

# Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнезёмов: неупругое рассеяние нейтронов и компьютерное моделирование

Е.Ф.Шека, В.Д.Хаврюченко, И.В.Маркичев

*Российский университет дружбы народов*

*117302 Москва, ул.Орджоникидзе, 3, факс (095) 954–0336*

*Объединенный институт ядерных исследований,*

*141980 Дубна*

*Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины*

*252028 Киев, просп. Науки, 31, Украина*

Систематизированы результаты подробного исследования колебательных спектров ряда промышленных аморфных, высокодисперсных кремнезёмов (аэросил, силикагель, аэрогель) с помощью неупругого рассеяния нейтронов. Обсуждаются обнаруженное явление технологического полиморфизма и результаты квантовохимического моделирования структур и колебательных спектров соответствующих полиморфных модификаций. Библиография — 113 ссылок.

## Оглавление

|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                                            | 419 |
| II. Общая характеристика дисперсных кремнезёмов                                        | 420 |
| III. Методика измерений и обработки спектров неупругого рассеяния нейтронов            | 423 |
| IV. Колебательные спектры дисперсных кремнезёмов                                       | 425 |
| V. Сравнительный анализ колебательных спектров дисперсных кремнезёмов и их компонентов | 431 |
| VI. Технологический полиморфизм и классификация дисперсных аморфных кремнезёмов        | 435 |
| VII. Вычислительное моделирование исходных структур аморфных кремнезёмов               | 436 |

## I. Введение

К кремнезёмам относятся вещества, в основе структуры которых лежит оксид кремния.<sup>1</sup> Этот класс соединений объединяет как природные вещества (от кварца и кристобалита до полудрагоценных камней), так и искусственные (от кварцевого стекла до аэрогеля). Среди них особое место занимает семейство аморфных высокодисперсных кремнезёмов, включающее аэросилы, аэросилогели, силикагели, пористые стекла, силохромы и аэрогели.<sup>2,3</sup>

Важность высокодисперсных кремнезёмов для химии и химической технологии трудно переоценить. Они в больших количествах используются в химической промышленности

как адсорбенты, наполнители и разрыхлители,<sup>4</sup> а также в медицине, — как лекарства, усилители биологической активности веществ и лекарств, хемосорбенты, консерванты для живых вакцин и т.д. Уникальность кремнезёмов обусловлена их высокой поверхностной активностью, природа которой интенсивно изучается.<sup>5,6</sup>

Исследованиям поверхностной активности дисперсных кремнезёмов посвящено много работ, большинство из них выполнено эмпирическими химическими методами. Лишь в конце 60-х годов для изучения кремнезёмов стали применять спектрометрические методы — колебательную ИК- и КР-спектроскопию<sup>7–13</sup> и спектроскопию ЯМР.<sup>14</sup> Однако как из-за сложности экспериментального характера, так и из-за трудностей в интерпретации полученных данных результаты оказались во многом качественными, что затруднило использование оптической колебательной спектроскопии для структурно-композиционного изучения этих веществ.

В отличие от оптической, нейтронная колебательная спектроскопия достигла в последние годы<sup>15,16</sup> значительного прогресса в этом направлении благодаря возможности уверенного выделения частей спектра, соответствующих определенным структурным фрагментам системы, в том числе и поверхности. Последнее достижение следует отметить особо, поскольку хорошо известно, что неупругое рассеяние тепловых нейтронов (НТН) в общем случае представляет собой объемный метод исследования из-за большой средней длины свободного пробега нейтронов в среде (по-рядка  $10^{-2}$  м).<sup>17</sup> Однако если удельная поверхность увеличивается, как это имеет место в случае высокодисперс-

**Е.Ф.Шека.** Доктор физико-математических наук, профессор, заведующая лабораторией спектроскопии адсорбционных и каталитических процессов при кафедре общей физики Российского университета дружбы народов. Телефон 952–1186.

**И.В.Маркичев.** Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник той же лаборатории.

**В.Д.Хаврюченко.** Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии поверхности НАН Украины. В настоящее время — сотрудник лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка Объединенного института ядерных исследований.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия наноматериалов и квантовохимическое моделирование нанообъектов.

Дата поступления 30 декабря 1994 г.

ных веществ, или если поверхность образца покрыта водородсодержащими веществами (ядра наиболее легкого изотопа водорода — протия, ниже просто водорода, обладают исключительно высоким сечением рассеяния нейтронов, и амплитуда их смещений при колебаниях велика), то вклад рассеяния на поверхностных колебаниях существенно увеличивается. При этом ситуация благоприятна не только для водородсодержащих адсорбентов, но и для колебаний подложки в результате «эффекта наездника».<sup>18, 19</sup> Дисперсные кремнеземы удовлетворяют обоим рассмотренным условиям, поэтому применение к ним спектроскопии НРН оказалось чрезвычайно успешным. В результате проведения специальной серии экспериментов<sup>20–29</sup> удалось определить как спектры колебаний объема (или остова) ряда представителей этих веществ, так и спектры колебаний поверхностных зон. Данные, полученные для набора различных промышленных кремнезёмов, оказались принципиально значимыми. Было показано, что исследованным кремнеземам соответствуют настолько различные колебательные спектры остовов и поверхностных зон, что возникла необходимость отнести эти вещества к принципиально различным структурным образованиям.<sup>30–32</sup> Так, спектрально было обнаружено явление, получившее название технологического полиморфизма.<sup>30</sup> Оно легло в основу нового алгоритмического подхода к вычислительному моделированию изученных веществ.<sup>30–32</sup> Моделирование, проведенное на уровне современных квантовохимических методов,<sup>33–35</sup> позволило построить модели структур, объясняющие поведение колебательных спектров различных типов кремнезёмов и установить однозначную связь между этим явлением и различиями химических технологий, используемых для получения продуктов. Справедливость предложенного подхода была доказана успешным сравнением расчетных и экспериментальных колебательных спектров, измеренных с помощью НРН.

Цель настоящего обзора — систематизация полученных результатов и способов их обработки, направленная на выявление и выработку подхода к изучению специфического явления — технологического полиморфизма. Это явление, впервые тщательно исследованное для дисперсных кремнезёмов, оказалось одним из отличительных признаков наноразмерных материалов практически любого класса,<sup>36</sup> и его понимание является одним из определяющих факторов создания основных материалов ближайшего будущего.

## II. Общая характеристика дисперсных кремнезёмов

### 1. Структурные свойства и ИК-поглощение

Известно, что дисперсные аморфные кремнеземы получают при конденсации и полимеризации, сопровождающей гидролиз тетрагалогенов кремния, их органических ортоэфиров и солей кремниевой кислоты.<sup>1</sup> Полимеризация приводит к образованию силоксановых (SiOSi) цепочек и неплоских циклов с различным числом атомов. Пространственное расположение этих цепочек и циклов образует объемную структуру (ядро, или остова) кремнезема. Эти же цепочки и циклы формируют его поверхность. При этом валентные связи поверхностных атомов кремния насыщены лишь с внутренней стороны поверхности. На внешней стороне имеется «избыток валентности», который насыщается в присутствии молекул воды гидроксильными группами. Возникающие активные центры поверхности охотно адсорбируют воду, вследствие чего вокруг твердого силоксанового ядра возникает характерная оболочка, состоящая из гидроксильных групп и адсорбированной воды. Этот взгляд на структуру аморфных дисперсных кремнезёмов изложен в хорошо известной монографии Айлера.<sup>1</sup> За годы, прошедшие со дня ее появления, несмотря на решение многих частных про-

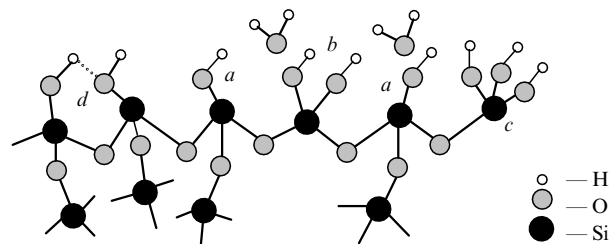


Рис. 1. Схематическое представление структуры аморфного кремнезема.

*a* — Силанольные группы; *b* — силандиольная группа, *c* — силантриольная группа; *d* — группы, связанные водородной связью

блем (см. последние монографии<sup>4, 5</sup>), этот взгляд не претерпел существенных изменений. На рис. 1 показана структурная схема дисперсного кремнезема, принимавшаяся по умолчанию типичной для продукта любого происхождения еще три года назад. Силоксановая цепочка представляет поверхностный слой атомов основы, фрагменты ее разветвления вглубь имитируют развитие объемной структуры. Ненасыщенные связи поверхностных атомов кремния блокированы гидроксильными группами, при этом как число групп, приходящихся на один атом кремния, так и их распределение по поверхности в общем четко не определены. Наружный слой фрагмента занимают молекулы адсорбированной воды, положение которых относительно поверхностных групп показано в значительной мере произвольно. По сути, в приведенной модели наглядно представлено то понимание атомной структуры объема и поверхности дисперсного кремнезема, которое сложилось на основе изучения их ИК-спектров поглощения.

Попытки исследования колебательных спектров дисперсных кремнезёмов методами оптической спектроскопии (ИК-поглощение и отражение, нарушенное полное внутреннее отражение, комбинационное рассеяние) предпринимались неоднократно.<sup>7–13</sup> Однако из-за очень сильного поглощения силоксановой матрицы<sup>37</sup> исследования были сосредоточены главным образом в спектральной области 3000–4000 см<sup>–1</sup>, в которой находятся частоты валентных колебаний гидроксильных групп и воды. Полученные результаты, даже в сочетании с дейтеро-водородным обменом, дают противоречивую картину<sup>11, 13</sup> и остаются в значительной мере качественными, что видно из обобщенной картины, представленной в табл. 1. Как следует из таблицы, на основании данных, полученных в области 3000–4000 см<sup>–1</sup>, установить различие между, например, аэросилом, силикагелем и аэрогелем, практически невозможно. Что же касается наиболее структурно-чувствительных областей в интервале 0–400 см<sup>–1</sup> и 500–1000 см<sup>–1</sup>, то первая полностью закрыта в ИК-спектрах поглощением силоксанового объема, а вторая (по той же причине) исследована плохо.<sup>37–39</sup> Имеющаяся информация об этой области извлекается главным образом из анализа составных частот.

Основные заключения, сделанные на основании исследования ИК-поглощения, сводятся к следующему:

1. Сходство поведения различных дисперсных кремнезёмов в ряде базовых реакций<sup>1–5</sup> позволяет предположить подобие структур их поверхностей, вследствие чего исследования в основном проводятся на различных образцах аэросила как наиболее химически чистого кремнезема.

2. Вследствие сосредоточения исследований, главным образом в области спектра 3000–4000 см<sup>–1</sup>, основными объектами изучения являются гидроксильный покров и адсорбированная вода.

3. Поверхность аэросила равномерно покрыта силанольными группами с плотностью ~0.046 групп на 1 Å<sup>2</sup>, что

Таблица 1. Частоты полос поглощения колебаний свободных гидроксильных групп кремнезёмов, обработанных при высоких температурах<sup>13</sup>

| Образец         | T, °C | Частоты, см <sup>-1</sup> |      | Интерпретация                                                                                                                     |
|-----------------|-------|---------------------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                 |       | ОН                        | ОД   |                                                                                                                                   |
| Пористое стекло | 550   | 4540                      | —    | Составное колебание валентных колебаний свободных гидроксильных групп в SiOH и валентных колебаний SiO                            |
|                 | 750   | 4500                      | —    | Составное колебание валентных и деформационных колебаний свободных гидроксильных групп в SiOH                                     |
| Аэрогель        | 700   | 4520                      | 3363 | Составное колебание валентных и внеплоскостных деформационных колебаний свободных гидроксильных групп в SiOH и SiOD               |
| Пористое стекло | 750   | 3850                      | 2840 | Составное колебание деформационных колебаний свободных гидроксильных групп в SiOH и SiOD и валентных колебаний в SiO <sub>4</sub> |
|                 | 550   | 3749                      | 2761 | Валентные колебания свободных гидроксильных групп в SiOH и SiOD                                                                   |
|                 | 600   | 3740                      | 2760 | —                                                                                                                                 |
| Силикагель      | 400   | 3749                      | 2761 | —                                                                                                                                 |
|                 | 940   | 3748                      | —    | —                                                                                                                                 |
|                 | 500   | 3740                      | —    | —                                                                                                                                 |
| Аэросил         | 940   | 3750                      | —    | —                                                                                                                                 |
|                 | 500   | 3748                      | —    | —                                                                                                                                 |
| Аэрогель        | 700   | 3750                      | 2740 | —                                                                                                                                 |
| Аэросил         | 450   | 3743                      | —    | —                                                                                                                                 |
|                 | 400   | 3737                      | 2755 | —                                                                                                                                 |
|                 | 400   | 3747                      | 2760 | —                                                                                                                                 |
| Силикагель      | 400   | 3500                      | —    | Валентные колебания гидроксильных групп в Si(OH) <sub>2</sub>                                                                     |
| Пористое стекло | 400   | 2000                      | —    | Комбинационные и обертоновые колебания остова кремнезёма                                                                          |
|                 |       | 1870                      | —    |                                                                                                                                   |
| Аэрогель        | 600   | 1635                      | —    | —                                                                                                                                 |
| Силикагель      | 400   | 950                       | —    | Деформационные колебания в SiOH или валентные колебания группы OH относительно Si                                                 |
|                 |       | 870                       | —    |                                                                                                                                   |
|                 |       | 770                       | —    |                                                                                                                                   |
| Аэрогель        | 700   | 770                       | 603  | Внеплоскостные деформационные колебания в SiOH                                                                                    |

соответствует среднему расстоянию между ними в 0,7 Å (см.<sup>5</sup>). Существование силандиольных групп не оспаривается, однако их количество по данным различных авторов колеблется от 4 до 40%.<sup>5, 14</sup> Силандиольные группы на поверхности аэросила в обычных условиях не обнаруживаются.<sup>40</sup>

4. Система адсорбат–подложка в случае системы вода–кремнезём состоит из двух партнеров: силанольной группы и молекулы воды. Вопрос сводится лишь к типу взаимодействия между партнерами. Часть авторов поддерживает версию о координационной природе взаимодействия воды с кремнезёмом,<sup>6</sup> другие полагают, что молекула воды связывается с гидроксильным центром посредством водородной связи. Из работ недавнего времени, посвященных этому вопросу, следует выделить исследования Лыгина с соавт.,<sup>14, 41, 42</sup> в которых делается попытка объяснения механизма адсорбции воды на основании исследования динамики дейтеро-водородного обмена в гидроксильных группах с помощью контроля интенсивности полос поглощения групп ОН и ОД (соответственно 3749 и 2761 см<sup>-1</sup>). На основании этих исследований сделано два вывода: 1) вода адсорбируется на гидроксильных группах и 2) на поверхности аэросила существуют участки с существенно различной скоростью адсорбции воды, т.е. имеются гидроксильные группы существенно различной структуры. В работе<sup>43</sup> аналогичные выводы сделаны на основании расчетов методом молекулярной динамики. Возможные положения адсорбированной на кремнеземе воды изображены на рис. 2.

В целом исследования ИК-поглощения так и не дали ответов на следующие основные вопросы химии дисперсных кремнезёмов:

- насколько одинаково строение ядра различных промышленных форм аморфных дисперсных кремнезёмов;
- как формируется их поверхность, и каково распределение на ней гидроксильных групп;

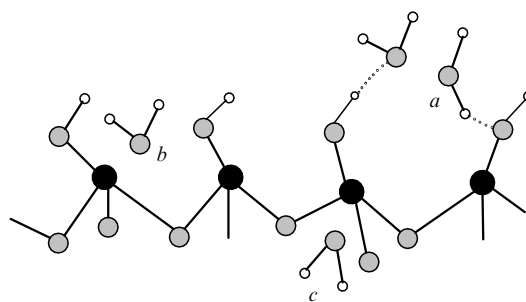


Рис. 2. Схематическое представление положения адсорбированных молекул воды на поверхности аморфного кремнезёма.<sup>6</sup>  
a — Вода, связанная водородной связью; b — вода, координированная в *цис*-положении; c — вода, координированная в *транс*-положении

— каковы условия существования на поверхности силанольных, силандиольных и силантриольных групп;

— каковы механизмы адсорбции различных веществ и, в первую очередь, воды на поверхности этих продуктов.

Это обстоятельство заставило искать новые пути дискриминирования веществ. Эффективным спектральным методом явилось неупругое рассеяние нейтронов, позволившее перенести исследования колебательного спектра в область  $0-1500\text{ см}^{-1}$ , где лежат наиболее структурно-чувствительные деформационные, торсионные и крутильные колебания гидроксильных групп, воды и силоксанового остова, и поставить вопрос о получении колебательных спектров отдельных структурных компонентов каждого кремнеземного образца.

## 2. Применение спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов к исследованию колебательных спектров

Спектроскопия НРН является сравнительно новым методом исследования поверхности. Первоначально исследования с помощью упругого (дифракция) и неупругого (колебательная спектроскопия) рассеяния нейтронов<sup>17,44</sup> были ориентированы на изучение объемных характеристик, поскольку из-за высокой проникающей способности нейтрона вклад поверхностных атомов в спектр рассеяния образца был мал. Однако, как было сказано во Введении, для высокодисперсных образцов ситуация стала более благоприятной, что и было подтверждено на примере дисперсных кремнезёмов. При исследовании НРН от этих образцов в полной мере проявились основные преимущества нейтронной спектроскопии: чувствительность к ядрам атомов водорода и к изотопному замещению водород-дейтерий, отсутствие правил отбора при передаче энергии, вовлеченность в процесс рассеяния широкого спектра колебательных состояний и др.

Одна из первых результативных работ по изучению колебаний воды, адсорбированной на поверхности кремнезёма, была выполнена в 1981 г.<sup>45</sup> Предшествующие исследования 1964–1975 гг.,<sup>46–48</sup> посвященные той же проблеме, были проведены при комнатной температуре, что ограничивало возможности изучения низкочастотных колебательных мод. В работе<sup>45</sup> были изучены два образца кремнезёмов (силикагели) при температуре 15 К: Gasil 200 (расчетный диаметр пор 21 Å, удельная поверхность  $850\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ) и Spherisorb S20W (соответственно 89 Å и  $232\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ). Основным результатом работы явилось установление отличия спектра колебаний воды в порах силикагелей от спектра колебаний обычного льда (рис. 3) и возрастание сдвига максимума спектра, расположенного на 80 мЭВ ( $640\text{ см}^{-1}$ ), в низкочастотную область при переходе от силикагеля с малым диаметром пор к силикагелю с большим размером пор. Так, из рис. 3 видно, что при максимальной влажности образца главный пик спектра практически совпадает с основной полосой в спектре льда  $\text{H}_2\text{O}$ , положение которой показано вертикальной штриховой линией. При высушивании образца положение этого пика в спектре силикагеля сдвигается в низкочастотную область. Аналогичный эффект наблюдался и при переходе к образцу с меньшим размером пор. Для обсуждения причин такого сдвига была предложена модель адсорбции воды на соседних поверхностных гидроксильных группах, однако эта модель имела лишь качественный характер.

Было также установлено, что свойства воды в области контакта с поверхностью существенно отличаются от ее свойств в объеме. Так, вблизи поверхности кремнезёма изменяется плотность воды,<sup>49</sup> коэффициент диффузии<sup>50</sup> и ее вязкость.<sup>51,52</sup> Изучение дифракции<sup>52–55</sup> показало, что вода в порах имеет структуру льда кубической модификации *Ic*; обычный лед при таких же условиях представляет собой гексагональный кристалл *Ih*. Этот эффект объясняется изменением структуры воды вблизи поверхности кремнезёма, однако объяснения остаются качественными, особенно с

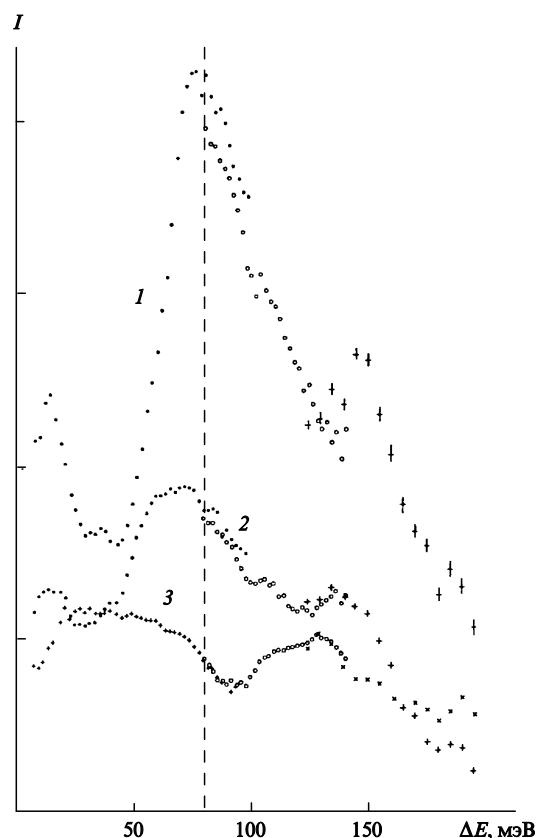


Рис. 3. Спектры НРН силикагеля Gasil 200 ( $T = 15\text{ К}$ ) при различной влажности образца.<sup>45</sup>  
Влажность, %: 1 — 13, 2 — 4, 3 — образец, высушенный при  $150^\circ\text{C}$

учетом высказанного в работе<sup>56</sup> замечания о различиях в структуре поверхности самих кремнезёмов. В той же работе на основании модельных расчетов и эксперимента при 15 К на образце стекла марки «Vycor glass» (боросодержащее стекло) со средним диаметром пор 30 Å и удельной поверхностью  $180\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  показано, что в системе кремнезём–вода не существует четкой поверхности раздела в виде слоев разной плотности. Высказано предположение, что на самом деле структура льда в слоях, испытывающих сильное влияние поверхности, подобна структуре жидкой воды, где большое число водородных связей разорвано. На основании сравнения колебательных спектров адсорбированной на стеклах воды со спектрами обычного льда,<sup>57</sup> которые оказались достаточно близкими (рис. 4), был сделан вывод, что вода в порах «Vycor glass» присутствует в двух видах: в виде объемной воды и в виде воды, адсорбированной на стенках пор. Это заключение подтверждается большим сходством разностного спектра «воздушно-сухой образец–лед» и спектра «высушенного образца» (рис. 5). На основании этого сходства авторы работы<sup>56</sup> выдвинули гипотезу о наличии квазисвободной воды в порах. Однако в статье приведены лишь качественные соображения относительно величины вклада спектра льда в спектр образца стекла 100%-ной влажности.

Из последних работ в области колебательной спектроскопии поверхности с применением НРН можно отметить исследования кремнезёмов, поверхность которых была модифицирована различными органическими соединениями,<sup>58</sup> поверхностных колебаний водорода, адсорбированного на никеле<sup>59</sup> и молибдене,<sup>60</sup> колебаний воды и аммония, адсорбированных на оксидах марганца и циркония,<sup>61</sup> колебательных спектров кварцевого стекла,<sup>62</sup> природных кремнеземных

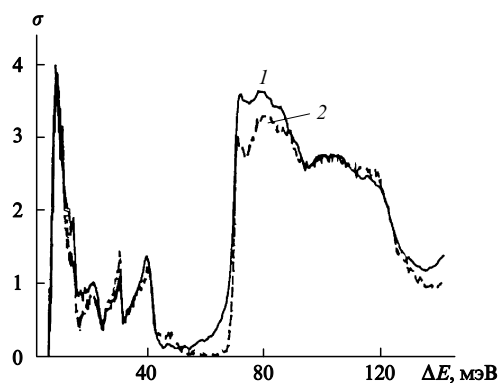


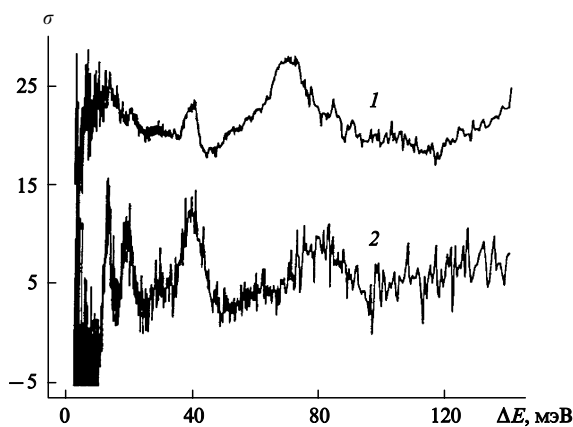
Рис. 4. Спектры НРН льда.

1 — Лед в пористом стекле «Vycor glass»;<sup>56</sup> 2 — гексагональный лед<sup>57</sup>

минералов типа цеолита<sup>63</sup> и опала.<sup>64</sup> Большой цикл работ посвящен изучению колебательных спектров различных модификаций льда.<sup>65–76</sup> Отдельно следует выделить цикл работ<sup>77–81</sup>, посвященных изучению фрактальных возбуждений в аэрогеле.

Из приведенного обзора видно, что НРН позволяет ставить вопрос об изучении поверхности дисперсных кремнезёмов. Однако недостаток систематических экспериментальных спектроскопических исследований, отсутствие постановки задачи о выделении поверхностной составляющей колебаний из общего спектра не привели на этом этапе к практически важным результатам.

Задача о дискриминировании различных кремнезёмов была в значительной степени решена в серии работ,<sup>20–29</sup> предпринятых с целью систематического изучения колебательных спектров определенным образом приготовленных образцов различных дисперсных кремнезёмов. В них была подробно рассмотрена аддитивная композиционная модель дисперсного кремнезёма, уточнены понятия остова (ядра), гидроксильной и водной оболочек. Был предложен и обоснован разностно-корреляционный метод определения спектров компонентов сложной системы из экспериментально измеренных спектров на основе постулата о некоррелированности спектров независимых систем. Ниже изложены основные этапы этого исследования, приведшего к установлению нового типа формирования полиморфных модификаций —

Рис. 5. Спектры НРН воды, адсорбированной на стенках пор в пористом стекле «Vycor glass».<sup>56</sup>

1 — Остаточная влажность высушенного образца 10%; 2 — разностный спектр «образец 100%-ной влажности — гексагональный лед»

технологического полиморфизма. В последующих разделах будут приведены результаты вычислительного моделирования, направленного на понимание этого явления на атомном уровне.

### III. Методика измерений и обработки спектров неупругого рассеяния нейтронов

#### 1. Первичная обработка спектров

Колебательная спектроскопия НРН основана на том, что нейтрон тепловой энергии, попавший в исследуемый образец, может передать часть своей энергии на возбуждение некоторой колебательной моды в веществе или поглотить это возбуждение, приобретая соответствующую энергию, тем самым рассеиваясь неупруго. Изменение энергии нейтрона может быть зафиксировано различными способами.<sup>17,44</sup> Рассеяние следующего нейтрона происходит независимо от предыдущего с возбуждением — поглощением той же или иной колебательной моды, в результате чего можно получить колебательный спектр изучаемого образца, измеряя интенсивность рассеяния нейтронов при сканировании величины переданной — полученной нейтроном энергии.

В экспериментальном методе определения потери энергии нейтрона по времени пролета, являющегося основным методом измерения НРН на высокопоточном реакторе ИБР-2,<sup>82</sup> спектр НРН можно описать (см., например,<sup>83</sup>) функцией

$$N(t_0) = \Delta t_0 \iiint dE_0 dE dt F(E_0, E, t_0, t) \sigma(E_0, E, \phi, T), \quad (1)$$

Здесь  $N(t_0)$  — число нейтронов, пришедших на анализатор за временной интервал  $\Delta t_0$  к моменту времени  $t_0$ ,  $\sigma(E_0, E, \phi, T)$  описывает закон рассеяния на ядрах ( $E_0$  и  $E$  — энергии падающего и рассеянного нейтронов,  $\phi$  — угол рассеяния,  $T$  — температура),  $F(E_0, E, t_0, t)$  — аппаратная функция прибора, включающая в себя энергетическое распределение падающих и рассеянных нейтронов и условие временной синхронизации. Поперечное сечение рассеяния нейтронов  $\sigma$  в общем случае описывается суммой

$$\sigma(\omega, t) = \sigma^{(1)}(\omega, T) + \sigma^{(mph)}(\omega, T) + \sigma^{(mpl)}(\omega, T), \quad (2)$$

где индексы (1), (mph) и (mpl) соответствуют процессам однофононного, многофононного и многократного рассеяния.

Сечение однофононного некогерентного рассеяния имеет вид

$$\sigma^{(1)}(\omega, \phi, T) = \sum_i \frac{d^2 \sigma_i^{inc}}{d\omega d\Omega} = \quad (3)$$

$$= \frac{k}{k_0} \frac{\hbar |Q|^2}{2 M \omega} \sum_i (b_i^{inc})^2 \frac{\exp(-2 W_i)}{1 - \exp(-\hbar \omega / k T)} G_i(\omega)$$

$$G_i(\omega) = \frac{1}{M_i} \sum_j \int dq |A_j^i(q)|^2 \delta(\omega - \omega_j(q)). \quad (4)$$

Здесь  $G_i(\omega)$  — квадратично взвешенная по амплитудам смещений  $i$ -го ядра плотность колебательных состояний вещества,<sup>83,84</sup>  $k_0$  и  $k$  — волновые векторы падающего и рассеянного нейтронов,  $Q$  — их разность,  $b_i^{inc}$  — амплитуда некогерентного рассеяния на  $i$ -м ядре (значения сечений рассеяния на ядрах, входящих в состав кремнезёмов, приведены в табл. 2),  $M_i$  — масса  $i$ -го ядра,  $W_i$  — фактор Дебая — Уоллера,  $A_j^i$  — амплитуда смещения  $i$ -го ядра, отве-

**Таблица 2.** Полные сечения рассеяния нейтронов<sup>17</sup>

| Атом/вещество    | Полное сечение рассеяния <sup>a</sup><br>$\sigma^\circ$ , барн |
|------------------|----------------------------------------------------------------|
| H                | 81.5                                                           |
| D                | 7.6                                                            |
| O                | 4.24                                                           |
| Si               | 2.2                                                            |
| OH               | 85.74                                                          |
| OD               | 11.84                                                          |
| H <sub>2</sub> O | 167.24                                                         |
| D <sub>2</sub> O | 19.44                                                          |
| SiO <sub>2</sub> | 10.68                                                          |

<sup>a</sup>  $\sigma^\circ$  определяется суммой величин сечений ядерного когерентного и некогерентного рассеяния на ядре  $n$ -го типа.

чающая  $j$ -й колебательной моде,  $\hbar\omega = E_0 - E$  — переданная энергия. Величина

$$G(\omega) = \sum_i (b_i^{inc})^2 G_i^{inc}(\omega) \quad (5)$$

называется дважды амплитудно-взвешенной плотностью состояний (АВПС). Именно эта величина может быть получена из экспериментального спектра (1) в результате решения обратной задачи при условии, что спектр рассеяния обусловлен однофононными процессами. Однако, как известно, задачи на обратную свертку в общем случае не поддаются решению, поэтому в практике эксперимента по НРН аналогом точной функции  $G(\omega)$  является несколько заглубленная функция  $\tilde{G}(\omega)$ , определяемая<sup>82</sup> как

$$\tilde{G}_T(\omega) = \frac{N_T(t(\omega))}{\phi(t(\omega), E(\omega))K(\omega, T)}. \quad (6)$$

Здесь  $\phi(t(\omega), E(\omega))$  — преобразованная аппаратная функция спектрометра, а функция  $K(\omega, T)$  имеет вид

$$K(\omega, T) = \frac{k}{k_0} \frac{h|Q|^2}{2\omega} \frac{\exp(-2W_i)}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} \quad (7)$$

и легко вычисляется, если известна угловая конфигурация эксперимента.

Приводимые ниже спектры  $N(t)$  получены на времяпролетном спектрометре обратной геометрии КДСОГ-1М высокопоточного реактора ИБР-2 (см.<sup>82</sup>). Все спектры нормированы на одинаковое число рассеивающих ядер (на 100 г вещества) и одинаковое время измерения. Это позволяет проводить количественный сравнительный анализ полученных спектров. Низкая температура являлась достаточным основанием для предположения о преобладающей роли в спектрах  $N(t)$  однофононных процессов рассеяния,<sup>84</sup> что позволило определять искомые спектры АВПС в соответствии с формулой (6).

## 2. Набор дисперсных кремнезёмов

Обсуждаемый цикл исследований был выполнен для трех промышленных продуктов высокодисперсного кремнезёма: аэросила марки А380 (удельная поверхность  $380 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), силикагелей СГ100 и СГ20 (средний диаметр пор 100 и 20 Å соответственно) и аэрогеля АГ200 (плотность  $200 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ). В соответствии с основной моделью, согласно которой дисперсные кремнезёмы любого происхождения представляют

собой трехкомпонентную систему, состоящую из кремнезёмного остова, гидроксильной и гидратной оболочек,<sup>1</sup> были приготовлены образцы, отличающиеся парциальным вкладом этих компонентов. Каждый из исследованных кремнезёмов был представлен однотипным набором образцов.

Воздушно-сухой образец является конечным продуктом соответствующей технологической цепочки. Он хранился на открытом воздухе при комнатной температуре и при соответствующей влажности. Спектр воздушно-сухого образца в дальнейшем будет обозначаться  $\mathcal{S}p^{(1)}$ .

Высушенный образец получен сушкой воздушно-сухого образца на воздухе при определенной для каждого кремнезёма температуре. Спектр высушенного образца будет обозначаться  $\mathcal{S}p^{(2)}$ .

Дейтерированный образец получен в результате процедуры дейтерообмена, состоящей из последовательного высушивания образца в закрытом сосуде с последующим охлаждением в парах тяжелой воды; цикл сушка–охлаждение повторялся несколько раз. Спектр дейтерированного образца будет обозначаться в дальнейшем  $\mathcal{S}p^{(3)}$ .

Набор спектров  $\{\mathcal{S}p^{(j)}\}$  представляет собой основу для получения спектров отдельных компонентов кремнезёмов с использованием разностно-корреляционного метода разложения исходных спектров.<sup>85</sup>

## 3. Построение базиса спектра сложной системы. Критерий нулевого коэффициента линейной корреляции

В основе любого метода разложения спектра сложной системы на спектры составляющих ее компонентов лежит аддитивная модель, согласно которой полный спектр системы  $\mathcal{S}p^{(j)}$  может быть представлен в виде суммы спектров:

$$\mathcal{S}p^{(j)} = \sum_{i=1}^m k_i^{(j)} S p_i. \quad (8)$$

Здесь  $k_i^{(j)}$  — весовые множители спектров, произведение  $k_i^{(j)} S p_i$  представляет собой парциальный спектр  $i$ -го компонента в суммарном составном спектре  $\mathcal{S}p^{(j)}$ ,  $j$  — номера независимых спектров исследуемой системы, относящиеся к ее модификациям, отличающимся парциальным вкладом компонентов. Спектры  $S p_i$  называются базисными спектрами.

Известны два предельных случая, для которых было осуществлено разложение составного спектра  $\mathcal{S}p^{(j)}$ . В первом, который можно назвать случаем полного набора базисных спектров, все базисные спектры  $S p_i$  известны и порядок  $n$  системы исходных уравнений (8) равен 1. Решение задачи состоит в нахождении коэффициентов  $k_i^{(j)}$ . Наилучшим решением обычно считается то, которое отвечает условию минимума функционала невязки<sup>86</sup>

$$\chi^{(j)} = \sum_r^N \left[ \mathcal{S}p^{(j)}(r) - \sum_{i=1}^m k_i^{(j)} S p_i(r) \right]^2, \quad (9)$$

где суммирование ведется по  $N$ -точкам спектра. Основанный на этом критерии метод хорошо известен как метод наименьших квадратов. В качестве спектров  $S p_i$  могут использоваться как экспериментально измеренные спектры, так и модельные функции типа экспонент, гауссианов, лоренцианов и др.<sup>86</sup> Определяемыми параметрами разложения являются весовые множители  $k_i^{(j)}$  и параметры модельных функций.

Во втором случае, или в случае полного набора весовых множителей, все коэффициенты  $k_i^{(j)}$  известны, порядок системы исходных уравнений  $n = m$ , и определению подлежат базисные спектры  $S p_i$ . Система (8) сводится к системе линейных алгебраических уравнений. Основной проблемой, возникающей при ее решении, является проблема определенности.<sup>87, 88</sup>

В процессе обработки спектров АВПС дисперсных кремнеземов задача о разложении суммарного спектра на спектры остова, гидроксильного и водного компонентов возникла естественным образом. С математической точки зрения она относилась к задачам на разложение составного спектра, когда ни базисные спектры, ни отвечающие им весовые факторы не были известны в полной мере. Для решения этой задачи был предложен разностно-корреляционный метод,<sup>85</sup> заключающийся в построении физически значимого базиса  $\{Sp_i\}$  системы, в основе которого лежит уравнение

$$Sp_i = \sum_{j=1}^n \alpha_i^{(j)} \mathcal{S}p^{(j)}, i = 1, 2, \dots, m \quad (10)$$

в предположении отсутствия линейной корреляции между базисными спектрами  $Sp_i$ . Это требование сформулировано как критерий нулевого коэффициента корреляции базисных спектров (критерий НКК), являющийся аналогом условия ортогональности  $n$ -мерных векторов. Иными словами, если составляющие сложную систему компоненты можно считать независимыми, то и базисные спектры этих компонентов не коррелируют между собой. Используя выражение для второго момента стандартных отклонений двух физических величин,<sup>86</sup> можно получить математическое выражение этого критерия в виде

$$\rho = \frac{\sum_r^N [Sp_i(r) - \bar{Sp}_i] [Sp_k(r) - \bar{Sp}_k]}{\left\{ \sum_r^N [Sp_i(r) - \bar{Sp}_i]^2 \sum_r^N [Sp_k(r) - \bar{Sp}_k]^2 \right\}^{1/2}}, \quad (11)$$

где

$$\bar{Sp}_i = \frac{1}{N} \sum_r^N Sp_i(r) \quad (12)$$

является средней линией спектра, а  $N$  определяет число точек в спектре. Условие равенства  $\rho = 0$  означает равенство нулю числителя в выражении (11), что условно обозначается как

$$C(Sp_i, Sp_k) = 0. \quad (13)$$

Легко показать, что уравнение (13) справедливо не только для пары спектров  $Sp_i$  и  $Sp_k$ , но и для их линейных комбинаций типа

$$C\left(Sp_i, \sum_{s \neq i}^m k_s Sp_s\right) = 0 \quad (14)$$

или

$$C(Sp_i + Sp_l, \sum_{s \neq i, l}^m k_s Sp_s) = 0.$$

Практическое использование критерия НКК начинается с нахождения простейшей линейной комбинации (10) для выражения левого партнера в уравнении (14), в пределе — простой разности  $D\mathcal{S}p^{(jj')} = \mathcal{S}p^{(j)} - \mathcal{S}p^{(j')}$ . Этот разностный спектр должен правильно передавать либо форму спектра  $Sp_i$ , либо суммы спектров  $Sp_i + Sp_l$ , т.е. определять их с точностью до постоянного множителя. Тогда правый партнер в выражениях (14) может быть представлен как остаточный спектр

$$R\mathcal{S}p^{(jj')} = \mathcal{S}p^{(j)} - a^{(jj')} D\mathcal{S}p^{(jj')},$$

где  $a^{(jj')}$  — параметр, обеспечивающий отсутствие корреляции между спектрами  $R\mathcal{S}p^{(jj')}$  и  $D\mathcal{S}p^{(jj')}$  в форме (14).

Решая уравнения (14) относительно  $a^{(jj')}$ , получаем искомую величину этого параметра

$$a_0^{(jj')} = \frac{\sum_r^N D\mathcal{S}p^{(jj')}(r) \mathcal{S}p^{(j)}(r)}{\sum_r^N [D\mathcal{S}p^{(jj')}(r)]^2}, \quad (15)$$

где  $D\mathcal{S}p^{(jj')} = \mathcal{S}p^{(j)} - \overline{D\mathcal{S}p^{(jj')}}$ ,

а  $\mathcal{S}p^{(j')} = \mathcal{S}p^{(j)} - \overline{\mathcal{S}p^{(j')}}$ .

Прямой линией сверху отмечены средние линии спектров (уравнение (11)). Спектр  $a_0^{(jj')} D\mathcal{S}p^{(jj')}$  представляет собой или базисный спектр  $Sp_i$ , или сумму базисных спектров  $Sp_i + Sp_l$ . В то же время остаточный спектр

$$R_0\mathcal{S}p^{(jj')} = \mathcal{S}p^{(j)} - a_0^{(jj')} D\mathcal{S}p^{(jj')}$$

описывает остаточную комбинацию базисных спектров, входящих в  $\mathcal{S}p^{(j)}$ , после вычитания из него спектра  $a_0^{(jj')} D\mathcal{S}p^{(jj')}$ . Повторяя эту процедуру и сканируя по индексам  $j$  и  $j'$ , можно определить всю совокупность базисных спектров  $\{Sp_i\}$ . Этот метод был успешно применен для получения базисных спектров аэросила, силикагеля и аэрогеля.<sup>25–27</sup>

## IV. Колебательные спектры дисперсных кремнеземов

### 1. Аэросил

#### а. Образцы и исходные спектры

Воздушно-сухой образец аэросила А380 представляет собой порошок, состоящий из малых сферических частиц с удельной поверхностью  $380 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Средний размер частиц, согласно измерениям малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, составляет  $150 \text{ Å}$  (см.<sup>19</sup>). После нагревания этого образца на воздухе в течение 6 ч при  $750^\circ\text{C}$  был получен высушенный А380. В свою очередь, высушенный образец был подвергнут изотопному замещению атомов водорода в гидроксильной и водной оболочках атомами дейтерия в следующей последовательности: трехкратное нагревание на воздухе ( $750^\circ\text{C}$ , 4 ч) с последующим охлаждением в парах тяжелой воды до комнатной температуры. В результате был получен дейтерированный образец А380.

Совокупность этих трех образцов составила семейство аэросила А380. Времяпролетные спектры НРН образцов этого семейства совместно со спектрами АВПС, полученными в соответствии с уравнением (6), приведены на рис. 6. В дополнение к спектрам трех указанных выше образцов на рисунке приведены  $N(t)$ - и АВПС-спектры стекла, полученного спеканием аэросила. Эти спектры в определенном смысле являются реперными, представляющими спектр объемных колебаний плотноупакованного кремнезема (см. ниже).

### б. Базисные спектры компонентов аэросила

#### Постановка задачи о разложении исходных спектров.

Спектры компонентов аэросила образуют тройку базисных спектров  $\{Sp_i\}$ , где индексы  $i = 1, 2, 3$  отвечают спектрам водной оболочки, ОН-оболочки и кремнеземного остова. Если физический смысл базисного спектра  $Sp_3$  достаточно ясен, то на двух первых спектрах следует остановиться подробнее. Помимо колебаний воды и гидроксильных групп, в них включаются колебания групп атомов, с которыми эти выделенные системы взаимодействуют. Так, в спектр колебаний гидратной оболочки должны быть включены колебания связанного с ней кремний-кислородного центра соответствующего состава. Число таких центров, взаимодействующих с водой, как известно,<sup>1,5</sup> намного меньше полного числа гидроксильных групп на поверхности даже в условиях полного насыщения поверхности адсорбированной водой.

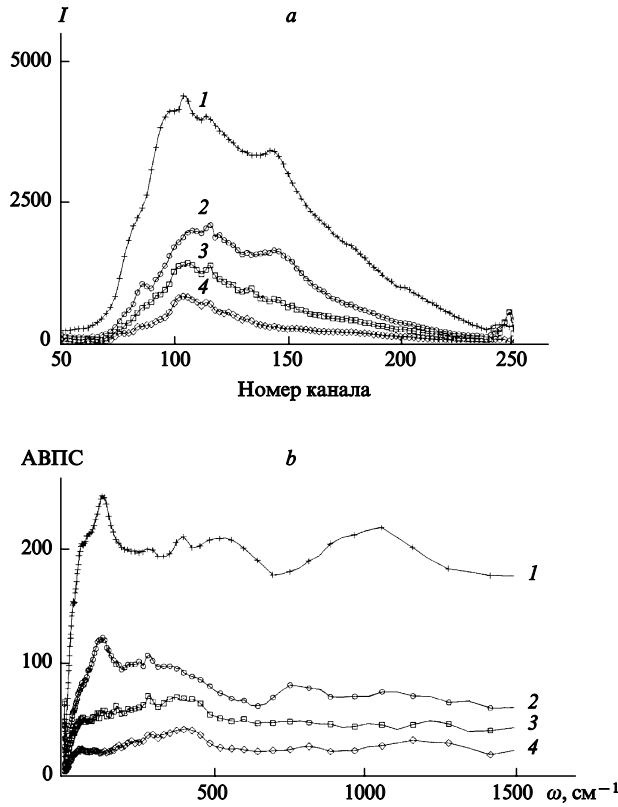


Рис. 6. Экспериментальные колебательные спектры семейства аэросила А380,  $T = 10$  К (см.<sup>20</sup>).  
 а — Времяпролетные спектры НРН; б — спектры АВПС; 1 — воздушно-сухой образец; 2 — высушенный образец; 3 — дейтерированный образец; 4 — аэросильное стекло

Остающиеся свободными группы образуют гидроксильную оболочку. Колебания этих групп составляют основу колебательного спектра гидроксильной оболочки. Однако в дополнение к этому заметный вклад в данный колебательный спектр вносят колебания поверхностных атомов кремния и кислорода кремнеземного остова, осязаемые атомами водорода гидроксильных групп, участвующими в соответствующих колебательных движениях вследствие известного «эффекта наездника».<sup>18, 19</sup>

Нормированные на 100 г массы экспериментальные спектры АВПС исходного и модифицированных аэросилов образуют набор  $\{\mathcal{S}p^{(j)}(\omega)\}$ , в котором значения  $j = 1, 2, 3$  соответствуют спектрам воздушно-сухого, высушенного и дейтерированного образца. Если обозначить парциальные спектры воздушно-сухого образца как базисные, то система (8) будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned}\mathcal{S}p^{(1)} &= Sp_1^{(1)} + Sp_2^{(2)} + Sp_3^{(3)}, \\ \mathcal{S}p^{(2)} &= \alpha_1 Sp_1^{(1)} + \alpha_2 Sp_2^{(2)} + \alpha_3 Sp_3^{(3)}, \\ \mathcal{S}p^{(3)} &= \beta_1 Sp_1^{(1)} + \beta_2 Sp_2^{(2)} + \beta_3 Sp_3^{(3)}.\end{aligned}\quad (16)$$

Прежде чем приступить к построению этого базиса, необходимо определить соотношения между коэффициентами системы (16), знание которых позволяет оптимизировать построение разностных спектров. Рассмотрим эту процедуру на примере аэросила. Параметры  $\alpha_3$  и  $\beta_3$  определяются из равенства

$$Sp_3^{(1)} = \alpha_3 Sp_3^{(2)} = \beta_3 Sp_3^{(3)},$$

которое следует из одинаковости спектров кремнеземного остова всех образцов. Таким образом,

$$\alpha_3 = 1 \text{ и } \beta_3 = 1. \quad (17a)$$

Из литературных данных<sup>1</sup> известно, что при высушивании аэросила при 750°C с его поверхности полностью удаляется адсорбированная вода и часть гидроксильных групп, таким образом устанавливаются два следующих соотношения:

$$\alpha_1 = 0 \text{ и } \alpha_2 < 1. \quad (17б)$$

Весовые вклады парциальных спектров воды и гидроксильной оболочки в спектр дейтерированного образца  $\mathcal{S}p^{(3)}$  должны быть много меньше единицы, поскольку интенсивность рассеяния на нем вследствие очень сильного подавления рассеяния на водородных ядрах намного ниже интенсивности рассеяния на воздушно-сухом образце, что следует из рис. 6. Таким образом,

$$\beta_1 \ll 1 \text{ и } \beta_2 \ll 1. \quad (17в)$$

Известно также,<sup>1</sup> что процентное содержание замещенных в результате дейтерообмена атомов в водной и гидроксильной оболочках с достаточной степенью точности одинаково, поэтому

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta. \quad (17г)$$

Таким образом, на коэффициенты системы уравнений (16) налагаются следующие условия:

$$\begin{aligned}\alpha_3 &= 1, \quad 0 < \beta_1 < 1 \\ \beta_3 &= 1, \quad 0 < \beta_2 < 1 \\ \alpha_1 &= 0, \quad \beta_1 = \beta_2 = \beta \\ \alpha_2 &< 1\end{aligned}\quad (18)$$

В соответствии с соотношениями (18) система основных уравнений (16) преобразуется к виду

$$\begin{aligned}\mathcal{S}p^{(1)} &= Sp_1^{(1)} + Sp_2^{(1)} + Sp_3^{(1)} \\ \mathcal{S}p^{(2)} &= 0 + \alpha_2 Sp_2^{(1)} + Sp_3^{(1)} \\ \mathcal{S}p^{(3)} &= \beta Sp_1^{(1)} + \beta Sp_2^{(1)} + Sp_3^{(1)}.\end{aligned}\quad (19)$$

**Построение базиса.** При использовании разностно-корреляционного метода разложения спектра многокомпонентной системы возможен набор вариантов, определяемых выбором первоначального разностного спектра в выражениях (14). Как показано в работах<sup>25–27</sup>, при этом с достаточно хорошей точностью достигается один и тот же конечный результат. Рассмотрим в качестве примера один из таких вариантов. Построим первичный разностный спектр в виде

$$D\mathcal{S}p^{(13)} = \mathcal{S}p^{(1)} - \mathcal{S}p^{(3)} \quad (20)$$

Он является линейной комбинацией базисных спектров  $Sp_1$  и  $Sp_2$  и в соответствии с уравнениями (19) имеет вид

$$D\mathcal{S}p^{(13)} = (1 - \beta)[Sp_1^{(1)} - Sp_2^{(1)}]. \quad (21)$$

Построим остаточный спектр

$$R\mathcal{S}p^{(113)} = \mathcal{S}p^{(1)} - a^{(113)} D\mathcal{S}p^{(13)} \quad (22)$$

и потребуем, чтобы он не был коррелирован со спектром  $D\mathcal{S}p^{(13)}$ , т.е. чтобы выполнялось условие (14) в виде

$$C(R\mathcal{S}p^{(113)}, D\mathcal{S}p^{(13)}) = 0. \quad (23)$$

В итоге получаем спектры

$$a_0^{(113)} D\mathcal{S}p^{(13)} = Sp_1^{(1)} + Sp_2^{(1)}, \quad (24)$$

$$R_0\mathcal{S}p^{(113)} = Sp_3^{(1)}.$$

Соответствующий коэффициент  $a_0^{(113)}$  рассчитывается по уравнению (15).

Рассмотрим теперь разностный спектр

$$D\mathcal{S}p^{(21)} = \mathcal{S}p^{(2)} - Sp_3^{(1)}. \quad (25)$$

Согласно уравнениям (19) он равен  $\alpha_2 Sp_2^{(1)}$ , т.е. представляет собой парциальный спектр гидроксильной оболочки в спектре высушенного А380. Используя полученные разност-

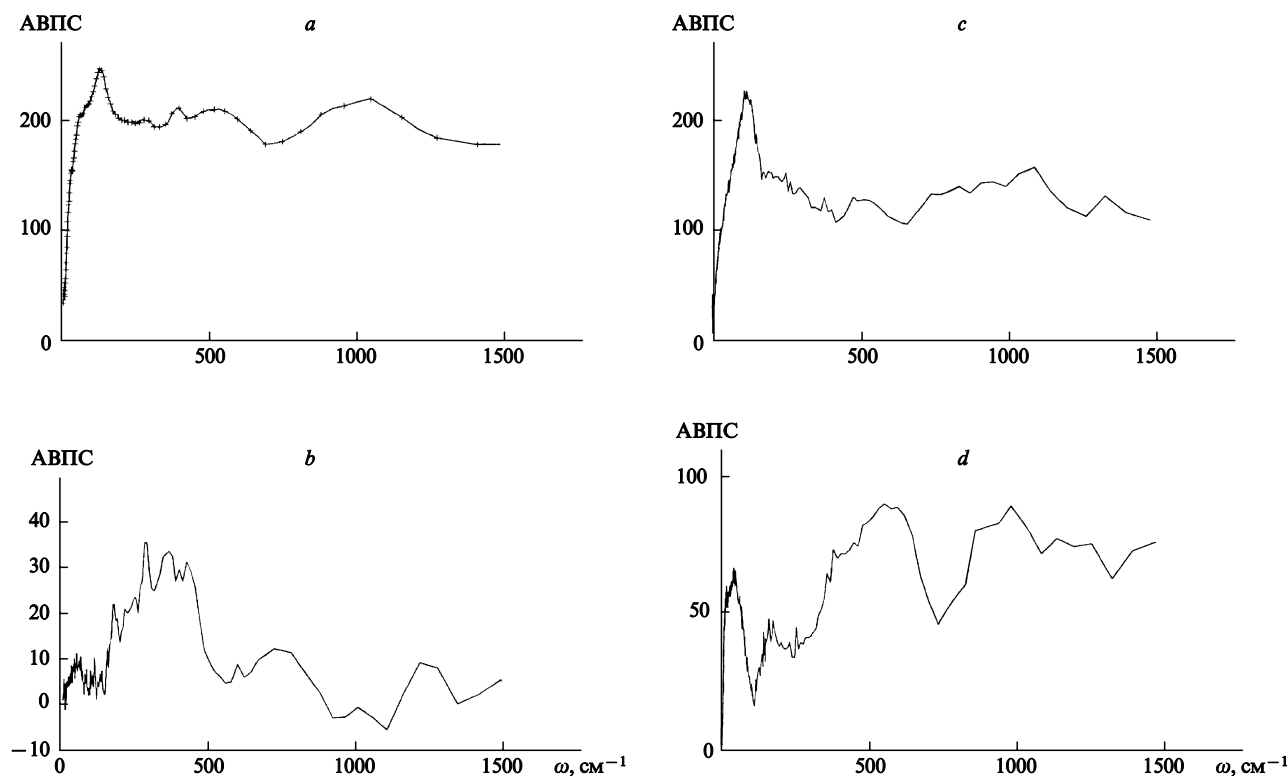


Рис. 7. Суммарный спектр АВПС воздушно-сухого образца (а) и базисные спектры компонентов аэросила А380: остов (b); гидроксильная оболочка (c); адсорбированная вода (d),  $T = 10$  К (см.<sup>25</sup>)

ные спектры  $a_0^{(113)} D\mathcal{S}p^{(13)}$  и  $D\mathcal{S}p^{(21)}$ , построим остаточный спектр

$$RD\mathcal{S}p = a_0^{(113)} D\mathcal{S}p^{(13)} - a^{(21)} D\mathcal{S}p^{(21)} \quad (26)$$

и потребуем выполнения условий НКК между этим спектром и спектром  $D\mathcal{S}p^{(21)}$  в виде

$$C(RD\mathcal{S}p, D\mathcal{S}p^{(21)}) = 0. \quad (27)$$

Определив  $a_0^{(21)}$  в соответствии с уравнением (15), получим

$$a_0^{(21)} D\mathcal{S}p^{(21)} = Sp_2^{(1)} \text{ и } R_0 D\mathcal{S}p = Sp_1^{(1)}. \quad (28)$$

Таким образом, базис системы (19) построен. На рис. 7 приведен спектр АВПС воздушно-сухого образца аэросила совместно со спектрами трех его компонентов.<sup>25</sup> Как было установлено,<sup>24</sup> исходные спектры воздушно-сухих аэросилов с разной величиной удельной поверхности (и размера частиц) с хорошей точностью совпадают, так что построенные базисные спектры относятся ко всему классу аэросилов.

## 2. Силикагели

### а. Образцы и исходные спектры

В обсуждаемом цикле работ были исследованы спектры колебаний двух семейств силикагелей, происходящих из промышленных образцов марки КСМ-Г (кусовой мелкопористый гранулированный) производства Менделеевского химзавода и характеризующихся различным размером пор, а именно, 20 и 100 Å (СГ20 и СГ100 соответственно). Семейство каждого из силикагелей включало в себя три образца:<sup>26</sup>  $j = 1$  — воздушно-сухой исходный промышленный образец, хранящийся при комнатной температуре и обычной влажности;  $j = 2$  — высушенный образец, полученный из исходного сушкой на воздухе в течение 72 ч при температуре

135°C;  $j = 3$  — дейтерированный образец, полученный из исходного в результате трехкратного цикла сушки при 135°C с последующим выдерживанием в течение суток в парах тяжелой воды при комнатной температуре.

Дополнительно был исследован спектр быстрозамороженной воды, необходимый для сравнительного анализа спектра водного компонента.

Экспериментальные спектры НРН образцов семейств силикагелей СГ20 и СГ100 и соответствующие им спектры АВПС, полученные в соответствии с уравнением (6) подробно описаны в работе<sup>20</sup>.

### б. Базисные спектры компонентов силикагелей

Процедура получения базисных спектров силикагелей аналогична описанной выше для аэросила с той лишь разницей, что вследствие несколько иных соотношений между коэффициентами системы (16) основная система уравнений имеет вид<sup>26</sup>

$$\begin{aligned} \mathcal{S}p^{(1)} &= Sp_1^{(1)} + Sp_2^{(1)} + Sp_3^{(1)}, \\ \mathcal{S}p^{(2)} &= \alpha_1 Sp_1^{(1)} + Sp_2^{(1)} + Sp_3^{(1)}, \\ \mathcal{S}p^{(3)} &= \beta Sp_1^{(1)} + \beta Sp_2^{(1)} + Sp_3^{(1)}. \end{aligned} \quad (29)$$

На рис. 8 и 9 представлены спектры воздушно-сухих образцов совместно с базисными спектрами их компонентов. Обращают на себя внимание две особенности полученных спектров. Во-первых, базисные спектры исследованных образцов силикагелей существенно различны. Это обстоятельство, т.е. плохая воспроизводимость спектров поглощения силикагелей, было отмечено и при изучении их ИК-поглощения.<sup>8, 11, 12</sup> Как будет показано ниже, это различие не связано с различием в численном параметре, описывающем размеры пор, и определяется исключительной лабильностью структуры силикагелей, вследствие чего воспроизводимость спектров при переходе от одного образца

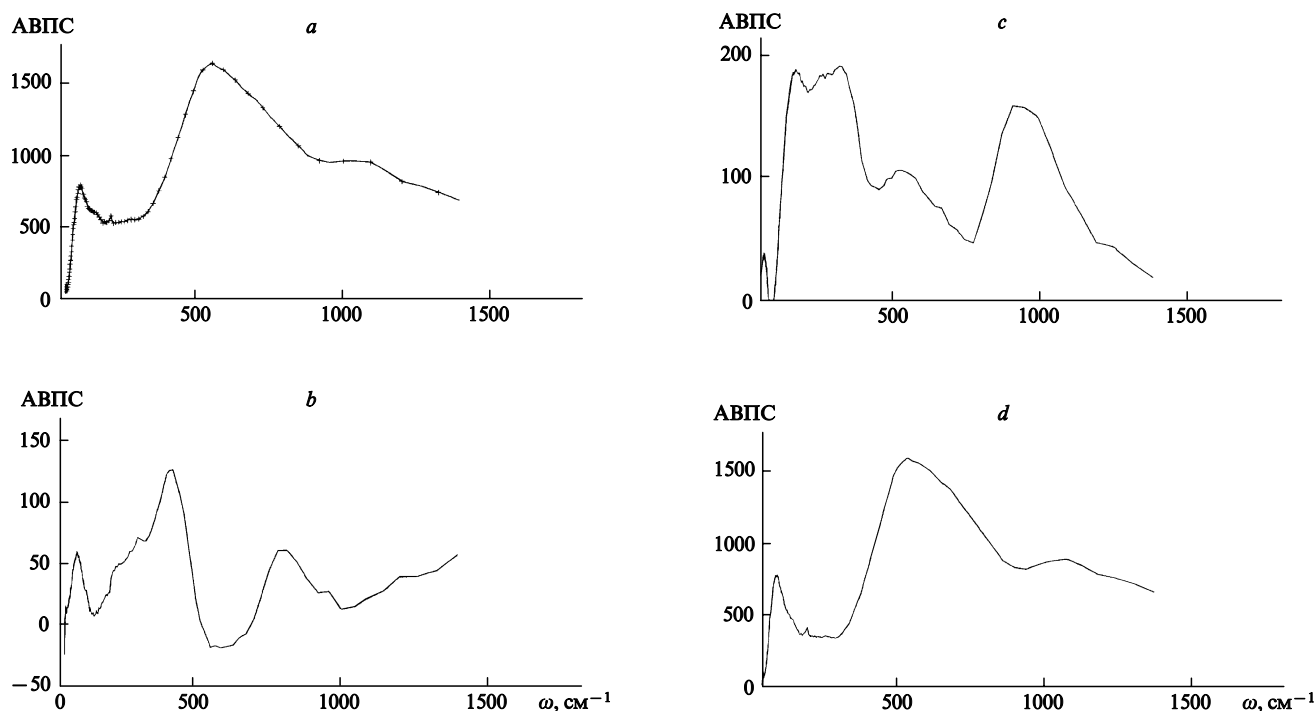


Рис. 8. Суммарный спектр АВПС воздушно-сухого образца (а) и базисные спектры компонентов силикагеля СГ20: остов (b); гидроксильная оболочка (c); водный компонент (d),  $T = 10$  К (см.<sup>26</sup>)

силикагеля к другому оказывается практически принципиально невозможной.

Вторая особенность касается базисных спектров водных оболочек. В отличие от аэросила с глобулярной структурой в пористых структурах силикагелей вода может не только адсорбироваться, но и удерживаться в квазисвободном виде. Поэтому, характеризуя водный компонент этого вещества, будет более точным говорить об удерживаемой воде. На рис. 10 приведены базисные спектры АВПС водных компонентов силикагелей СГ20 и СГ100 совместно со спектром быстро замороженной воды. Несмотря на хорошо заметное различие спектров водных компонентов обоих образцов обращает на себя внимание подобие обоих спектров спектру быстрозамороженной воды. Столь очевидное сходство, которое наблюдалось и другими авторами<sup>45, 56</sup> (см. рис. 3, 4), подтверждает приведенное ранее<sup>56</sup> заключение о наличии в порах силикагеля воды двух типов: адсорбированной на внутренней поверхности пор и квазисвободной.

В соответствии с этой точкой зрения было высказано предположение,<sup>26</sup> что базисные спектры 1 и 2 на рис. 10, а состоят из спектров адсорбированной и квазисвободной воды. Тогда наблюдаемое различие спектров воды в силикагелях СГ20 и СГ100 получает качественное объяснение. В мелкопористом силикагеле СГ20 воды больше, около 16 мас. % (известно, что чем меньше пора, тем больше воды удерживается в ней вследствие большего поверхностного натяжения),<sup>1</sup> и основную ее часть составляет квазисвободная вода. Поэтому спектр АВПС водной компоненты СГ20 в этом случае столь похож на спектр быстрозамороженной воды. В силикагеле СГ100 из-за большего размера пор воды удерживается меньше (~5 мас. %), и поэтому в ее спектре АВПС проступает практически полностью замаскированный в первом случае спектр адсорбированной воды. (Аналогичное заключение сделано авторами работы<sup>56</sup>, см. рис. 4, 5.)

На основе качественного анализа при использовании разностно-корреляционного метода разложения спектров сложной системы были отдельно получены спектры воды

обоих типов. При этом предполагалось, что квазисвободная вода и адсорбированная вода пространственно разделены. Под адсорбированной водой, как и в случае аэросила, подразумевались сложные структурные образования, включающие молекулы воды, взаимодействующие с центрами адсорбции. Полагалось также, что системы внутренних координат адсорбированной и квазисвободной воды независимы, так что их колебательные спектры не должны коррелировать, если не принимать во внимание ложную корреляцию, вызванную случайным совпадением частот колебательных мод.

Процедура разложения исходных базисных спектров водных компонентов заключалась в следующем.<sup>26</sup> В соответствии с уравнениями (16) можно составить систему уравнений

$$\begin{aligned}\mathcal{S}p^{(1)}(\omega) &= Sp_1 + Sp_2, \\ \mathcal{S}p^{(2)}(\omega) &= \alpha_1 Sp_1 + \alpha_2 Sp_2, \\ \mathcal{S}p^{(3)}(\omega) &= \beta Sp_1,\end{aligned}\quad (30)$$

где индекс  $j$  — номер исходного спектра:  $j = 1$  — базисный спектр АВПС водной оболочки  $Sp_1^{(1)}$  силикагеля СГ20 (кривая 1 на рис. 10, а);  $j = 2$  — базисный спектр АВПС водной оболочки  $Sp_1^{(1)}$  силикагеля СГ100 (кривая 2 на рис. 10, а);  $j = 3$  — спектр АВПС 1 г быстрозамороженной воды (кривая 3 на рис. 10, а).

Величины  $Sp_1$  и  $Sp_2$  в системе уравнений (30) обозначают базисные спектры квазисвободной и адсорбированной воды, которые полагаются одинаковыми в обоих силикагелях. На основании работ<sup>55, 56</sup>, утверждающих, что спектры НРН свободного льда и льда в порах практически сохраняются, было предположено, что спектр колебаний свободной воды  $\mathcal{S}p^{(3)}$  определяет форму базисного спектра  $Sp_1$ .

Если построить два разностных спектра

$$D\mathcal{S}p^{(13)} = \mathcal{S}p^{(1)} - \alpha^{(13)}\mathcal{S}p^{(3)}, \quad (31)$$

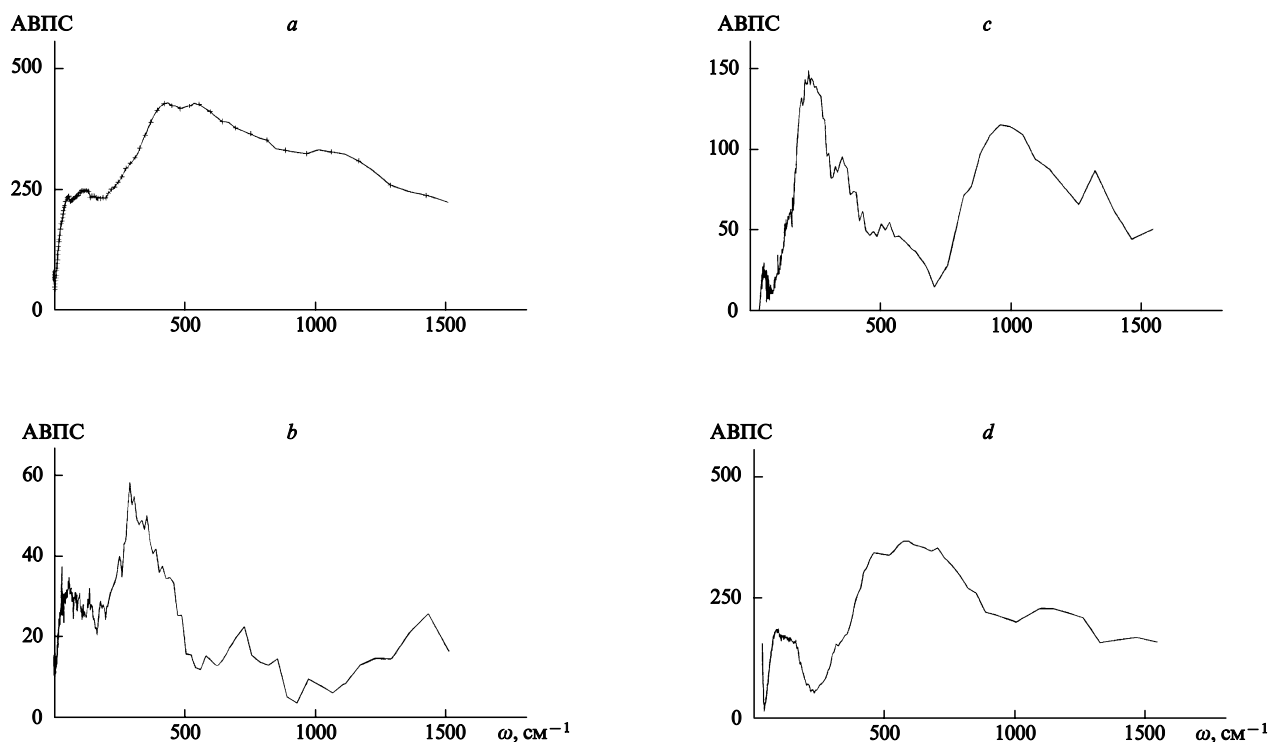


Рис. 9. Суммарный спектр АВПС воздушно-сухого образца (*a*) и базисные спектры компонентов силикагеля СГ100: остов (*b*); гидроксильная оболочка (*c*); водный компонент (*d*),  $T = 10$  К (см.<sup>26</sup>)

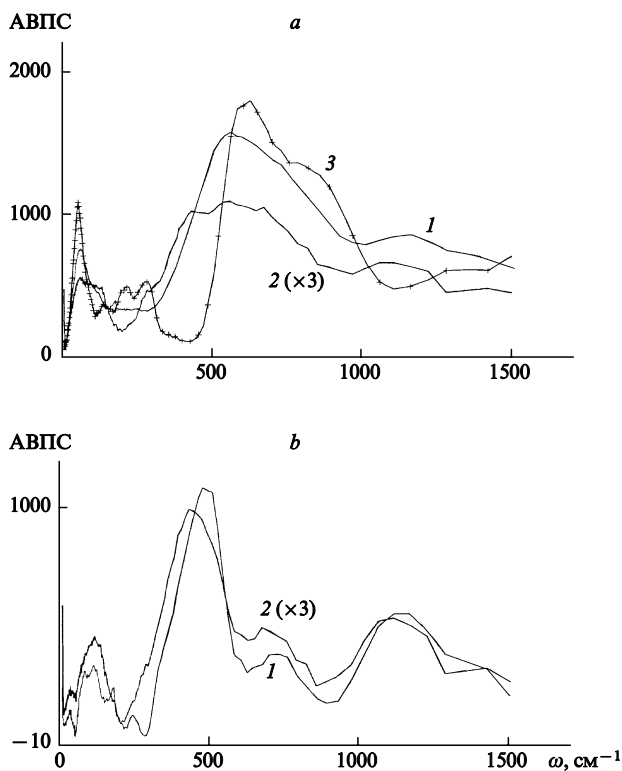


Рис. 10. Базисные спектры АВПС водных компонентов силикагелей,  $T = 10$  К (см.<sup>26</sup>).

*a* — Суммарные спектры; *b* — спектры адсорбированной воды.  
1 — Силикагель СГ20; 2 — силикагель СГ100; 3 — быстрозамороженная вода

$$D\mathcal{S}p^{(23)} = \mathcal{S}p^{(2)} - a^{(23)}\mathcal{S}p^{(3)}$$

и потребовать выполнения критерия НКК в виде

$$\begin{aligned} C(D\mathcal{S}p^{(13)}, \mathcal{S}p^{(3)}) &= 0, \\ C(D\mathcal{S}p^{(23)}, \mathcal{S}p^{(3)}) &= 0, \end{aligned} \quad (32)$$

то, решая эти уравнения, можно определить в соответствии с выражением (15) коэффициенты  $a_0^{(13)}$  и  $a_0^{(23)}$  и получить спектры  $D_0\mathcal{S}p^{(13)} = Sp_2(1)$  и  $D_0\mathcal{S}p^{(23)} = Sp_2(2)$ . Эти спектры представлены на рис. 10, б. Они оказались практически тождественными. Ниже приведено процентное содержание свободной ( $\eta_{св}$ ) и адсорбированной ( $\eta_{ад}$ ) воды в исследованных образцах силикагелей, соответствующие значениям коэффициентов  $a_0^{(13)}$  и  $a_0^{(23)}$  в уравнениях критерия НКК (32).<sup>26</sup>

| Образец          | $\eta_{св}$ | $\eta_{ад}$ |
|------------------|-------------|-------------|
| Силикагель СГ20  | 14.0        | 3.7         |
| Силикагель СГ100 | 1.8         | 1.3         |

Однако факт одинаковости спектров АВПС адсорбированной воды в обоих силикагелях кажется удивительным на фоне большого различия двух других их базисных спектров. По-видимому, в основе этого факта лежит конкуренция двух процессов: образования «капли» квазисвободной воды и адсорбции. Очевидно, что среди набора кремний-гидроксильных центров трех типов, формирующих гидроксильную оболочку силикагеля и обеспечивающих адсорбцию воды, лишь один центр может оказаться конкурентоспособным (иначе вода не собиралась бы в капли). Естественно, что этот центр один и тот же у каждого из силикагелей, что и обуславливает одинаковость спектров АВПС адсорбированной на нем воды. Как показано ниже, это объяснение получает подтверждение в процессе квантово-химического моделирования модельных структур силикагелей.

### 3. Аэрогель

#### а. Образцы и исходные спектры

Исследованный образец аэрогеля АГ200 (см.<sup>27</sup>) представлял собой монолитный кусок твердого вещества с массовой плотностью  $200 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ . Образец, хранившийся на воздухе, являлся исходным воздушно-сухим; он был подвергнут сушке на воздухе при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 7 сут, в результате чего получен высушенный образец. В этом образце, в свою очередь, был произведен изотопный обмен  $\text{H} \rightarrow \text{D}$ . Образец выдерживали в течение 12 ч при  $100^\circ\text{C}$  в атмосферных условиях и затем помещали в эксикатор, где выдерживали в течение 12 ч в парах тяжелой воды. Цикл был повторен с шестичасовым временем выдерживания на обоих этапах, в результате чего получен дейтерированный образец. Вре́мяпролетные спектры НРН семейства указанных образцов аэрогеля и соответствующие спектры АВПС, полученные в соответствии с уравнением (6), подробно описаны в работе<sup>27</sup>.

#### б. Базисные спектры компонентов аэрогеля

В отличие от аэросила и силикагелей, химия поверхности аэрогеля значительно менее исследована. Первоначальные суждения о структуре поверхности аэрогеля были сделаны на основе анализа химико-технологического процесса его получения. В соответствии со схемой этого процесса<sup>3</sup> основным компонентом остова аэрогелей является силоксановая цепочка, а главный вклад в водородсодержащую поверхностную зону вносят гидроксильные группы, число которых увеличивается по мере роста длины полимерной цепи.

У изолированных цепочек каждый атом кремния силоксанового каркаса связан с двумя гидроксильными группами. Следовательно, образующаяся полимерная структура представляет собой цепочку силандиольных групп. Если же цепочки сшиваются попарно, давая ленту, то атомы кремния

ленты несут уже только одну гидроксильную группу. Предполагается, что при гелеобразовании происходит именно такой процесс сшивания.<sup>3</sup>

Наличие на поверхности кремнеземного остова силанольных или силандиольных групп обычно приводит в атмосферных условиях к адсорбции воды. Существование адсорбированной воды на поверхности аэрогеля подтверждается масс-спектрометрическим исследованием продуктов, десорбирующихся с его поверхности при нагревании до  $100 - 150^\circ\text{C}$ .<sup>3</sup> Об этом же говорит и анализ измеренных спектров НРН.<sup>27</sup> Так, при высушивании образца в условиях, отвечающих преимущественной десорбции воды, спектр его колебаний существенно видоизменяется и его интегральная интенсивность уменьшается почти вдвое. Сравнение спектров АВПС внутри семейства образцов АГ200 показывает, что выдерживание исходного образца АГ200 в парах тяжелой воды почти вдвое понижает интенсивность спектра. Последнее свидетельствует, что поверхностная зона воздушно-сухого аэрогеля содержит значительное количество атомов водорода, поскольку изотопный обмен сосредоточен в основном в этой зоне. Другим подтверждением наличия воды в поверхностной зоне аэрогеля можно считать значительное размытие структуры спектра при повышении температуры,<sup>27</sup> подобное наблюдаемому для спектров воздушно-сухих образцов аэросила и силикагеля,<sup>22</sup> что связывается с облегчением диффузии воды по поверхности при росте температуры.

Таким образом, поверхностная зона воздушно-сухого аэрогеля содержит гидроксильные группы и адсорбированную воду. Вследствие этого аэрогель по аналогии с другими дисперсными кремнеземами является трехкомпонентной системой, состоящей из кремнеземного остова, гидроксильного и водного компонентов.

Соотношение коэффициентов в системе уравнений (16), описывающей три экспериментальных спектра образцов аэрогеля, оказалось аналогичным соотношениям для силикагелей, следовательно, система (29) является базовой и для аэрогеля. Повторяя процедуру, описанную выше для силика-

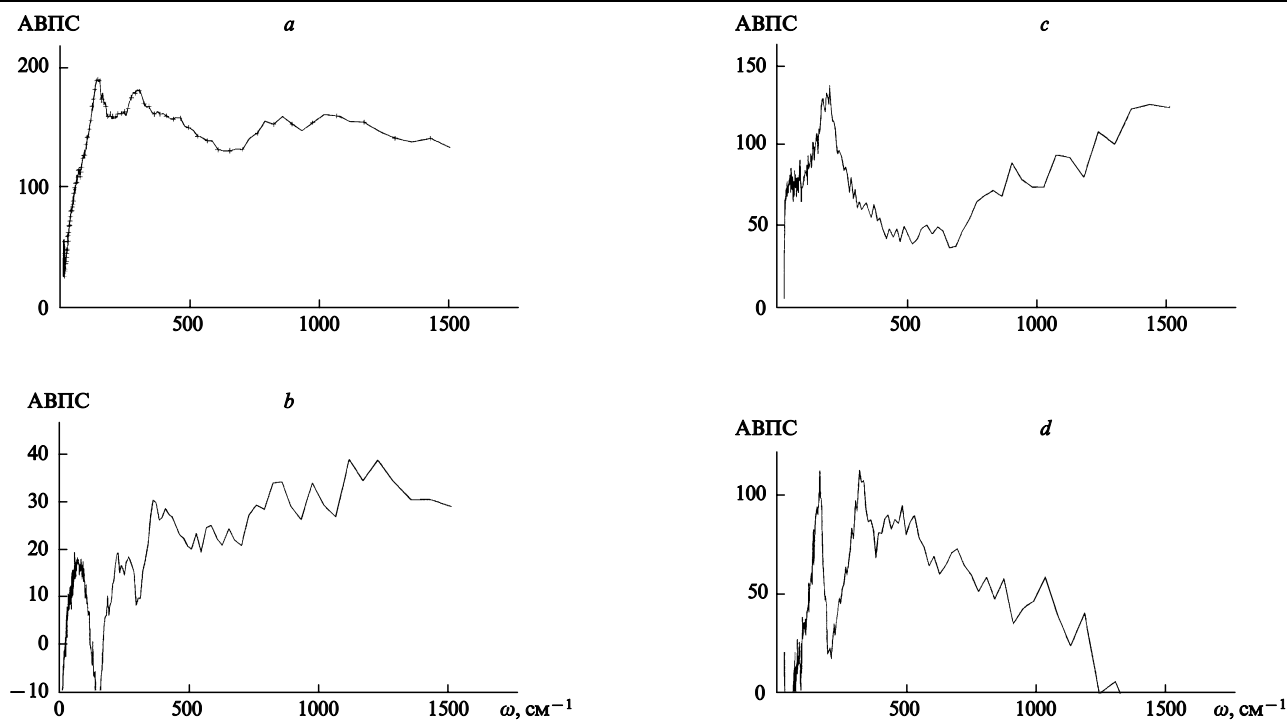


Рис. 11. Суммарный спектр АВПС воздушно-сухого образца (а) и базисные спектры компонентов аэрогеля АГ200: остова (б); гидроксильная оболочка (с); адсорбированная вода (д),  $T = 10 \text{ K}$  (см.<sup>27</sup>)

геля, можно получить набор базисных спектров аэрогеля, которые приведены на рис. 11 совместно со спектром воздушно-сухого образца. Заметна ярко выраженная «квазимолекулярная» структура приведенных спектров. Что касается спектра колебаний остова, то его структура более характерна для полимеров, чем для плотноупакованного аморфного твердого тела (см., например,<sup>89</sup>). Это согласуется с цепочечной моделью остова аэрогеля, являющейся следствием специфических процессов полимеризации и конденсации при получении дисперсного кремнезема.<sup>90</sup> Узкополосность спектров адсорбированной воды свидетельствует, с одной стороны, об отсутствии коллективного взаимодействия между молекулами, а с другой, — об односторонности ориентации адсорбированных молекул воды. Последнее, в свою очередь, говорит об определенном единообразии центров адсорбции и об их достаточной разнесенности.

## V. Сравнительный анализ колебательных спектров дисперсных кремнезёмов и их компонентов

### 1. Колебательные спектры кремнезёмных остовов

Базисные спектры колебаний остовов исследованных кремнезёмов приведены на рис. 12. В дополнение к ним на этом же рисунке (кривая 2 на рис. 12, *a*) приведен спектр колебаний стекла, полученного спеканием аэросила А380. Видно, что спектры остовов всех веществ имеют близкую форму и похожи на спектр стекла, представляющий собой спектр объёмных колебаний плотноупакованного кремнезёма (каждый состоит из четырех полос, расположенных в одних и тех

же спектральных областях). Вместе с тем наблюдаются значительные различия как между спектрами дисперсных кремнезёмов, так и отличия их от спектра стекла. Это касается распределения интенсивности в каждом из спектров и абсолютных интенсивностей каждого из них. Наиболее близок к спектру стекла спектр колебаний остова аэросила, наиболее далек — спектр колебаний аэрогеля. Примечателен факт, что спектры остовов двух исследованных силикагелей СГ100 и СГ20 с различным средним размером пор (100 и 20 Å) существенно разнятся между собой.

Анализ различий, наблюдаемых в форме спектров, удобно начать с краткого описания спектра стекла. В этом спектре отчетливо выделяются четыре полосы в областях 0–200 (*I*), 200–500 (*II*), 500–950 (*III*) и 950–1300  $\text{см}^{-1}$  (*IV*). В соответствии с анализом спектра колебаний свободного иона  $\text{SiO}_4^-$  (см.<sup>6</sup>) и кристалла  $\alpha$ -кварца (см.<sup>91</sup>), основной вклад в область *II* вносят деформационные колебания, связанные с изменением угла  $\text{O—Si—O}$ . В областях *III* и *IV* такую роль выполняют симметричные и несимметричные валентные колебания связи  $\text{Si—O}$ . Расчет колебательного спектра ряда больших модельных кластеров показывает, что это отнесение может быть распространено и на аморфные структуры. В соответствии с расчетом, область *I* колебательного спектра остова формируется колебательными модами трансляционного движения атомов и деформационными колебаниями, связанными с изменением углов  $\text{Si—O—Si}$ . Отнесение частот в областях *II–IV* согласуется с приведенным выше.

**Аэросильное стекло и аэросил.** Как уже говорилось, спектры этой пары (см. рис. 12, *a*) наиболее близки между собой. Аналогичный вывод сделан на основании спектров ИК-поглощения.<sup>39</sup> Этот факт с несомненностью свидетельствует, что структура остова аэросила является плотноупа-

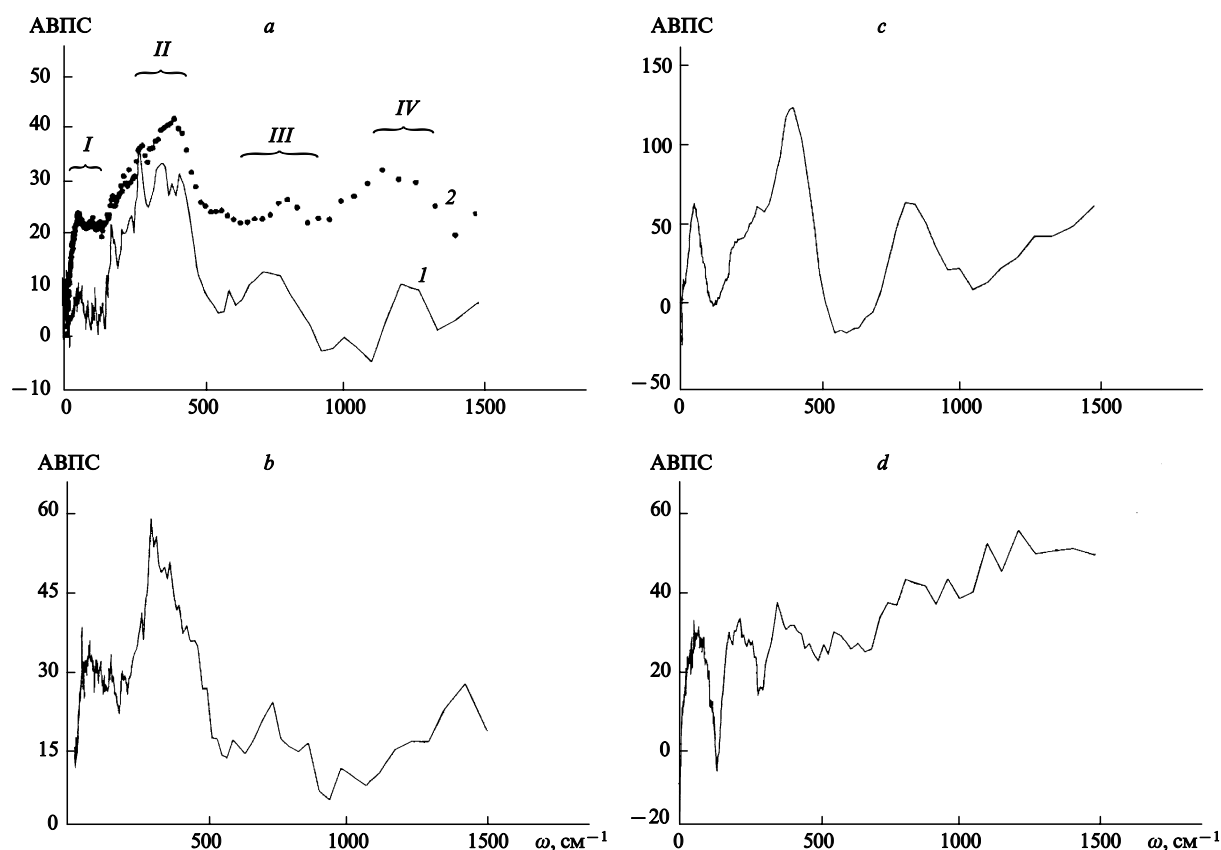


Рис. 12. Базисные спектры колебаний остовов дисперсных кремнезёмов,  $T = 10 \text{ K}$  (см.<sup>28</sup>).

*a* — Аэросил А380 (1) и стекло (2); *b* — силикагель СГ100; *c* — силикагель СГ20; *d* — аэрогель АГ200

кованной. В спектрах АВПС стекла наблюдается заметное превышение интенсивности полос в областях  $0-220$  и  $560-1500\text{ см}^{-1}$  над спектром аэросила. Подробный анализ разностного спектра позволил предположить,<sup>25</sup> что эта разность обусловлена наличием в стекле, в отличие от «абсолютно сухого» (по определению) остова аэросила, небольших количеств адсорбированной воды. Для количественного объяснения наблюдаемой разности достаточно  $0.3-0.5\text{ мас.}\%$  воды. Возможность существования таких количеств воды в стекле подтверждается рядом химических свидетельств.<sup>6</sup>

**Силикагели.** В базисных спектрах остовов силикагелей (см. рис. 12, *b, c*) по-прежнему отчетливо выделяются области *I-IV*. Однако обращает на себя внимание существенная перестройка спектров и увеличение их интенсивности по сравнению со спектром аэросила. Главной особенностью этих спектров, как сказано выше, является их различие для разных силикагелей. В наибольшей степени оно проявляется в областях *I* и *II*, отвечающих деформационным колебаниям. Эти изменения можно понять, если предположить, что в силикагелях существует достаточно широкое распределение валентных углов  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  и что при переходе от одного образца к другому форма этого распределения меняется. Изменения в области деформационных колебаний сопровождаются значительными изменениями и в областях *III* и *IV* валентных колебаний связей  $\text{Si}-\text{O}$ . Совокупность этих фактов позволяет сделать заключение о различии структур исследованных силикагелей между собой и о значительном отличии их структур от плотноупакованной.

**Аэрогель.** Главной особенностью базисного спектра колебаний остова аэрогеля (см. рис. 12, *d*) является его узкополосная «квазимолекулярная» структура, в связи с чем он подобен спектру колебаний полимеров.<sup>89</sup> В то же время узкополосная структура базисного спектра в областях *I* и *II* свидетельствует об узких распределениях деформационных мод в области изменений углов в кремний-кислородных тетраэдрах, что, в свою очередь, говорит о квазирегулярной структуре вещества. Следовательно, остов аэрогеля представляет собой новый вид структуры в дополнение к структурам аэросила и силикагелей.

Сравнительный анализ базисных спектров колебаний остовов исследованных кремнезёмов позволил сделать вывод о качественном различии структур исследованных веществ, что свидетельствует о наличии нескольких полиморфных модификаций дисперсного аморфного кремнезёма. Отличие остовных структур повлекло за собой и различие в структуре поверхностных зон исследованных веществ.

## 2. Спектры колебаний гидроксильных компонентов

Базисные спектры колебаний гидроксильных компонентов обсуждаемого набора дисперсных кремнезёмов приведены на рис. 13. Во всех спектрах, несмотря на значительные различия между ними, можно выделить характерные и общие для них две области колебаний  $0-380\text{ см}^{-1}$  (*I*) и  $700-1100\text{ см}^{-1}$  (*II*). Различия в спектрах можно охарактеризовать различием структур в этих областях, а также величиной интенсивности непрерывного спектра-подложки и абсолютной интенсивностью.

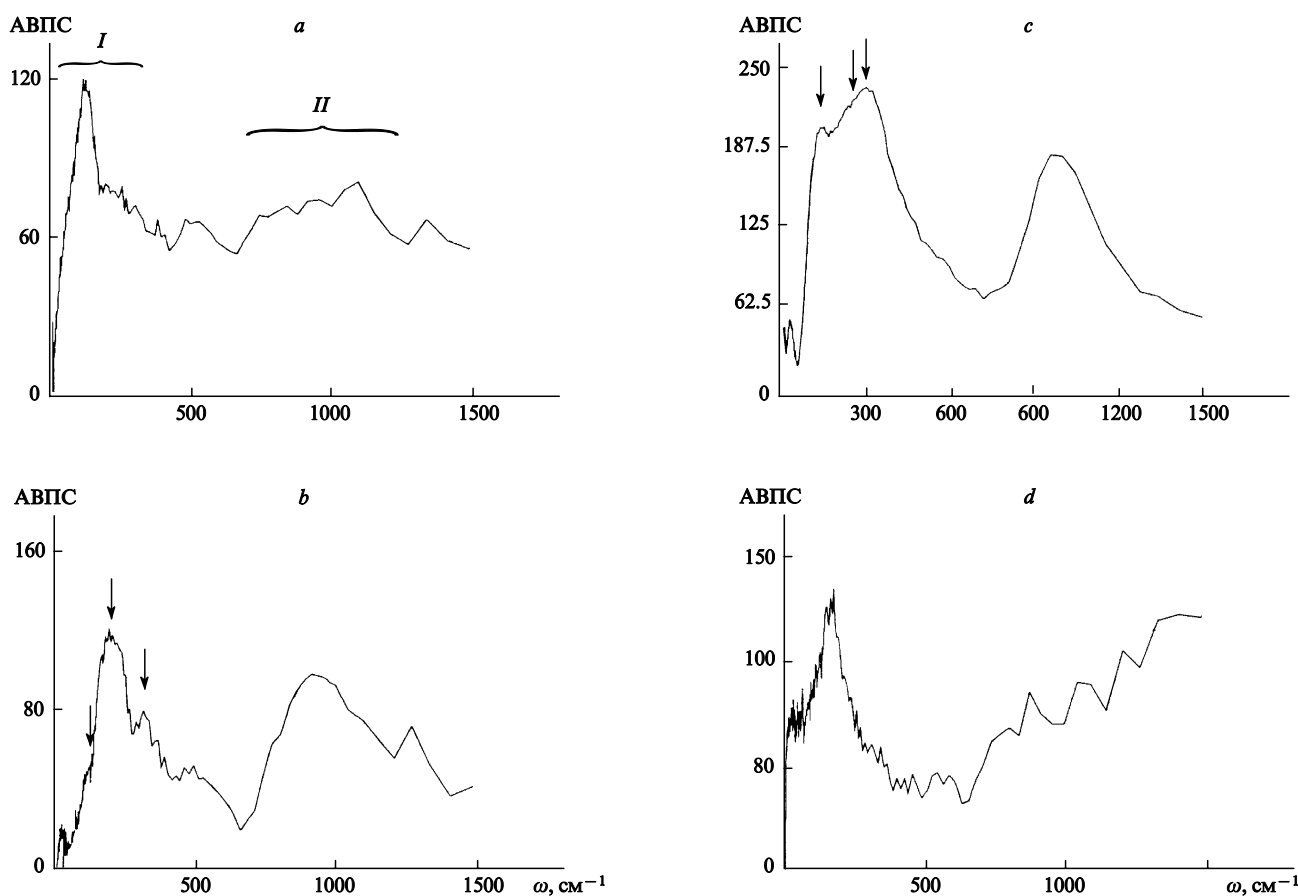


Рис. 13. Базисные спектры колебаний гидроксильных компонентов дисперсных кремнезёмов,  $T = 10\text{ К}$  (см.<sup>28</sup>).

*a* — Аэросил А380; *b* — силикагель СГ100; *c* — силикагель СГ20; *d* — аэрогель АГ200

В колебательные моды, отвечающие выделенным областям *I* и *II*, существенный вклад вносят торсионные колебания группы ОН относительно связи Si—ОН (область *I*) и деформационные колебания этой связи (область *II*). Третьим структурным элементом базисных спектров гидроксильных компонентов являются оцувствленные гидроксильными группами колебания поверхностных атомов кремнеземного ядра («эффект наездника»).<sup>18,19</sup> Этот эффект заключается в следующем. Атомы водорода, связанные с атомами кислорода гидроксильных групп, участвуют и в других колебательных модах, описывающих, например, деформацию углов Si—O—Si и O—Si—O, валентные и деформационные колебания связей Si—O и т.д. Из-за аномально высокой чувствительности нейтронного рассеяния к атомам водорода происходит оцувствление поверхностных колебаний остова, в связи с чем в спектрах АВПС гидроксильных компонентов возникает соответствующая подложка, область частот которой совпадает с областью объемных колебаний основы, показанных на рис. 12.

Узкополосность спектров колебаний гидроксильных компонентов аэросила и аэрогеля в области *I* говорит об определенной однородности ориентаций групп ОН относительно связывающих их атомов кремния. Из этого же можно сделать вывод о преимущественно одном типе гидроксильных групп на поверхности обоих веществ. Это согласуется с результатами исследований структуры гидроксильного покрова аэросила,<sup>5</sup> в результате которых было установлено, что 80–85% поверхностных гидроксильных групп являются силанольными. Близость первых пиков в спектрах аэросила и аэрогеля по положению в шкале частот и по форме позволяет предположить, что и на поверхности аэрогеля главную роль играют силанольные группы.

В отличие от спектров гидроксильных компонентов аэросила и аэрогеля, спектры колебаний этих компонентов в различных силикагелях обладают сложной структурой в области *I* и интенсивным хорошо выраженным пиком в области *II*. Спектры разных силикагелей также существенно различаются между собой. Интенсивность линий в спектре гидроксильных колебаний в силикагеле СГ20 вдвое выше, чем в спектре силикагеля СГ100. Основные структурные отличия сосредоточены в области *I*: наблюдается перераспределение интенсивности между тремя характеристическими пиками на частотах 80, 230 и 380 см<sup>-1</sup>, отмеченных на рис. 13, *b,c* стрелками. Положение первого пика совпадает с положением пиков в спектрах колебаний аэросила и аэрогеля.

Качественное объяснение наблюдаемым особенностям спектров колебаний гидроксильных компонентов силикагелей было дано на основе анализа возможной структуры гидроксильной оболочки кремнеземов.<sup>28</sup> Гидроксильные компоненты могут быть образованы кремний-гидроксильными группами трех типов: силанольной (ОН)<sub>1</sub>, силандиольной (ОН)<sub>2</sub> и силантриольной (ОН)<sub>3</sub>. Все они обладают близкими по частоте деформационными колебаниями связи Si—ОН (см.<sup>5</sup>), поэтому в спектрах колебаний гидроксильного компонента любого состава должна присутствовать полоса в области 1000 см<sup>-1</sup>, что и наблюдается в спектрах на рис. 13. Заметим, что в спектрах силикагелей эта полоса выражена гораздо ярче, чем в спектрах аэросила и аэрогеля.

Колебательный спектр гидроксильного компонента аэросила является, по существу, спектром колебаний силанольных групп. Отличие этого спектра от спектра колебаний гидроксильных компонентов силикагелей можно расценивать как свидетельство того, что силанольные группы, если и присутствуют в гидроксильном компоненте силикагеля (о чем говорит наличие в спектрах силикагелей пика с максимумом при 80 см<sup>-1</sup>), не являются основным элементом. Сделан вывод, что в формировании гидроксильных компонентов силикагелей должны участвовать силандиольные и силантриольные группы. О возможном наличии таких групп в

рыхлой структуре силикагеля уже сообщалось ранее.<sup>40</sup>

Таким образом, гидроксильный компонент силикагеля образуется совокупностью разных кремний-кислородных групп, весовые факторы которых зависят от структуры кремнеземного остова. Различие структур кремнеземных остовов обоих силикагелей определяет и разную структуру гидроксильных компонентов.

### 3. Спектры колебаний адсорбированной воды

На рис. 14 приведены базисные спектры колебаний водных компонентов аэросила, аэрогеля и силикагеля.<sup>26</sup>

Как показывают результаты квантовохимических расчетов взаимодействия воды с изолированным силанольным центром,<sup>92,93</sup> характер колебательных мод существенно меняется при изменении числа присоединяемых к центру молекул воды.<sup>93</sup> В случае одиночной молекулы, спектры колебаний координированной атомом кремния молекулы воды и молекулы, связанной с центром водородной связью, ярко характеристичны. Когда число присоединяемых молекул достигает шести, суммарный спектр приобретает черты, свойственные обоим указанным выше характеристическим спектрам. При этом, однако, в соответствии с анализом колебательных мод адсорбционный комплекс колеблется как единое целое, в котором структурно выделяемые координированные и водородносвязанные молекулы динамически не различаются. Детали этого анализа — в работе<sup>93</sup>. Ниже используем характеристичность колебательных спектров одиночных молекул воды для качественного описания особенностей спектров, приведенных на рис. 14.

В этих спектрах можно выделить три спектральных интервала. В низкочастотной области 0–350 см<sup>-1</sup> (*I*) располагаются частоты валентных колебаний групп Si...ОН<sub>2</sub>, торсионные колебания этих групп и деформационные колебания водородных связей взаимодействующих молекул воды. Область средних частот 350–850 см<sup>-1</sup> (*II*) характеризуется интенсивным структурным пиком и обусловлена главным образом деформационными колебаниями водородных связей. Этот пик является основным структурным элементом в спектре быстрозамороженной воды (см. рис. 10, *a*). Высоко-частотная область спектра 850–1200 см<sup>-1</sup> содержит два пика, которые связаны с деформационными колебаниями координированной атомом кремния молекулы воды и с деформационными колебаниями связи группы Si—ОН, которая входит в центр адсорбции.

На основе приведенного отнесения колебательных мод был проведен структурно-динамический анализ адсорбированной воды в исследованных кремнеземах.<sup>28</sup> Спектр адсорбированной на аэросиле воды свидетельствует о том, что адсорбция воды на его поверхности носит коллективный характер, т.е. молекулы воды образуют в процессе адсорбции «квазикаплю» на силанольном центре.<sup>24,28,93</sup> Это предположение подтверждается расчетами равновесных конфигураций молекул воды на больших кластерах, моделирующих структуру аэросила (см. гл. VII).

Спектр адсорбированной на силикагеле воды (рис. 14, *b,c*) существенным образом отличается от спектра воды, адсорбированной на аэросиле. Это свидетельствует о том, что природа центров, ответственных за адсорбцию воды в этих кремнеземах, различна, что находится в согласии с выводом, сделанным в предыдущем разделе. На основе анализа спектра адсорбированной на силикагеле воды с точки зрения отнесения частотных областей *I–III* (см.<sup>28</sup>) были сделаны следующие заключения. Как и в случае аэросила, адсорбция воды на силикагеле происходит коллективно, поскольку доминирующим в спектре колебаний является двугорбый пик в области *II*. Форма этого пика подобна форме аналогичного пика в спектре быстрозамороженной воды (см. рис. 10, *a*), однако пик сминут в низкочастотную область и имеет другое соотношение интенсив-

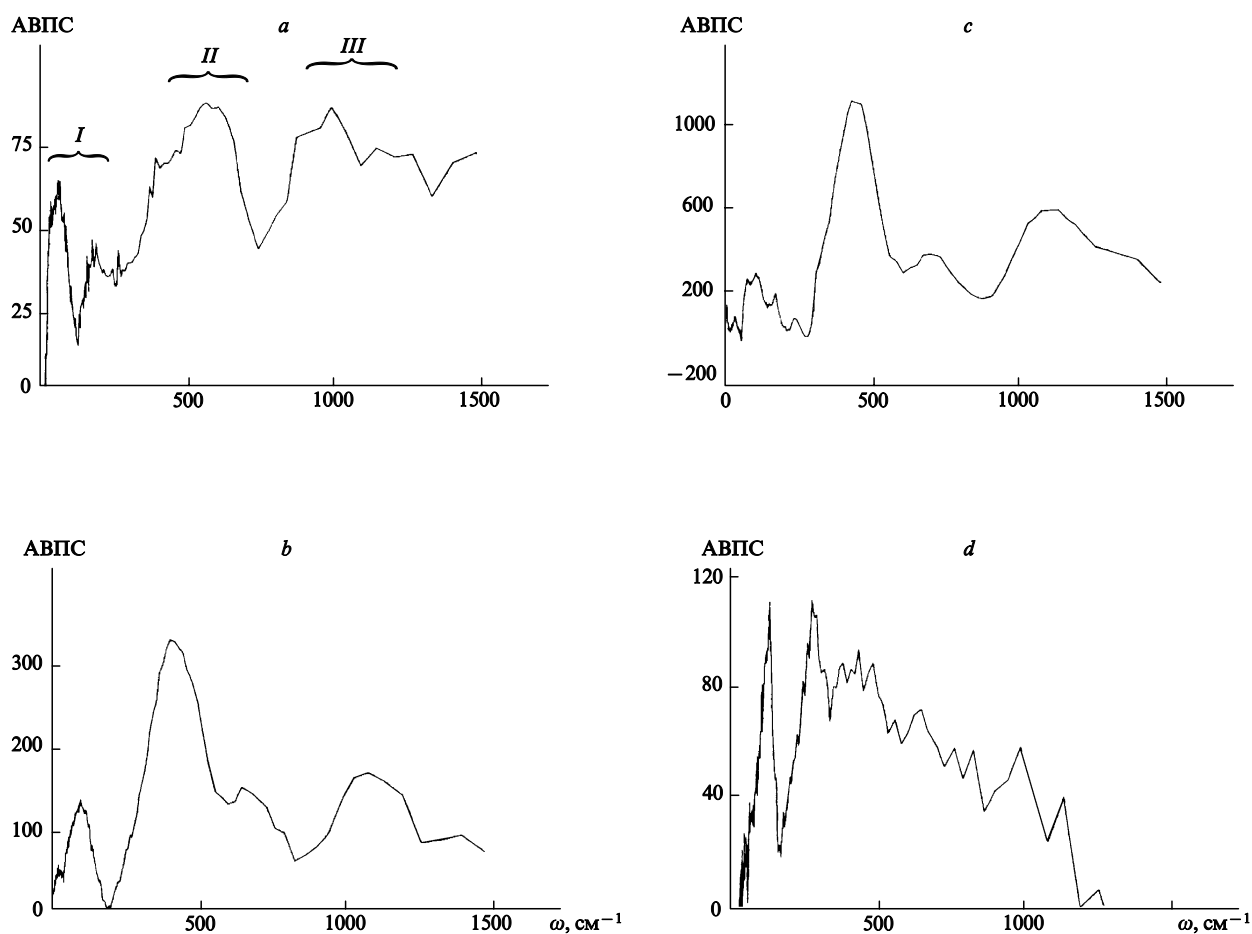


Рис. 14. Базисные спектры колебаний адсорбированной на дисперсных кремнеземах воды,  $T = 10$  К (см.<sup>28</sup>).  
 а — Аэросил А380; б — силикагель СГ100; в — силикагель СГ20; д — аэрогель АГ200

ностей его составляющих. Это может быть следствием связывания «капли» воды с адсорбционным центром. Из сравнения спектров адсорбированной на аэросиле и силикагеле воды видно, что такое связывание капли в случае силикагеля слабее, чем в случае аэросила. В спектре адсорбированной на силикагеле воды отсутствует пик при  $900\text{ см}^{-1}$ , что указывает на практически полное отсутствие координационно связанной воды на поверхности. Большая ширина пика в области *I*, как и в случае аэросила, свидетельствует о коллективном характере адсорбции воды. Отмеченный ранее удивительный факт совпадения спектров адсорбированной воды для обоих силикагелей получает в связи с проведенным выше анализом, а также анализом структуры гидроксильных оболочек силикагелей естественное объяснение. Поскольку эти оболочки состоят из набора трех кремний-гидроксильных групп, молекула воды взаимодействует с каждой из них независимо, в связи с чем возникает конкуренция групп по отношению к адсорбции воды. В таких условиях побеждает «сильнейшая», отвечающая наибольшей энергии связи молекул воды с центром. Поскольку эта группировка является одной из трех, указанных выше, она должна быть одной и той же как для силикагеля СГ100, так и для силикагеля СГ20. Итак, спектры адсорбированной воды должны быть одинаковыми для обоих силикагелей, а их различие сводится только к различию абсолютных интенсивностей, что связано с долей выделенных таким образом центров адсорбции на поверхности силикагелей.

Спектр АВПС адсорбированной на аэрогеле воды (рис. 14, *d*) сильно отличается от приведенных выше спек-

тров. В первую очередь следует констатировать отсутствие в этом спектре хорошо выраженного интенсивного пика в области *II*, что говорит о существенном снижении числа водородных связей между молекулами воды на поверхности аэрогеля. Поэтому было предположено,<sup>28</sup> что слой адсорбированной воды образуется не каплями, как в случае аэросила и силикагеля, а преимущественно изолированными молекулами. Это заключение подтверждается также ярко выраженной структурностью спектра колебаний в низкочастотной области *I*. Положение максимумов пиков в этой области близко тем не менее к положению максимумов пиков в спектре аэросила (см. рис. 14, *a*). Это говорит о том, что главным центром адсорбции воды в аэрогеле также является силанольная группа, что находится в полном соответствии с выводами предыдущего раздела. Высказанное заключение подтверждается и наличием максимума при  $900\text{ см}^{-1}$ . Он менее ярко выражен по сравнению с максимумом в спектре воды в аэросиле, но наблюдается достаточно надежно. По мнению авторов работы<sup>28</sup>, изменение соотношения интенсивностей в максимумах в спектрах воды в аэросиле и аэрогеле отражает принципиально разный характер адсорбции в них: коллективный в случае аэросила и индивидуальный в случае аэрогеля. Последнее заключение кажется вполне естественным, если вспомнить, что вода адсорбируется на свободной внешней поверхности малых частиц аэросила. Стерические препятствия для образования капли определяются лишь плотностью силанольных групп на поверхности. Как установлено экспериментально, эта плотность такова, что соответствует среднему расстоянию между сила-

нольными центрами в  $\sim 7 \text{ \AA}$  (см.<sup>6</sup>). Этого достаточно для формирования на изолированном силанольном центре квазикапли, состоящей из нескольких молекул воды. В противоположность этому активная поверхность аэрогеля является внутренней,<sup>3</sup> в связи с чем возрастает роль стерических препятствий образованию квазикапли.

Представленный выше сравнительный анализ базисных спектров компонентов исследованных дисперсных кремнеземов, несмотря на его качественный характер, позволил надежно установить, что аэросилы, силикагели и аэрогели следует рассматривать как принципиально различные структурные образования. При этом важно отметить, что эти различия распространяются как на объемные, остовные структуры, так и на структуры поверхностных зон этих веществ. Поскольку рассматриваемые вещества отличаются лишь технологией получения, наблюдаемая структурная вариантность представляет собой явление технологического полиморфизма в аморфном дисперсном кремнеземе.

## VI. Технологический полиморфизм и классификация дисперсных аморфных кремнеземов

Установление факта технологического полиморфизма в среде аморфных дисперсных кремнеземов важно как само по себе, так и как основа для нового подхода к постановке задачи о вычислительном моделировании этих веществ. Для выработки этого подхода понадобилось классифицировать обнаруженные модификации, сформулировав для каждой из них набор отличительных признаков.<sup>32</sup> Такую работу удалось выполнить, используя основные кристаллохимические критерии, предложенные Либау.<sup>94</sup>

### 1. Основы кристаллохимии силикатов

В фундаментальном труде Либау<sup>94</sup> было показано, что силикаты характеризуются чрезвычайно высокой вариабельностью химических и структурных свойств в большей степени, чем любая другая группа химических соединений (за исключением органических соединений углерода). Вместе с тем в результате анализа около 1000 соединений было установлено, что все силикаты могут быть разделены на небольшое число классов и подклассов в соответствии с классификацией, основанной на следующих достаточно простых кристаллохимических принципах:

1. Поскольку во всех исследованных силикатах наиболее прочной является связь Si—O, то основным фрагментом, определяющим структуру силиката, является полиэдр  $[\text{SiO}_n]$ , а тип структуры определяется способами связывания полиэдров между собой.

2. Координационное число кремния (КЧ) в соединениях общей формулы  $\text{M}_x\text{Si}_y\text{A}_z$  и связями Si—A—M имеет тенденцию к увеличению ( $\text{KЧ} > 4$ ). Эта тенденция тем сильнее, чем выше электроотрицательность ближайших соседей — атомов A. Кислород имеет промежуточное значение электроотрицательности и может входить как в тетраэдры ( $\text{SiO}_4$ ), так и в октаэдры ( $\text{SiO}_6$ ), причем тетраэдры предпочтительнее.

3. Тетраэдры ( $\text{SiO}_4$ ) 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 ( $\text{SiO}_4$ ).

5. Для данного силикатного аниона разность числа сочленений  $\Delta s$  между различными тетраэдрами ( $\text{SiO}_4$ ) (где  $s$  — число сочленений, т.е. количество атомов кислорода в тетраэдре ( $\text{SiO}_4$ ), объединенных с другими тетраэдрами ( $\text{SiO}_4$ )) имеет тенденцию к уменьшению.

6. Длины связей и валентные углы стремятся отклоняться от средних значений ( $\text{Si—O}_{\text{cp}} = 1.62 \text{ \AA}$ ,  $(\text{O—Si—O})_{\text{cp}} = 107.47^\circ$  и  $(\text{Si—O—Si})_{\text{cp}} = 140^\circ$  как можно меньше. Эти шесть правил не являются законами, известны

Таблица 3. Химическая номенклатура силикатов<sup>94</sup>

| Класс          | Размерность | Кратность ( $M$ )  |                  |                   |
|----------------|-------------|--------------------|------------------|-------------------|
|                |             | 1                  | 2                | 3                 |
| Олиго-силикаты | 0           | Моносиликаты       | Дисиликаты       | Трисиликаты       |
| Цикло-силикаты | 0           | Моноцикло-силикаты | Дицикло-силикаты | Трицикло-силикаты |
| Поли-силикаты  | 1           | Монополи-силикаты  | Диполи-силикаты  | Триполи-силикаты  |
| Филло-силикаты | 2           | Монофилло-силикаты | Дифилло-силикаты | Трифилло-силикаты |
| Текто-силикаты | 3           | Тектосиликаты      |                  |                   |

исключения из них,<sup>94</sup> но тем не менее их нарушение в большинстве случаев энергетически невыгодно и поэтому маловероятно.

Для описания способов связи тетраэдров ( $\text{SiO}_4$ ) между собой в силикатах введен ряд параметров. Не перечисляя все параметры, остановимся на наиболее важных для дальнейшего рассмотрения, а именно, на размерности и кратности. Размерность силикатных тетраэдрических структур  $D$  характеризует тип упаковки в исходных структурных единицах и имеет значения  $D = 0 \div 3$ . Так, изолированные тетраэдры ( $\text{SiO}_4$ ), а также изолированные кольцевые и некольцевые фрагменты имеют размерность  $D = 0$ . Для изолированных цепочек  $D = 1$ , для изолированных слоев  $D = 2$  и для каркасов  $D = 3$  (см.<sup>94</sup>). Кратность  $M$  характеризует образование кратных тетраэдрических структур с той же самой размерностью, что и исходные структурные единицы (изолированные тетраэдры ( $\text{SiO}_4$ ), изолированные цепочки, изолированные кольца и изолированные слои).

В соответствии с величинами этих параметров вводится основная номенклатура силикатов, представленная в табл. 3. Силикаты с изолированными тетраэдрами (одним, двумя, тремя) относятся к олигосиликатам. Силикаты, анионы которых представляют собой кольца, состоящие из тетраэдров ( $\text{SiO}_4$ ), называются циклосиликатами. В зависимости от того, содержат ли они изолированные, двойные или тройные кольца, к их названию прибавляется приставка моно-, ди- и т.д. Структуры, содержащие силикатные цепочки, называются полисиликатами. Они могут быть далее подразделены на монополисиликаты с изолированным цепочками, диполисиликаты с двойными цепочками, или лентами, и т.д. Филлосиликаты образованы слоями тетраэдров ( $\text{SiO}_4$ ); они также подразделяются на моно- и дифиллосиликаты. Силикаты с трехмерным каркасом тетраэдров ( $\text{SiO}_4$ ) называются тектосиликатами.

Дальнейшее распределение силикатов по подклассам определяется выполнением общего принципа экономичности (парсимонии), который предполагает, что для заданного состава система стремится иметь минимально возможное число геометрически и химически различающихся групп.<sup>94</sup>

### 2. Классификация дисперсных кремнеземов в соответствии с кристаллохимией силикатов

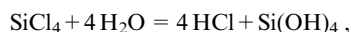
Приведенные выше основные кристаллохимические правила не содержат ничего специфичного для кристаллической структуры, поэтому естественно было предположить, что они выполняются и в случае аморфных структур.<sup>32</sup>

В природе неизвестны кристаллические силикаты со смешанной размерностью и мультиплетностью. Это же, по видимому, следует ожидать и для аморфного состояния, вследствие чего аморфные структуры также можно класси-

фицировать в соответствии с табл. 3. Специфической особенностью исследованных веществ является установление классификационной моды для каждого из них, что возможно при анализе технологической процедуры их получения.<sup>32</sup>

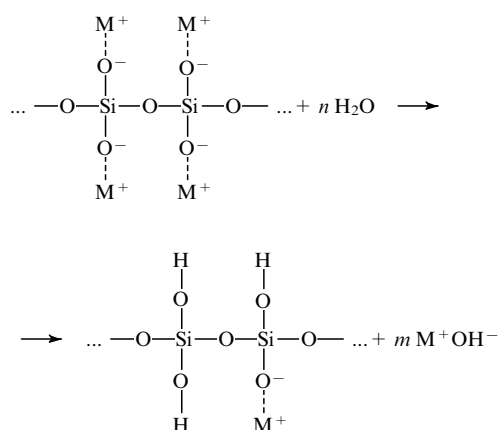
Дисперсные кремнеземы получают в условиях одновременного протекания и конкуренции двух процессов: гидролиза исходного продукта, приводящего к образованию кремнекислородных тетраэдров, содержащих от одной до четырех гидроксильных групп, и последующей поликонденсации этих фрагментов.<sup>1–3</sup> В результате поликонденсации образуется зародыш будущей структуры конечного продукта: частицы аэросила, золя силикагеля, элемента капиллярной структуры аэрогеля. Технологические процедуры отличаются исходными продуктами, подвергающимися гидролизу, средой, в которой осуществляются эти процессы и внешними условиями (температура, давление и т.д.).

**Аэросил.** Для получения аэросила используют четыреххлористый кремний, его гидролиз осуществляется в кислородно-водородном пламени при атмосферном давлении и температуре около 2000 К. В результате гидролиза, протекающего в соответствии с реакцией



образуется ортосиликатная кислота, продуктом поликонденсации которой и является аэросил. Сформированные в области плазмы твердофазные зародыши выносятся из этой зоны и, попадая в холодную зону, образуют более крупные агломераты, которые представляют собой практически идеальные сферические частицы аморфного кремнезема. Процесс поликонденсации, образования зародышей и их агломерирования во многих чертах сходен с процессом получения малых частиц металлов.<sup>95</sup>

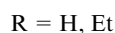
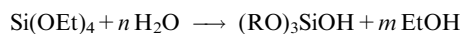
**Силикагель.** Силикагель обычно получают из водных растворов силикатов щелочных металлов в присутствии кислоты.<sup>2</sup> Известно, что используемые силикаты уже в исходном состоянии содержат цепочки тетраэдров ( $\text{SiO}_4$ ), которые являются заготовками будущей твердотельной структуры. Суть процесса можно представить, рассмотрев следующую упрощенную схему:



В водном растворе происходит гидролиз силиката металла, в результате которого образуются цепочки тетраэдров ( $\text{SiO}_4$ ) разной длины, в которых каждый атом кремния связан с двумя гидроксильными группами. Известно, что в условиях высокой концентрации такие цепочки легко замыкаются, образуя циклы с различным числом атомов кремния. Гидроксил-анион способен разрывать связь  $\text{Si-O-Si}$ , объединяющую соседние тетраэдры, так что в растворе со временем устанавливается динамическое равновесие процессов образования и разрушения циклов. Для сдвига равновесия в сторону поликонденсации в раствор вводится кислота, при этом процесс разрушения циклов практически прекращается и в среде идет активный процесс образования циклов и их слияния друг с

другом. Обычно процесс первичного гидролиза идет не до конца, так что в циклах сохраняются отрицательные ионы кислорода, удерживающие вблизи цикла сольватированные ионы металла. Как установлено,<sup>2</sup> наличие подобных сольватированных ионов играет определяющую роль в процессе стабилизации геля.

**Аэрогель.** Основой технологического процесса промышленного изготовления этого продукта является катализированный либо кислотой, либо щелочью гидролиз тетраэтилортосиликата (ТЭОС).<sup>90</sup>



Полученный в результате этой реакции «исходный силанол» может иметь сложный состав в зависимости от природы радикала R. Одновременно с процессом гидролиза происходит конденсация «силанолов», завершающаяся образованием силикатного полимера.



Рост полимерной цепочки контролируется концентрацией воды, ТЭОС и pH раствора. В катализированных кислотой процессах образуются, как правило, короткие цепочки. Если катализатором является щелочь, цепочки получаются длиннее. При соединении и взаимном сшивании цепочек образуется гель.

Анализ технологических процессов получения различных дисперсных кремнезёмов показывает, что структурные фрагменты, формирующие структуру будущего продукта во всех трех случаях различны.<sup>32</sup> Так, при образовании частиц аэросила реализуется «принцип плотной упаковки» тетраэдров ( $\text{SiO}_4$ ) в объеме. В соответствии с классификацией Либау<sup>94</sup> размерность получаемой структуры равна трем и по аналогии с тектосиликатами аэросил был отнесен к аморфным тектокремнеземам.

Основным структурным звеном в силикагелях являются кольцевые структуры произвольного состава, размерность которых  $D = 0$ , вследствие чего они были отнесены к аморфным циклокремнеземам, аналогичным циклосиликатам.

Основным структурным элементом каркаса аэрогеля являются цепочки. В этом случае размерность его структуры оказывается равной единице, в результате чего он был классифицирован как аморфный поликремнезем, аналогичный полисиликатам.

Таким образом, технологическими полиморфными формами дисперсных кремнезёмов являются аморфные текто-, цикло- и полимодификации. Эти представления легли в основу алгоритма, который был использован при конструировании модельных структур аморфных кремнезёмов.

## VII. Вычислительное моделирование исходных структур аморфных кремнезёмов

В течение последних нескольких лет активно разрабатывалась концепция вычислительного моделирования многоатомных систем, позволяющая в наибольшей степени приблизиться к описанию свойств реальных наноматериалов.<sup>15,31,36</sup> Основу этой концепции составляет совместный спектральный эксперимент, включающий в себя связанные обратной связью вычислительный и реальный эксперименты. Процесс моделирования рассматривается как задача, успех решения которой определяется оптимальным

выбором четырех ее основных компонентов, а именно: а) квантовохимического метода расчета многоатомных кластеров нанометрового размера; б) способа реализации вычислений на доступных мощных быстродействующих компьютерах; в) структурно-чувствительного экспериментального метода для проверки правильности полученных результатов и г) адекватного экспериментального объекта, обеспечивающего установление обратной связи между расчетами и реальным экспериментом.

Необходимость оперирования с кластерами нанометрового размера приводит к выводу в пользу одного из квантовохимических полуэмпирических методов. В последние годы намечился существенный прогресс в этой области как благодаря стимулирующим работам школы Дьюара,<sup>96</sup> так и благодаря разработке новых методов расчета или новых версий уже существующих. К числу последних следует отнести авторские комплексы программ по вычислительной химии Заеца, основанные на методах MNDO, MNDO/H, AM1 (*sp*-базис) (комплекс программ CLUSTER-Z1)<sup>97</sup> и NDDO (*spd*-базис) (комплекс программ CLUSTER-Z2).<sup>98</sup> Эти комплексы реализованы в форме, которая обеспечивает высокую точность расчета многоатомных систем при сравнительно небольших затратах вычислительного времени. Инсталлированные на персональные компьютеры класса PC AT 486/Pentium и SUN SPARCstation, они позволили осуществить за короткое время расчеты разнообразных многоатомных кластеров нанометрового размера, в частности, таких систем как кремнезем, нитрид кремния, никель, алюминий и др. (краткий обзор результатов см. в работе<sup>36</sup>).

Однако получение расчетных данных еще не решает задачу о моделировании, так как возникает вопрос о соответствии этих данных реальности. Нанометровые кластеры, используемые в качестве модели, не имеют молекулярных аналогов, в силу этого основная характеристика молекулярной системы — энергия и другие интегральные характеристики — становятся лишь описательными величинами и не могут быть подвергнуты экспериментальной проверке. Лишь колебательные спектры, которые преимущественно обусловлены короткодействующим взаимодействием, представляются именно тем свойством системы, по отношению к которому кластерное приближение является достаточно точным. С точки зрения численного эксперимента, моделирование поверхности не отличается от моделирования остовой структуры. Однако необходимость существования обратной связи с реальным экспериментом на уровне исследования колебательных спектров требует от исследователя выбора объекта, максимально приближенного к моделируемому кластеру. Именно поэтому для проверки результатов, полученных в ходе численного моделирования адсорбционных свойств поверхности никеля,<sup>19,99,100</sup> кремнезема<sup>32–35</sup> и нитрида кремния,<sup>101</sup> в качестве экспериментального параметра были использованы колебательные спектры соответствующих наноразмерных модификаций этих веществ.

При постановке задачи вычислительного моделирования большого кластера возникает качественно новая проблема выбора пути моделирования исходной структуры. Хорошо известно,<sup>102</sup> что в большинстве случаев химические взаимодействия являются короткодействующими, в связи с чем структурные элементы, находящиеся на расстояниях, превышающих длины химических связей, практически не влияют друг на друга. Вследствие этого возникает опасность «не угадать» место и направление развития структуры. Положение часто усугубляется тем обстоятельством, что нежесткие структуры, к которым, в частности, относятся структуры кремнезема, характеризуются большим набором близко расположенных минимумов на поверхности полной электронной энергии. Одним из выходов из этого положения является алгоритмичное моделирование, суть которого заключается в построении исходной структуры кластера с применением определенного алгоритма, основанного на «свидетельстве о

происхождении» соответствующего продукта, содержащего набор свойственных только ему отличительных признаков.<sup>103</sup> Этот подход был использован при моделировании структур дисперсных кремнезёмов.<sup>32–35</sup>

## 1. Вычислительное моделирование аэросила

Вычислительное моделирование структуры и адсорбционных свойств аэросила<sup>33</sup> состояло из следующих этапов:

- 1) конструирование исходных структур многоатомных кластеров нанометрового размера;
- 2) вычислительное моделирование структуры сконструированных кластеров с помощью полуэмпирических квантовохимических методов;
- 3) вычислительное моделирование адсорбционных свойств исследованных кластеров по отношению к молекулам воды;
- 4) расчет дважды амплитудно-взвешенной плотности колебательных состояний кластеров и спектров неупругого рассеяния нейтронов с последующим сравнением рассчитанных и экспериментальных спектров.

### а. Исходные структурные модели

Приступая к конструированию исходных кластеров, полезно ввести понятия малого, среднего и большого кластеров, согласовав их с основными представлениями о кристаллохимических фрагментах и типом их упаковки в соответствии с принадлежностью изучаемой структуры к определенному структурному классу. Основным структурным фрагментом силикатов и кремнезёмов является кремний-кислородный тетраэдр ( $\text{SiO}_4$ ). Именно этот тетраэдр и рассматривается обычно при вычислительном моделировании кремнезёмных систем (см., например,<sup>6,92,104,105</sup>). Однако в свете многовариантности структур дисперсных кремнезёмов такой модельный кластер недостаточен для описания их свойств, поэтому при вычислительном моделировании данного семейства веществ были сделаны специальные определения, а

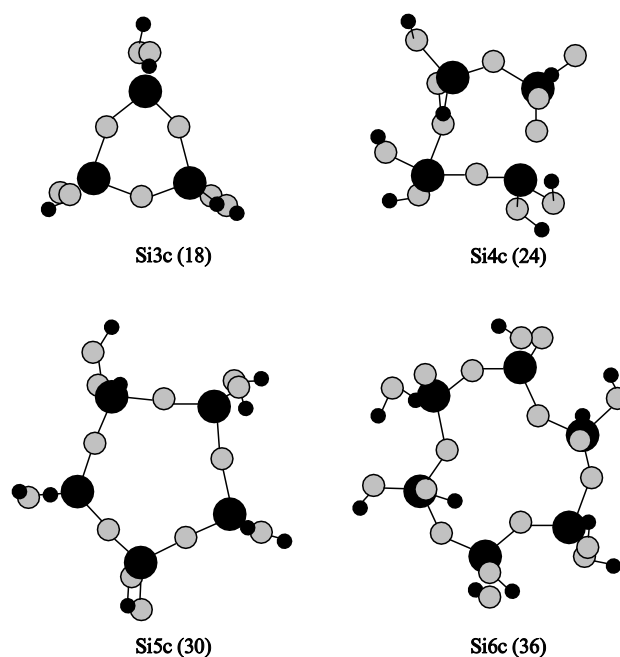


Рис. 15. Малые циклы кремнекислородных тетраэдров  $\text{Si}_n\text{c}$  (расчет методом AM1),<sup>33</sup>  $n$  — число атомов кремния в цикле (с) (здесь и на рис. 16 в скобках приведены числа атомов в кластере)

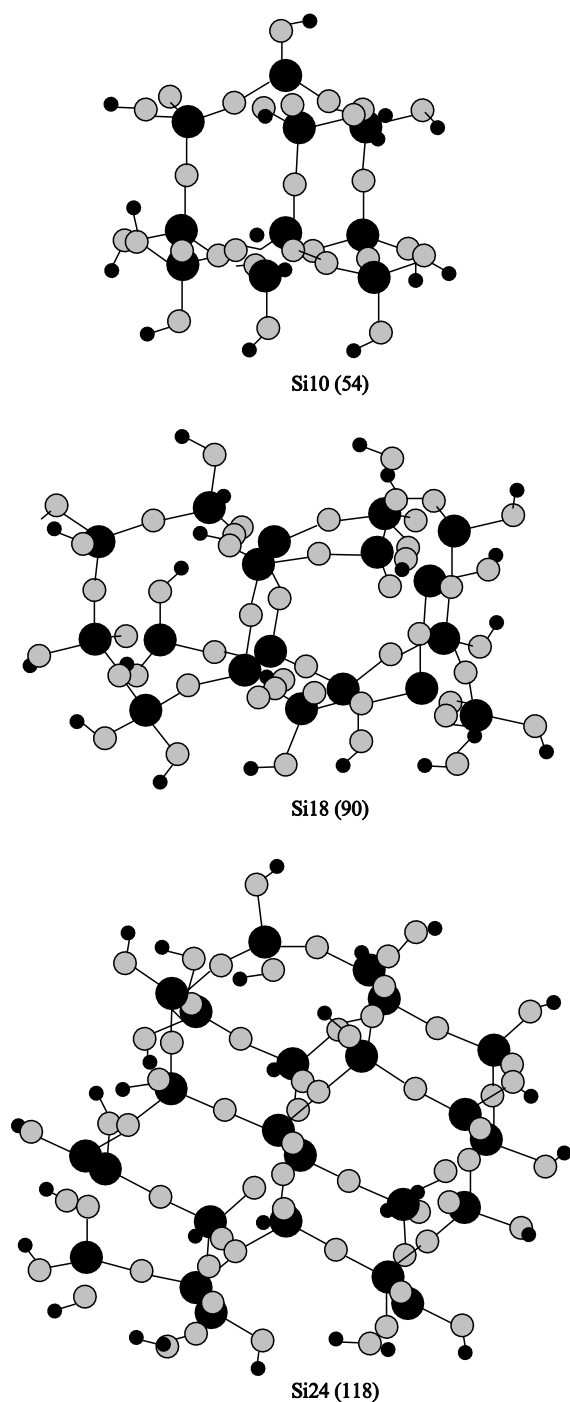


Рис. 16. Кластеры плотноупакованной структуры (расчет методом AM1)<sup>33</sup>

именно введено понятие малого кластера как структурной модели периферийной (поверхностной) функциональной группы; понятие кластера средних размеров, как структуры, описывающей упаковку малых кластеров в соответствии с классификацией структуры и правильно передающей распределение атомов ближнего порядка; понятие большого кластера, как структуры в идеальном варианте, предназначенной для отображения правильной объемной структуры вещества и распределения функциональных групп на его поверхности.

Поскольку аэросил представляет собой аморфный тектокремнезем, то кластеры, моделирующие структуру его

остова, должны иметь каркасную плотноупакованную структуру. Известно, что плотноупакованные кристаллические структуры кремнезема содержат циклы силоксановых цепочек с небольшим числом членов: четырехчленные — в кварце<sup>106</sup> и шестичленные — в кристобалите<sup>107</sup> и тридимите.<sup>108</sup>

Структурные модели индивидуальных малых циклов приведены на рис. 15. Они получены в результате полной оптимизации по методу AM1 с помощью квантовохимических программ комплекса CLUSTER-Z1.<sup>33</sup> Эти и все последующие расчеты произведены на персональных компьютерах типа PC AT 386/387-33 и 486-66. Кластеры представлены в проекции «сверху».

Заметим, что хотя лишь в кластере Si3c атомы кремния лежат в одной плоскости, однако и в остальных кластерах кремниевые циклы близки к плоским. В отличие от них большие циклы, с числом атомов кремния  $> 6$ , обладают явно выраженной неплоской структурой. Структура, построенная с помощью больших циклов, неизбежно будет более рыхлой. Таким образом, моделью объемной структуры аэросила будут полиэдры, грани которых образованы малыми циклами. При построении модельных «структур» предпочтение было отдано неплоским шестичленным циклам («гексагонам») вследствие того, что зародыши частиц аэросила образуются при высокой температуре, при которой более устойчива кристаллическая структура  $\beta$ -кристобалита.<sup>33</sup> Выбор «гексагонального» мотива позволил предложить достаточно простой алгоритм последовательного наращивания размера модельного кластера, который можно представить формулой

$$\text{Si}6c + 4n \text{ Si} + 6m \text{ Si},$$

где  $n = 1, 2, 3$  и  $m = 1, 2, 3 \dots$  при  $n > 3$ . Этот алгоритм соответствует такому развитию структуры кластера, когда добавление первых четырех атомов кремния к базовому шестичленному циклу Si6c сопровождается образованием алмагантоподобного каркаса, содержащего три «гексагона» (рис. 16, а). Добавление каждой следующей группы из четырех атомов кремния приводит к образованию трех новых «ребер», по которым происходит образование двух новых «граней» формирующегося кластера, так что кластер Si10 превращается в кластер Si14, а последний — в кластер Si18 и т.д. Кластер при этом растет вширь, для его развития вглубь, начиная с  $n = 3$ , необходимо добавление шести атомов кремния. Совокупность кластеров Si10, Si18 и Si24, полученных в результате применения этого алгоритма, приведена на рис. 16.

## 6. Анализ модельных структур аэросила

Если первый член этого ряда можно отнести к кластерам среднего размера, то два последних кластера относятся уже к классу больших. Анализ их структуры показывает, что выбранный алгоритм наращивания размера кластера не только передает объемную структуру вещества, но и позволяет выявить тенденцию распределения функциональных групп на его поверхности. В исследуемом объекте ими являются силанольные  $(\text{OH})_1$  и силандиольные  $(\text{OH})_2$  группы. По мере увеличения размера кластера силандиольные группы, монополярно присутствующие в изолированных циклах (см. рис. 15), постепенно замещаются силанольными и отгесняются на периферию. Как видно из рис. 16, в замкнутых плотноупакованных структурах нет силантриольных групп. Эти группы возникают лишь при своеобразном ветвлении структуры.<sup>33</sup>

В табл. 4 приведены численные характеристики кластеров, показывающие динамику изменения соотношения числа силанольных и силандиольных групп в кластерах плотноупакованной структуры. Из таблицы видно, что в изолированных циклических кластерах  $(\text{OH})_1$ -групп нет. Эти группы появляются лишь в компактно связанной структуре кластера

Таблица 4. Количественные характеристики модельных кластеров аэросила<sup>33</sup>

| Кластер                   | Число атомов |    |    | Число групп       |                   | Линейный размер, Å |       |
|---------------------------|--------------|----|----|-------------------|-------------------|--------------------|-------|
|                           | всего        | Si | O  | (OH) <sub>1</sub> | (OH) <sub>2</sub> | мин.               | макс. |
| <i>Циклы</i>              |              |    |    |                   |                   |                    |       |
| Si3c                      | 18           | 3  | 3  | —                 | 3                 | 3.57               | 6.62  |
| Si4c                      | 24           | 4  | 4  | —                 | 4                 | 3.62               | 8.11  |
| Si5c                      | 30           | 5  | 5  | —                 | 5                 | 3.65               | 9.00  |
| Si6c                      | 36           | 6  | 6  | —                 | 6                 | 3.62               | 8.72  |
| Si8c                      | 48           | 8  | 8  | —                 | 8                 | 5.60               | 11.34 |
| Si10c                     | 60           | 10 | 10 | —                 | 10                | 5.18               | 13.07 |
| Si14c                     | 84           | 14 | 14 | —                 | 14                | 5.18               | 15.71 |
| <i>Объемные структуры</i> |              |    |    |                   |                   |                    |       |
| Si10                      | 54           | 10 | 12 | 4                 | 6                 | 8.57               | 11.16 |
| Si14                      | 72           | 14 | 18 | 8                 | 6                 | 9.00               | 14.30 |
| Si18                      | 90           | 18 | 24 | 10                | 7                 | 10.52              | 15.41 |
| Si24                      | 118          | 24 | 36 | 15                | 7                 | 10.52              | 16.02 |

Si10. При этом соотношение числа (OH)<sub>1</sub>- и (OH)<sub>2</sub>-групп все еще свидетельствует о преобладании силандиольных. Экспериментально известно, что в гидроксильной оболочке частицы аэросила может быть не более 20% силандиольных групп.<sup>5</sup> Таким образом, очевидно, что ни сами свободные циклы, ни компактные структуры из небольшого числа циклов не могут быть приемлемой моделью структуры частицы аэросила. По мере роста размера кластера соотношение гидроксильных групп меняется в пользу силанолов (см. кластер Si14 и далее) и имеет тенденцию к росту. Этот рост медленный, однако оценки показывают, что при выбранном алгоритме увеличения кластера при достижении им размеров, сопоставимых с величинами 100–200 Å, отношение чисел (OH)<sub>1</sub>- и (OH)<sub>2</sub>-групп может достигнуть 5–6 в пользу первых. При этом из анализа модельных структур очевидно, что силандиольные группы будут в основном существовать на вершинах концевых ребер, т.е. на нерегулярностях структуры поверхности реальной частицы. Выявленная тенденция в изменении структуры гидроксильной оболочки кластеров означает, что удельное содержание гидроксильных групп на поверхности аэросила должно изменяться антибатно величине его удельной поверхности (радиуса), что и было обнаружено экспериментально.<sup>109</sup>

Предложенный алгоритм наращивания кластера, безусловно, не является единственным, он лишь соответствует наиболее вероятным структурам плотноупакованного аморфного кремнезема, отражая в полной мере четверную координацию атомов кремния в плотной структуре, образованной «гексагонами». По-видимому, свойственная аморфному состоянию нерегулярность структуры на макроскопических расстояниях обусловлена тем, что в плотной упаковке атомов соседствуют четырех-, пяти- и шестичленные циклы. Однако приведенные выше соображения о тенденции распределения функциональных групп в реальной частице останутся справедливыми для циклов всех размеров.

Кластер Si18 с учетом сказанного выше может рассматриваться как реальная модель поверхности частицы аэросила. Это касается не только распределения гидроксильных групп, но и формирования установленной экспериментально<sup>5</sup> чередующейся структуры атомов кремния, в которой атом кремния, несущий гидроксильную группу, соседствует с другим поверхностным атомом Si, имеющим тетраэдрическую координацию, образованную только четырьмя силоксановыми атомами кислорода (рис. 17).

На основании полученных результатов можно предложить следующие модели малого, среднего и большого кластеров модельных структур аэросила.

Основной функциональной группой на поверхности аэросила является изолированная силанольная группа. Вследствие этого простейшей моделью малого кластера может быть кремнекислородный тетраэдр, опирающийся на три атома кремния и содержащий одну группу OH. Взаимодействие этого кластера с водой рассматривалось в качестве основной модели в работах<sup>15, 92, 100, 110</sup>. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по колебательным спектрам воды, адсорбированной на поверхности частиц аэросила.

Аналогичный малый кластер с силандиольной группировкой может служить простейшей моделью изолированной силандиольной группы на поверхности аэросила. Эти группы располагаются на нерегулярностях структуры, и их вклад в водный и гидроксильный компоненты аэросила сравнительно невелик. Силантриольные группы, как показано выше, чужды плотноупакованной структуре аэросила и, являясь внешними, естественно, неустойчивы; их наличие на поверхности частиц аэросила вряд ли возможно.

Модельный кластер Si10 являет собой пример кластера средних размеров, воспроизводящего упаковку малых кластеров. Модельные кластеры Si18 и Si24 представляют собой

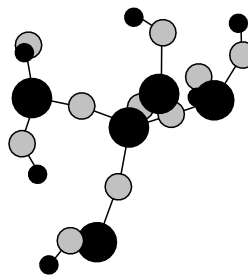


Рис. 17. Фрагмент кластера Si18 (расчет методом AM1), демонстрирующий чередующееся распределение поверхностных атомов Si с гидроксильными группами и тетраэдрических атомов Si, координированных только силоксановыми атомами кислорода<sup>33</sup>

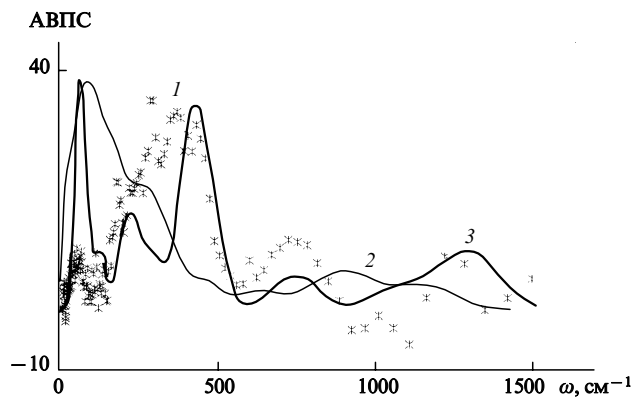


Рис. 18. Колебательный спектр остова аэросила.

1 — Экспериментальная кривая,  $T = 10\text{ K}$  ( $\text{см}^{-25}$ ); 2 — расчет для кластера Si18; 3 — расчет для силоксановой цепочки Si10ch при циклических граничных условиях <sup>103</sup>

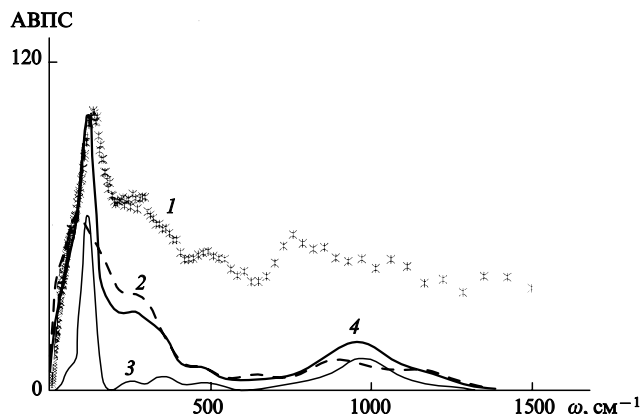


Рис. 19. Колебательный спектр гидроксильного покрова аэросила.

1 — Экспериментальная кривая,  $T = 10\text{ K}$  ( $\text{см}^{-25}$ ); 2 — расчет для гидроксильного покрова кластера Si18; 3 — расчет поверхностных колебаний кластера Si18; 4 — сумма (2) и (3) <sup>103</sup>

большие кластеры, не только моделирующие объемную упаковку в ядре частицы аэросила, но и описывающие распределение гидроксильных групп на ее поверхности. По-видимому, дальнейшее наращивание размера кластера вряд ли целесообразно, поскольку получение качественно новой информации маловероятно вследствие малого радиуса действия сил химического взаимодействия.

Приведенные структуры использованы для расчета колебательных спектров остова и гидроксильного компонента аэросила, а также спектров адсорбированной на них воды.

#### в. Колебательные спектры остова и гидроксильного компонента

На рис. 18 представлены экспериментальный базисный спектр АВПС ядра аэросила и два расчетных спектра. Последние получены с помощью комплекса программ COSY-RECO по вычислительной колебательной спектроскопии.<sup>111</sup> Данные по силовому полю определены в процессе квантово-химического расчета в приближении AM1 (расчетный комплекс CLUSTER-Z1). Первый спектр относится к кластеру Si18 (кривая 2, рис. 18). Выше уже говорилось, что этот кластер представляет собой реалистичную модель большого кластера. Вместе с тем полученный расчетный спектр настолько сильно отличался от экспериментального, что этот факт на первый взгляд казался обескураживающим. Анализ причин наблюдаемого несоответствия позволил выявить совершенно новую проблему. Дело в том, что преобладающее большинство атомов кремния этого кластера при внимательном рассмотрении оказываются поверхностными, в связи с чем кинематическое поведение этих атомов существенно отличается от поведения внутренних атомов при полном сохранении величин силовых постоянных для каждой выбранной пары атомов. Для устранения этого эффекта в рамках рассматриваемых кластеров необходимо было увеличить их размер почти на порядок, что делало любое вычислительное рассмотрение нереалистичным. Однако возможен и другой подход к решению этой проблемы. Рассматривая структуру плотноупакованных кластеров Si18 и Si24, можно заметить, что они состоят из набора цепочек Si—O—Si, расположенных наклонно к базисной плоскости<sup>†</sup> кластеров. Каждые три соседние цепочки в сечениях, парал-

лельных этой плоскости, образуют типовую гексагональную структуру плотной упаковки. Таким образом, цепочка может рассматриваться как трансляционно эквивалентная структурная единица, с помощью которой может быть воссоздана объемная структура аэросила. На рис. 18 представлены результаты расчета колебательного спектра, соответствующего цепочке, содержащей 10 атомов кремния при циклических граничных условиях (кривая 3). Силовые постоянные в этой цепочке взяты из расчета кластера Si18. Как видно, расчетный и экспериментальный спектры хорошо согласуются. Исключение составляет полоса при  $80\text{ см}^{-1}$ . Она обусловлена несинфазным трансляционным движением кремний-кислородных тетраэдров. По мере увеличения длины цепочки она расщепляется на все большее число компонент и ее максимум понижается, так что при числе атомов кремния в несколько десятков она, несомненно, примет вид, соответствующий эксперименту. Обращает на себя внимание полное соответствие положений максимумов всех полос в расчетном и экспериментальном спектрах.

На рис. 19 приведены экспериментальный и расчетные спектры АВПС для гидроксильного покрова аэросила. Кривая 2 соответствует приведенному выше спектру для кластера Si18, который представляет собой спектр колебаний поверхностных атомов. Кривая 3 представляет спектр колебаний атомов, связанных с десятью группами (ОН)<sub>1</sub>, содержащихся в кластере Si18. Как было сказано в гл. IV, гидроксильная компонента спектра АВПС аэросила должна состоять из спектра колебания гидроксильных групп и спектра колебаний поверхностных атомов остова, сенсibilизированных этими гидроксильными группами в результате «эффекта наездника». Реальный спектр АВПС представляет собой совокупность этих спектров при правильном соотношении числа гидроксильных групп и поверхностных атомов кремния. Кривая 4 на рис. 19 соответствует сумме спектров 2 и 3 в соотношении 1:1. Как видно, этот спектр очень хорошо согласуется с экспериментальным.

#### г. Композиционная структура и колебательный спектр адсорбированной воды

Надежность результатов моделирования структуры частицы аэросила позволила рассмотреть более детально проблему адсорбции воды.<sup>93</sup> Как было сказано выше, кластер Si10 относится к кластерам среднего размера, позволяющим воспроизвести реальное структурное соответствие изолированной функциональной группы и остова вещества. На рис. 20 представлена оптимизированная структура этого кластера

<sup>†</sup> Введение термина базисная плоскость в этом случае условно. Под ним понимается сечение, выявляющее гексагонный орнамент структуры.

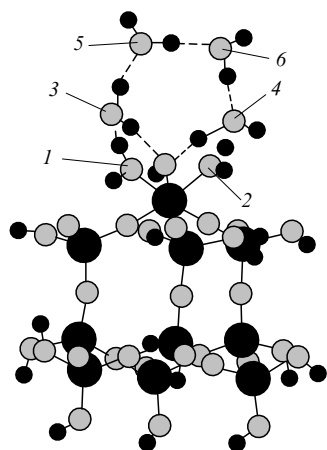


Рис. 20. Кластер  $\text{Si}_{10}\text{w}_6$  (72) с шестью молекулами воды (расчет по методу MNDO/H)<sup>103</sup>

(см. подробнее<sup>93</sup>), взаимодействующего с шестью молекулами воды (приближение MNDO/H, программный комплекс CLUSTER-Z1).<sup>97</sup>

Молекулы воды адсорбируются на поверхности аэросила коллективно, что подтверждает вывод, сделанный в результате качественного анализа экспериментального спектра адсорбированной на аэросиле воды (см. гл. V). Две первые молекулы координируются атомом кремния силанольной группой, при этом его координационное число становится равным шести. Остальные молекулы воды связываются координированными водородными связями. На рис. 21 представлены экспериментальный и расчетный спектры АВПС. Как и в предыдущих спектрах, расчетные спектры подвергались незначительной коррекции по частоте.

Как видно, расчетный и измеренный спектры согласуются в главных чертах. Превышение интенсивности экспериментального спектра над расчетным в высокочастотной области может быть связано с присутствием в экспериментальном спектре вклада двух и более многофононных состояний. Недостаток интенсивности в низкочастотной области связан с тем, что состав адсорбционных водных комплексов на поверхности аэросила неоднороден:<sup>93</sup> помимо центров, содержащих шесть молекул, имеются центры с числом молекул от одной до пяти. Вопрос полного согласования расчет-

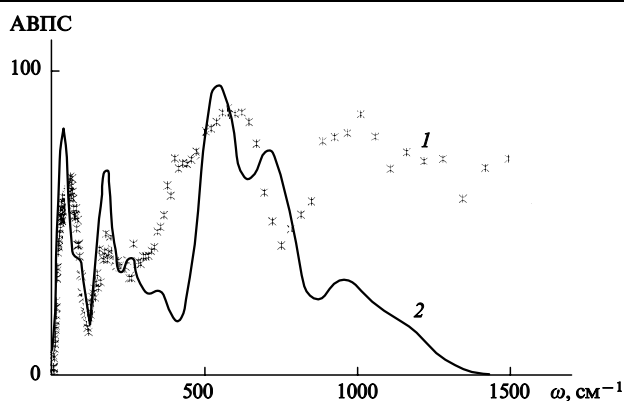


Рис. 21. Колебательный спектр воды, адсорбированной на аэросиле.<sup>103</sup>

1 — Экспериментальная кривая,  $T = 10 \text{ K}$  (см.<sup>25</sup>); 2 — расчет для кластера  $\text{Si}_{10}\text{w}_6$  (см.<sup>103</sup>)

ных и экспериментальных спектров, таким образом, включает проблему определения числа этих центров.

Полученное хорошее согласие расчетных и экспериментальных базисных спектров компонентов аэросила в целом свидетельствует о правомерности представленных моделей, описывающих плотноупакованную структуру аморфного кремнезема.

## 2. Вычислительное моделирование силикагелей

Известно, что силикагель характеризуется большой изменчивостью свойств.<sup>2</sup> Это относится как к плохой воспроизводимости продукта уже на стадии его получения, так и к изменению его свойств и их чувствительности к внешним условиям. Можно утверждать, что основным свойством силикагеля является «течение» его структуры, так что каждый образец силикагеля — это не одно и то же фиксированное структурное состояние аморфного кремнезема, а «мгновенный снимок» в цепи структурных превращений. На основании вышесказанного задача моделирования структуры силикагеля представляется непростой, поскольку неизвестно, какой именно «мгновенный снимок» реальной структуры следует воспроизвести. Приступая к моделированию структурных кластеров силикагеля,<sup>34</sup> авторы не ставили перед собой задачу воспроизведения определенной структурной конфигурации. Их целью было найти ответы на следующие основные вопросы, которые можно сегодня адресовать структуре силикагеля,<sup>28</sup> а именно: как образуются поры силикагеля; от чего зависит их размер; почему колебательные спектры остова и гидроксильной оболочки силикагеля зависят от размера пор; что представляют собой обнаруженные экспериментально адсорбированная и квазисвободная вода в порах; почему колебательный спектр адсорбированной воды не зависит от размера пор.

В основе структуры силикагеля-циклокремнезема лежат циклы кремнекислородных тетраэдров разного размера. Было отмечено, что рыхлая структура, характерная для силикагеля, может образовываться лишь циклами достаточно большого размера. Структурные модели нескольких таких больших циклов были первично построены и оптимизированы в рамках программы MM2 (см.<sup>112</sup>), а затем дополнительно оптимизированы по методу AM1 с помощью комплекса программ CLUSTER-Z1.<sup>97</sup> Найдено, что по мере увеличения размера структура цикла все более отклоняется от плоской. Одновременно наблюдается заметное стремление к «клеточному делению» цикла с образованием циклов меньшего размера.

Естественно предположить, что структура силикагеля образуется в результате сочленения циклов разного размера. Следует отметить, что циклы должны быть достаточно большими, так как конденсация циклов с числом атомов кремния, равным четырем, пяти, шести, приводит к образованию плотноупакованных структур типа аэросила или кварцевого стекла.<sup>33</sup> Несомненно, что эти небольшие циклы также участвуют в формировании структуры силикагеля, но они играют, скорее всего, лишь связующую роль.

Большие циклы, как правило, являются сильно деформированными и неплоскими, так что при объединении, скажем, двух таких циклов, они могут «схлопнуться». Если учесть, что образование геля происходит в присутствии сольватированных ионов щелочного металла, то логично предположить, что главная роль ионов заключается в стабилизации такой структуры. На рис. 22 представлена одна из возможных структур, образованная двумя циклами, содержащими 7 и 8 атомов кремния и имеющими две общие силоксановые связи. Видно, что эти циклы образуют «створки полураскрытой раковины». Вероятно, наличие сольватированного иона внутри этой структуры препятствует ее схлопыванию и способствует растяжению циклов. На основе этого было

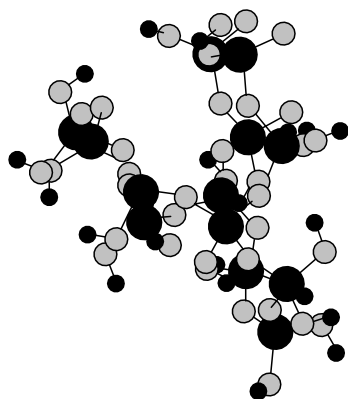


Рис. 22. Кластер  $Si_{13dc}$  (75), состоящий из двух циклов  $Si_7c$  и  $Si_8c$  (стартовая модель)<sup>34</sup>

предположено, что силикагель представляет собой твердый каркас, имеющий структуру ажурной сетки, подобной сетке плохо надутого футбольного мяча с нерегулярной структурой.<sup>34</sup> Ячейки этого каркаса, в отличие от ячеек обычного футбольного мяча или правильных фуллереновых структур типа  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , представляют собой не идеальные гекса- и пентагоны, а являются неплоскими циклами кремний-кислородных тетраэдров разного размера. Сохранение формы каркаса во время синтеза обеспечивается сольватированными ионами (одним или несколькими), после удаления которых остаются поры разного размера.

Важно отметить, что образование циклов, их стыковка и образование каркаса, ограничивающего пору, несомненно, являются статистическими процессами. Естественно, что они сильно подвержены влиянию внешних условий. Так, некоторые циклы при этом могут размыкаться. Их число определяется, в частности, концентрацией кислоты. Этим, по-видимому, и объясняется затрудненность воспроизводимости структур силикагеля, упомянутая выше. В свою очередь, агрегирование таких элементарных каркасов по принципу плотной упаковки, применимому к сферическим или квазисферическим частицам, будет приводить к образованию глобулярной мезоструктуры, что и наблюдается экспериментально.<sup>2</sup>

В соответствии с вышеизложенным, иерархия кластеров, описывающих структуру силикагеля, представляется следующей. Малыми кластерами, моделирующими периферийные функциональные группы (в данном случае гидроксильные группы), являются замкнутые и разомкнутые циклические структуры, содержащие восемь и более атомов кремния, а также места стыка двух циклов. Кластерами среднего размера, воспроизводящими упаковку малых кластеров и распределение атомов ближнего порядка, являются модельные макроциклические структуры, которые могут различаться типом соединений, включающих один, два и более атомов кремния. Большими кластерами, отображающими распределение атомов на больших расстояниях и распределение функциональных групп, следует считать фрагмент поверхности каркаса, состоящий из двух-трех сочленений.

Предлагаемая модель структуры силикагеля не противоречит известным макроскопическим свойствам этого вещества. Более того, она позволяет на качественном уровне объяснить ряд микроскопических свойств, не получивших объяснения до сих пор, в том числе колебательные спектры. Из приведенных моделей видно, что осто́в силикагеля представляет собой ажурную сетку, состоящую из цепочек силоксановых связей. Большая ширина размерного распределения циклов в этой структуре и ее лабильность очевидны, вследствие чего возможна изменчивость распределения валентных

углов  $Si-O-Si$  и  $O-Si-O$  от образца к образцу, с чем связаны основные изменения в наблюдаемых спектрах осто́ва<sup>26</sup> (см. рис. 8).

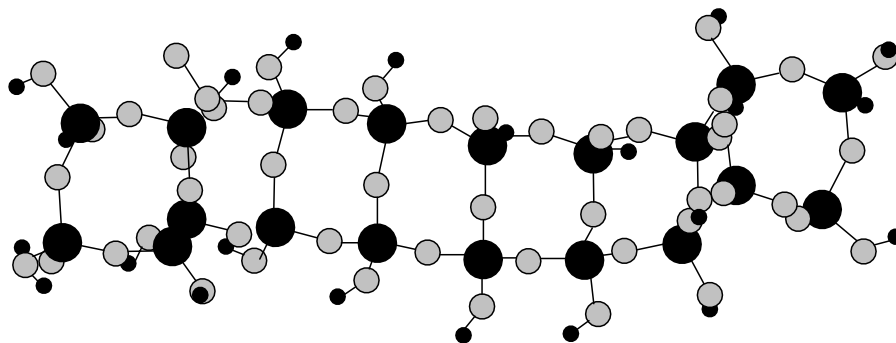
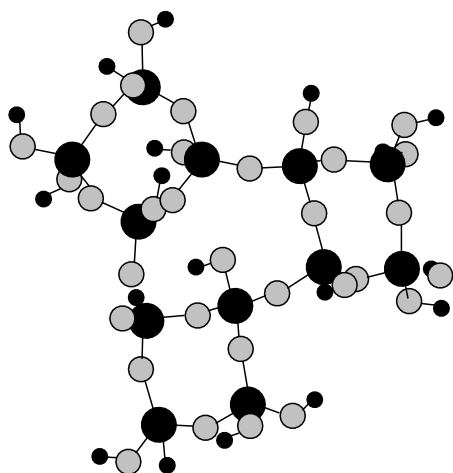
Гидроксильные компоненты силикагелей представляют собой набор из трех кремний-гидроксильных групп, а именно, силандиольные группы замкнутых циклов, силантриольные группы на концах разомкнутых циклов и силанольные группы в местах стыка циклов. Таким образом, их колебательные спектры являются составными. Они будут зависеть от числа кремний-гидроксильных групп различного типа. В то же время очевидно, что соотношение чисел этих групп статистически распределено в достаточно большой области значений и может быть различным даже для разных фракций продуктов одного и того же технологического цикла. Авторы работы<sup>34</sup> полагают, что именно с этим обстоятельством связано различие наблюдаемых спектров колебаний гидроксильных компонентов силикагелей СГ100 и СГ20, представленных на рис. 9.

Что касается спектра колебаний адсорбированной воды (см. рис. 13, б), то его постоянство в условиях гетерогенности центров адсорбции и конкуренции между ними отражает тот факт, что в этой конкуренции в каждом образце побеждает один и тот же центр. Поскольку таким центром является одна из трех возможных кремний-гидроксильных групп, она будет общей для всех образцов. Продолжающиеся расчеты позволяют выяснить, какая именно кремний-гидроксильная группа определяет адсорбцию воды в силикагеле. В отличие от аэросила, в структуре силикагелей как одинаковые, так и различные кремний-гидроксильные группы располагаются рядом, в связи с чем простейшие малые кластеры, представляющие изолированные группы в аэросиле, не могут рассматриваться как подходящие структурные модели. Именно поэтому в случае силикагеля в качестве малых кластеров следует рассматривать сами циклы или достаточно протяженные фрагменты циклов, а также места их соединения.

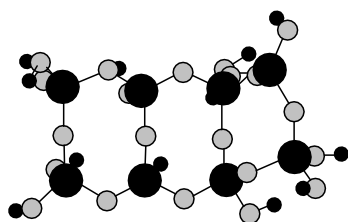
### 3. Вычислительное моделирование аэрогеля

Простейшей моделью структуры аэрогеля-поликремнезема является цепочка кремнекислородных тетраэдров.<sup>32</sup> Каждый атом кремния в такой цепочке связан с двумя атомами кислорода силоксановой цепочки и с двумя гидроксильными группами. Таким образом, основной функциональной группой гидроксильного компонента аэрогеля, состоящего из изолированных цепочек, должна быть силандиольная группировка. Однако сравнительным анализом базисных колебательных спектров гидроксильных компонентов различных дисперсных кремнезёмов (см. гл. V) установлено, что основным элементом гидроксильного компонента аэрогеля является силанольная группа. Естественно предположить, что аэрогель представляет собой не монополикремнезем, образованный одиночными цепочками, а ди- или более сложный поликремнезем (см. классификацию в работе<sup>94</sup>), структурными фрагментами которого являются двойные или более сложные полосы-ленты. Ввиду большого объема капиллярных пустот макрообразца трудно предположить, что он состоит из многоцепочечных лент, так как при этом его плотность должна была бы быть достаточно высокой. Скорее всего, число цепочек в лентах вряд ли превышает 2–3. Одна из возможных структур такого рода приведена на рис. 23. Структура имеет неплоскую форму. Следует обратить внимание на квазирегулярную структуру ячеек в средней части цепи. Основным размерным параметром модельного кластера является длина ленты и поэтому граница между кластером среднего размера и большим кластером достаточно условна. Особым местом структуры является стык нескольких лент, одна из возможных моделей которого показана на рис. 24.

Основными функциональными группами на периферии ленты являются силанолы. Тем не менее из анализа модели

Рис. 23. Ленточный кластер  $\text{Si}_{20b}$  (96) (стартовая модель)<sup>35</sup>Рис. 24. Кластер стыка лент  $\text{Si}_{12b}$  (63) (стартовая модель)<sup>35</sup>

структуры аэрогеля очевидно, что кластер, содержащий изолированную силанольную группу и оказавшийся хорошей моделью силанольных групп аэросила, не может моделировать функциональные группы аэрогеля. Причиной тому является обстоятельство, что в аэрогеле, в отличие от аэросила, силанольные группы располагаются рядом на расстоянии  $\sim 3.5 \text{ \AA}$ , так что в процессе взаимодействия цепочки с водой, будут принимать участие несколько групп. Другой причиной является существенное отличие основной цепочечной структуры силоксановых связей аэрогеля от плотноупакованной структуры аэросила. Вследствие этого малый кластер, необходимый, по мнению авторов работы<sup>35</sup>, для моделирования функциональных групп и рассмотрения взаимодействия аэрогеля с водой, должен иметь достаточно сложную структуру. Одна из возможных моделей такого кластера изображена на рис. 25.

Рис. 25. Малый кластер структуры аэрогеля  $\text{Si}_{8b}$  (42) (стартовая модель)<sup>35</sup>

Представленные модельные структуры аэрогеля хорошо согласуются с имеющимися представлениями о его структуре,<sup>3</sup> детализируя их на атомном уровне. Вместе с тем они позволяют объяснить отличительную особенность колебательных спектров его компонентов — их узкополосность. Такой вид спектров, как известно, действительно характерен для полимеров,<sup>89</sup> что еще раз подтверждает разумность представленной модели этого кремнезема.

\* \* \*

Физико-химическое явление, рассмотренное выше, было названо технологическим полиморфизмом. И это словосочетание является не просто данью моде на новые термины, но оказалось наполненным богатым внутренним смыслом. Полиморфизм аморфных кремнезёмов надёжно установлен по их колебательным спектрам, являющимся «отпечатками пальцев» структуры вещества. Факт существования такого полиморфизма хорошо известен для лабильных систем.<sup>113</sup> Можно было бы ограничиться этой ссылкой и попытаться качественно описать исследованные дисперсные аморфные кремнезёмы по степени их лабильности. Однако гораздо более продуктивным оказался путь, основанный на свойствах вещества, характерных только для него и позволяющих ввести характерный численный параметр (или параметры), с помощью которого можно осуществить их классификацию. Так, в случае аморфных веществ молекулярного строения успех в понимании полиморфных мод аморфного состояния был достигнут благодаря рассмотрению этих мод как соответствующих прототипов мезофаз жидкокристаллического состояния.<sup>113</sup> Классификация аморфных фаз сразу же позволила обсуждать конкретные структурные модели вещества. В случае дисперсных кремнезёмов таким классификационным путеводителем оказалась технология получения продуктов, а классификационными параметрами — размерность и мультиплетность структур, образующихся при упаковке кремний-кислородных тетраэдров. Установленные классификационные структурные моды позволили не только по-новому взглянуть на разных представителей этого вещества, но и предложить достаточно однозначный алгоритм моделирования соответствующих структур.

Другим указанием на плодотворность введенной терминологии является возможность ее обобщения на весь класс наноматериалов, к которым относятся и представленные выше кремнезёмы. Характерной чертой этих веществ является значительный вклад в их структуру поверхностей и границ раздела. Это же обстоятельство, в свою очередь, делает наноматериалы исключительно чувствительными к технологии изготовления и условиям содержания. Вследствие этого, как хорошо известно технологам, химическая формула вещества в действительности часто описывает целое семейство нанопроductов. Нередко возникает ситуа-

ция, когда исследователь фундаментальных эффектов в наноматериалах чрезвычайно озабочен «грязью» на поверхности образца. Однако эта «грязь» на поверхности и границах раздела наноматериалов жестко подчиняется законам химического взаимодействия и может быть идентифицирована или предсказана с помощью комплексного исследования того же технологического полиморфизма. Такой подход был успешно осуществлен, например, в случае семейства порошков нитрида кремния разного происхождения.<sup>101</sup> Особое внимание следует обратить на то обстоятельство, что в таком комплексном подходе квантовохимическое моделирование превращается в активное вычислительное средство и приобретает значение анализирующего инструмента. Это особенно важно в связи с грядущим наступлением эры нанотехнологии, переводящей привычный для нас мир вещей на уровень практического атомоведения.

## Литература

1. Р.Айлер. *Химия кремнезема. Т.1, 2*. Мир, Москва, 1982
2. И.Е.Неймарк, Р.Ю.Шейнфайн. *Силикагель: его получение, свойства и применение*. Наукова думка, Киев, 1973
3. *Aerogels*. (Ed. J.Fricke). Springer, Heidelberg; Berlin; New York, 1986
4. *Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии*. (Под ред. Г.В.Лисичкина). Химия, Москва, 1986
5. В.А.Тертых, Л.А.Белякова. *Химические реакции с участием поверхности кремнезема*. Наукова думка, Киев, 1991
6. А.А.Чуйко, Ю.И.Горлов. *Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции*. Наукова думка, Киев, 1992
7. Л.Литтл. *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул*. Мир, Москва, 1969
8. M.L.Hair. *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*. Marcel Dekker, New York, 1967
9. А.Н.Лазарев. *Колбательные спектры и строение силикатов*. Наука, Ленинград, 1968
10. V.Ya.Davydov, A.V.Kiselev, L.T.Zhuravlev. *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 2254 (1964)
11. А.В.Киселев, В.И.Лыгин. *Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ*. Наука, Москва, 1972
12. G.D.Parfitt, K.S.W.Sing. In *Silicas*. (Ed. D.Barby), Academic Press, New York, 1976. P.143
13. В.И.Лыгин. *Журн. физ. химии*, **63**, 289 (1989)
14. В.В.Брей. В кн. *Химия, физика и технология поверхности. Вып. 1*. Наукова думка, Киев, 1993. С.75
15. V.Khavryutchenko, I.Natkaniec, E.Sheka. In *The VI Int. School on Neutron Physics, Alushta'90*. Joint Inst. for Nuclear Research, Dubna, 1991. P.157
16. E.Sheka. *Physica B*, **174**, 227 (1991)
17. И.И.Гуревич, Л.В.Тарасов. *Физика нейтронов низких энергий*. Наука, Москва, 1965
18. E.Preuss, M.Wuttig, E.Sheka, I.Natkaniec, P.Nechitajlov. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **54/55**, 425 (1990)
19. В.А.Заец, Е.А.Никитина, В.Д.Хаврюченко, Е.Ф.Шека, И.Натканец, П.Б.Нечитайлов, А.Ю.Музычка. *Поверхность. Физика, химия, механика*, (9), 33 (1992)
20. E.F.Sheka, I.Natkaniec, V.Khavryutchenko, P.Nechitajlov, A.Muzychka, V.Ogenko, I.Markichev, J.Brankowski, J.Krawczyk. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **54/55**, 855 (1990)
21. E.Sheka, V.Khavryutchenko, I.Natkaniec, V.Ogenko, I.Markichev, A.Muzychka, P.Nechitajlov. *Physica B*, **174**, 182 (1991)
22. I.Natkaniec, J.Fricke, V.Khavryutchenko, I.Markichev, A.Muzychka, V.Ogenko, G.Reichenauer, E.Sheka. *Physica B*, **180/181**, 522 (1992)
23. Е.Ф.Шека, В.Д.Хаврюченко, И.Натканец, И.В.Маркичев, А.Ю.Музычка, П.Б.Нечитайлов. *Журн. структ. химии*, **33** (4), 66 (1992)
24. Е.Ф.Шека, И.Натканец, В.Д.Хаврюченко, П.Б.Нечитайлов, И.В.Маркичев, А.Ю.Музычка. *Журн. физ. химии*, **67**, 38 (1993)
25. И.В.Маркичев, И.Натканец, Е.Ф.Шека. *Журн. структ. химии*, **34** (1), 54 (1993)
26. И.В.Маркичев, И.Натканец, Е.Ф.Шека. *Журн. структ. химии*, **34** (1), 64 (1993)
27. И.В.Маркичев, А.Ю.Музычка, И.Натканец, Е.Ф.Шека. *Журн. структ. химии*, **34** (4), 29 (1993)
28. И.В.Маркичев, И.Натканец, В.Д.Хаврюченко, Е.Ф.Шека. *Журн. структ. химии*, **34** (4), 39 (1993)
29. E.F.Sheka, I.Natkaniec, I.Markichev, A.Chuyko, V.Khavryutchenko, V.Ogenko. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **50**, 221 (1993)
30. E.F.Sheka, V.D.Khavryutchenko. *Phys. Low-Dim. Struct.*, **3**, 77 (1994)
31. V.Khavryutchenko, E.Sheka. *React. Kinet. Cat. Lett.*, **50**, 389 (1993)
32. В.Д.Хаврюченко, Е.Ф.Шека. *Журн. структ. химии*, **35** (2), 74 (1994)
33. В.Д.Хаврюченко, Е.Ф.Шека. *Журн. структ. химии*, **35** (3), 16 (1994)
34. В.Д.Хаврюченко, Е.Ф.Шека. *Журн. структ. химии*, **35** (3), 27 (1994)
35. В.Д.Хаврюченко, Е.Ф.Шека. *Журн. структ. химии*, **35** (3), 35 (1994)
36. E.F.Sheka, V.D.Khavryutchenko, E.A.Nikitina. *Herald Rus. Academy of Techn. Sci., Part B*, **1** (7), 592 (1994)
37. N.Sheppard. *Pure Appl. Chem.*, **4**, 71 (1962)
38. B.A.Morrow, A.J.McFarlan. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1395 (1992)
39. В.И.Гавриленко, А.М.Грехов, Д.В.Корбутяк, В.Г.Литовченко. *Оптические свойства полупроводников*. Наукова думка, Киев, 1987
40. J.M.Severin, J.M.J.Vankan. *Philips J. Res.*, **45**, 35 (1990)
41. А.В.Киселев, В.И.Лыгин, К.Л.Щепалин. *Журн. физ. химии*, **60**, 1701 (1986)
42. В.И.Лыгин, К.Л.Щепалин. *Журн. физ. химии*, **62**, 2115 (1988)
43. A.G.Grivtsov, L.T.Zhuravlev, G.A.Gerasimova, L.G.Khazin. *J. Colloid Interface Sci.*, **126**, 134 (1988)
44. К.Уиндзор. *Рассеяние нейтронов от импульсных источников*. Энергоатомиздат, Москва, 1985
45. P.G.Hall, A.Pidduck, C.J.Wright. *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 339 (1981)
46. H.Boutin, H.Prask. *Surf. Sci.*, **2**, 261 (1964)
47. J.W.White. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **75**, 379 (1971)
48. K.Tempelhoff, K.Feldman. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **256**, 369 (1975)
49. F.M.Etzler. *J. Colloid Interface Sci.*, **92**, 43 (1983)
50. A.Pidduck. ThD University of Exeter, 1980
51. P.B.Barraclough, P.G.Hall. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**, 1360 (1978)
52. P.G.Hall, M.A.Rose. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74**, 1221 (1978)
53. D.C.Steytler, J.C.Dore, C.J.Wright. *Mol. Phys.*, **48**, 1031 (1983)
54. D.C.Steytler, J.C.Dore. *Mol. Phys.*, **56**, 1001 (1985)
55. M.Dunn, J.C.Dore. *J. Cryst. Growth*, **92**, 233 (1988)
56. J.-C.Li, S.M.Bennington, M.J.Benham, D.K.Ross, J.Tomkinson. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, (101), 109 (1987)
57. J.-C.Li, D.K.Ross, L.Howe, P.G.Hall, J.Tomkinson. *Physica B*, **156/157**, 376 (1987)
58. A.Mangel, S.Maynard, N.S.Clarke. In *Annual Report ISIS*. Rutherford and Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, 1991. P.A274
59. P.C.H.Mitchell, J.Tomkinson. In *Annual Report ISIS*. Rutherford and Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, 1991. P.A284
60. K.H.Jacob, W.Langel. In *Annual Report ISIS*. Rutherford and Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, 1990. P.A216
61. P.Sundberg, J.Tomkinson. In *Annual Report ISIS*. Rutherford and Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, 1990. P.A223
62. M.Arai, A.D.Taylor, A.C.Hannon, S.M.Bennington. In *Annual Report ISIS*. Rutherford and Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, 1991. P.A212
63. H.Jobic, W.Jacobs. In *Annual Report ISIS*. Rutherford and Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, 1991. P.A278
64. A.C.Wright, C.A.Guy, R.N.Sinclair, A.C.Hannon. In *Annual Report ISIS*. Rutherford and Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, 1991. P.A299
65. M.-C.Bellissent-Funel, J.Teixeira, L.Bosio. *J. Chem. Phys.*, **87**, 2231 (1987)

66. A.I.Kolesnikov, J.-C.Li, D.K.Ross, V.V.Sinitzyn, O.I.Barkalov, E.L.Bokhenkov, E.G.Ponyatovski. *Phys. Lett. A*, **68**, 308 (1992)
67. J.-C.Li. In *Annual Report ISIS*. Rutherford and Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, 1991. P.A292
68. J.-C.Li, D.Londono. In *Annual Report ISIS*. Rutherford and Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, 1990. P.A167
69. J.-C.Li, D.Londono. In *Annual Report ISIS*. Rutherford and Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, 1990. P.A228
70. J.-C.Li, D.Londono. In *Annual Report ISIS*. Rutherford and Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, 1990. P.A229
71. C.Andreani. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **16**, L513 (1983)
72. C.Andreani, P.Bosi, F.Sacchetti, C.K.Loong. *J. Chem. Phys.*, **83**, 750 (1985)
73. J.-C.Li, D.K.Ross, L.Howe, P.G.Hall, J.Tomkinson. *Physica B*, **156/157**, 376 (1989)
74. H.Prask, H.Boutin, S.Yip. *J. Chem. Phys.*, **48**, 3367 (1968)
75. J.O.Burgman, J.Sciesinski, K.Sköld. *Phys. Rev.*, **170**, 808 (1968)
76. S.-H.Chen, K.Toukan. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1360 (1984)
77. G.Reichenauer, J.Fricke, U.Buchenau. *Europhys. Lett.*, **8**, 415 (1989)
78. J.K.Kjems, T.Freltoft, D.Posselt, D.Richter. In *Dynamics of Disordered Materials*. (Eds D.Richter, A.J.Dianoux, W.Petry, J.Teixeira). Springer, Heidelberg; Berlin; New York, 1989. P.297
79. H.Conrad, G.Reichenauer, J.Fricke. In *Dynamics of Disordered Materials*. (Eds D.Richter, A.J.Dianoux, W.Petry, J.Teixeira). Springer, Heidelberg; Berlin; New York, 1989. P.304
80. H.Conrad, U.Buchenau, R.Schötzler, G.Reichenauer, J.Fricke. *Phys. Rev. B, Condens Matter*, **41**, (1990)
81. R.Vacher, T.Woignier, J.Pelous, G.Coddens, E.Courtens. *Europhys. Lett.*, **8**, 161 (1989)
82. Г.Балука, А.В.Белушкин, С.И.Брагин, Т.Залески, М.З.Ишмухаметов, И.Натканец, В.Олеярчик, Я.Павелчик. *Сообщ. ОИЯИ*, P13-84-242, Дубна, 1984
83. Э.Л.Бохенков, И.Натканец, Е.Ф.Шека. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **70**, 1027 (1976)
84. А.И.Колесников, Э.Л.Бохенков, Е.Ф.Шека. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **84**, 2180 (1983)
85. И.В.Маркичев, И.Натканец, Е.Ф.Шека. *Журн. структ. химии*, **34** (1), 44 (1993)
86. Дж.Тейлор. *Введение в теорию ошибок*. Мир, Москва, 1985
87. Н.Н.Калиткин. *Численные методы*. Наука, Москва, 1978
88. Н.С.Бахвалов, Н.П.Жидков, Г.М.Кобельков. *Численные методы*. Наука, Москва, 1987
89. Л.А.Грибов. *Теория инфракрасных спектров полимеров*. Наука, Москва, 1977
90. C.J.Brinker, K.D.Keefer, D.W.Schaefer, C.S.Ashley. *J. Non Cryst. Solids*, **48**, 47 (1982)
91. А.Н.Лазарев, А.П.Миргородский, М.Б.Смирнов. *Колебательные спектры и динамика ионно-ковалентных кристаллов*. Наука, Ленинград, 1985
92. Ю.И.Горлов, В.А.Заец, А.А.Чуйко. *Теорет. эксперим. химия*, **22**, 533 (1986)
93. V.D.Khavryutchenko, E.F.Sheka. In *The XIII European Chemistry at Interfaces Conf.* Inst. of Surface Chem., Kiev, 1994. P.71
94. Ф.Либау. *Структурная химия силикатов*. Мир, Москва, 1988
95. И.Д.Морохов, Л.И.Трусов, С.П.Чижик. *Ультрадисперсные металлические среды*. Атомиздат, Москва, 1977
96. M.J.S.Dewar. *Theochem. J. Mol. Struct.*, **56**, 301 (1989)
97. В.А.Заец. *Комплекс программ вычислительной химии CLUSTER-Z1*. Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, 1990
98. В.А.Заец. *Комплекс программ вычислительной химии CLUSTER-Z2*. Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, 1990
99. Н.Н.Бесперстов, А.Ю.Музычка, И.Натканец, П.Б.Нечитайлов, Е.Ф.Шека, Ю.Л.Шитиков. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **96**, 1752 (1989)
100. E.Sheka, E.Nikitina, V.Khavryutchenko, V.Zayetz, I.Natkaniec, P.Nechitaylov, A.Muzychka. *Physica B*, **174**, 187 (1991)
101. I.Markichev, E.Sheka, N.Goncharova, I.Natkaniec, A.Muzychka, V.Chukalin, V.Khavryutchenko, E.Nikitina. *Physica B*, **198**, 200 (1994)
102. С.Борисов, Н.Балаганов, В.Губанов. *Взаимодействие газов с поверхностью твердых веществ*. Наука, Москва, 1988
103. E.F.Sheka, V.D.Khavryutchenko, E.A.Nikitina. *Phys. Low-Dim. Struct.*, **1**, 1995 (в печати)
104. P.Ugliengo, V.Saunders, E.Garrone. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2260 (1990)
105. В.И.Лыгин, Х.Г.Магомедбеков. *Журн. структ. химии*, **26** (3), 28 (1985)
106. A.F.Wright, M.S.Lehmann. *J. Solid State Chem.*, **36**, 371 (1981)
107. D.R.Peacor, M.J.Buerger. *Am. Mineral.*, **47**, 539 (1962)
108. K.Kihara. *Z. Kristallogr.*, **148**, 237 (1978)
109. В.А.Соболев, В.С.Иванов, В.И.Фурман. *Укр. физ. журн.*, **43**, 147 (1977)
110. Е.Ф.Шека, В.Д.Хаврюченко, И.Натканец, И.В.Маркичев, А.Ю.Музычка, П.Б.Нечитайлов. *Журн. структ. химии*, **33** (4), 66 (1992)
111. В.Д.Хаврюченко. *Комплекс программ вычислительной колебательной спектроскопии COSPECO*. Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, 1990
112. Т.Кларк. *Компьютерная химия*. Мир, Москва, 1990
113. Е.Ф.Шека. *Успехи физ. наук*, **160**, 263 (1990)

## TECHONOLOGICAL POLYMORPHISM OF DISPERSE AMORPHOUS SILICAS: INELASTIC NEUTRON SCATTERING AND COMPUTATIONAL MODELLING

**E.F.Sheka, V.D.Khavryuchenko, I.V.Markichev**

*Russian Peoples' Friendship University*

*3, Ul. Ordjonikidze, 117302 Moscow, Russian Federation, Fax: +7(095)954-0336*

*Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research*

*141980 Dubna, Russian Federation*

*Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine*

*31, Prosp. Nauki, 252028 Kiev, Ukraine*

The results concerning the vibrational spectra for a set of commercial amorphous highly disperse silicas (aerosil, silica gel, and aerogel), studied in details by inelastic neutron scattering, are reviewed. The observed phenomenon of a technological polymorphism as well as quantum chemical modelling of the structure and vibrational spectra of the related polymorphic modifications are discussed.

Bibliography — 113 references.

*Received 30th December 1994*