высокой способностью реагировать с углекислым газом воздуха в процессе хранения, а также в процессе золь-гель перехода из раствора в твердое состояние. Установлено, что в процессе хранения в образцах происходит образование гидрокарбонатов натрия. Во-вторых, не наблюдается резкого различия в значениях радиусов первых координационных сфер и координационных чисел, что говорит о схожести структурного состояния аморфной составляющей образцов. В процессе старения В образцах незначительно уменьшается число кислородных соседей около атомов кремния и возрастает число кислородных соседей около атомов натрия, что может свидетельствовать о дальнейшей релаксации структурного состояния ксерогелей за счет взаимодействия друг с другом ионов, находящихся на вторых и третьих координационных сферах. В-третьих, наблюдается различие в интенсивности дополнительного диффузного максимума на рентгенограммах от образцов жидкого стекла состава Na₂Si₃O₇, полученных при различных условиях дегидратации: при 200°С и при МВН. Данный максимум может быть обусловлен рассеянием регулярно расположенными неоднородностями электронной плотности, а воздействие микроволнового нагрева на силикатные системы на стадии перехода золь→гель сопровождается упорядочением неоднородностей электронной плотности.

3.2. Структурное состояние ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных солями металлов

3.2.1. Рентгенографическое исследование ближнего порядка при модифицировании ксерогеля сульфатами никеля и кобальта

Ha 3.12 рис. приведены нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния I(S) образцами, полученными путем модифицирования сульфатами никеля и кобальта (обозначим как ЖС-Ni и ЖС-Со, соответственно), в сравнении с исходным ксерогелем. Нормировка кривых распределения интенсивности рассеяния производилась на составы: $Na_2Si_3O_7$, Na₂Si₃O_{9,88}Ni_{0,72}S_{0,72} и Na₂Si₃O_{10,12}Co_{0,8}S_{0,5}.



Рис. 3.12. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для образцов с интеркалированными в силикатную матрицу ионами Со и Ni в сравнении с таковой для образца ксерогеля, полученного дегидратацией при 200°С.

Из анализа кривых распределения интенсивности рассеяния, представленных на рис. 3.12, видно, что введение в исходную силикатную матрицу модифицирующих добавок меняет картину рассеяния рентгеновских лучей: изменяется форма основного диффузного максимума и появляются дополнительные максимумы. Сильное отличие по интенсивности по сравнению с исходным образцом ксерогеля Na₂Si₃O₇ обусловлено тем, что ионы металловмодификаторов обладают большей рассеивающей способностью. Следует отметить, кривых рассеяния, полученных образцов, что ход ОТ модифицированных сульфатами никеля и кобальта, подобен. На обеих кривых появляется интенсивное рассеяние в области малых углов, которое не наблюдалось для исходного ксерогеля. Следовательно, при введении в силикатную матрицу ионов металлов возникают достаточно крупные области неоднородностей электронной плотности. Следует отметить, что в некоторых партиях образцов на рентгенограммах присутствовали очень слабые линии кристаллической фазы. Качественный фазовый анализ показал, что это следы линий фаз Na₂SO₄, 3Na₂O·CO₂·2SO₃ и Na₄(SO₄)·(CO₃,SO₄) (таблица 3.5).

Таблица 3.5. Межплоскостные расстояния (d) и относительные интенсивности $(I_{\text{отн.}})$ отражений на рентгенограмме образца ксерогеля на основе жидкого стекла, модифицированного сульфатом никеля, и соответствующие данные для фаз Na₂SO₄, $3Na_2O \cdot CO_2 \cdot 2SO_3$ и Na₄(SO₄) · (CO₃,SO₄) (номера картотеки JCPDS: 1-990, 3-737 и 24-1134 соответственно)

ЖС-Ni		Na_2SO_4		$3Na_2O \cdot C$	$CO_2 \cdot 2SO_3$	$Na_4(SO_4) \cdot (\overline{CO_3,SO_4}).$		
d, Å	I _{oth.}	d, Å	I _{oth.}	d, Å	I _{oth.}	d, Å	I _{oth.}	
3,8671	92,7	3,87	63	3,86	90	3,854	40	
						3,795	75	
3,5423	100	3,56	40	3,56	70	3,526	80	
						3,439	19	
						3,307	3	
						3,072	17	
2,8022	70,9	2,82	100	2,81	100	2,801	100	
						2,777	55	
2,6459	71,8	2,66	100	2,67	100	2,64	75	
2,594	33,0					2,583	75	

Рентгенографирование образцов с использованием разного типа излучений позволяет получить картины рассеяния в отличных друг от друга пределах значений длины дифракционного вектора S, что увеличивает

информативность дифракционного эксперимента. На рис. 3.13 сравниваются картины рассеяния системами ЖС-Ni и ЖС-Со, полученные на излучениях Сии МоК_α.



Рис. 3.13. Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния для систем ЖС-Со (излучение: $a - CuK_{\alpha}$, $6 - MoK_{\alpha}$) и ЖС-Ni (излучение: $b - CuK_{\alpha}$, $\Gamma - MoK_{\alpha}$).

На рис. 3.13а видно, что интенсивное рассеяние в области малых углов (рис. 3.13, б), которое наблюдается при проведении эксперимента на излучении МоК_{α}, выявляется как дополнительный диффузный максимум на излучении СиК_{α}. Аналогичный эффект наблюдается и для системы ЖС-Ni (рис. 3.13, в,г). Данный максимум обусловлен когерентным рассеянием регулярно расположенными неоднородностями электронной плотности примерно одного и того же размера (~18 Å).

На рис. 3.14 и 3.15 представлены функции H(S) и D(r) для образцов с интеркалированными в силикатную матрицу ионами кобальта и никеля в

сравнении с таковыми для образца ксерогеля, полученного дегидратацией при 200°С.



Рис. 3.14. S-взвешенные интерференционные функции рассеяния для образцов с интеркалированными в силикатную матрицу ионами Со и Ni в сравнении с таковыми для образца ксерогеля, полученного дегидратацией при 200°С.

Как следует из рис. 3.14, интерференционные функции H(S), полученные для образцов с Ni и Co, близки друг к другу. Следовательно, характер взаимного расположения атомов в системах ЖС-Со и ЖС-Ni подобен, но отличается от упорядочения в исходном (немодифицированном) ЖС. Данный факт коррелирует с результатами, полученными с помощью ИК-спектроскопии, обсуждаемыми в работе [3]. Количественно оценить степень влияния иона металла на формирование структуры можно с помощью анализа характеристик ближнего порядка, расчет которых производится из кривых распределения парных функций D(r) (рис. 3.15).



Рис. 3.15. Кривые распределения парных функций D(r) для образцов с интеркалированными в силикатную матрицу ионами Со и Ni в сравнении с таковыми для образца ксерогеля, полученного дегидратацией при 200°С.

Из анализа кривых распределения парных функций D(r), представленных на рис. 3.15, видно, что первый максимум при r=1,62 Å, отвечающий среднему значению кратчайших расстояний Si-O в тетраэдрах SiO₄, практически не изменяется, что свидетельствует о сохранении кремнекислородных тетраэдров в процессе модифицирования. Ход зависимостей D(r)для образцов, модифицированных сульфатами никеля и кобальта, подобен, но отличается от такового в исходном (немодифицированном) ксерогеле, что свидетельствует об изменении ближнего порядка в расположении атомов при модифицировании. Осцилляции на кривых D(r) затухают при различных значениях r, следовательно, дальность корелляции (R_D) в расположении атомов различна: для образцов с Ni и Со значение R_D почти вдвое выше (R_D~9Å). Таким образом, при интеркалированнии в силикатную матрицу ионов Ni и Co размеры области ближнего упорядочения увеличиваются.

Для всех рассматриваемых образцов из кривых распределения парных функций D(r) были рассчитаны радиусы r_{ij} и размытия σ_{ij} (дисперсии радиусов) координационных сфер. Результаты расчетов приведены в таблице 3.6. Погрешности в определении радиусов Δr_{ij} =±0,01 Å и дисперсии радиусов $\Delta \sigma_{ij}$ =0,02 Å. Степени расхождения q равнялись 3,9 и 5,0% для систем ЖС-Со и ЖС-Ni соответственно.

Таблица 3.6. Результаты расчета характеристик ближнего порядка для системы ЖС-М в сравнении с данными, рассчитанными для кристаллической фазы Na₂MSi₄O₁₀ (M=Co, Ni)

N⁰	Объединяемые	r _{ij} ,	N _{ij} ,	Тип		<n<sub>ij>,</n<sub>	r _{ij} ,	σ _{ij} ,	$N_{ij} \pm \Delta N_{ij}$,		
сферы	сферы	Å	ат.	сферы	<r<sub>ij>, A</r<sub>	ат.	Å	Å	ат.		
	Na ₂	CoSi ₄ O ₁₀ [103]						ЖС-Со			
1	Si-O	1 63	4,0 Si-O	Si-O	1.63	4,0	1 62	0.08	3,8±0,2		
1	[O-Si]	1,05	[1,6]	[O-Si]	1,05	[1,6]	1,02	0,00	$[1,1\pm0,2]$		
2	Co-O	2,04	5,0	Co-O	2,04	5,0	2,11	0,11	4,5±0,2		
3	Na-O	2,43	4,0	Na-O	2,43	4,0	2,43	0,16	2,7±0,4		
4	0-0	2,67	5,5	0-0	2,67	5,5	2,69	0,10	3,0±0,2		
5	Na-O	2,80	2,5	Na-O	2,80	2,5	2,83	0,05	1,6±0,2		
6	Si-Si	3,04	3,0	Si-Si	3,04	3,0	3,06	0,05	3,5±0,3		
	Co-Co	3,23	1,0								
7	Si-Co	3,24	1,25	Si-Co	3,25	2,31	3,23	0,20	2,8±0,3		
	Na-Si	3,28	4,0								
	Na-Co	3,41	1,5				3,46	0,20	3,8±0,5		
8	Na-Na	3,50	0,5	0-0	3,48	8,1					
	0-0	3,52	5,1								
	Co-O	3,59	4,0								
0	Na-Si	3,61	3,0	S: 0	2.64	127	266	0.12	0/+00		
9	Na-O	3,64	5,0	51-0	3,04	15,7	3,00	0,15	9,4±0,9		
	Si-O	3,66	7,75								
	Na ₂	NiSi	4 O ₁₀ []	103]				Ж	C-Ni		
1	Si-O	1 61	4,0	Si-O	1.61	4,0	1.62	0.00	3,8±0,2		
1	[O-Si]	1,01	[1,6]	[O-Si]	1,01	[1,6]	1,02	0,09	[1,2±0,2]		
2	Ni-O	2,07	5,0	Ni-O	2,07	5,0	2,08	0,11	4,9±0,3		
3	Na-O	2,46	4,0	Na-O	2,46	4,0	2,38	0,15	2,3±0,2		
4	0-0	2,66	5,5	0-0	2,66	5,5	2,70	0,14	3,1±0,2		
5	Na-O	2,75	2,5	Na-O	2,75	2,5	2,75	0,05	$2,4\pm0,1$		
6	Si-Si	3,05	3,0	Si-Si	3,05	3,0	3,05	0,05	3,8±0,2		
	Ni-Ni	3,17	1,0								
7	Si-Ni	3,19	1,25	Si-Ni	3,21	2,3	3,18	0,24	2,3±0,3		
	Na-Si	3,25	4,0								
	Na-Ni	3,44	1,5								
8	0-0	3,49	5,0	0-0	3,47	8,1	3,46	0,23	3,6±0,5		
	Na-Na	3,51	0,5								
	Ni-O	3,55	4,0								
0	Na-Si	3,63	3,0	S: O	262	13,8	3,61	0,12	$0 2 \downarrow 0 9$		
9	Na-O	3,63	5,0	21-0	3,02				9,2±0,8		
	Si-O	3,64	7,75								

Для системы ЖС-Со значения радиусов координационных сфер близки к соответствующим данным для кристаллической фазы Na₂CoSi₄O₁₀ (таблица 3.6). Следует отметить, что для координационных сфер разного типа, имеющих одинаковые радиусы, для сравнения с экспериментом были рассчитаны средневесовые значения радиусов $< r_{ij} > и$ суммарные координационные числа $< N_{ij} >$ по методике, описанной в разделе 2.3.2. Расчет производился без учета влияния вклада пары S-O. Расстояние между атомами S-O=1,45 Å, однако на кривой D(r) (рис. 3.15) вклад данной пары не проявился. Введение данной сферы в расчет вызывает незначительное уменьшение числа атомов на первой координационной сфере Si-O в пределах погрешности эксперимента ($\Delta N_{Si-O}=0,1$), при этом рассчитанное координационное число равно N_{S-O}=0,20±0,05.

Анализ данных, представленных в таблице 3.6, показывает, что кобальт, внедряясь в структуру ЖС, стремится окружить себя атомами кислорода, мешая при этом образованию кремнекислородного каркаса из тетраэдров, подобного таковому в ЖС. Об этом свидетельствует понижение координационного числа на сфере O-Si от $N_{O-Si}=1,7$ (см. таблицу 3.2) для исходного ЖС до $N_{O-Si}=1,1$ (см. таблицу 3.6) для системы ЖС-Со. Кремнекислородные тетраэдры при этом сохраняются ($N_{Si-O}=3,8\pm0,2$). Внедрение кобальта в структуру ЖС также мешает формированию многогранников NaO₆: координационные числа на сферах Na-O заметно ниже по сравнению с таковыми в исходном ЖС и кристаллической фазе Na₂CoSi₄O₁₀, что свидетельствует об увеличении доли поверхностных атомов (примерно на 25%) натрия вследствие модифицирования.

Кислородное окружение иона Со несколько отличается от такового в кристаллической фазе $Na_2CoSi_4O_{10}$. В последней число атомов кислорода, окружающих кобальт, равно 5 ($N_{Co-O}=5$), то есть координационный многогранник – четырехугольная пирамида (рис. 3.16). В системе ЖС–Со координационное число $N_{Co-O}=4,5$, то есть наряду с пирамидами CoO₅ имеются координационные многогранники CoO₄.

Необходимо отметить тот факт, что координационные числа, рассчитанные из эксперимента для системы ЖС-Со, в целом коррелируют с



Рис. 3.16. Координационные многогранники в структуре Na₂CoSi₄O₁₀: а – связь между координационными многогранниками Co, Si и Na; б – четырехугольные пирамиды CoO₅ с общим ребром.

данными для кристалла Na₂CoSi₄O₁₀, однако на 4, 8 и 9 сферах имеет место уменьшение числа атомов. Причина этого – изменение взаимной ориентации координационных многогранников кремния и металлов в пространстве.

Характеристики ближнего порядка, полученные для образца с Ni (таблица 3.6), коррелируют с данными, приведенными для образца с кобальтом и с данными, рассчитанными для кристалла $Na_2NiSi_4O_{10}$, но в отличие от системы ЖС-Со в аморфной фазе ЖС-Ni также, как и в кристалле, никель в основном окружен пятью атомами кислорода: $N_{Ni-O}=4,9$. Тем не менее, все рассмотренные выше для системы ЖС-Со особенности в поведении координационных чисел наблюдаются и в системе ЖС-Ni.

Таким образом, в образцах жидкого стекла, модифицированных сульфатами кобальта и никеля, характер расположения атомов в области ближайшего окружения однотипный. Кислородное окружение атомов Si, Co (Ni) соответствует таковому в изоструктурных кристаллических фазах Na₂MSi₄O₁₀ (M=Co, Ni).

3.2.2. Изменение ближнего порядка в ксерогеле на основе жидкого стекла при модифицировании оксалатом титана

Рентгенографирование модифицированного оксалатом титана образца ксерогеля производилось, как и в случае с другими образцами, с использованием разного типа излучений. На рис. 3.17 приведены нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния I(S), полученные для исследуемого образца на излучениях Сu- и МоК $_{\alpha}$. Нормировка производилась на состав: Na₂Si₃O₁₁Ti_{0,8}C_{1,6}.



Рис. 3.17. Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния для системы ЖС-Ті (излучение: a – CuK_α, б – MoK_α).

Как видно из рис. 3.17а, для системы ЖС-Ті на картине рассеяния, полученной, на излучении Cu-K_{α} наблюдается перегиб при значении S примерно соответствующем положению первого максимума для систем ЖС-Со и ЖС-Ni (рис. 3.13а,в), затем происходит дальнейший рост интенсивности рассеяния с уменьшением угла. Причины возникновения данного перегиба такие же, что и для максимума в области малых значений S, у образцов, модифицированных сульфатами кобальта и никеля.

На кривой рассеяния образцом с титаном (Ті) присутствуют очень слабые линии кристаллической фазы (рис. 3.17). Из рис. 3.18 видно, что это следы отражений оксалата натрия Na₂C₂O₄ и оксида титана TiO₂ со структурой анатаза.



Рис. 3.18 Рентгенограмма образца ксерогеля на основе жидкого стекла, модифицированного оксалатом титана в сравнении со штрихдиаграммами фаз TiO_2 и $Na_2C_2O_4$ (1-562 и 14-758 - номера картотеки JCPDS соответственно)

На рис. 3.19 и 3.20 представлены функции H(S) и D(r) для образца, модифицированного оксалатом титана, в сравнении с таковыми для образца ксерогеля, полученного дегидратацией при 200 °С.



Рис. 3.19. S-взвешенные интерференционные функции рассеяния для образца, модифицированного оксалатом титана, в сравнении с таковыми для образца ксерогеля, полученного дегидратацией при 200 °C.



Рис. 3.20. Кривые распределения парных функций D(r) для образца, модифицированного оксалатом титана, в сравнении с таковыми для образца ксерогеля, полученного дегидратацией при 200 °C.

Ход кривой H(S) (рис. 3.19) для образца с Ті подобен таковой для исходного ксерогеля. Следовательно, модифицирование титаном изменяет кривую H(S) по сравнению с H(S) от ЖС не столь значительно, как для случая с сульфатами никеля и кобальта (рис. 3.14). Отличающийся друг от друга ход зависимостей D(r), представленных на рис. 3.20, свидетельствует о различии ближнего порядка в расположении атомов. Осцилляции на обеих кривых D(r) затухают при значениях r~5 Å, то есть дальности корреляции (R_D) в расположении атомов в обеих системах одинакова. Таким образом, при модифицировании оксалатом титана размеры области ближнего упорядочения не увеличиваются.

Для исследуемого образца из кривой распределения парных функций D(r) были рассчитаны радиусы и размытия координационных сфер и координационные числа (таблица 3.7). Погрешности в определении радиусов $\Delta r_i = \pm 0,01$ Å и дисперсии радиусов $\Delta \sigma_i = 0,02$ Å. Степень расхождения q=3,4%. Предварительно был осуществлён по базам данных поиск кристаллических фаз близкого состава. Расчет средневесовых значений межатомных расстояний и суммарных координационных чисел в области до 5 Å по методике, описанной в разделе 2.3.2, показал, что экспериментальные данные ближе всего к

расположению атомов в структуре $Na_2TiSi_4O_{10}$ (пространственная группа I4/m, периоды элементарной ячейки: a=b=10,7269 Å, c=7,9476 Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ [115]).

Na ₂ TiSi ₄ O ₁₀ [115]									ЖС-Ті		
N⁰	Объединяемые	r _{ij} ,	N. or	Тип	<r<sub>ij>,</r<sub>	<n<sub>ij>,</n<sub>	r _{ij} ,	σ _{ij} ,	$N_{ij} \pm \Delta N_{ij}$,		
сферы	сферы	Å	N _{ij} , ar.	сферы	Å	ат.	Å	Å	ат.		
1	Si-O	1.62	4,00	Si-O	1.62	4,00	1.62	0.01	4,2±0,2		
1	[O-Si]	1,02	[1,45]	[O-Si]	1,02	[1,45]	1,02	0,01	$[1,2\pm0,2]$		
2	Ti-O	1,97	6,00	Ti-O	1,97	6,00	1,97	0,01	$3,5\pm0,2$		
3	Na-O	2,46	5,00	Na-O	2,46	5,00	2,38	0,01	3,6±0,3		
4	0-0	2,66	5,82	0-0	2,66	5,82	2,66	0,12	5,0±0,2		
5	Na-O	2,72	2,00	Na-O	2,72	2,00	2,78	0,01	1,3±0,3		
6	0-0	2,89	0,73	0-0	2,89	0,73	2,92	0,09	0,8±0,2		
7	Si-Si	3,05	3,00	а. а.	3,06	3,30	3,07	0,12	5,9±0,6		
/	0-0	3,08	0,36	51-51							
	Na-Si	3,21	2,00								
8	Na-Ti	3,23	2,00	Na-Ti	3,23	3,51	3,20	0,01	$1,7\pm0,4$		
	0-0	3,27	0,36								
9	Si-Ti	3,33	1,00	Si-Ti	3,33	1,00	3,35	0,01	0,8±0,3		
	Na-O	3,46	1,00								
	Na-Na	3,51	2,00								
10	Si-O	3,56	6,00	Na-Si	3,58	17,11	3,57	0,09	$9,9{\pm}0,8$		
	Na-Si	3,61	4,00								
	0-0	3,64	2,91								
	O-Ti	3,79	0,36								
11	Na-O	3,81	3,00	Ti-Ti	3,80	5,83	3,85	0,05	$7,8\pm0,9$		
	Ti-Ti	3,81	1,00								

Таблица 3.7. Результаты расчета характеристик ближнего порядка для системы ЖС-Ті в сравнении с данными, рассчитанными для кристаллической фазы Na₂TiSi₄O₁₀

Анализ данных, представленных в таблице 3.7 показал, что ближайших соседних атомов кислорода у ионов титана ($N_{Ti-O}=3,5$) в системе ЖС-Ті почти вдвое ниже, чем в кристаллической модификации $Na_2TiSi_4O_{10}$, в которой титан находится в октаэдрической координации. Координационное число для натрия также занижено: $N_{Na-O}=3,6$ в системе ЖС-Ті вместо 5 в кристалле. Расхождения в координационных числах наблюдаются и на 7, 8, 10 и 11 сферах. Таким образом, несоответствие координационных чисел, определенных из

эксперимента для системы ЖС-Ті, соответствующим данным для кристалла $Na_2TiSi_4O_{10}$ начинается уже с ближайшего окружения. Одной из причин такого несоответствия может служить то, что при теоретическом расчете не учитывалось присутствие в структуре исследуемого образца атомов углерода, а, следовательно, вклада пар атомов С-О, С-С, Ті-С и Na-C. Значения радиусов данных координационных сфер и соответствующих координационных чисел были взяты равными таковым в оксалатах титана и натрия, найденными в базе данных структур ICSD [91]. Пересчет средневесовых значений межатомных расстояний и суммарных координационных чисел с учетом вклада атомов углерода приведён в таблице 3.8.

Следует отметить, что в таблице 3.8 указаны только радиусы тех координационных сфер, которые необходимы для расчетов средневесовых значений, используемых в качестве стартовых при расчете координационных чисел МНК. Рассчитанные с поправкой на присутствие углерода из экспериментальной кривой D(r) для модифицированного оксалатом титана образца ксерогеля характеристики ближнего порядка приведены в таблице 3.9.

Анализ данных таблицы 3.9 показывает, что при модифицировании ксерогелей на основе ЖС оксалатом титана кремнекислородные тетраэдры сохраняются, однако их взаимная ориентация в пространстве меняется. Изменяется и координационное окружение титана по сравнению с таковым в структурах Na₂TiSi₄O₁₀ и C₂H₄O₉Ti₂: в указанных структурах октаэдрическое титана атомами кислорода $(N_{Ti-O}=6).$ В системе ЖС-Ті окружение координационное число составляет N_{Ti-O}=4,6, то есть ближайшее окружение титана в основном неоктаэдрическое. Следует отметить, что многогранники достаточно сильно искажены, на что указывает высокое значение размытия координационной сферы $\sigma_{Ti-O}=0,21$ Å. Координационное число на сфере N_{Na-O}=4,7 в исследуемом образце занижено по сравнению с теоретическим N_{Na-O}=5,9, значение которого рассчитывалось с учетом вклада пар атомов C-O(II), вторая кислородная координационная сфера вокруг атомов углерода. Данный вклад составляет порядка 20%. Таким образом, занижение координационного числа

и сумм	арные	коорди	нацио	нные чи	ісла <г	∖ _{іј} > для	системы жс-1	1		
Тип	168	16899 ^{**} 98520 ^{**} 171458 ^{**} Тип		Тип						
гип	Na ₂ Ti	Si ₄ O ₁₀	C_2H_4	O ₉ Ti ₂	Na ₂	C_2O_4	объединенной	<r<sub>ij>, Å</r<sub>	<n<sub>ij>, ат.</n<sub>	
сфер	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	сферы			
C-O	-	-	1,24	2	-	-	C-O	1,24	2,0	
C-C	-	-	1,5	1	-	-	Si-O	1.61	11	
Si-O	1,62	4,00	-	-	-	-	51-0	1,01	4,1	
Ti-O	1,97	6,00	-	-	-	-	Ti-O	1,97	6,0	
C-O			2,35	2,00	-	-	Na-O	2 44	59	
Na-O	2,46	5,00	-	-	-	-	110-0	2,77	5,5	
0-0	2,66	5,82	-	-	-	-	0-0	2,66	5,8	
Na-O	2,72	2,00	-	-	-	-	-			
0-0	2,89	0,73	-	-	-	-	Ti-C	2,83	7,8	
Ti-C	-	-	2,93	2,00	-	-				
Si-Si	3,05	3,00	-	-	-	-		3,07		
0-0	3,08	0,36	-	-	-	-	Si-Si		4,3	
Na-C	-	-	-	-	3,10	3,00				
Na-Si	3,21	2,00	-	-	-	-	-			
Na-Ti	3,23	2,00	-	-	-	-				
0-0	3,27	0,36	-	-	-	-	Na-Ti	3,23	3,5	
Si-Ti	3,33	1,00	-	-	-	-				
Na-C	-	-	-	-	3,35	3,00				
Na-O	3,46	1,00	-	-	-	-				
Na-Na	3,51	2,00	-	-	-	-				
Si-O	3,56	6,00	-	-	-	-	Na-Si	3,58	17,4	
Na-Si	3,61	4,00	-	-	-	-				
0-0	3,64	2,91	-	-	-	-				
O-Ti	3,79	0,36	-	-	-	-				
Na-O	3,81	3,00	-	-	-	-	Ti-Ti	3,80	7,4	
Ti-Ti	3,81	1,00	-	-	-	-				
0-0	3.92	1.27	-	-	-	-	0-0	3.92	1.3	

Таблица 3.8. Результаты расчета средневесовых радиусов объединенных сфер $< r_{ij} >$ и суммарные координационные числа $< N_{ii} >$ для системы ЖС-Ті^{*}

* - расчет производился на состав Na₂Si₃O₁₁Ti_{0,8}C_{1,6}

** - номера карточек в базе данных структур ICSD

может быть обусловлено двумя причинами. Первая - окружение натрия атомами кислорода также оказывается недоформированным по сравнению таковым в кристаллической фазе $Na_2TiSi_4O_{10}$. Вторая возможная причина – недостаточная сформированность второй координационной сферы C-O(II). Последнее предположение наиболее вероятно, т.к. вклад уже первой координационной сферы C-O(I) является существенно заниженным (см. таблицу 3.9).

	Теоре	тический	Рассчитанные из								
	pa	асчет	экспе	экспериментальной кривой D(r)							
Тип сферы	<r<sub>ij>, Å</r<sub>	<n<sub>ij>, ат.</n<sub>	r _{ij} , Å	σ _{ij} , Å	$N_{ij}\pm\Delta N_{ij}$, at.						
C-0	1,24	2,0	1,24	0,10	0,3±0,1						
Si-O	1,62	4,1	1,62	0,05	4,1±0,1						
Ti-O	1,97	6,0	1,99	0,21	4,6±0,3						
Na-O	2,44	5,9	2,44	0,09	4,7±0,2						
0-0	2,66	5,8	2,69	0,07	4,0±0,2						
Ti-C	2,83	7,8	2,88	0,24	7,6±0,5						
Si-Si	3,07	4,3	3,04	0,03	3,7±0,3						
Na-Ti	3,23	3,5	3,25	0,14	3,2±0,3						
Si-Ti	3,34	1,3	3,33	0,15	0,4±0,2						
Na-Si	3,58	17,4	3,57	0,20	9,6±0,8						
Ti-Ti	3,80	7,4	3,81 0,20		7,1±0,8						
		Степень расхождения – 3,9%									

Таблица 3.9. Результаты расчета характеристик ближнего порядка для системы ЖС-Ті в сравнении с теоретическими данными, рассчитанными по кристаллическим фазам близкого состава

Подводя итоги, следует отметить, что в приближении первых координационных сфер характер ближнего порядка в системе ЖС-Ті лишь качественно коррелирует с расположением атомов в кристаллических структурах Na₂TiSi₄O₁₀ и оксалатов титана и натрия.

3.2.3. Исследование изменений структурного состояния при модифицировании ксерогеля хлоридом железа (II)

Экспериментальная кривая углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (излучение Мо-К_α) образцом ксерогеля на основе жидкого стекла, модифицированного хлоридом железа (II), представляет собой диффузную дифракционную картину (рис. 3.21). Однако на фоне диффузной картины рассеяния наблюдаются отражения от кристаллической фазы. Качественный фазовый анализ показал, что линии принадлежат фазам NaCl и FeO(OH) (или FeO(OH,Cl)). На рис. 3.21 приведено сравнение рентгенограммы исследуемого образца со штрихдиаграммами данных фаз. Следует обратить

внимание, что указанных В соединениях железо имеет степень окисления +3, в отличие от +2 в использовавшемся B качестве модификатора соединении FeCl₂, т.е. в ходе золь-гель синтеза идет процесс изменения валентности Кривая атомов железа. распределения интенсивности ЖС-Fe рассеяния для системы нормировалась на состав: Na₂Si₃O_{7,95}Fe_{0,95}Cl_{1,9} (рассеяние атомами водорода не учитывалось, т.к. их рассеивающая способность значительно ниже рассеивающих способностей остальных атомов).



Рис. 3.21. Рентгенограмма образца ксерогеля на основе жидкого стекла, модифицированного хлоридом железа, в сравнении со штрихдиаграммами фаз NaCl, FeO(OH) и FeO(OH,Cl) (1-993, 1-662 и 13-157 - номера картотеки JCPDS соответственно)

Рентгенографирование с использованием излучений Сu- и Мо-К_α выявило на картине рассеяния рентгеновских лучей исследуемым образцом (рис. 3.22a,б) те же тенденции, что и для системы ЖС-Тi: перегиб при значении S примерно



Рис. 3.22. Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния для системы ЖС-Fe (излучение: $a - MoK_{\alpha}$, $\delta - CuK_{\alpha}$). Нормировка производилась на состав: Na₂Si₃O_{7,95}Fe_{0,95}Cl_{1,9}.

92

соответствующем положению первого максимума для систем ЖС-Со и ЖС-Ni (рис. 3.13а,в) и дальнейший рост интенсивности с уменьшением угла рассеяния. Однако для системы ЖС-Fe перегиб выражен значительно слабее, чем для ЖС-Ti.

На рис. 3.23а,б представлены функции H(S) и D(r) для образца, модифицированного хлоридом железа (II), в сравнении с таковыми для образца ксерогеля, полученного дегидратацией при 200°С.



Рис. 3.23. Кривые распределения для системы ЖС-Fe в сравнении с таковыми для образца ксерогеля, полученного дегидратацией при 200°С: а - функции H(S); б –парные функции D(r).

Как видно из рис. 3.23а, модифицирование жидкого стекла хлоридом железа (II) существенно сказывается на ходе кривой распределения Sвзвешенной интерференционной функции H(S): помимо присутствия большого количества узких пиков, обусловленных отражениями от кристаллических фаз NaCl и FeO(OH), меняется форма основных диффузных максимумов. Особенно это проявляется в областях значений модуля дифракционного вектора S между (5-6) и (8-10) Å⁻¹. В первом интервале наблюдается резкое уменьшение диффузного максимума на кривой H(S) от системы ЖС-Fe по сравнению с исходным ксерогелем. Во втором имеет место понижение интенсивности и раздвоение диффузного максимума, чего не наблюдалось на кривой H(S) для ксерогеля, дегидратированного при 200°С. Возможная причина таких изменений - удаление ионов натрия из силикатной матрицы в результате образования фазы NaCl и, как следствие, изменение во взаимном расположении тетраэдров SiO₄. Данное предположение подтверждается анализом кривых распределения парных функций D(r) для системы ЖС-Fe и исходного ксерогеля (рис. 3.23б): максимум, отвечающий расстоянию $r_{Na-O} \approx (2,38-2,46)$ Å, отсутствует на кривой D(r) для образца, модифицированного хлоридом железа (II).

Ход зависимостей D(r), представленных на рис. 3.236, отличается друг от друга, что свидетельствует о различии ближнего порядка в расположении атомов. Осцилляции на кривой D(r), рассчитанной для исходного ксерогеля, затухают при значениях r~5Å, в то время как для системы ЖС-Fe они сохраняются на протяжении всей кривой D(r). Достаточно ярко выраженные пики на всей рассчитанной области расстояний для системы ЖС-Fe, по всей вероятности, обусловлены присутствием в образце кристаллических областей NaCl и FeO(OH). В данном случае исключить вклад в картину рассеяния рентгеновских лучей кристаллическими фазами, как это было сделано для исходного ксерогеля, корректно не удалось.

Сравнение функции радиального распределения плотности вероятности W(r) (рис. 3.24), рассчитанной для образца, модифицированного хлоридом железа (II) с таковыми, рассчитанными для кластеров NaCl (размер 2х2х2 элементарных ячеек) и FeO(OH) (размер 1х1х3 элементарных ячеек), показывает, что характер осцилляций при больших г на экспериментальной кривой радиального распределения плотности вероятности коррелирует с осцилляциями на кривых W(r), рассчитанных для кластеров. Координаты атомов для построения кластеров NaCl и FeO(OH) взяты из базы данных структур ICSD: номера карточек 18189 и 167358, соответственно.

Далее, для расчета стартовых значений радиусов координационных сфер был осуществлён по базам данных поиск кристаллических фаз близкого состава. Для каждой фазы рассчитывались кривые радиального распределения атомов



Рис. 3.24. Радиальное распределение плотности вероятности W(r) для: 1 – экспериментальная кривая для системы ЖС-Fe; 2 – кластер FeO(OH), размером 1x1x3; 3 – кластер NaCl, размером 2x2x2. Кривые 1 и 2 сдвинуты для наглядности относительно оси абсцисс на 2 и 1, соответственно.

W(r). Сравнение их с экспериментальной W(r) показало, что наилучшее соответствие с экспериментом наблюдается для фазы NaFeSi₂O₆ (пространственная группа C12/c1; периоды элементарной ячейки a=9,658 Å, b=8,795 Å, c=5,294 Å, $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$, $\beta = 107,42^{\circ}$). В таблице 3.10 приведены рассчитанные для данной структуры средневесовые значения межатомных расстояний (r_{ij}) и суммарные координационные числа (N_{ij}) в области до 3,3 Å по методике, описанной в разделе 2.3.2. В виду присутствия в структуре исследуемого образца фазы NaCl в теоретический расчёт включена сфера Na-Cl ($r_{Na-Cl}=2,81$ Å, $N_{Na-Cl}=6,0$ Å).

Использование средневесовых значений радиусов объединенных сфер <r_{ij}>, представленных в таблице 3.10, в качестве исходных данных для расчета координационных чисел методом наименьших квадратов (МНК) из D(r)_{эксп} дало отрицательный результат. Решение системы условных уравнений (2.25) относительно координационных чисел было неустойчивым, возникали отрицательные значения N_{ij}, что является физически бессмысленным. Вариации

Тип	9671**		18189**		Тип объелиценной			
chen	NaFeSi ₂ O ₆		NaCl		сфери	<r<sub>ij>, Å</r<sub>	<n<sub>ij>, ат.</n<sub>	
сфер	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	r _{ij} , Å	N _{ij} , ат.	сферы			
Si-O	1,63	4,0	-	-	Si-O	1,63	4,0	
Fe-O	2,02	6,0	-	-	Fe-O	2,02	6,0	
Na-O	2,41	6,0	-	-	Na-O	2,41	6,0	
0-0	2,68	5,3	-	-	0-0	2,68	5,3	
Na-Cl	-	-	2,81	6,0				
Na-O	2,83	2,0	-	-	Na-Cl	2,82	7,4	
0-0	2,86	0,7	-	-				
0-0	2,97	2,7	-	-	0-0	2,97	2,7	
Na-Si	3,03	2,0	-	-				
Si-Si	3,08	2,0	-	-	Si-Si	3,06	5,2	
Si-O	3,08	1,0	-	-				
Na-Fe	3,17	2,0	-	-				
Si-Fe	3,19	1,0	-	-	Ea Ea	2 1 9	0.2	
Fe-Fe	3,19	2,0	-	-	ге-ге	3,10	9,2	
0-0	3,20	0,3	-	-				

Таблица 3.10. Результаты расчета средневесовых радиусов объединенных сфер $< r_{ii} >$ и суммарных координационных чисел $< N_{ii} >$ по фазам близкого состава^{*}

* - расчет производился на состав Na₂Si₃O_{7,95}Fe_{0,95}Cl_{1,9} ** - номера карточек в базе данных структур ICSD

радиусов координационных сфер и их дисперсий не давали положительного эффекта. По данным качественного фазового анализа в структуре исследуемого образца присутствует NaCl. Исходя из этого, было выдвинуто предположение, что весь натрий вошел во взаимодействие с хлором, и из области ближнего упорядочения были исключены сферы Na-O, Na-Si, Na-Fe. Отсутствие сферы Na-О подтверждается, как было показано ранее, и отсутствием максимума на кривой D(r) в области г≈(2,38-2,46) Å. Проведение повторного расчета показало, что система условных уравнений стала устойчивой, об этом свидетельствуют сингулярные числа, а также тот факт, что рассчитанные для образца ксерогеля, модифицированного хлоридом железа (II), координационные числа становятся значимыми. В таблице 3.11 приведены результаты расчета радиусов координационных сфер, их дисперсий и координационных чисел для исследуемого образца. Погрешности в определении радиусов $\Delta r_i = \pm 0,01$ Å и дисперсии радиусов $\Delta \sigma_i = 0.02$ Å. Степень расхождения q=3,1%.

Таблица 3.11. Результаты расчета характеристик ближнего порядка для системы ЖС-Fe в сравнении с теоретическими данными, рассчитанными по кристаллическим фазам близкого состава^{*}

	9671 ^{**} Тип NaFeSi ₂ O ₆		181	89**	Tur			ЖС-Fе			
Тип			NaCl		ТИП облатичан	<r<sub>ij>,</r<sub>	<n<sub>ij>,</n<sub>				
сфер	r∷Å	N _{ij} ,	r∷Å	N _{ij} ,	ной сферы	Å	ат.	r _{ij} , Å	σ _{ij} , Å	N_{ij} ± Δ N_{ij} , ат.	
	1 1], 7 1	ат.	1 1], 7 1	aт.	попеферы						
Si-O	1.62	4,0			S: O	1.62	4,0	1 (1	0,08	$4,1\pm0,1$	
[O-Si]	1,05	[1,3]	-	-	51-0	1,05	[1,3]	1,04		$[1,6\pm0,1]$	
Fe-O	2,02	6,0	-	-	Fe-O	2,02	6,0	2,05	0,25	4,1±0,2	
0-0	2,70	6,0	-	-	0-0	2,70	6,0	2,70	0,08	3,7±0,3	
Na-Cl	-	-	2,81	6,0	Na-Cl	2,81	6,0	2,81	0,20	$1,5\pm0,4$	
0-0	2,97	2,7	-	-	0-0	2,97	2,7	3,05	0,03	2,3±0,2	
Si-Si	3,08	2,0	-	I	c ; c;	2 00	2 1	2 1 2	0.20	2 1 + 0 2	
Si-O	3,08	1,0	-	-	51-51	5,00	5,1	5,15	0,20	$3,1\pm0,3$	
Si-Fe	3,19	1,0	-	-							
Fe-Fe	3,19	2,0	-	-	Fe-Fe	3,19	5,7	3,19	0,17	$5,3{\pm}0,5$	
0-0	3,20	0,3	-	-							

^{*} - расчет производился на состав Na₂Si₃O_{7,95}Fe_{0,95}Cl_{1,9}

** - номера карточек в базе данных структур ICSD

Исходя из данных, представленных в таблице 3.11, можно сделать вывод о сохранении кремнекислородных тетраэдров в процессе модифицирования ксерогеля хлоридом железа (II): $N_{Si-O}=4,1$. Внедрение железа в структуру ксерогеля не оказывает существенного влияния на формирование каркаса из кремнекислородных тетраэдров, как это имело место при модифицировании ксерогеля сульфатами кобальта и никеля, а также оксалатом титана. Доказательством этого служит совпадение значений координационных чисел на первых сферах Si-O и O-Si системы ЖС-Fe с соответствующими данными для исходного ксерогеля, для которого $N_{Si-O}=3,9$ и $N_{O-Si}=1,7$ (см таблицу 3.3).

Значения радиусов координационных сфер совпадают (или незначительно выходят за рамки погрешности) со средневесовыми радиусами соответствующих сфер, рассчитанными для кристаллических фаз близкого состава.

Кислородное окружение иона Fe отличается от такового в кристаллической фазе NaFeSi₂O₆. В исследуемом образце имеют место координационные многогранники FeO₄ (N_{Fe-O}=4,1), в отличие от октаэдров FeO₆

в структуре NaFeSi₂O₆, где N_{Fe-O}=6. Изменение координации железа с 6 до 4 согласуется с литературными данными. Авторы обзорной статьи, посвященной силикатным стеклам и расплавам [81], отмечают, что координационные числа катионов в стеклах, как правило, ниже, чем в соответствующих кристаллах. В работе [77] методом дифракции нейтронов исследовалось силикатное стекло состава NaFeSi₂O₆. Авторами было установлено, что около 60% ионов железа имеют координационное число 4.

Заниженные координационные числа на 1 и 2 сферах О-О также свидетельствуют об ином типе железо-кислородных многогранников в образце по сравнению с таковым в кристаллической фазе NaFeSi₂O₆.

Значение координационного числа на сфере NaCl сильно занижено по кристаллической структурой: N_{Na-Cl}=1,5 вместо N_{Na-Cl}=6. сравнению с Кристаллический NaCl представляет собой две плотнейшие ГЦК упаковки катионов и анионов, сдвинутые относительно друг друга на 1/2 диагонали куба. Эти упаковки являются устойчивыми за счет многочастичных кулоновских взаимодействий между ионами. Рост кристаллитов NaCl возможен при одинаковой концентрации ионов натрия и ионов хлора. Наблюдаемые на рентгенограмме линии от поликристалла NaCl (рис. 3.21), вероятнее всего обусловлены кристаллитами, сформированными в полостях или на поверхности частиц ксерогеля. В процессе дегидратации внутри аморфной компоненты ксерогеля из-за наличия жесткого кремнекислородного каркаса условий для формирования кристаллитов NaCl нет, возможно лишь формирование одиночных пар Na-Cl или их скоплений, что и отражает значение координационного числа на сфере Na-Cl равное 1,5.

Значения координационных чисел на сферах Si-Si и Fe-Fe совпадают в пределах погрешности с таковыми в кристаллической фазе.

Исследования структурного состояния ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных солями кобальта, никеля, титана и железа, показали, что во всех системах возникают регулярно расположенные неоднородности

98

электронной плотности. При этом, если на дифракционной картине ЖС-Со и ЖС-Ni практически не наблюдается отражений от кристаллических включений, на рентгенограммах ЖС-Ti проявляются более заметные следы линий фаз оксида титана и оксалата натрия, то на рентгенограммах ЖС-Fe наблюдаются уже более интенсивные линии от фаз NaCl и FeO(OH).

Модификация ЖС солями кобальта и никеля приводит к возрастанию дальности корреляции в расположении атомов. Возникающий ближний порядок отличается от расположения атомов в кристаллических фазах NaNiSi₄O₁₀ и NaCoSi₄O₁₀ характером взаимной ориентации координационных многогранников в пространстве. Как следствие, наблюдается уменьшение первого координационного числа для Ni и Co.

Распределение атомов по координационным сферам в системах ЖС-Ті и ЖС-Fe отличается от расположения атомов в соответствующих кристаллических структурах.

Таким образом, дифракционный эксперимент позволяет установить картину распределения атомов по координационным сферам. Для построения моделей конкретного расположения частиц в пространстве был выполнен компьютерный эксперимент, достоверность результатов которого определялась степенью совпадения с данными дифракционного эксперимента.

ГЛАВА 4. ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ СТРУКТУРЫ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

4.1. Анализ структуры ксерогелей в рамках модели хаотически разориентированных кристаллитов

Несмотря на то, что изучению структуры материалов в стеклообразном состоянии посвящено достаточно большое количество работ, до сих пор не существует универсальной модели, которая бы полностью описывала данные системы [26, 27]. Один из подходов к решению задачи по созданию такой модели лежит в области компьютерного моделирования атомной структуры областей ближнего упорядочения. Он заключается в построении моделей структуры материалов в стеклообразном состоянии и расчете соответствующих теоретических дифракционных картин для их сравнения с экспериментом.

В методе Уоррена-Финбака [85, 96] характеристики ближнего порядка определяются, исходя из предположения, что система является гомогенной с однородным на субнаноуровне распределением как химического состава, так и структурной организации материала. В кристаллах однородность постулируется: пространство заполняется путем трансляции одной и той же элементарной ячейки. Анализ характеристик ближнего порядка выявил несоответствие последних в исследуемых образцах с таковыми в кристаллических фазах того же химического состава. Возможная причина этого – возникновение концентрационных неоднородностей на субнанометровом уровне.

В данном разделе предпринята попытка описания этих неоднородностей (как по составу, так и по структурной организации областей ближнего упорядочения) в рамках модели механической смеси ультрамалых кристаллитов различной природы.

4.1.1. Построение моделей областей ближнего упорядочения для исходного образца ксерогеля

Используя методику расчета теоретических картин рассеяния совокупностью разориетированных кластеров атомов (см. раздел 2.4) и опираясь на рентгенографические исследования, представленные в разделе 3.1, где было установлено, что в исходном состоянии характер ближнего упорядочения ксерогеля подобен порядку в кристаллической фазе Na₂Si₃O₇ [56], была модель, соответствующая подобрана структурной организации образца 200°C. Модель исходного ксерогеля, полученного дегидратацией при представляет собой совокупность хаотически разориентированных кристаллитов, имеющих размер одной элементарной ячейки Na₂Si₃O₇ (кластеры из 48 атомов: 8 Na, 12 Si, 28 O; размер кластеров приблизительно 6x10x10 Å³). На рис. 4.1 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния I(S) экспериментальным образцом (a) и сформированным модельным объектом (b). Методика расчета распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов описана в главе 2 и в работе [105]. Оценка качества модели производилась с помощь профильного фактора недостоверности R_p , рассчитанного по формуле (2.33).

Для данного варианта модели структуры профильный фактор недостоверности составил 7,8 %.

Анализ кривых, представленных на рис. 4.1, показывает, что в областях значений модуля дифракционного вектора S от 1,2 до 2,6 Å⁻¹ и от 5 до 15 Å⁻¹ расхождение между теоретической и экспериментальной рентгенограммой минимально, однако, в области значений S от 2,2 до 4 Å⁻¹ теоретическая кривая рассеяния осциллирует около экспериментальной. Было сделано предположение о химической микронеоднородности исследуемых образцов [18] и сформированы ультра-малые (размеры составляли одну или несколько элементарных ячеек) кристаллиты со структурой различных фаз, из которых



Рис. 4.1. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для исходного образца ксерогеля (а) и кластера, имеющего размер одной элементарной ячейки Na₂Si₃O₇ (координаты атомов взяты из работы [56]) (b).

предположительно может состоять в среднем область ближнего упорядочения образца. Для исходного ксерогеля это были Na₂Si₃O₇, SiO₂ (α-кварц, кристобалит и тридимит), Na₂Si₂O₅ (α- и β-модификации). Координаты атомов для построения кластеров были взяты из базы данных ICSD [91]. Структура формировалась в рамках модели «механической смеси», так что итоговая картина рассеяния представляла собой сумму (с соответствующими коэффициентами) отдельных составляющих, приведенная на формульную единицу. Каждая составляющая – это теоретически рассчитанная кривая распределения интенсивности рассеяния совокупностью разориентированных кластеров атомов одинаковой формы, структуры и состава, нормированная на формульную единицу состава кластера. Подбор модели осуществлялся методом последовательных приближений теоретически рассчитанной суммарной кривой распределения интенсивности рассеяния к экспериментальной I(S). Варьировались форма и размеры кластеров, коэффициенты, также на которые умножались нормированные а на соответствующие формульные единицы кривые распределения интенсивности

рассеяния кластерами. Профильный фактор недостоверности R_p рассчитывался на каждом этапе подгонки.

Наилучшего результата удалось достичь для случая, когда теоретически рассчитанная кривая распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей представляла собой сумму I(S) трех разных областей когерентного рассеяния в следующем соотношении:

• 0,8 интенсивности рассеяния кластером, состоящим из одной элементарной ячейки Na₂Si₃O₇;

• 0,2 интенсивности рассеяния кластером α -кварца размером 2x2x2;

0,2 интенсивности рассеяния кластером, состоящим из одной элементарной ячейки α-Na₂Si₂O₅.

Результат в виде экспериментальной кривой I(S) (a) и кривой I(S), рассчитанной для сформированного модельного объекта (b) приведен на рис. 4.2. Рассчитанный для данного варианта модели структуры фактор недостоверности составил 5,2%. Осцилляции в указанной выше области на кривой, рассчитанной для модели, сохранились, хотя и уменьшились. Следовательно, введения в модель неоднородностей в виде наличия в матрице ЖС кристаллитов SiO₂ и Na₂Si₂O₅ недостаточно.



Рис. 4.2. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для исходного образца ксерогеля (а) и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кластеров составов Na₂Si₃O₇, SiO₂ и Na₂Si₂O₅ (b).

Т.к. точно известен вклад в итоговую кривую распределения интенсивности рассеяния от каждой фазы, то можно рассчитать условные концентрации по формуле:

$$C = \frac{\sum_{s} (I_{\phi}(S) \cdot S^{2})}{\sum_{s} (I_{cym}(S) \cdot S^{2})} \cdot 100\%, \qquad (4.1)$$

где $I_{\phi}(S)$ – кривая распределения интенсивности рассеяния фазой, нормированная на формульную единицу состава данной фазы; $I_{\text{сум}}(S)$ – итоговая кривая распределения интенсивности рассеяния (сумма отдельных составляющих). Суммирование велось по всей области подгонки.

Рассчитанные для данного варианта модели структуры значения условных концентраций составили: 80% - Na₂Si₃O₇, 5% - α -SiO₂ и 15% - α -Na₂Si₂O₅. Следует отметить, что ввиду малой концентрации кварца, использование вместо α -кварца иных модификаций SiO₂, например, кристобалита или тридимита, приводило к ухудшению профильного фактора недостоверности в пределах одного процента. Позднее аналогичные результаты были опубликованы в работе [48]. Авторами проведены ренгенодифракционные исследования стекол и расплавов состава Na₂O-SiO₂ с различным соотношением компонентов. В ходе исследования показано, что структура образца, содержащего 70 мол. % SiO₂ (наиболее близкой по составу к исследуемому в данной диссертационной работе образцу), описывается три- и дисиликатом натрия с добавлением 5 мол. % SiO₂, что полностью согласуется с результатом данной работы.

На рис. 4.3 приведены кривые H(S) для исходного образца ксерогеля (а) и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кластеров составов $Na_2Si_3O_7$, SiO_2 и $Na_2Si_2O_5$ (b). На рассчитанной для модели кривой H(S) наблюдается расхождение кривых в области 2,7-5 Å⁻¹, и присутствует небольшой максимум в районе S~6,6 Å⁻¹, в остальном ход рассчитанной для модели кривой качественно повторяет экспериментальную. Использование профильного фактора недостоверности для оценки качества модели в данном случае затруднительно из-за достаточно



Рис. 4.3. S-взвешенные интерференционные функции рассеяния для исходного образца ксерогеля (а) и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кластеров составов Na₂Si₃O₇, SiO₂ и Na₂Si₂O₅ (b).

высокого уровня статического шума на кривой H(S). $R_p = 15\%$ - это минимально возможный R-фактор в данном случае. В связи с этим для анализа степени совпадения теоретической и экспериментальной кривых H(S) целесообразнее использовать коэффициент детерминации (R^2), который применяется при оценке качества регрессионных моделей. Чем R^2 ближе к 1, тем удачнее регрессионная модель. Вычисление R^2 производилось по формуле [116]:

$$R^{2} = \left[\frac{\overline{XY} - \overline{X} \cdot \overline{Y}}{\sigma_{X} \cdot \sigma_{Y}}\right]^{2} = \left[\frac{\overline{XY} - \overline{X} \cdot \overline{Y}}{\sqrt{D_{X}} \cdot \sqrt{D_{Y}}}\right]^{2} = \left[\frac{n \cdot \sum x_{i} y_{i} - \sum x_{i} \cdot \sum y_{i}}{\sqrt{(n \cdot \sum x_{i}^{2} - (\sum x_{i})^{2}) \cdot (n \cdot \sum y_{i}^{2} - (\sum y_{i})^{2})}}\right]^{2},$$
(4.2)

где R – коэффициент корреляции;

$$\overline{X} = \sum x_i / n$$
 - среднее значение $H_{3\kappacn}(S)$;
 $\overline{Y} = \sum y_i / n$ - среднее значение $H_{reop}(S)$;
 \overline{XY} - среднее значение произведения $H_{3\kappacn}(S) \cdot H_{reop}(S)$;
 $D_x = \sum x_i^2 / n - \overline{X}^2$ - дисперсия X;
 $D_y = \sum y_i^2 / n - \overline{Y}^2$ - дисперсия Y;
 $\sigma_x = \sqrt{D_x}$ - среднеквадратичное отклонение X;
 $\sigma_y = \sqrt{D_y}$ - среднеквадратичное отклонение Y.

Для данной модели значение R² составило 0,83, что свидетельствует о достаточно хорошей степени совпадения.

На рис. 4.4 показаны функции радиального распределения плотности вероятности W(r), рассчитанные для исходного образца ксерогеля (a) и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кристаллитов составов Na₂Si₃O₇, SiO₂ и Na₂Si₂O₅ (b).



Рис. 4.4. Функции радиального распределения плотности вероятности W(r) для исходного образца ксерогеля (а) и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кластеров составов $Na_2Si_3O_7$, SiO_2 и $Na_2Si_2O_5$ (b). Штрихами обозначены рассчитанные из эксперимента (таблица 3.2) радиусы координационных сфер (Na-Na* - объединенная сфера Na-O, Na-Na и O-O; Si-O** - объединенная сфера Si-O и Na-O).

Из сравнения кривых, представленных на рис. 4.4, видно, что до r=3,5Å кривые W(r) хорошо коррелируют друг с другом. Это свидетельствует о том, что в экспериментальном образце сохраняются структурные мотивы соответствующих кристаллических фаз на расстояниях, равных первым координационным сферам Si-O, Na-O, O-O, Si-Si и Na-Na. Однако, при r~2,3Å и в области r от 3,5 до 5 Å наблюдается расхождение в величине максимумов на кривых W(r). Это означает, что степень упорядочения в расположении атомов модели чуть выше, чем в образце ксерогеля.

Анализ кристаллической структуры Na₂Si₃O₇ (рис. 4.5) показал, что она содержит (в пределах элементарной ячейки) четыре тетраэдра SiO₄, соединенные в кольцо вершинами через общий атом кислорода. К третьему атому кислорода каждого тетраэдра присоединен

SiO₄

(ИЗ

другого

тетраэдр



Рис. 4.5. Мотив структуры Na₂Si₃O₇ [56].

кольца). К четвертому атому кислорода присоединен ион Na, соседями которого являются 5 ионов кислорода, принадлежащие другим тетраэдрам. Анализ межатомных расстояний в кристаллической структуре $Na_2Si_3O_7$ показал, что вклад в максимум при r=3,8 Å на модельной кривой W(r) (рис. 4.4) вносят пары атомов Na-Na, Na-Si и Si-O. В образце ксерогеля (в отличие от монокристалла $Na_2Si_3O_7$) возможны концентрационные неоднородности в распределении натрия. Нарушения равномерности в расположении натрия приводят к увеличению разброса в межатомных расстояниях пар Na-Na, Na-Si и, как следствие, к возрастанию беспорядка в разворотах тетраэдров SiO₄. В результате максимум на W(r), соответствующий паре Si-O, сильно размывается. Таким образом, максимум при r=3,8 Å и минимум при r=4,5 Å на кривой W(r) модели является следствием неучета случайного разворота структурных элементов (в основном тетраэдров SiO₄) друг относительно друга.

4.1.2. Построение моделей областей когерентного рассеяния ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных солями металлов

Следуя методике, описанной выше, для образца ксерогеля на основе ЖС, модифицированного кобальтом, были сформированы кластеры ультра-малых кристаллитов различных фаз, из которых предположительно может состоять

107

образец. На основании сравнения картин рассеяния, рассчитанных для моделей, с экспериментальной кривой было установлено, что модель «механической смеси» может состоять из кристаллитов состава $Na_2Si_3O_7$, SiO_2 (α -кварц, кристобалит и тридимит) и $Na_2Si_2O_5$ (α - и β -модификации) и оксида кобальта CoO двух полиморфных модификаций (типа NaCl [117] и типа вюртцита [118]). Далее, как и в предыдущем разделе, варьировались форма и размеры кластеров, и коэффициенты для расчета итоговой I(S). В результате формульная единица модели была записана как $Na_2Si_3O_{7.78}Co_{0.78}$, а экспериментальная кривая нормирована на тот же состав.

Наиболее близкого совпадения с экспериментальной кривой удалось получить для варианта, когда теоретически рассчитанная кривая распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей представляет собой сумму I(S) областей когерентного рассеяния шести нижеприведенных фаз в следующем соотношении:

- 0,3 интенсивности рассеяния кластером, состоящим из одной элементарной ячейки Na₂Si₃O₇;
- 0,7 интенсивности рассеяния кластером α -кварца размером 2x2x2;
- 0,5 интенсивности рассеяния кластером, состоящим из одной элементарной ячейки α-Na₂Si₂O₅;
- 0,5 интенсивности рассеяния кластером, состоящим из одной элементарной ячейки β-Na₂Si₂O₅;
- 0,62 интенсивности рассеяния кластером, представляющим собой слой из элементарных ячеек CoO (типа вюртцита) размером 5х1х5;
- 0,16 интенсивности рассеяния кластером CoO (типа NaCl) размером 2x2x2.

Условные концентрации для данного модельного объекта равны: 17% - Na₂Si₃O₇, 10% - α -SiO₂, 20% - α -Na₂Si₂O₅, 9% - β -Na₂Si₂O₅, 35% - CoO (типа вюртцита) и 9% - CoO (типа NaCl).

На рис. 4.6 приведены кривые I(S) экспериментального образца (а) и сформированного модельного объекта (b). Для данного варианта модели
структуры профильный фактор недостоверности составил 5,1 %. Сравнительный анализ кривых I(S) показывает, что максимум при значении модуля дифракционного вектора S ~ 1,7 Å⁻¹ в модели выше и более узкий по сравнению с максимумом, наблюдаемым в эксперименте.



Рис. 4.6. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для образца ксерогеля, модифицированного кобальтом (а), и модельного объекта (b).

Небольшие расхождения экспериментальной кривой I(S) и кривой I(S), рассчитанной для модели, наблюдаются в диапазоне S от 3 до 7 Å⁻¹. На рис. 4.7 приведены кривые H(S) для образца ксерогеля, модифицированного кобальтом (кривая 1), и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кристаллитов Na₂Si₃O₇, SiO₂, Na₂Si₂O₅ и CoO (кривая 2), а также кривая H(S) (кривая 3), рассчитанная для кластера, имеющего размер одной элементарной ячейки Na₂CoSi₄O₁₀ (координаты атомов взяты из работы [103]).

совпадения экспериментальной кривой Степень H(S) с кривыми, рассчитанными для моделей, оценивали С помощью коэффициента (R^2) . Для объекта, детерминации модельного представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кристаллитов Na₂Si₃O₇, SiO₂, Na₂Si₂O₅ и CoO, значение R² составило 0,70. В случае кластера, имеющего размер одной элементарной ячейки Na₂CoSi₄O₁₀, R² равно 0,44. Очевидно, что ход кривой 2 ближе к экспериментальной кривой H(S), чем ход кривой 3 (рис. 4.7). Таким образом, выявленные в ходе расчета характеристик ближнего порядка различия в рассчитанных из экспериментальной D(r) характеристиках ближнего порядка с расположением атомов в кристалле $Na_2CoSi_4O_{10}$ [103] (таблица 3.6) обусловлены неоднородностью в распределении натрия и кобальта в облучаемом объеме образца.





Из анализа рис. 4.7 видно, что наибольшие расхождения кривой 2 и экспериментальной кривой H(S) наблюдаются в области S от 5 до 8 Å⁻¹. На кривой 2 присутствует перегиб при S~5,5 Å⁻¹, максимум при S~6,3 Å⁻¹ смещен в сторону больших значений S, а при S~7,0 Å⁻¹ - в сторону меньших. Перегиб при S~5,5 Å⁻¹ обусловлен рассеянием рентгеновских лучей от кристаллитов Na₂Si₃O₇, SiO₂ и Na₂Si₂O₅, его отсутствие на экспериментальной кривой может быть объяснено несколькими возможными причинами. Первое – это более высокий порядок в расположении атомов в указанных модельных кластерах, чем в

образце. Второй причиной может быть погасание максимума в результате наложения картин рассеяния от двух различных фаз. Третьей – неучет возможной неравноосности модельных кристаллитов.

Анализ функций W(r) (рис. 4.8) показывает, что модель, представляющая собой совокупность хаотически разориентированных кристаллитов составов Na₂Si₃O₇, SiO₂, Na₂Si₂O₅ и CoO, хорошо описывает расположение атомов в пределах первых координационных сфер (до г≈3,6 Å). Небольшие расхождения в величинах максимумов на W(r), соответствующих первым координационным сферам Co-O, Na-O и O-O, обусловлены нарушением равномерности в распределении Na в образце по сравнению с моделью. Осцилляции на кривых W(r) затухают при одинаковых значениях г~9 Å, следовательно, дальность корреляции в расположении атомов в экспериментальном образце и модельном объекте одна и та же. При этом необходимо обратить внимание на «систематическое» смещение максимумов экспериментальной W(r) при г>5 Å в сторону больших значений межатомных расстояний по сравнению с модельной.



Рис. 4.8. Функции радиального распределения плотности вероятности W(r) для образца ксерогеля, модифицированного кобальтом (a) и модельного объекта (b). Штрихами обозначены рассчитанные из эксперимента (таблица 3.5) радиусы координационных сфер (* отмечены объединенные сферы).

Для описания структурного состояния ксерогеля на жидкого основе стекла, модифицированного оксалатом титана, была подобрана модель «механической смекристаллитов составов си» $Na_2Si_3O_7$, SiO₂ (α-кварц), $Na_2C_2O_4$, TiO₂ (анатаз), Ti₂C₂O₉H₄. На рис. 4.9 приведены кривая I(S) экспериментального образца (а) и



Рис. 4.9. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для образца ксерогеля, модифицированного оксалатом титана (а), и модельного объекта (b).

теоретически рассчитанная суммарная кривая распределения интенсивности рассеяния (b). Профильный фактор недостоверности – 6,8%. Теоретически рассчитанная кривая распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для данного варианта модели структуры представляет собой сумму I(S) областей когерентного рассеяния пяти нижеприведенных фаз в следующем соотношении:

• 0,3 интенсивности рассеяния кластером, состоящим из одной элементарной ячейки Na₂Si₃O₇;

- 2,1 интенсивности рассеяния кластером α-кварца размером 2x2x2;
- 0,5 интенсивности рас-сеяния кластером $Na_2C_2O_4$ размером 4x4x2;
- 0,2 интенсивности рассеяния кластером $Na_2C_2O_4$ размером 8x8x4;
- 0,6 интенсивности рассеяния кластером TiO_2 (анатаз) размером 2x2x1;
- 0,1 интенсивности рассеяния кластером $Ti_2C_2O_9H_4$ размером 2x2x2.

Формульную единицу данной модели можно записать как $Na_2Si_3O_{11.2}Ti_{0.8}C_{1.6}H_{0.4}$. Условные концентрации, рассчитанные по формуле 4.1, равны: 18% - $Na_2Si_3O_7$, 33% - α -SiO₂, 25% - TiO₂ (анатаз), 15% - $Na_2C_2O_4$, 10% - $Ti_2C_2O_9H_4$.

Из анализа кривых I(S), представленных на рис. 4.9, видно, что наибольшее расхождение теоретически рассчитанной и экспериментальной кривых наблюдается в области значений модуля дифракционного вектора S от 3 до 4 Å⁻¹. Наибольший вклад в данный максимум дают отражения от фаз Na₂Si₃O₇ и TiO₂ (анатаз). Вероятнее всего, для устранения данного недостатка в модель механической смеси областей когерентного рассеяния необходимо внесение деформационных дополнительных искажений кремний-натриево-В кислородную и титан-кислородную подсистемы. При этом искажений самих недостаточно, целесообразно координационных полиэдров произвести варьирование углов, определяющих взаимную ориентацию соседних многогранников. Представляет интерес внесение искажений турбостратного типа, как было сделано в случае углеродных материалов с графитоподобными сетками [40], в данном случае в качестве «сеток» будут выступать слои искаженных многогранников. В работе [40] показано, что случайный разворот и изгиб графеновых сеток приводят к уменьшению интенсивности и исчезновению определенных максимумов на кривых H(S) и, следовательно, I(S).

Ha 4.10 H(S)рис. приведены кривые для образца ксерогеля, модифицированного оксалатом (a) И модельного объекта, титана собой совокупность представляющего хаотически разориентированных кристаллитов Na₂Si₃O₇, SiO₂ (α -кварц), TiO₂ (анатаз), оксалатов натрия и титана (b). Анализ кривых H(S) (рис. 4.10) показывает, что, несмотря на низкое значение профильного фактора недостоверности, рассчитанного для кривых I(S), данная модель недостаточно хорошо описывает область ближнего упорядочения системы ЖС-Ті. Об этом свидетельствует и низкое значение коэффициента детерминации R², которое для данной модели составило 0,53. Первый максимум на теоретической кривой H(S) (рис.4.10) совпадает в пределах погрешности с таковым на экспериментальной. На втором диффузном максимуме в области S от 3 до 5,5 Å⁻¹ наблюдается совпадение узких пиков по положениям, хотя при этом имеет место существенное различие в высоте этих максимумов. Расхождение кривых в областях S от 5,5 до 7 Å⁻¹ и от 9 до 10 Å⁻¹ обусловлено более высоким



Рис. 4.10. S-взвешенные интерференционные функции рассеяния для образца ксерогеля, модифицированного оксалатом титана (а), и модельного объекта (b).

порядком в расположении атомов в кристаллитах по сравнению с образцом ксерогеля, модифицированного оксалатом титана.

На рис. 4.11 показаны функции W(r), рассчитанные для данной модели и ЖС-Ті. Анализ функций W(r) показывает, для системы что модель, собой совокупность представляющая хаотически разориентированных кристаллитов состава Na₂Si₃O₇, SiO₂ (α -кварц), TiO₂ (анатаз), оксалатов натрия и титана, в отличие от моделей для исходного ксерогеля и системы ЖС-Со, описывает только положения максимумов на кривой W(r) в пределах первых сфер Å). При координационных (до r≈4 ЭТОМ дисперсия радиусов координационных сфер в системе ЖС-Ті значительно выше, чем в модели. Занижение первого максимума на теоретической кривой W(r) по сравнению с экспериментальной обусловлено тем, что доля поверхностных атомов в кристаллитах больше чем в реальном ксерогеле.

По аналогии с вышеописанным был осуществлен поиск модели области ближнего упорядочения для образца ксерогеля на основе жидкого стекла, модифицированного хлоридом железа. Наилучшего результата удалось достичь для случая, когда теоретически рассчитанная кривая распределения



Рис. 4.11. Функции радиального распределения плотности вероятности W(r) для образца ксерогеля, модифицированного оксалатом титана (a), и модельного объекта (b). Штрихами обозначены рассчитанные из эксперимента (таблица 3.9) радиусы координационных сфер (* отмечены объединенные сферы).

интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для модели структуры является суммой I(S), рассчитанных для областей когерентного рассеяния, в следующих соотношениях:

- 0,5 интенсивности рассеяния кластером, состоящим из одной элементарной ячейки Na₂Si₃O₇;
- 2,85 интенсивности рассеяния кластером α-кварца размером 2х2х2;
- 0,2 интенсивности рассеяния кластером FeO(OH) размером 5x5x15;
- 0,75 интенсивности рассеяния кластером FeO(OH) размером 2x2x2;
- 0,2 интенсивности рассеяния кластером NaCl размером 9х9х9;
- 1,7 интенсивности рассеяния кластером NaCl размером 2x2x2.

Модели с данным набором коэффициентов соответствует формульная единица $Na_2Si_3O_{7.95}Fe_{0.95}Cl_{1.9}$. Условные концентрации для данного модельного объекта равны: 2% - $Na_2Si_3O_7$, 30% - α -SiO₂, 36% - FeO(OH), 32% - NaCl. Процентное содержание $Na_2Si_3O_7$ достаточно мало и находится в пределах погрешности. Анализ условных концентраций позволяет сделать вывод о том,

что практически весь натрий из жидкого стекла в результате взаимодействия с хлором «вымывается».

На рис. 4.12 приведены кривая I(S) экспериментального образца (a) и теоретически рассчитанная суммарная кривая распределения интенсивности рассеяния (b). Профильный фактор недостоверности для данного варианта модели структуры составил 6,4 %. Как видно из рис. 4.12, теоретическая кривая практически повторяет ход экспериментальной, в целом наблюдается совпадение по интенсивностям и положениям узких максимумов – отражений от кристаллических фаз, за исключением максимума при S~3,2 Å⁻¹ и небольших расхождений в области S от 4 до 7 Å⁻¹. Более детально обсудить данные расхождения можно, проанализировав экспериментальную и теоретически рассчитанную для данного варианта модели кривые H(S), представленные на рис. 4.13.

Как и для системы ЖС-Ті, на кривых H(S) для ксерогеля, модифицированного хлоридом железа и для модельного объекта наблюдается достаточно хорошее совпадение по положениям максимумов, однако имеет место значительное расхождение по интенсивности. Различия начинают



Рис. 4.12. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для образца ксерогеля, модифицированного хлоридом железа (а) и модельного объекта (b).



Рис. 4.13. S-взвешенные интерференционные функции рассеяния для образца ксерогеля, модифицированного хлоридом железа (а) и модельного объекта (b). проявляться со значений модуля дифракционного вектора S~2,6 Å⁻¹ и далее в сторону увеличения S, что соответствует межатомным расстояниям от 2,4 Å и

выше, т. е. в основном вторым координационным сферам. Таким образом, для устранения данных расхождений необходимо увеличение разброса по взаимным ориентациям координационных многогранников.

На рис. 4.14 показаны функции W(r), рассчитанные для данной модели и ЖС-Ге. Анализ функций W(r) показывает, ЛЛЯ системы что модель, представляющая собой совокупность хаотически разориентированных $Na_2Si_3O_7$, SiO₂ составов (α-кварц), FeO(OH) И NaCl, кристаллитов удовлетворительно описывает расположение атомов в области до г≈2,5 Å, что соответствует первым координационным сферам для пар Si-O и Fe-O. Максимум при г≈3,1Å на экспериментальной кривой W(r) смещён на модельной кривой в сторону меньших r. Возможная причина – недостаточная сформированность плотнейших ГЦК упаковок в подсистеме NaCl из-за их малых размеров. В этом случае межатомное расстояние Na-Cl будет больше половины периода решетки кристалла NaCl, что приводит к смещению соответствующего максимума на экспериментальной кривой W(r) в сторону больших расстояний.



Рис. 4.14. Функции радиального распределения плотности вероятности W(r) для образца ксерогеля, модифицированного хлоридом железа (а) и модельного объекта (b). Штрихами обозначены рассчитанные из эксперимента (таблица 3.11) радиусы координационных сфер (* отмечены объединенные сферы).

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что модель хаотически ориентированных ультра-малых кристаллитов удовлетворительно описывает структуру исследуемых ксерогелей на основе жидкого стекла в пределах первых координационных сфер. Неоднородности, как по составу, так и по структуре можно обсуждать на основе модели механической смеси кристаллитов различного состава и формы. На основании сравнения условных концентраций, рассчитанных для подобранных моделей, можно предположить, что натрий в процессе модифицирования взаимодействует с анионами солей, чем вызывает изменения во взаимной ориентации кремнекислородных тетраэдров и возрастание доли областей со структурой α-кварца. Особенно резко это проявляется при модифицировании хлоридом железа.

4.2. Моделирование структуры ксерогелей методом молекулярной динамики в ионном приближении

Для моделирования структуры образца исходного немодифицированного ксерогеля были построены две стартовые модели. В первом случае кластер (обозначим его кластер 1), состоял из 160 атомов Na, 240 атомов Si и 560 атомов

О, что соответствует составу Na₂Si₃O₇. Стартовая конфигурация представляла собой случайно распределенные в сферическом объеме радиусом 20 Å атомы Na, Si, и O, при размещении которых требовалось лишь, чтобы расстояние между атомами было не меньше 2 Å.

Во втором случае (кластер 2) для моделирования неоднородностей в распределении натрия кластер представлял собой сферу радиусом 15 Å из 240 атомов Si и 480 атомов O, что отвечало составу SiO₂. Вокруг сферы был сформирован слой толщиной ~2 Å из 180 атомов Na и 95 атомов O.

В таблице 4.1 представлены значения параметров полуэмпирических потенциалов взаимодействия A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} (см. формулу 2.35), которые были использованы в данной работе. Взаимодействие Na⁺-Na⁺, Si⁴⁺-Si⁴⁺ и Na⁺-Si⁴⁺ считалось чисто кулоновским, т.к. непосредственного контакта электронных оболочек ионов нет.

Таблица 4.1. Параметры потенциалов взаимодействия, которые были использованы в данной работе

	<i>А</i> _{<i>ij</i>} , эВ	$ ho_{ij}$, Å	<i>С_{іj}</i> , эВ·Å	q_1	\mathbf{q}_2	Источник
Na-O	5836,85	0,2387	0,0	+1	-2	[119]
Si-O	998,98	0,3455	0,0	+4	-2	[120]
0-0	22764,3	0,1490	22,88	-2	-2	[120]
Co-O	684,9	0,3372	0,0	+2	+2	[121]

На рис. 4.15 представлены атомные конфигурации исходных кластеров и релаксированных модельных кластеров после 500000 шагов МДЭ: для кластера 1 (а, б) и кластера 2 (в,г).

На рис. 4.16 приведены зависимости потенциальной энергии кластеров 1 и 2 от числа шагов МДЭ. Анализ зависимостей показывает, что среднее значение потенциальной энергии для обоих кластеров практически не изменяется, начиная с 5000 шагов. Таким образом, можно сделать вывод, что на 500000 шаге МД экспериментов, используемых для анализа в данной работе, системы находятся в равновесном состоянии.



Рис. 4.15. Атомные конфигурации исходного кластера и релаксированного модельного кластера после 500000 шагов МДЭ для кластера 1 (а – исходное состояние системы, б - конечное) и кластера 2 (в – исходное, г - конечное). Черным цветом обозначены ионы Na, светло-серым – Si, тёмно-серым – O.



Рис. 4.16. Зависимость потенциальной энергии кластеров 1 и 2 от числа шагов МДЭ

В таблице 4.2 приведены результаты анализа релаксированных модельных кластеров, представленных на рис. 4.15б и г. Поиск кремнекислородных тетраэдров и анализ полученных результатов осуществлялись по методике, описанной в работе [122]. В качестве критерия поиска задавалась длина ребра (связь О-О) идеального тетраэдра, которая составила ~2,66 Å, отклонение от заданного расстояния є было принято за 0,5 Å.

	Кластер 1	Кластер 2
Количество, найденных тетраэдров [SiO ₄]	162	167
Q^0	5	9
Q ¹	39	36
Q^2	58	72
Q^3	47	38
Q ⁴	13	12
Отклонение расстояний є, Å	0,5	0,5
Среднее количество соседей по вершинам	2,1	2,0
Среднее количество соседей по ребрам	0,0	0,0
Среднее количество соседей по граням	0,0	0,0
Порядок наибольшей компоненты связности	102	135
Порядок компонент связности в кластере	102; 31; 10; 8; 2; 1	135; 9; 4; 3; 2; 1

Таблица 4.2. Результаты поиска кремнекислородных тетраэдров [SiO₄] в кластере 1 и кластере 2 после 500000 шагов МДЭ

Прим.: Qⁿ – кремнекислородные тетраэдры [SiO₄], где n – число мостиковых (принадлежащих двум атомам кремния) атомов кислорода; порядок компоненты связности – число тетраэдров, объединенных в непрерывную сетку.

Анализ данных представленных в таблице 4.2 показал, что топология кремнекислородной сетки, сформировавшейся в результате релаксации методом молекулярной динамики после 500000 шагов МДЭ, для обоих кластеров схожа. Различия заключаются только в том, что в кластере 1 доля тетраэдров [SiO₄], имеющих три мостиковых атома кислорода, выше по сравнению с кластером 2. Соединение тетраэдров между собой осуществляется исключительно через вершины. Доля изолированных тетраэдров Q⁰ не превышает 5% для обоих кластеров. Следует отметить, что в случае кластера 2, представляющего из себя

сферу состава SiO₂, окруженную слоем Na₂O, 135 из 167 найденных тетраэдров представляют единую непрерывную сетку. Остальные тетраэдры объединены в несколько мелких фрагментов (9 и меньше тетраэдров). Для кластера 1 сетка тетраэдров [SiO₄] состоит из нескольких топологически несвязанных между собой фрагментов, максимальный из которых включает в себя 102 тетраэдра. Также присутствует крупный фрагмент из 31 тетраэдра и более мелкие фрагменты. Причина образования нескольких крупных фрагментов в кластере 1 – равномерное распределение атомов натрия внутри объема кластера в стартовом состоянии.

На рис. 4.17 представлены графики радиального распределения атомов Na вокруг геометрического центра тяжести в кластере 2 до и после 500000 шагов МДЭ. Анализ представленных зависимостей показывает, что в ходе МДЭ происходит проникновение атомов Na из окружающей оболочки внутрь сферы состава SiO₂. В центре кластера, в области радиусом меньше 5 Å, нет ни одного атома натрия.

Более детальную информацию о степени соответствия расположения атомов в обоих релаксированных модельных кластерах по отношению друг к другу и в исследуемом образце ксерогеля, можно получить путем сравнения теоретически рассчитанных S-взвешенных интерференционных функций H(S),



Рис. 4.17. Распределение атомов Na в кластере 2: черный цвет – в стартовой конфигурации, серый цвет – после 500000 шагов МДЭ.

которые являются более контрастными по сравнению с кривыми распределения интенсивности рассеяния I(S). Функции H(S) для образца ксерогеля на основе жидкого стекла, полученного дегидратацией при 200 °C, в сравнении с таковыми для релаксированных модельных кластеров представлены на рис. 4.18.



Рис. 4.18. Интерференционные функции H(S) для рентгенографического эксперимента (ЖС) и для построенных кластеров (после 500000 шагов МДЭ). Кривые H(S) для кластера 1 и кластера 2 сдвинуты для наглядности относительно оси абсцисс на 2000 и 4000 соответственно.

Анализ рис. 4.18 показывает, что точного совпадения рассчитанных для кластеров функций H(S) с экспериментом не наблюдается: первый диффузный максимум, имеющий вид нескольких близко расположенных пиков, отличается по интенсивности на модельных кривых от такового на экспериментальной H(S). Кроме того, на обеих теоретических кривых H(S) присутствует выраженный максимум при S~6,2Å⁻¹, который отсутствует на экспериментальной кривой, или, возможно, смещен в сторону меньших S и соответствует максимуму на экспериментальной кривой H(S) при S~5,4 Å⁻¹. Положение малоуглового максимума на модельных интерференционных кривых, наблюдающегося в области S=0,4 Å⁻¹, отвечает межатомному расстоянию d=15,7 Å, что соответствует радиусу сформированных кластеров. Таким образом, данный пик Значение R^2 . обусловлен размером и формой модельных кластеров. характеризующее теоретических кривых H(S)степень соответствия экспериментальной, составило 0,53 и 0,51 для кластеров 1 и 2 соответственно

(без учета малоуглового пика). Кривые H(S), рассчитанные для кластеров 1 и 2, практически идентичны друг другу, за исключением небольших различий в области первого диффузного максимума (S ~ 2 Å⁻¹).

На рис. 4.19 изображены функции радиального распределения W(r), рассчитанные для модельных кластеров после релаксации методом МД в сравнении с таковой, рассчитанной для образца ксерогеля на основе жидкого стекла, дегидратированного при 200°С.



Рис. 4.19. Кривые распределения плотности вероятности, рассчитанные для образца ксерогеля на основе жидкого стекла, дегидратированного при 200°С, и для построенных кластеров 1 и 2.

В результате МД эксперимента кривые W(r) для моделей (рис. 4.19) практически совпали друг с другом за исключением незначительного расхождения в области максимума при r~4,3Å. Таким образом, характер расположения атомов в области ближнего упорядочения для обоих кластеров стал одинаковым. Следовательно, начальная конфигурация атомов не оказывает заметного влияния на конечное состояние системы, полученное в результате МДЭ. Модель представляет собой [SiO₄]-тетраэдры, соединенные между собой вершинами, между которыми располагаются атомы натрия.

Из сравнения кривых W(r) для модельных кластеров с экспериментальной кривой для образца ксерогеля Na₂Si₃O₇ видно, что после r~5Å все кривые слабо осциллируют около единицы. Такое поведение свидетельствует о том, что размеры областей ближнего упорядочения в исследуемом образце и в кластерах близки. Однако первый максимум на экспериментальной кривой уже и смещен по отношению к положениям первых максимумов на кривых W(r) для Смещение первого модельных кластеров. максимума, отвечающего кратчайшему расстоянию Si-O, обусловлено приближенными значениями коэффициентов в полуэмпирических потенциалах для ионов. Наблюдается также несовпадение кривых W(r) в области r>2,8 Å, возможно оно обусловлено неучетом трёхчастичных взаимодействий.

Для моделирования структуры образца ксерогеля, модифицированного кобальтом, были построены две стартовые модели, аналогичные представленным для немодифицированного ксерогеля. Стартовая конфигурация первого кластера (обозначим кластер 3) представляла собой случайно распределенные в сферическом объеме радиусом 20 Å атомы Na, Si, O и Co, при размещении которых требовалось лишь, чтобы расстояние между атомами было не меньше 2 Å. Химический состав сформированного кластера 3 соответствовал формуле $Na_2Si_3O_8Co$. Кластер состоял из 160 атомов Na, 240 атомов Si, 640 атомов O и 80 атомов Co.

Другая модель (обозначим кластер 4) представляла собой сферу радиусом 15 Å из 160 атомов Na, 240 атомов Si и 560 атомов O, что отвечало составу Na₂Si₃O_{7.} Вокруг сферы был сформирован слой толщиной ~2 Å из 80 атомов Co и 80 атомов O. Данный кластер был построен с целью моделирования неоднородностей в распределении кобальта.

Параметры потенциалов взаимодействия для ионов кобальта и кислорода приведены в таблице 4.1. Взаимодействие ионов кобальта друг с другом считалось чисто кулоновским. Остальные параметры оставались теми же, что и для МДЭ, проводимого для кластеров 1 и 2.

На рис. 4.20 представлены атомные конфигурации в исходном состоянии и после 500000 шагов МДЭ: для кластера 3 (а, б) и кластера 4 (в,г). Результаты анализа релаксированных модельных кластеров, представленных на рис. 4.20б и г, приведены в таблице 4.3.



Рис. 4.20. Атомные конфигурации исходного кластера и релаксированного модельного кластера после 500000 шагов МДЭ: кластера 3 (а – исходное состояние системы, б - конечное) и кластер 4 (в – исходное, г - конечное).

Из анализа данных, представленных в таблице 4.3 видно, что в случае кластера 3 единый каркас из кремнекислородных тетраэдров не формируется: порядок наибольшей компоненты связности равен 26, тогда как для кластера 4 данное значение составляет 132. Для кластера 3 сетка тетраэдров [SiO₄] состоит из фрагментов, включающих в себя 26, 21, 11, 5 и меньшее число тетраэдров. Причина - встраивание кобальта в кремнекислородную матрицу с образованием Si-O-Co-O-... связей (рис. 4.21). На рис. 4.21 видно наличие в локальных участках структуры кластера 3 тетраэдров CoO₄ и пирамид CoO₅, что согласуется

	Кластер 3	Кластер 4
Количество, найденных тетраэдров [SiO ₄]	171	173
Q^0	15	10
Q ¹	55	53
Q^2	65	70
Q^3	29	33
Q^4	7	7
Отклонение расстояний є, Å	0,5	0,5
Среднее количество соседей по вершинам	1,8	1,8
Среднее количество соседей по ребрам	0,0	0,0
Среднее количество соседей по граням	0,0	0,0
Порядок наибольшей компоненты связности	26	132
Порядок компонент связности в кластере	26; 21; 11; 5; 4; 3; 2; 1	132; 8; 4; 3; 2; 1

Таблица 4.3. Результаты поиска кремнекислородных тетраэдров [SiO₄] в кластере 3 и кластерах 4 после 500000 шагов МДЭ

Прим.: Qⁿ – кремнекислородные тетраэдры [SiO₄], где n – число мостиковых (принадлежащих двум атомам кремния) атомов кислорода; порядок компоненты связности – число тетраэдров, объединенных в непрерывную сетку.

результатами характеристик ближнего с расчета порядка для экспериментального образца ксерогеля, модифицированного кобальтом (см. таблицу 3.5). Данные о количествах кремнекислородных тетраэдров Qⁿ, рассчитанные для обоих кластеров (таблица 4.3), коррелируют друг с другом. Соединение тетраэдров [SiO₄] между собой осуществляется исключительно образом, через вершины. Таким несмотря на различия В размерах кремнекислородных фрагментов, сформировавшихся в результате релаксации методом молекулярной динамики после 500000 шагов МДЭ, их топология для кластеров 3 и 4 подобна.

На рис. 4.22 приведены кривые радиального распределения атомов Со вокруг геометрического центра тяжести в кластере 4 до и после 500000 шагов МДЭ. Анализ показывает, что в ходе МДЭ значительного проникновения атомов Со с окружающей оболочки внутрь сферической частицы состава $Na_2Si_3O_7$ не происходит. В центре кластера, в области с радиусом меньше 10 Å, атомов кобальта не зафиксировано. Тот факт, что диффузия ионов Co²⁺ внутрь области состава $Na_2Si_3O_7$ происходит значительно медленнее, чем проникновение ионов



Рис. 4.21. Встраивание кобальта в кремнекислородную матрицу (фрагмент кластера 3)

натрия в SiO₂ (см. рис. 4.17) может быть объяснен более сильным (в два раза) кулоновским взаимодействием ионов Co^{2+} с окружающими их анионами и катионами. Кроме того, «каналы» аналогичные тем, по которым перемещались катионы Na^{1+} в аморфном SiO₂ в предыдущем эксперименте, в области с составом $Na_2Si_3O_7$ могут быть «заблокированы» ионами натрия, что, естественно, так же будет тормозить процесс проникновения кобальта внутрь частицы.



Рис. 4.22. Распределение атомов Со в кластере 4: черный цвет – в стартовой конфигурации, серый цвет – после 500000 шагов МДЭ.

На рис. 4.23а изображено пространственное расположение кобальта и кислорода на поверхности модельного кластера. Видно, что в расположении

128

ионов встречаются 4-х и 6-тичленные кольца, также присутствует много недоформировавшихся фрагментов в виде цепочек различной длины. Четырехчленные «кольца», наблюдаемые в поверхностной оболочке CoO модельного кластера, являются «естественными» элементами кристаллической структуры CoO (решетка типа NaCl, рис. 4.23б). Гофрированные шестичленные кольца присутствуют в структуре CoO с решеткой типа вюртцита (рис. 4.23в).



Рис. 4.23. Пространственное расположение Со и О: а) на поверхности модельного кластера 4 после 500000 шагов МДЭ; б) в кластере СоО (решетка типа NaCl), размером 2x2x2; в) в кластере СоО (решетка типа вюртцита), размером 2x2x2. Координаты атомов для построения кластеров кристаллических фаз СоО взяты из работ [117, 118]

На рис. 4.24 представлены интерференционные функции H(S) для образца ксерогеля на основе жидкого стекла, полученного дегидратацией при 200 °C, в сравнении с таковыми для релаксированных модельных кластеров 3 и 4.



Рис. 4.24. Интерференционные функции H(S) для рентгенографического эксперимента (ЖС-Со) и для построенных кластеров (после 500000 шагов МДЭ). Кривые H(S) для кластера 3 и кластера 4 сдвинуты для наглядности относительно оси абсцисс на 2000 и 4000, соответственно.

Анализ рис. 4.24 показывает, что ход кривых H(S), рассчитанных для кластеров 3 и 4, подобен. Точного совпадения теоретических кривых H(S) с экспериментальной не наблюдается: а) есть отличия в форме первого диффузного максимума; б) на модельных кривых H(S) нет раздвоения второго и третьего диффузных максимумов, которое имеет место на экспериментальной H(S); в) на обеих теоретических кривых H(S) наблюдается систематическое смещение максимумов при значениях S>6 Å⁻¹ в сторону меньших S по сравнению с таковыми на экспериментальной. Причина смещения - увеличенные по сравнению с реальным объектом межчастичные расстояния. Это увеличение недостаточной вызвано точностью полуэмпирических потенциалов, используемых в модельном эксперименте, по сравнению с реальным взаимодействием, существующим в многоатомной системе. Малоугловой острый пик на теоретических интерференционных кривых в области S=0,4 Å⁻¹, как и в предыдущем случае, обусловлен размером и формой модельных кластеров (сферы радиусом ~16 Å). Значение R² для кластеров 3 и 4,

характеризующее степень соответствия теоретических кривых H(S) экспериментальной, составило 0,43 и 0,38 соответственно (без учета малоуглового пика).

На рис. 4.25 изображены функции радиального распределения плотности вероятности распределения атомов W(r), рассчитанные для модельных кластеров после релаксации в результате проведения МДЭ в сравнении с W(r), рассчитанной образца для ксерогеля основе жидкого на стекла. дегидратированного при 200°С. Все кривые осциллируют около единицы. Осцилляции на кривых W(r) для кластеров затухают при r ~5 Å, в то время как для образца ксерогеля, модифицированного кобальтом осцилляции сохраняются на протяжении всей кривой W(r), следовательно, дальность корреляции в расположении атомов в образце выше, чем в моделях. Это означает что или размеры области ближнего упорядочения в исследуемом образце превышают В моделируемых кластерах, или из-за структурной размеры таковых неоднородности исследуемого объекта обычное, характерное для жидкостей и аморфных материалов возрастание размытий σ_i координационных сфер, с ростом их радиусов ($\sigma_i \sim r_i$), не имеет места.



Рис. 4.25. Кривые распределения W(r) для образца ксерогеля на основе жидкого стекла, дегидратированного при 200°С, и для построенных кластеров 3 и 4.

На экспериментальной кривой распределения интенсивности рассеяния для системы ЖС-Со присутствует интенсивный максимум в области малых углов при S=0,35 Å⁻¹(см. рис. 3.12а). Одной из возможных причин появления данного максимума является упорядоченное расположение неоднородностей электронной плотности в материале. Для проверки этого предположения был сформирован кластер (кластер 5) в котором четыре сферические (или почти сферические) частицы состава Na₂Si₃O₈Co расположены по типу плотнейшей ГЦК упаковки (опалоподобная упаковка). Частицы представляли собой сферы (со случайной засылкой ионов в объем) радиусом 11,9 Å из 80 атомов Na, 120 атомов Si и 280 атомов O, что отвечало составу Na₂Si₃O₇. Вокруг сфер был сформирован слой толщиной ~1,3 Å из 40 атомов Co и 40 атомов O. Атомные конфигурации для кластера 5 в исходном состоянии (а) и после 350000 шагов МДЭ (б) представлены на рис. 4.26.



Рис. 4.26. Атомные конфигурации для кластера 5 в исходном состоянии (а) и после 350000 шагов МДЭ (б)

Анализ кластера 5 в исходном состоянии и после 350000 шагов МДЭ (см рис. 4.26) показал, что в результате МДЭ в частицах формируется ближний порядок во взаимном расположении ионов кремния и кислорода в виде цепочек кремнекислородных тетраэдров, соединенных вершинами через общий атом кислорода. В некоторых случаях ионы натрия служат мостиком, связывающим ионы кислорода, принадлежащие разным тетраэдрам.

Ионы кобальта также соединяются с кислородом и формируют цепочки типа –Со-О-Со-, замыкающиеся на ионы кислорода, входящие в состав тетраэдров. Существенного проникновения ионов Со внутрь сферических частиц не наблюдается, а на поверхности сферических частиц образуется совокупность цепочек –Со-О-Со-О-..., окружающих частицы. С течением времени эта периферийная оболочка сохраняется, хотя и происходит процесс постепенного слипания частиц и потеря сферической формы. Пространственное расположение кобальта и кислорода в модельном кластере, а также фрагменты кобальт-кислородных многогранников, образующихся между частицами, представлены на рис. 4.27.



Рис. 4.27. Пространственное расположение кобальта и кислорода в кластере 5 и фрагменты кобальт-кислородных многогранников, образующихся между частицами

Анализ рис. 4.27 показывает, что кислородное окружение ионов кобальта, находящихся между сформированными частицами, соответствует координационным многогранникам типа тетраэдр и четырехугольная пирамида. Соединение кобальт-кислородных многогранников между собой осуществляется через вершины и ребра.

На рис. 4.28 представлены интерференционные кривые рассеяния H(S) для образца ксерогеля на основе жидкого стекла, полученного дегидратацией при 200°С, и для модельного кластера 5 после 350000 шагов МДЭ. Ход теоретической кривой H(S) для кластера 5 аналогичен ходу таковых для кластеров 3 и 4 после 500000 шагов МДЭ (рис. 4.24). Различия наблюдаются в области малых S. Ha теоретической кривой H(S) для кластера 5 малоугловой пик ниже по интенсивности, более размыт и смещен в сторону больших S (S=0,45 Å⁻¹), в отличие от кривых H(S) для кластеров 3 и 4. Положение малоуглового максимума на модельной интерференционной кривой для кластера 5 отвечает межатомному расстоянию $d\approx 14$ Å, что соответствует радиусу частиц, из которых была сформирована упаковка. Форма частиц в процессе МДЭ искажается, вызывая уменьшение интенсивности и уширение малоуглового максимума. Малоугловой максимум на экспериментальной кривой не проявился, однако наблюдается рост интенсивности с уменьшением S. Это означает, что максимум смещён по сравнению с МДЭ в сторону меньших значений S, что говорит о различии в размерах частиц в моделируемом кластере и в экспериментальном образце.



Рис. 4.28. Интерференционные кривые H(S) для рентгенографического эксперимента (ЖС-Со) и для кластера 5 (после 350000 шагов МДЭ). Кривая H(S) для кластера 5 сдвинута для наглядности относительно оси абсцисс на 2000.

По результатам МДЭ можно предположить, что, внедряясь в структуру, ионы кобальта, соединяются с двумя свободными атомами кислорода, находящимися в вершинах соседних кремнекислородных тетраэдров и, тем самым, дополнительно фиксируют их положение друг относительно друга.

Таким образом, в процессе моделирования структуры ксерогелей на основе жидкого стекла как в исходном, так и в модифицированном состояниях, поиск структурной модели осуществлялся двумя путями:

1. исходя из идеального порядка, т.е. в направлении от кристалла к аморфному состоянию;

2. стартуя от полного беспорядка (случайная засылка атомов в заданный объем), путем самоорганизации системы в МДЭ.

Оба ПУТИ приводят К модельным кластерам, приближенно соответствующим реальной структуре исследованных объектов. Можно выделить следующие направления усовершенствования структурных моделей: при движении от идеального порядка (кристалла) необходимо сформировать достаточно большой кластер, состоящий из совокупности кристаллитов разных фаз в виде плотнейшей упаковки таковых. Далее сформированный модельный объект необходимо релаксировать, варьируя форму и размеры самого кластера, кристаллитов в его составе, а также варианты упаковки. Для реализации потребуются мощные вычислительные машины, т.к. модельные кластеры будут содержать десятки и сотни тысяч атомов. При этом остается ещё одна проблема, связанная с выбором потенциалов взаимодействия.

В данной ситуации более перспективным представляется второй путь: самоорганизация беспорядка, т.е. моделирования из первых принципов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что образцы ЖС состава $Na_2Si_3O_7$, полученные дегидратацией до постоянного веса при 200°С и при МВН, аморфны, но содержат включения кристаллической фазы $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. Ближний порядок в аморфной составляющей обоих образцов соответствует характеру расположения атомов в кристаллической фазе $Na_2Si_3O_7$ (пространственная группа $P2_1/c1$, моноклинная сингония). В образце, дегидратированном в условиях MBH, обнаружены расположенные регулярно неоднородности электронной плотности. Кроме того, установлено, что катионы натрия в аморфной фазе распределены неравномерно.

2. Старение указанных выше образцов приводит к появлению кристаллической фазы Na₃H(CO₃)₂·2H₂O. В области ближнего упорядочения аморфной фазы возрастает число кислородных соседей около атомов Na, что свидетельствует о процессах структурной релаксации в ксерогелях данного состава.

3. В образцах жидкого стекла, модифицированных сульфатами кобальта и никеля, характер расположения атомов в области ближайшего окружения однотипный. Кислородное окружение атомов Si, Co (Ni) соответствует таковому в изоструктурных кристаллических фазах Na₂MSi₄O₁₀ (M=Co, Ni). Число кислородных соседей на 1-й координационной сфере вокруг атома натрия заметно занижено, что свидетельствует об увеличении доли поверхностных атомов (примерно на 25%) натрия вследствие модифицирования.

4. Моделирование структуры ксерогеля на основе ЖС, модифицированного сульфатом кобальта, в рамках мелкокристаллитной модели показало, что в образце присутствуют концентрационные и структурные неоднородности по типу ультрадисперсных кристаллитов фаз: Na₂Si₃O₇, α- и β-Na₂Si₂O₅, α-SiO₂, CoO (типа NaCl и вюртцита). Компьютерные эксперименты методом молекулярной динамики показали, что ионы кобальта слабо проникают в кремнекислородную матрицу.

5. Структурное состояние ксерогеля на основе жидкого стекла, модифицированного оксалатом титана, может быть описано моделью механической смеси кристаллитов составов: $Na_2Si_3O_7$, α -SiO₂, TiO₂ (анатаз), $Na_2C_2O_4$, Ti₂C₂O₉H₄, свидетельствующей о встраивании аниона соли в наночастицы ксерогеля.

6. Установлено, что модифицированный хлоридом железа ксерогель состоит из ультрамалых областей когерентного рассеяния, организованных по типу кристаллитов Na₂Si₃O₇, α-SiO₂, FeO(OH), NaCl. Доля кристаллитов Na₂Si₃O₇ в облучаемом объеме достаточно мала.

7. Катионы натрия в процессе модифицирования взаимодействуют с анионами солей, чем вызывают возрастание доли областей когерентного рассеяния обедненных натрием. Особенно резко это проявляется при модифицировании жидкого стекла хлоридом железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Лисичкин, Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Г.В. Лисичкин, Г.В. Кудрявцев, А.А. Сердан, С.М. Староверов, А.Я. Юффа. – М.: Химия, 1986. – 248 с

2. Шилова, О.А. Нанокомпозиционные оксидные и гибридные органонеорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение / О.А. Шилова, В.В. Шилов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: сб. науч. Тр. – 2003. – Т.1. – С.9-83.

Kudina, E.F. Synthesis and Properties of Dispersed Hybrid Materials
 Based on a Silicate Matrix/ E.F. Kudina // Glass Physics and Chemistry. – 2012. – V.
 38, № 1. – P. 172-179.

 Кудина, Е.Ф. Органосиликатные нанокомпозиты: получение, структура, свойства/ Е.Ф. Кудина, Ю.М. Плескачевский, И.А. Буря // Вестник Фонда фундаментальных исследований. – 2008. - №3. – С.16-28.

5. Chen, Yung-Chin Preparation and properties of silylated PTFE/SiO₂ organic-inorganic hybrids via sol-gel process / Yung-Chin Chen, Chi-Che Tsai, Yu-Der Lee // J. Polym. Sci. A. – 2004. – Vol. 42, №7. – P. 1789-1807

Davis, S.R. Formation of silica/epoxy hybrid network polymers / S.R.
 Davis, A.R. Brough, A. Atkinson // J. Non-Crist. Solids. – 2003. - Vol. 315, №1/2. –
 P.197-205.

7. Kudina, E.F. Effect of Dispersed Organic Silica on the Tribological Behavior of Greases/ E.F. Kudina, D.N. Kushnerov, S.I. Tyurina, T.G. Chmykhova // Journal of Friction and Wear. – 2003. – Vol. 24, № 5. – P. 71-76

8. Kudina, E.F. Nanostructured Organosilicate Composites: Production, Properties, Application / E.F. Kudina, G.G. Pechersky // Resin Composites: Properties, Production and Application / Editor Deborah B.Song. – New York: Nova Science Publishers, 2011. – Ch. 3. – Pp. 101-128.

9. Wang, K.H. Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposites prepared by melt intercalation / K.H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo,

M. Xu, I. J. Chung, M. C. Jang, S. W. Choi, H. H. Song // J. Polim. Sci. – 2002. – Vol. 40. - № 14. – P. 1454-1463.

 Кудина, Е.Ф. Модифицирование жидкого стекла активными добавками: (обзор) / Е.Ф. Кудина, И.И. Злотников, Ю.М. Плескачевский // Материалы. Технологии. Инструменты. - 2000. - Т. 5. - № 2. - С. 36-40.

 Максимов, А.И. Основы золь-гель-технологии нанокомпозитов / А.И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. – СПб.: Элмор, 2008. – 255 с.

 Помогайло, А.Д. Полимерный золь-гель синтез гибридных нанокомпозитов / А.Д. Помогайло // Коллоидный журнал. – 2005.– Т. 67, № 6. – С. 726-747.

 Kudina, E.F. Modification of Alkali Silicate Solutions by Organic Reagents and Investigation of the Properties of the Final Products/ E.F. Kudina, Yu.M.
 Pleskachevskii // Glass Physics and Chemistry. – 2009. – Vol. 35, No.4. – Pp. 442-448.

14. Корнеев, В.И. Растворимое и жидкое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов – СПб: Стройиздат, 1996. – 216 с.

15. Айлер, Р. Химия кремнезема: пер. с англ. / Р. Айлер– М.: Мир, 1982.
- Ч.1. – 416 с.

 Либау, Ф. Структурная химия силикатов. Пер. с англ. / Ф. Либау – М.: Мир, 1988. – 412 с.

17. Шека, Е.Ф. Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнеземов: неупругое рассеяние нейтронов и компьютерное моделирование / Е.Ф. Шека, В.Д. Хаврюченко, И.В. Маркичев // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. - № 5. – С. 419-445

Анфилогов, В.Н. Силикатные расплавы / В.Н. Анфилогов, В.Н.
 Быков, А.А. Осипов. – М.: Наука. - 2005. – 357 с.

 Лебедев, А.А. О полиморфизме и отжиге стекла / А.А. Лебедев // Труды ГОИ. - 1921. - Т. 2. - № 10. — С. 1—20. 20. Valenkov, N. X-ray investigation of the glassy state / N. Valenkov, E.
Poray-Koshitz // Zeitschrift f
ür Kristallographie - Crystalline Materials. – 1936. – V.
95, I. 1, P. 195–229

21. Валенков, Н.Н. Физико-химические свойства системы Na₂O-PbO-SiO₂/ Н.Н. Валенков, Е.А. Порай-Кошиц // Строение стекла. – 1949. – М., Л.: Издво АН СССР. - с. 147-155

22. Randall, J. T. The Diffraction of X-rays and Electrons by Amorphous Solids, Liquids, and Gases. - London: Chapman and Hall, 1934. – 336 p.

23. Warren, B. E. The structure of silica glass by x-ray diffraction studies / B.
E. Warren, J. Biscoe // Journal of the American Ceramic Society. – 1938. – V. 21. – I.
2. – p. 49-54

24. Zachariasen, W. H. The atomic arrangement in glass / W. H. Zachariasen // Journal of the American Chemical Society. – 1932. – V. 54. – p. 3841-3851

25. Porai-Koshits, E.A. Genesis of concept on structure of inorganic glasses /
E.A. Porai-Koshits // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1990. – V. 123. – P. 1-13

26. Jiang, Zh.-H. The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach/Zh.-H. Jiang, O.-Y. Zhang // Progress in Materials Science. — 2014. Vol. 61. — P. 144–215

27. Wright, A.C. Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learned from 60 years of diffraction studies?/ A.C. Wright // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1994. — Vol. 179. — P. 84–115

28. Porai-Koshits, E.A. Low-angle x-ray scattering by glasses / E.A. Porai-Koshits, N.S. Andreev // Nature. – 1958. – V. 182. – P. 335-336

29. Stenhouse, B.J. Diffraction intensities and the structure of amorphous carbon / B.J. Stenhouse, P.J. Grout // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1978. – V.27. – p. 247-256

Зайденберг, А.З. О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода / А.З. Зайденберг, В.В. Ковалевский, Н.Н. Рожкова, А.Г. Туполев // Журнал физической химии. – 1996. – Т.70. – №1. – С. 107 – 110

31. Gutzow, I.S. The Vitreous State: thermodynamics, structure, rheology and crystallization / I.S. Gutzow, J.W.P. Schmelzer. – Springer, 2013. – 553 p.

32. Greaves, G.N. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids / G.N. Greaves, S. Sen // Advances in Physics. – 2007. – V. 56. – I. 1. – p.1-166

33. Тарасов, В.В. Теория теплоемкости цепных и слоистых структур /
 В.В. Тарасов // Журнал физической химии. – 1950. – Т. 24. – с. 111-128.

34. Stevels, J.M. Networks in glass and other polymers / J.M. Stevels // Glass
 Ind. – 1954. – V.35. – p. 657-662

Сутников, С.И. Стеклянные волокна / С.И. Гутников, Б.И. Лазоряк,
 А.Н. Селезнев. – МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 53 с.

36. Tilton, L.W. Noncrystal ionic model for silica glass / L.W. Tilton // Journal of Research of the National Bureau of Standards. – 1957. – V.59. - №2. – p. 139-154

37. Goodman, C.H.L. Strained mixed-cluster model for glass structure /
 C.H.L. Goodman // Nature. – 1975. – V.257. – p.370-372

38. Hosemann, R. Structural model of vitreous silica based on microparacrystal principles / R. Hosemann, M.P. Hentschel, U. Schmeisser, Bruckner R. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1986. – V.83. – P.223-234

 Немилов, С.В. Оптическое материаловедение: Физическая химия стекла / С.В. Немилов. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – 113 с.

40. Mysen, B. Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure / B. Mysen,
P. Richet. – Elsevier: Amsterdam, 2005. – V.10. – 560 p.

41. Алешина, Л.А. Кластерная структура нанопористого углерода, полученного из карбида кремния / Л.А. Алешина, Д.В. Логинов, А.Д. Фофанов, Р.Н. Кютт // Физика твердого тела, 2011. – Т. 53. - В. 8. – С. 1651-1657

42. Лобов, Д.В. Модель атомной структуры глушеных стекол на основе диопсида / Д.В. Лобов, А.Д. Фофанов, Р.Н. Осауленко // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2004. – Т. 7. – с. 1315-1328. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <u>http://www.sci-journal.ru/articles/2004/125.pdf</u>, свободный, доступен 07.12.2014

43. Williamson, J. Phase relations in the system $Na_2Si_2O_5 \cdot SiO_2 / J$. Williamson, F. P. Glasser // Science. – 1965. – V. 148(3677). – p. 1589-1591

44. Scherer, G. W. Crystallization kinetics of Na₂O•3SiO₂ / Scherer G. W.,
Uhlmann D. R. // Journal of Crystal Growth. – 1975. – V. 29. – p. 12–18

45. Neilson, G.F. Crystallization of Na₂O•SiO₂ gel and glass/ Neilson G.F.,
Weinberg M.C. // Journal of Non-Crystalline Solids. - 1984. – V. 63. – p. 365-374

46. Zaitsev, A. I. Thermodynamics of Na₂O•SiO₂ melts / A. I. Zaitsev, N. E. Shelkova, B. M. Mogutnov // Inorganic Materials. – 2000. - V. 36. - №6. - p. 529-543

47. Greaves, G.N. Density fluctuations, phase separation and microsegregation in silicate glasses/ G. N. Greaves, Y. Vaillsa, S. Sen, R. Winter // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – Vol. 2. – N_{24} . – 2000. – p. 299 – 316

48. Davidenko, A. O. Structural Study of Sodium Silicate Glasses and Melts/
A. O. Davidenko, V. E. Sokol'skii, A. S. Roik, I. A. Goncharov // Inorganic Materials.
2014. - V. 50. - №12. - p. 1289–1296

49. Krueger, H. $Na_2Si_3O_7$: an incommensurate structure with crenel-type modulation functions, refined from a twinned crystal / Krueger H., Kahlenberg V., Friese K. // Acta Cryst. - 2006. - B62. - p. 440–446

50. Zubkova, N. V. A review of crystal chemistry of natural silicates of alkaline elements in the light of new structural data / N. V. Zubkova, I. V. Pekov, D. YU. Pushcharovsky // Mineralogical Magazine. - 2014. - V. 78(2). - p. 253–265

51. Takahashi, N. Materials design of layered silicates through covalent modification of interlayer surfaces / N. Takahashi, K. Kuroda // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – V. 21. - p. 14336-14353.

52. Michalik-Zym, A. Layered sodium disilicates as precursors of mesoporous silicas. Part I: Optimisation of the synthesis procedure of δ -Na₂Si₂O₅ and α -Na₂Si₂O₅ / A. Michalik-Zym, M. Zimowska, K. Bahranowski, E. Serwicka // Mineralogia. – 2008. - V. 38, I. 2. – p. 151–160

53. Krüger, H. Structural studies on $Na_6Si_8O_{19}$ —a monophyllosilicate with a new type of layered silicate anion / H. Krüger, V. Kahlenberg, R. Kaindl // Solid State Sciences. – 2005. – V. 7, I. 11. – p. 1390–1396

54. Williamson, J. The crystallization of Na₂O•2SiO₂-SiO₂ glasses / J. Williamson, F. P. Glasser // Phys. Chem. Glasses. 1966. – V.7. – P. 127–138

55. Jamieson, P. B. Crystal structure of Na₂Si₃O₇: a new type of silicate sheet// Nature. – 1967. – V. 214. P. 794-796

56. Kahlenberg, V. Ab initio crystal structure determination of Na₂Si₃O₇ from conventional powder diffraction data / V. Kahlenberg, B. Marler, J.C. Muñoz Acevedo, J. Patarin // Solid State Sciences. – Vol.4. – 2002. – P. 12

57. Matijasic, A. Synthesis and characterization of Mu-11: a porous sodium trisilicate Na₂Si₃O₇•H₂O with 10-membered ring openings / A. Matijasic, B. Marler, J. Patarin // International Journal of Inorganic Materials. – 2000. – P. 209–216

58. Fleet, M. E. Sodium trisilicate: a new high-pressure silicate structure (Na₂Si[Si₂O₇]) / M. E. Fleet, G.S. Henderson // Phys. Chem. Miner. – 1995. – №22. – p. 383-386

59. Пущаровский, Д.Ю. Полиморфизм бесконечных радикалов [Si₃O₇] в слоистых пакетах/ Д.Ю. Пущаровский, Н.В. Белов // Кристаллография. – 1978. – Т.23, №4. – С. 756-763

60. Warren, B.E. Fourier analysis of x-ray patterns of soda-silica glass / B.E.
Warren, J. Biscoe // Journal of the American Ceramic Society. – 1938. – V. 21. – I. 7.
– p. 259-265

61. Greaves, G.N. Local structure of silicate glasses / G.N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, S.J. Gurman // Nature. – 1981. – V. 293. – P. 611-616

62. Greaves, G.N. EXAFS and the structure of glass / G.N. Greaves // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1985. – V. 71. – P. 203-217

63. Meyer, A. Channel formation and intermediate range order in sodium silicate melts and glasses / A. Meyer, J. Horbach, W. Kob, F. Kargl, and H. Schober // Physical review letter. – 2004. – V. 93. – №2. – P. 027801-027811

64. Tokuda, Y. Inhomogeneous distribution of Na⁺ in alkali silicate glasses /
Y. Tokuda, T. Oka, M. Takahashi, T. Yoko // Journal of the Ceramic Society of Japan.
- 2011. - V. 119 (1396). - P. 909-915

65. Sunyer, E. Characterization of channel diffusion in a sodium tetrasilicate glass via molecular-dynamics simulations / E. Sunyer, P. Jund, R. Jullien // Physical Review B. – 2002. – V. 65. – P. 214203

66. Lee, S.K. Effect of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts: An 17O NMR study / S.K. Lee, J.F. Stebbins // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2009. – V.73. – P. 1109-1119

67. Angeli, F. Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first-principles calculation / F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, S. Ispas, T. Charpentier // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2011. – V.75. – P. 2453-2469

68. Григорьев, П.Н. Растворимое стекло / П.Н. Григорьев, М.А. Матвеев.
 – М.: Промстройиздат, 1956. – 443 с.

69. Кудина, Е.Ф. Физико-химические основы создания органосиликатных композитов технического назначения / Е.Ф. Кудина. - Автореферат диссертации д.т.н. – Гомель: ИММС НАН Беларуси. – 2013. – 54 с.

70. Осауленко, Р.Н. Исследование ближнего порядка в многокомпонентных стеклах, полученных на основе горнопромышленных отходов / Р.Н. Осауленко, Е.А. Репникова, А.Д. Фофанов // Физика и химия стекла. – 2002. – Т. 28. – № 2. – С. 123-130

71. Осауленко, Р.Н. Структура и ближний порядок многокомпонентных стекол, полученных из отходов горнопромышленного производства/ Р.Н. Осауленко. – Автореферат диссертации к ф.-м.н. – Петрозаводск: 2003. – 15 с.

72. Осауленко, Р.Н. Микронеоднородная структура и ближний порядок многокомпонентных стекол, полученных из отходов промышленного производства / Р.Н. Осауленко, Е.А. Репникова, А.Д. Фофанов, В.Н. Макаров, О.В. Суворова // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2003. – Т. 6. –
с. 1130-1138. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <u>http://www.sci-journal.ru/articles/2003/099.pdf</u>, свободный, доступен 12.12.2014

73. Skinner, L.B. Low cation coordination in oxide melts / L.B. Skinner, Benmore C.J., Weber J.K.R., J. Du, J. Neuefeind, S.K. Tumber, J.B. Parise // Physical Review Letters. – 2014. – V.112. – P. 157801

74. Jackson, W.E. Multi-spectroscopic study of Fe(II) in silicate glasses: Implications for the coordination environment of Fe(II) in silicate melts / W.E. Jackson, F. Farges, M. Yeager, P.A. Mabrouk et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. -2005. - V. 69. - N = 17. - p. 4315 - 4332

75. Mysen, B.O. Relations between structure, redox equilibria of iron, and properties of magmatic liquids / B.O. Mysen // Advances in Physical Chemistry. – 1991. - V. 9 (eds. L. L. Perchuk and I. Kushiro). - p. 41–98

76. Jackson, W.E. High-temperature XAS study of Fe₂SiO₄ liquid: reduced coordination of ferrous iron / W. E. Jackson, J. M. de Leon, G. E. Brown Jr., G. A. Waychunas, S. D. Conradson, J.-M. Combes // Science. – 1993. – V.262. – P. 229-233

77. Weigel, C. Nature and distribution of iron sites in a sodium silicate glass investigated by neutron diffraction and EPSR simulation / C. Weigel, L. Cormier, G. Calas, L. Galoisy, D. T. Bowron // Journal of non-crystalline solids. – 2008. – V. 354. – P. 5378-5385

78. Henderson, G.S. The structure of Ti silicate glasses by micro-Raman spectroscopy / G.S. Henderson, M.E. Fleet // The Canadian Mineralogist. – 1995. – V. 33. – p.399-408

79. Calas, G. Structure–property relationships in multicomponent oxide glasses /
G. Calas, L. Cormier, L. Galoisy, P. Jollivet // Comptes Rendus Chimie. – 2002. – V. 5. №12. – P. 831-843

Hunault, M. Local Ordering Around Tetrahedral Co²⁺ in Silicate Glasses / M. Hunault, G. Calas, L. Galoisy, G. Lelong, M. Newville // Journal of the American Ceramic Society. – 2014. – V. 97. – I.1. – p. 60-62

81. Henderson, G. S. The structure of silicate glasses and melts / G. S. Henderson, G. Calas, J. F. Stebbins // Elements: an international magazine of mineralogy, geochemistry and petrology. – 2006. - V. 2. - p. 269–273

82. Calas, G. The structural properties of cations in nuclear glasses / G. Calas,
L. Galoisy, L. Cormier, G. Ferlat, G. Lelong // Procedia Materials Science. – 2014. –
V.7. – p. 23-31

83. Ioffe, A.F. Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors/ A.F. Ioffe, A.R. Regel // Progress in semiconductors. – 1960. - Vol.
4. – P. 239–291

84. Billinge, S.J.L. The problem with determining atomic structure at the nanoscale / S.J.L. Billinge, I. Levin // Science. – 2007. – V.316. – P. 561-565

85. Алешина, Л.А. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов/ Л.А. Алешина, А.Д. Фофанов. - Петрозаводск: Изд-во ПГУ. - 1987. - 85 с.

86. Soules, T.F. A molecular dynamic calculation of the structure of sodium silicate glasses / T.F. Soules // The Journal of Chemical Physics. – 1979. – V.71 (11). – P.4570-4578

87. Huang, C. The structure of sodium silicate glass / C. Huang, A.N. Cormack // The Journal of Chemical Physics. – 1990. – V.93 (11). – p. 8180-8186

88. Misawa, M. The short-range structure of alkali disilicate glasses by pulsed neutron total scattering / M. Misawa, Price D.L., Suzuki K. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1980. – V. 37. – p. 85-97

89. Cormack, A. N. Molecular Dynamics Simulations of Silicate Glasses and Melts / A. N. Cormack, X. Yuan, B. Park // Glass Physics and Chemistry. – 2001. – V.27. – №1. – p. 28-36

90. Панкратьев, П.В. Породообразующие минералы: Методические указания к лабораторному практикуму по дисциплине «Общая геология» / П.В. Панкратьев, И.В. Куделина – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 49 с.

91. Allmann, R. The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD/ R. Allmann, R. Hinek // Acta Crystallographica. — 2007.
— A63. — P. 412-417

92. Алешина, Л.А. Рентгенография кристаллов. Учебное пособие/ Л.А.
 Алешина, О.Н. Шиврин– Петрозаводск. – 2004. – 320 с.

93. International Union of Crystallography [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.iucr.org/, свободный, доступен 25.09.2014

94. Krogh-Moe, J. A method for converting experimental x-ray intensities to an absolute scall/ J. Krogh-Moe// Acta cryst., 1956, v.9, N 10, p. 951-954

95. Norman, N. The Fourier transform method for normalizing intensities/ N. Norman // Acta cryst., 1957, v.10, N 6, p. 370

96. Warren, B.E. X-ray diffraction/ B.E. Warren. - New-York: Mass. - 1969. - 563 p.

97. Скрышевский, А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел/ А.Ф. Скрышевский. - М.: Высшая школа, 1980. - 328 с.

98. Mozzi, R.L. The Structure of Vitreous Silica/ R.L. Mozzi, B.E. Warren// J. Appl. Cryst. - 1969. -V. 2.- № 4. - P. 164-168.

 99. Мильбурн, Г. Рентгеновская кристаллография/ Г. Мильбурн. — М.: Мир, 1975. — 256 с.

100. Форсайт, Дж. Машинные методы математических вычислений/ Дж. Форсайт, М. Малькольм, К. Моулер - М.: Мир. - 1980. - 279 с.

101. Лоусон, Ч. Численное решение задач методом наименьших квадратов/ Ч. Лоусон, Р. Хенсон - М.: Наука. - 1986. - 230 с.

102. Фофанов, А.Д. Структура и ближний порядок в кислород- и углеродсодержащих системах с особыми свойствами / А.Д. Фофанов. – Автореферат диссертации д.ф.-м.н. – Москва, МГУ. – 1998. – 32 с.

103. Durand, G. Magnetic behavior of Na₂MSi₄O₁₀ (M=Co, Ni) compounds /
G. Durand, S. Vilminot, M. Richard-Plouet, A. Derory, J.P. Lambour, M. Drillon //
Journal of Solid State Chemistry. – Vol. 131. - № 2. – 1997. – P. 335-340

104. Алешина, Л.А. Моделирование распределения атомов Al в ГЦК кислородной подрешетке окисла Al2O3 / Л.А. Алешина, К.Л. Ковалев-Троицкий, А.М. Макаров, Е.А. Никитина, А.Д. Фофанов // Деп. в ВИНИТИ. - 1992. - №2524 - В92. - 16 с.

105. Лобов, Д.В. Рентгенографическое исследование структурного состояния образцов диопсида после длительного помола. / Д.В. Лобов, А.Д. Фофанов, Р.Н. Осауленко, А.М. Калинкин // Электронный журнал «Исследовано в России». — 2005. — №8. — С. 889-907.

106. DXRCL: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2013615693 / С.В. Данилов, А.Д. Фофанов; заявитель и правообладатель Петрозаводский государственный университет. – 2013610685; заявл. 31.01.2013; опубл. 18.06.2013

107. Фофанов, А.Д. Структура и ближний порядок в кислород- и углеродсодержащих системах с особыми свойствами. диссертация доктора ф.-м. наук. Москва. МГУ. – 1998. – 343с.

108. Джеймс, Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей/Р. Джеймс. – М.: ИЛ. – 1950. – 572 с.

109. Гинье, А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика/ А. Гинье.
 – М.: Государственное издательство физико-математической литературы. – 1961.
 – 604 с.

110. Никитина, Е.А. Компьютерное моделирование структуры малых кластеров окисла вольфрама / Е.А. Никитина, М.Е. Прохорский, Л.В. Туниченко, А.Д. Фофанов // Кристаллография. – 2004. – Т.49, №3. – С. 395–401

111. Белащенко, Д.К. Компьютерное моделирование структуры и свойств некристаллических оксидов / Д.К. Белащенко // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 9. – С. 811-844.

112. Рыжков, И.В. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом / И.В. Рыжков, В.С. Толстой. – Харьков: Вища Школа. – 1975. – 138 с.

113. Неймарк, И.Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. – Киев: 1973. – 200 с.

114. Свергун, Д.И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. – М.: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит.. - 1986. - 280 с.

115. Peacor, D.R. The determination and refenement of the structure of narsarsukite, $Na_2TiOSi_4O_{10}$ / D.R. Peacor, M.J. Buerger //Amer. Mineral. – Vol. 47. – N_{2} 5,6. – 1962. – P. 539-556

116. Фёрстер, Э. Методы корреляционного и регрессионного анализа / Э. Фёрстер, Б. Рёнц. – М.: Финансы и статистика, 1983. – 304 с.

117. Ok, H. N. Evidence for two forms of cobaltous oxide/ H. N. Ok, J. G. Mullen // Physical Review. – 1968. – V. 181. – I. 2. – p. 986-986

118. Redman, M.J. Cobaltous oxide with Zinc Blende/ Wurtzite-type crystal structure / M.J. Redman, E.G. Steward // Nature. — 1962. — V. 193. — P. 867

119. Patel, A. A computer simulation approach to modelling the structure, thermodynamics and oxygen isotope equilibria of silicates / A. Patel, G. D. Price, M. J. Mendelssohn // Physics and chemistry of minerals. – 1991. - V. 17. - P. 690-699.

120. Урусов, С. ЭВМ-моделирование структуры и свойств материалов / С. Урусов, Л.С. Дубровинский. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 200 с.

121. Lewis, G.V. Potential models for ionic oxides / G. V. Lewis, C.R.A. Catlow
// Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1985. – V.18. - №6. – p. 1149-1161

122. Крупянский, Д.С. Алгоритм поиска точечных подмножеств и его применение для анализа атомной структуры модельных кластеров / Д.С. Крупянский, А.Д. Фофанов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Математическое моделирование и программирование. – 2014. – Т. 7, В. 2. – с.46-54