

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОЛИМОРФИЗМ ДИСПЕРСНЫХ АМОРФНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ: НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ НА КОЛЕБЛЮЩИХСЯ АТОМАХ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Е.Ф.Шека, И.В.Маркичев

Российский университет дружбы народов, Москва

*И.Натканец**, *В.Д.Хаврюченко***

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

В обзоре систематизируются результаты подробного исследования колебательных спектров ряда промышленных аморфных высокодисперсных кремнеземов (аэросил, силикагель, аэрогель) с помощью неупругого рассеяния нейтронов. Обсуждаются обнаруженное явление технологического полиморфизма и результаты квантово-химического моделирования структур и колебательных спектров соответствующих полиморфных модификаций.

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.

1. ВВЕДЕНИЕ

Класс химических веществ, известных под общим названием «кремнеземы», объединяющий как природные вещества — от кварца и кристобалита до полудрагоценных камней, так и искусственные — от кварцевого

*Постоянный адрес: Институт ядерной физики им. Х.Неводничаньского, 31-342 Краков, Польша

**Постоянный адрес: Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины, 252028, Киев, Украина

стекла до аэрогеля, в своем основании имеет простейшее соединение: оксид кремния (SiO_2) [1]. Семейство аморфных высокодисперсных кремнеземов, включающее аэросилы, аэросилогели, силикагели, пористые стекла, силихромы и аэрогели, входит в него как составная часть [2,3].

Важность высокодисперсных кремнеземов для химии и химической технологии трудно переоценить. Они в больших количествах используются в химической промышленности как адсорбенты, наполнители и разрыхлители [4]. Кремнеземы известны одновременно как лекарства и как усилители биологической активности веществ и лекарств, а также как хемосорбенты, консерванты для живых вакцин и т.д. Их многочисленные применения базируются на уникальной поверхностной активности, природа которой интенсивно изучается в течение длительного времени [5,6].

Исследованиям дисперсных кремнеземов посвящено огромное количество работ. Довольно длительное время они проводились, главным образом, эмпирическими химическими методами, и лишь в конце 60-х годов началось применение спектрометрических методов — колебательной ИК- и КР-спектроскопии [7—13] и спектроскопии ЯМР (см. обзор в [14]). Однако как из-за сложностей экспериментального характера, так и из-за трудностей в интерпретации полученных данных результаты являются во многом качественными, что затрудняет использование оптической колебательной спектроскопии для структурно-композиционного изучения этих веществ.

В отличие от оптической, нейтронная колебательная спектроскопия достигла в последние годы [15,16] 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 (НРН) в общем случае является объемным методом исследования из-за большой средней длины свободного пробега нейтронов в среде (порядка 10^{-2} м) [17]. Однако если удельная поверхность увеличивается, как это имеет место в случае высокодисперсных веществ, и если поверхность образца покрыта водородосодержащими веществами (ядра протия 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 водородосодержащих адсорбентов, но и для колебаний подложки в результате «эффекта всадника» [18,19]. Дисперсные кремнеземы удовлетворяют обоим приведенным условиям, поэтому применение к ним спектроскопии НРН оказалось чрезвычайно успешным. В результате проведения серии целенаправленно спланированных экспериментов [20—29] удалось определить спектры колебаний объема, или остова, ряда представителей этих веществ и колебаний поверхностных зон. Результаты, полученные для серии

различных промышленных кремнезёмов, оказались принципиально значимыми. Было показано, что исследованным кремнезёмам соответствовали настолько различные колебательные спектры остовов и поверхностных зон, что возникла необходимость отнести эти вещества к принципиально различным структурным образованиям [30—32]. Так было спектрально обнаружено явление, получившее название технологического полиморфизма [30]. Оно легло в основу нового, алгоритмического подхода к вычислительному моделированию изученных веществ [30—32]. Это моделирование, проведенное на уровне наиболее современных квантово-химических методов [33—35], 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. Верификация подхода была осуществлена успешным сравнением расчетных и экспериментальных колебательных спектров, измеряемых с помощью НРН.

Целью настоящего обзора является систематизация полученных результатов и способов их обработки, направленная на выявление и выработку подхода к изучению специфического явления технологического полиморфизма. Будучи впервые тщательно исследованным для дисперсных кремнезёмов, это явление оказалось одним из отличительных признаков наноразмерных материалов практически любого класса [36], в связи с чем его понимание является одним из определяющих факторов создания основных материалов ближайшего будущего.

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

2.1. Структурные свойства и ИК-поглощение. Известно, что дисперсные аморфные кремнезёмы получают при конденсации и полимеризации, сопровождающей гидролиз тетрагалогенов кремния, их оргоорганических эфиров и солей кремниевой кислоты [1]. Полимеризация приводит к образованию силоксановых (SiOSi) цепочек и непланарных циклов с различным числом членов. Упаковываясь в пространстве, эти цепочки и циклы образуют объёмную структуру (ядро, или остов) кремнезёма. Эти же цепочки и циклы формируют его поверхность. Валентные связи поверхностных атомов кремния насыщены при этом лишь с внутренней стороны поверхности. Имеется «избыток валентности» на внешней стороне, который насыщается в присутствии молекул воды путем присоединения гидроксильных групп различной конфигурации. Возникающие активные центры поверхности охотно адсорбируют воду, вследствие чего вокруг твёрдого силоксанового ядра возникает характерная оболочка, состоящая из гидроксильных групп и адсор-

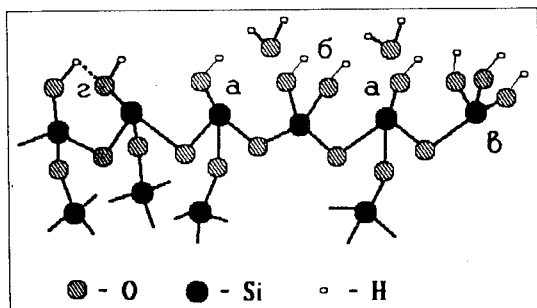


Рис.1. Схематическое представление о структуре аморфного кремнезема: а) силанольные группы, б) силандиольная группа, в) силантриольная группа, г) группы, связанные водородной связью

бированной воды. Этот взгляд на структуру аморфных дисперсных кремнезёмов изложен в хорошо известной монографии Айлера [1]. За годы, прошедшие со дня ее появления, несмотря на решение многих частных проблем (см. последние монографии [4,5]), этот взгляд не претерпел существенных изменений. Так, на рис.1 показана структурная схема дисперсного кремнезема, принимавшаяся по умолчанию пригодной для продукта любого происхождения еще три года назад. На этой схеме силоксановая цепочка представляет поверхностный слой атомов основы. Фрагменты ее разветвления вглубь имитируют развитие объемной структуры. Ненасыщенные связи поверхностных атомов кремния закрыты гидроксильными группами, при этом как число групп, приходящихся на один атом кремния, так и их распределение по поверхности, в общем, четко не определено. Наружный слой приведенного структурного фрагмента занимают молекулы адсорбированной воды, положение которых относительно поверхностных групп также 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 [7—13]. Однако из-за очень сильного поглощения силоксановой матрицы [37] исследования были сосредоточены главным образом в области $3000 + 4000 \text{ см}^{-1}$, в которой находятся частоты валентных колебаний гидроксильных групп и воды. Полученные результаты, даже в сочетании с дейтеро-противным обменом, дают противоречивую картину (см. [11,13]) и остаются наполовину качественными, что видно из обобщенной картины, представленной в табл.1. Как следует из таблицы, на основании данных в области $3000 + 4000 \text{ см}^{-1}$ установить различие между, например, аэросилом, силикагелем и аэрогелем практически невозможно. Что же касается наиболее структурно-чувствительных областей

Таблица 1. Частоты полос поглощения колебаний свободных гидроксильных групп кремнезёмов, обработанных при высоких температурах [13]

Образец	Частоты, см ⁻¹			Интерпретация
	t , °С	ОН	OD	
Пористое стекло	550	4540		Составное колебание валентных колебаний свободных гидроксильных групп в SiOH и валентных колебаний SiO
	750	4550		
Аэрогель	700	4520	3363	Составное колебание валентных и внеплоскостных деформационных колебаний свободных гидроксильных групп в SiOH и SiOD
	750	3850	2840	
Пористое стекло	550	3749	2761	Валентные колебания свободных гидроксильных групп в SiOH и SiOD
	600	3740	2760	
	400	3749	2761	
Силикагель	940	3748		Валентные колебания гидроксильных групп в Si(OH) ₂
	500	3740		
	400	3500		
Аэросил	940	3750		Комбинационные и обертоновые колебания остова кремнезёма
	500	3748		
Аэрогель	700	3750	2740	Деформационные колебания в SiOH или валентные колебания группы OH относительно Si
	450	3743		
Аэросил	400	3737	2755	Деформационные колебания в SiOH
	400	3747	2760	
	400	3747	2760	
Силикагель	400	3500		Внеплоскостные деформационные колебания в SiOH
	400	2000		
Пористое стекло	400	1870		Деформационные колебания в SiOH
	600	1635		
Аэрогель	400	950		Внеплоскостные деформационные колебания в SiOH
	400	870		
Аэрогель	700	770	603	

$0 \div 400 \text{ см}^{-1}$ и $500 \div 1000 \text{ см}^{-1}$, то первая полностью закрыта в ИК-спектрах поглощением силоксанового объема, а вторая по той же причине исследована плохо [37—39]. 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 кремнеземов в ряде базовых реакций [1—5] 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 $3000 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ основными объектами изучения являются гидроксильный покров и адсорбированная вода.

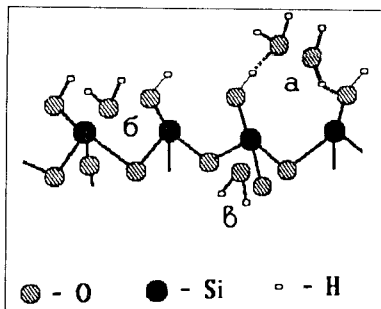
3. Поверхность аэросила равномерно покрыта силанольными группами с плотностью $\sim 4,6 \text{ гр./нм}^2$, что соответствует среднему расстоянию между ними $0,7 \text{ нм}$ [5]. Существование силандиольных групп не оспаривается, однако их количество по данным различных авторов колеблется от 4 до 40% [5,14]. Силантриольные группы на поверхности аэросила в обычных условиях не обнаруживаются [40].

4. Система адсорбат/подложка в случае вода/кремнезем состоит из двух партнеров: силанольной группы и молекулы воды. Расхождения между авторами сводится к вопросу о типе взаимодействия между партнерами. Часть авторов склоняется к координационной природе центров адсорбции воды [6], другие полагают, что молекула воды связывается с гидроксильным центром посредством водородной связи. Из работ недавнего времени, посвященных этому вопросу, следует выделить исследования [14,41,42], в которых делается попытка объяснить механизм адсорбции воды на основании исследования динамики дейтеро-противевого обмена в гидроксильных группах с помощью контроля интенсивности полос поглощения групп ОН и ОД (соответственно 3749 и 2761 см^{-1}). На основании этих исследований сделано два вывода: 1) адсорбция воды идет на гидроксильных группах и 2) на поверхности аэросила есть участки с существенно различной скоростью адсорбции воды, т.е. имеются гидроксильные группы существенно различной структуры. В работе [43] аналогичные выводы сделаны на основании расчетов методом молекулярной динамики. Различные возможные положения адсорбированной на кремнеземе воды изображены на рис.2.

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

— насколько одинаково строение ядра различных промышленных форм аморфных дисперсных кремнеземов;

Рис.2. Схематическое представление о положении адсорбированных молекул воды на поверхности аморфного кремнезема [6]: а) вода, связанная водородной связью, б) вода, координированная в *цис*-положении, в) вода, координированная в *транс*-положении



— как формируется их поверхность и каково распределение на ней гидроксильных групп;

— 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. Этот метод позволил перенести спектральные 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.

2.2. 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 [17,44] были ориентированы на изучение объемных характеристик, поскольку из-за высокой проникающей способности нейтрона вклад поверхностных атомов в спектр рассеяния на образце был неощутимо мал. Однако, как было сказано во введении, ситуация становится более благоприятной для высокодисперсных образцов, что и было подтверждено на примере дисперсных кремнеземов. При исследовании НРН от этих образцов в полной мере проявились основные преимущества нейтронной спектроскопии: чувствительность к противевым ядрам и к изотопному замещению протий — дейтерий, отсутствие правил отбора при передаче энергии, вовлеченность в процесс рассеяния широкого спектра колебательных состояний и др.

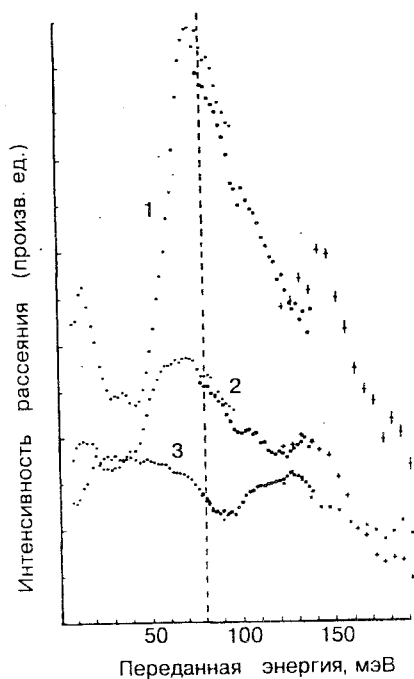


Рис.3. Спектры НРН от силикагеля Gasil1200, 15 К [45] при различной влажности: 1) 13%; 2) 4%; 3) высушенный при 150°C образец

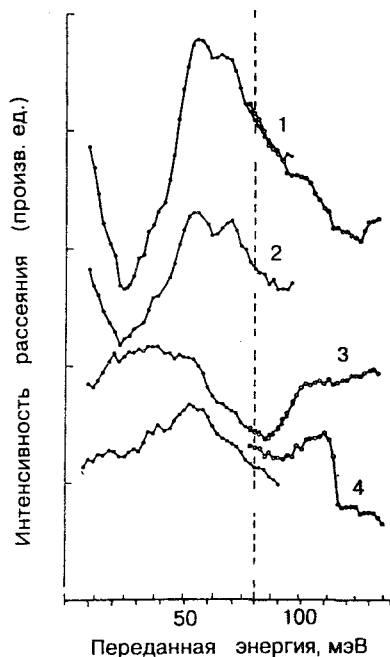


Рис.4. Спектры НРН от силикагеля Spherisorb S20W, 15 К [45] при различной влажности: 1) 3%; 2) 2%; 3) 1%; 4) высушенный при 110° образец

Одна из первых результативных работ по изучению колебаний воды, адсорбированной на поверхности кремнезема, была выполнена в 1981 г. [45]. Предшествующие исследования 1964—1975 гг. [46—48], посвященные той же проблеме, были проведены при комнатной температуре, что ограничивало возможности изучения низкочастотных колебательных мод. В работе [45] были изучены два образца кремнеземов (силикагели) при температуре 15 К: Gasil1200 (расчетный диаметр пор 21 Å, удельная поверхность 850 м²/г) и Spherisorb S20W (соответственно 89 Å и 232 м²/г). Основным результатом работы явилось установление отличия спектра колебаний воды в порах силикагелей от спектра колебаний обычного льда (см. рис.3 и 4) и возрастание сдвига максимума спектра, расположенного на 640 см⁻¹, в низкочастотную область при переходе от силикагеля с малым диаметром пор к силикагелю с меньшим размером пор. Так, из рис.3 видно, что при

максимальной влажности образца главный пик спектра практически совпадает с основной полосой в спектре льда H_2O , положение которой показано вертикальной штриховой линией. При высушивании образца положение этого пика в спектре силикагеля сдвигается в низкочастотную область. Аналогичный эффект наблюдается 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 очень качественный характер.

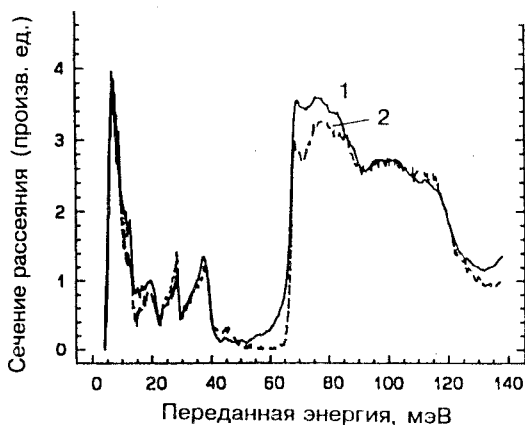


Рис.5. Спектры НРН от льда: 1) лед в пористом стекле Vycor glass [56]; 2) гексагональный лед [57]

Было также установлено, что свойства воды в области контакта с поверхностью существенно отличаются от ее свойств в объеме. Так, вблизи поверхности кремнезема изменяется плотность воды [49], коэффициент диффузии [50] и ее вязкость [51,52]. Изучение дифракции [52—55] 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 кремнезема, однако объяснения остаются качественными, особенно с учетом высказанного в [56] замечания о различиях в структуре поверхности самих кремнеземов. В той же работе на основании модельных расчетов и эксперимента при температуре 15 К на образце стекла марки Vycor glass (боросодержащие стекла) со средним диаметром пор 30 Å и удельной поверхностью 180 м²/г показано, что в системе кремнезем/вода не существует четкой поверхности раздела в виде слоев разной плотности. Высказано также предположение о том, что на самом деле структура льда в слоях, испытывающих сильное влияние поверхности, не вполне кристаллическая, а подобна структуре жидкой воды, где большое число водородных связей разорвано. На основании сравнения колебательных спектров адсорбированной на стеклах воды со спектрами обычного льда [57], которые оказались достаточно близкими (см. рис.5), был сделан вывод о том, что вода в порах Vycor glass присутствует в двух видах: в виде объемной воды и в виде воды, адсорбированной на стенках пор. Это заключение



Рис.6. Спектры НРН воды, адсорбированной на стенках пор в пористом стекле Vycor glass [56]: 1) высушенный образец остаточной 10%-ной влажности, 2) разностный спектр «образец 100%-ной влажности — гексагональный лед»

подтверждается большим сходством разностного спектра «воздушно-сухой образец — лед» и спектра «высушенного образца» (см. рис.6). На основании этого сходства авторы [56] выдвинули гипотезу о наличии квазисвободной воды в порах. Однако в работе 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 кремнеземов, поверхность которых была модифицирована различными органическими соединениями [58], поверхностных колебаний легкого водорода, адсорбированного на никеле [59] и молибдене [60], колебаний воды и аммония, адсорбированных на оксидах марганца и циркония [61], колебательных спектров кварцевого стекла [62], природных кремнеземных минералов типа цеолита [63] и опала [64]. Большой цикл работ посвящен изучению колебательных спектров различных модификаций льда [65—76]. Отдельно следует выделить цикл работ [77—81], в которых изучались фрактальные возбуждения в аэрогеле.

Из приведенного обзора видно, что НРН позволяет, в принципе, ставить вопрос об изучении поверхности дисперсных кремнеземов. 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 кремнеземов в значительной степени решена в серии работ [20—29], предпринятых со специальной целью систематического изучения колебательных спектров определенным образом приготовленных образцов различных дисперсных кремнеземов. В них подробно рассмотрена аддитивная композиционная модель дисперсного кремнезема, уточнены понятия остова (ядра), гидро-

кисильной и водной оболочек. Предложен и обоснован разностно-корреляционный метод определения спектров компонентов сложной системы из экспериментально измеренных спектров на основе постулата о некоррелированности спектров независимых систем. В разделах 3—5 изложены основные этапы этого исследования, приведшего к установлению нового типа формирования полиморфных модификаций — технологического полиморфизма. В следующих разделах 6 и 7 приведены результаты вычислительного моделирования, направленного на понимание этого явления на атомном уровне.

3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАБОТКИ СПЕКТРОВ НРН

3.1. Первичная обработка спектров. Колебательная спектроскопия НРН основана на том, что тепловые нейтроны, попавшие в исследуемый образец, могут 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 [17,44]. 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 Объединенного института ядерных исследований в Дубне [82], спектр НРН представляет собой (см., например, [83]) функцию

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

где

$$F(E_0, E, t_0, t) = A(E_0, E, t_0, t) \rho(E_0, t) n(E_0) \Phi(E). \quad (2)$$

Здесь $N(t_0)$ — число нейтронов, пришедших на анализатор за временной интервал Δt_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, ϕ — 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 σ в общем случае описывается суммой

$$\sigma(\omega, T) = \sigma^{(1)}(\omega, T) + \sigma^{(mph)}(\omega, T) + \sigma^{(mpl)}(\omega, T), \quad (3)$$

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

Сечение однофононного некогерентного рассеяния имеет вид

$$\sigma^{(1)}(\omega, \phi, T) = \sum_i \frac{d^2 \sigma_i^{\text{HK}}}{d\omega d\Omega} = \frac{\mathbf{k}}{\mathbf{k}_0} \frac{\hbar |\mathbf{Q}|^2}{2M\omega} \sum_i (b_i^{\text{HK}})^2 \frac{\exp(-2W_i)}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)} G_i^{\text{HK}}(\omega),$$

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

Здесь $G_i^{\text{HK}}(\omega)$ — взвешенная на квадратах амплитуд смещений i -го ядра плотность колебательных состояний вещества [83,84], \mathbf{k}_0 и \mathbf{k} — волновые векторы падающего и рассеянного нейтронов, \mathbf{Q} — их разность, b_i^{HK} — амплитуда некогерентного рассеяния на i -м ядре (значения сечений рассеяния на ядрах, входящих в состав кремнеземов, приведены в табл.2), M_i — масса i -го ядра, W_i — фактор Дебая — Валлера, A_j^i — вектор смещения i -го ядра, отвечающий j -й колебательной моде, $\hbar\omega = E_0 - E$ — переданная энергия. Величина

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

Таблица 2. Полные сечения рассеяния нейтронов [17]

Атом/вещество	Полное сечение рассеяния*, σ^0 , б
H	81,5
D	7,6
O	4,24
Si	2,2
OH	85,74
OD	11,84
H ₂ O	167,24
D ₂ O	19,44
SiO ₂	10,68

* σ^0 определяется суммой величин сечений ядерного когерентного и некогерентного рассеяния на ядре n -го типа.

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 $\bar{G}(\omega)$, определяемая как [82]:

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

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

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

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 в ОИЯИ [82]. 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 [84], что позволило определять искомые спектры АВПС в соответствии с (6).

3.2. Набор дисперсных кремнеземов. Обсуждаемый цикл исследований был выполнен для трех промышленных продуктов высокодисперсного кремнезема: аэросила марки А380 (удельная поверхность 380 м²/г), силикагелей СГ100 и СГ20 (средний диаметр пор 100 и 20 Å соответственно) и аэрогеля АГ200 (плотность 200 кг/м³). В соответствии с основной моделью, согласно которой дисперсные кремнеземы любого происхождения представляют собой трехкомпонентную систему, состоящую из кремнеземного остова, гидроксильной и гидратной оболочек [1], были приготовлены образцы, отличающиеся парциальным вкладом этих компонентов. Каждый из исследованных кремнеземов был представлен однотипным набором образцов.

Воздушно-сухим образцом назван исходный образец, полученный как конечный продукт соответствующей технологической цепочки и хранившийся на открытом воздухе при комнатной температуре и при соответствующей влажности. Спектр *воздушно-сухого* образца в дальнейшем будет обозначаться $Sp^{(1)}$.

Высушенным образцом назван продукт, полученный сушкой *воздушно-сухого* образца на воздухе при определенной для каждого кремнезема температуре. Спектр *высушенного* образца будет обозначаться $Sp^{(2)}$.

Дейтерированным образцом назван образец, полученный 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 $Sp^{(3)}$.

Набор спектров $\{Sp^{(j)}\}$ представляет собой основу для получения спектров отдельных компонентов кремнеземов с использованием разностно-корреляционного метода разложения исходных спектров [85].

3.3. 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 $Sp^{(j)}$ может быть представлен в виде суммы спектров:

$$Sp^{(j)} = \sum_{i=1}^m k_i^{(j)} Sp_i. \quad (8)$$

Здесь $k_i^{(j)}$ — весовые множители спектров, произведение $k_i^{(j)} Sp_i$ представляет собой *парциальный спектр* i -го компонента в суммарном составном спектре $Sp^{(j)}$, j нумерует независимые спектры исследуемой системы, относящиеся к ее модификациям, отличающимся парциальным вкладом компонентов. Сами спектры Sp_i называются *базисными*.

Хорошо известны два предельных случая, в которых было получено решение о разложении составного спектра $Sp^{(j)}$. В первом, который можно назвать случаем *полного набора базисных спектров*, все базисные спектры Sp_i известны, и порядок системы исходных уравнений (8) $n = 1$. Решение задачи состоит в нахождении коэффициентов $k_i^{(j)}$. Наилучшим решением обычно полагается такое, которое отвечает условию минимума функционала невязки [86]

$$\chi^{(j)} = \sum_r^N [Sp^{(j)}(r) - \sum_{i=1}^m k_i^{(j)} Sp_i(r)]^2, \quad (9)$$

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

Во втором случае, или случае *полного набора весовых множителей*, все коэффициенты $k_i^{(j)}$ известны, порядок системы исходных уравнений $n = m$, и определению подлежат базисные спектры Sp_i . Система (8) сводится к системе линейных алгебраических уравнений, и основной проблемой ее решения является проблема определенности [87,88].

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 задачи в этом случае был предложен разностно-корреляционный метод [85], заключающийся в построении физически значимого базиса $\{Sp_i\}$ системы по схеме линейной алгебры:

$$Sp_i = \sum_{j=1}^n \kappa_j^{(i)} Sp^{(j)}, \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad (10)$$

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 базисные спектры этих компонентов не коррелированы между собой*. Используя выражение для второго момента стандартных отклонений двух физических величин [86], легко получить математическое выражение этого критерия в виде

$$r = \frac{\sum_r [Sp_i(r) - \overline{Sp}_i] [Sp_k(r) - \overline{Sp}_k]}{\sqrt{\sum_r [Sp_i(r) - \overline{Sp}_i]^2 \sum_r [Sp_k(r) - \overline{Sp}_k]^2}}, \quad (11)$$

где $\overline{Sp}_i = \frac{1}{N} \sum_r Sp_i(r)$ является средней линией спектра, а N определяет

число точек в спектре. Условие равенства r нулю означает равенство нулю числителя в (11), что условно обозначается как

$$C(Sp_i, Sp_k) = 0. \quad (12)$$

Легко показать, что уравнение (12) справедливо не только для пары спектров Sp_i и Sp_k , но и для их линейных комбинаций типа

$$C(Sp_i, \sum_{s \neq i}^m k_s Sp_s) = 0, \quad (13)$$

или

$$C(Sp_i + Sp_l, \sum_{s \neq i, l} k_s Sp_s) = 0. \quad (14)$$

Практическое использование критерия НКК начинается с нахождения простейшей линейной комбинации (10) для выражения левого партнера в (14), в пределе — простой разности $DSp^{(jj')} = Sp^{(j)} - Sp^{(j')}$. Этот разностный спектр должен правильно передавать форму либо спектра Sp_i , либо суммы спектров $Sp_i + Sp_l$, т.е. определять их с точностью до постоянного множителя. Тогда правый партнер в (14) может быть представлен как остаточный спектр $RSp^{(jj')} = Sp^{(j)} - a^{(jj')} DSp^{(jj')}$, где $a^{(jj')}$ — параметр, обеспечивающий отсутствие корреляции между спектрами $RSp^{(jj')}$ и $DSp^{(jj')}$ в форме (14).

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

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

где $D\tilde{S}p^{(jj')} = DSp^{(jj')} - \overline{D}Sp^{(jj')}$, а $\tilde{S}p^{(j)} = Sp^{(j)} - \overline{S}p^{(j)}$. Прямой линией сверху отмечены средние линии спектров (см. (11)). Спектр $a_0^{(jj')} DSp^{(jj')}$ представляет собой или базисный спектр Sp_i , или сумму базисных спектров $Sp_i + Sp_l$. В то же время остаточный спектр $R_0Sp^{(jj')} = Sp^{(j)} - a_0^{(jj')} DSp^{(jj')}$ описывает остаточную комбинацию базисных спектров, входящих в $Sp^{(j)}$, после вычитания из него спектра $a_0^{(jj')} DSp^{(jj')}$. 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 [25—27].

4. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

4.1. Аэросил. а) *Образцы и исходные спектры.* Воздушно-сухой образец аэросила А380 представляет собой порошок, состоящий из малых сферических частиц с удельной поверхностью $380 \text{ м}^2/\text{г}$. Средний размер частиц согласно измерениям малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) составляет 150 \AA [19]. После нагревания этого образца на воздухе в течение 6 часов при температуре 750°C был получен *высушенный* А380. В свою

очередь, высушенный образец был подвергнут изотопному замещению атомов протия в гидроксильной и водной оболочках атомами дейтерия согласно следующей схеме:

<u>нагревание на воздухе</u> 750°C, 4 часа	→	<u>охлаждение в парах тяжелой воды</u> до комнатной температуры	→
<u>нагревание на воздухе</u> 750°C, 4 часа	→	<u>охлаждение в парах тяжелой воды</u> до комнатной температуры	→
<u>нагревание на воздухе</u> 750°C, 4 часа	→	<u>охлаждение в парах тяжелой воды</u> 24 часа 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 (6), приведены на рис.7. 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. разд.5 п.1).

б) Базисные спектры компонентов аэросила. Рассмотрим постановку 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 соответственно. 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 естественным образом 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 [1,5], намного меньше полного числа гидроксильных групп на поверхности даже в условиях полного насыщения поверхности адсорбированной водой. Остающиеся свободные группы образуют гидроксильную оболочку. Колебания этих групп составляют основу колебательного спектра гидроксильной оболочки. Однако в дополнение к этому заметный вклад в этот колебательный спектр вносят колебания поверхностных атомов кремния и кислорода кремнеземного остова, осязаемые участвующими в соответствующих колебательных движениях атомами водорода гидроксильных групп вследствие хорошо известного «эффекта всадника» [18,19].

Нормированные на 100 г массы экспериментальные спектры АВПС исходного и модифицированных аэросилов образуют набор $\{Sp^{(j)}(\omega)\}$, в котором значения $j = 1, 2, 3$ соответствуют спектрам *воздушно-сухого* А380, *вы-*

сушеного А380 и дейтерированного А380. Если переобозначить парциальные спектры *воздушно-сухого* образца как базисные, то система (8) будет выглядеть следующим образом:

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

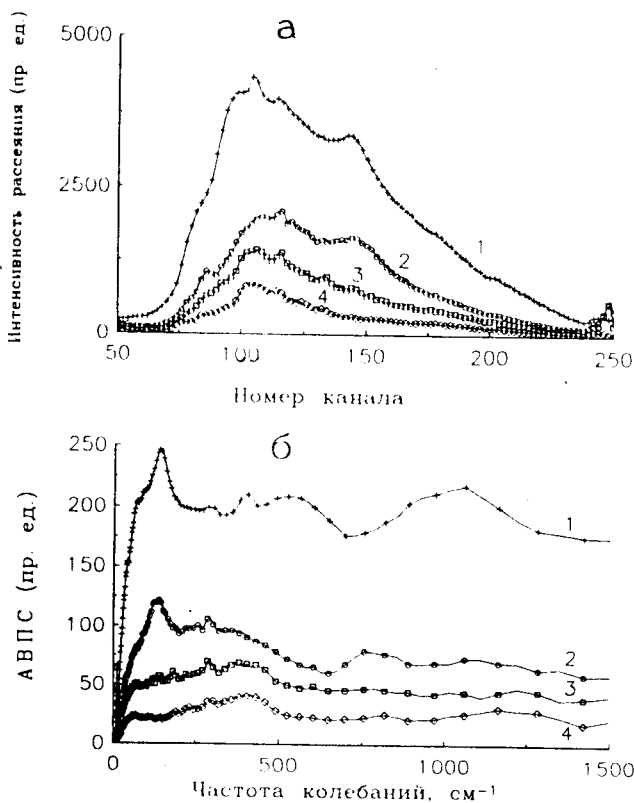


Рис. 7. Экспериментальные колебательные спектры семейства аэрозоля А380, 10К [20]: 1) *воздушно-сухой* образец, 2) *высушенный* образец, 3) *дейтерированный* образец, 4) *аэросильное* стекло; а — *временнóе* спектры НРМ, б — спектры АВПС

Прежде чем приступить к построению этого базиса, необходимо определить соотношения между коэффициентами системы (16), знание которых позволяет оптимизировать построение разностных спектров в (14). Рассмотрим эту процедуру на примере аэросила. Параметры α_3 и β_3 определяются тем естественным обстоятельством, что парциальный спектр кремнеземного остова одинаков для всех образцов, т.е.

$$Sp_3^{(1)} = \alpha_3 Sp_3^{(1)} = \beta_3 Sp_3^{(1)}, \text{ или } \alpha_3 = 1 \text{ и } \beta_3 = 1. \quad (17a)$$

Из литературных данных известно [1], 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 $Sp^{(3)}$ 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.7. Таким образом,

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

Известно также [1], что процентное содержание замещенных в результате дейтерообмена атомов в водной и гидроксильной оболочках с достаточной степенью точности одинаково, поэтому

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

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

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

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

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

Построение базиса. При использовании разностно-корреляционного метода разложения спектра многокомпонентной системы возможен набор

вариантов, определяемых выбором первоначального разностного спектра в (14). Как показано в [25—27], 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

$$DSp^{(13)} = Sp^{(1)} - Sp^{(3)}. \quad (20)$$

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

$$DSp^{(13)} = (1 - \beta) [Sp_1^{(1)} - Sp_2^{(1)}]. \quad (21)$$

Построим остаточный спектр

$$RSp^{(113)} = Sp^{(1)} - a^{(113)} DSp^{(13)} \quad (22)$$

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

$$C(RSp^{(113)}, DSp^{(13)}) = 0. \quad (23)$$

В итоге получаем спектры

$$\begin{aligned} a_0^{(113)} DSp^{(13)} &= Sp_1^{(1)} + Sp_2^{(1)}, \\ R_0 Sp^{(113)} &= Sp_3^{(1)}. \end{aligned} \quad (24)$$

Соответствующий коэффициент $a_0^{(113)}$ определяется уравнением (15).

Рассмотрим теперь разностный спектр

$$DSp^{(21)} = Sp^{(2)} - Sp_3^{(1)}. \quad (25)$$

Согласно (19) он равен $a_2 Sp_2^{(1)}$, т.е. представляет собой парциальный спектр гидроксильной оболочки в спектре *высушенного* А380. Используя полученные разностные спектры $a_0^{(113)} DSp^{(13)}$ и $DSp^{(21)}$, построим остаточный спектр

$$RDSp = a_0^{(113)} DSp^{(13)} - a^{(21)} DSp^{(21)} \quad (26)$$

и потребуем выполнения условий НКК между этим спектром и спектром $DSp^{(21)}$ в виде

$$C(RDSp, DSp^{(21)}) = 0. \quad (27)$$

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

$$a_0^{(21)} DSp^{(21)} = Sp_2^{(1)} \quad \text{и} \quad R_0 DSp = Sp_1^{(1)}. \quad (28)$$

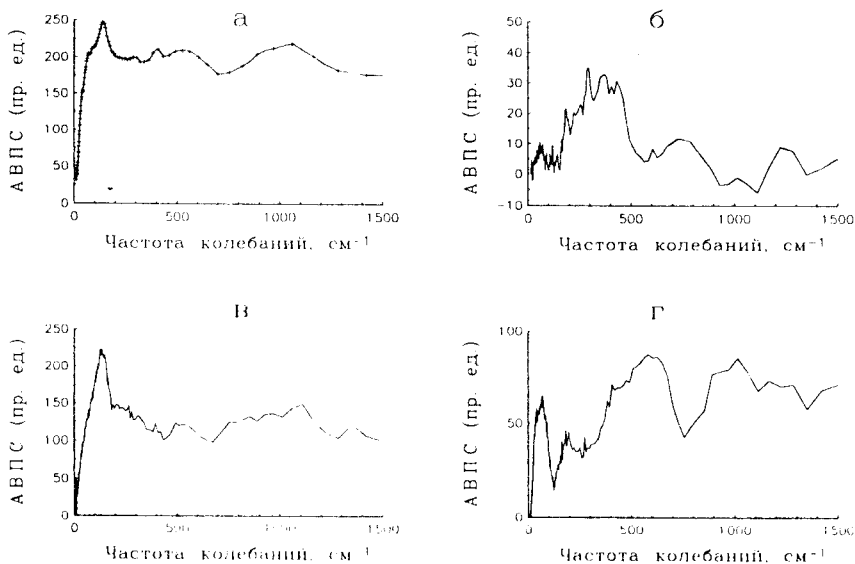


Рис.8. Базисные спектры АВПС компонентов аэросила А380, 10К [25]: а) суммарный спектр *воздушно-сухого* образца; б) остаток, в) гидроксильная оболочка, г) адсорбированная вода

Таким образом, базис системы (19) построен. На рис.8 приведен спектр АВПС *воздушно-сухого* образца аэросила совместно со спектрами трех его компонентов [25]. Как было установлено экспериментально [24], исходные спектры *воздушно-сухих* аэросилов с разной величиной удельной поверхности (и размера частиц) с хорошей точностью одинаковы, так что построенные базисные спектры относятся ко всему классу аэросилов.

4.2. Силикагели. а) *Образцы и исходные спектры.* В обсуждаемом цикле работ были исследованы спектры колебаний двух семейств силикагелей, происходящих из исходных промышленных образцов марки КСМ-Г (кусковой 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 [26]:

$j = 1$, *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 часов при температуре 135°C;

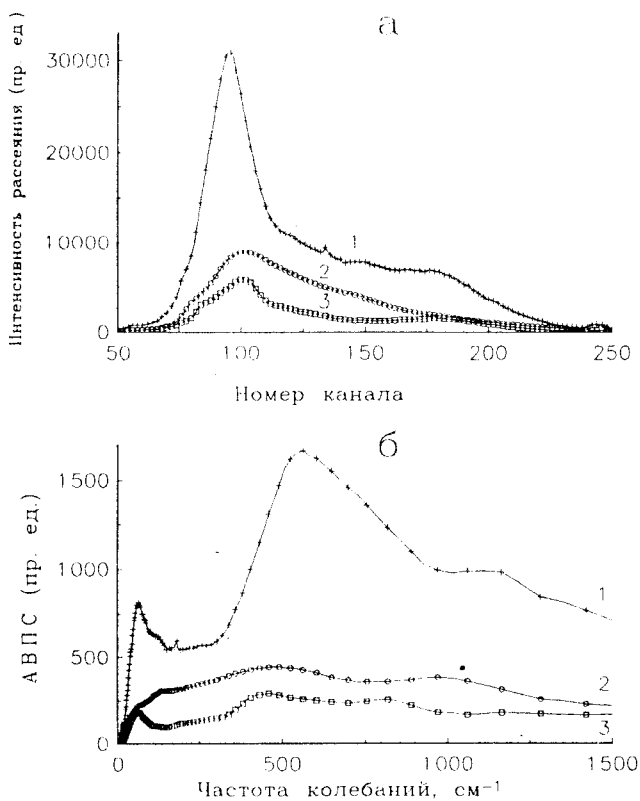


Рис.9. Экспериментальные колебательные спектры семейства силикагеля СГ20, 10К [20]: 1) *воздушно-сухой* образец, 2) *высушенный* образец, 3) *дейтерированный* образец; а — время-пролетные спектры НРН, б — спектры АВПС

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

Дополнительно был исследован спектр *быстрозамороженной воды* (ниже *б/замороженная вода*), необходимый для сравнительного анализа спектра водного компонента.

Спектры НРН образцов семейства силикагеля СГ20 и соответствующие им спектры АВПС, полученные в соответствии с (6), приведены на рис.9. Аналогичные спектры образцов семейства силикагеля СГ100 приведены на рис.10.

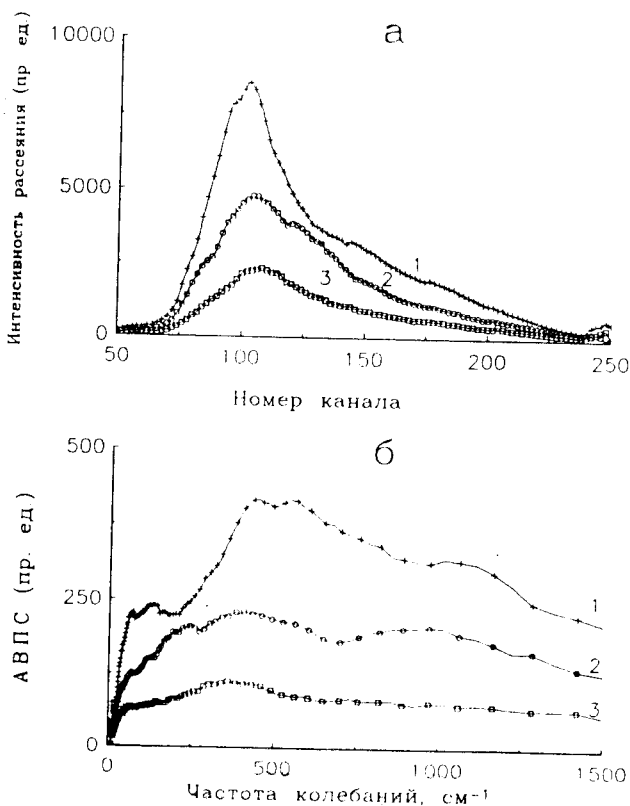


Рис.10. То же, что и на рис.9, но для силикагеля СГ100 [20]

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 [26]:

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

На рис.11 и 12 представлены спектры *воздушно-сухих* образцов совместно с базисными спектрами их компонентов. При сравнении рисунков обращают на себя внимание две особенности полученных спектров. Во-первых,

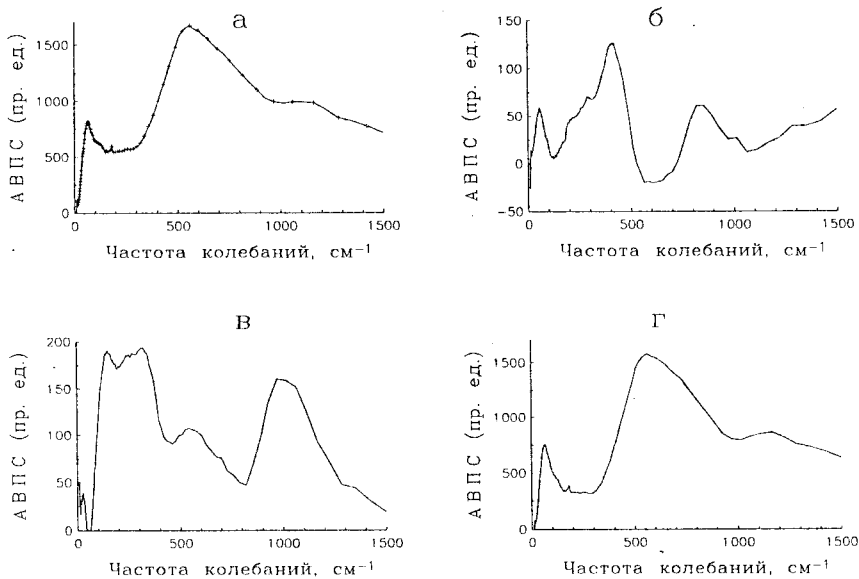


Рис.11. Базисные спектры АВПС компонентов силикагеля СГ20, 10К [26]: а) суммарный спектр *воздушно-сухого* образца; б) остов, в) гидроксильная оболочка, г) водный компонент

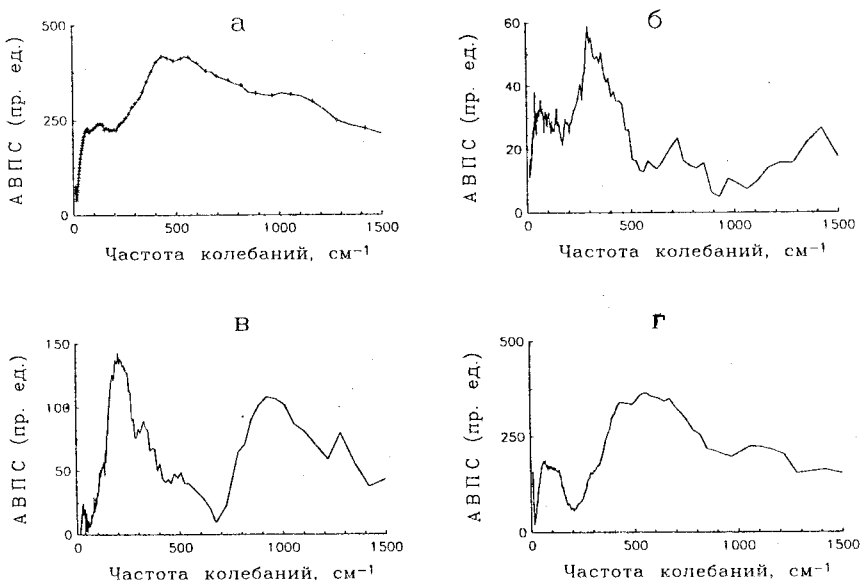


Рис.12. То же, что и на рис.11, но для силикагеля СГ100 [26]

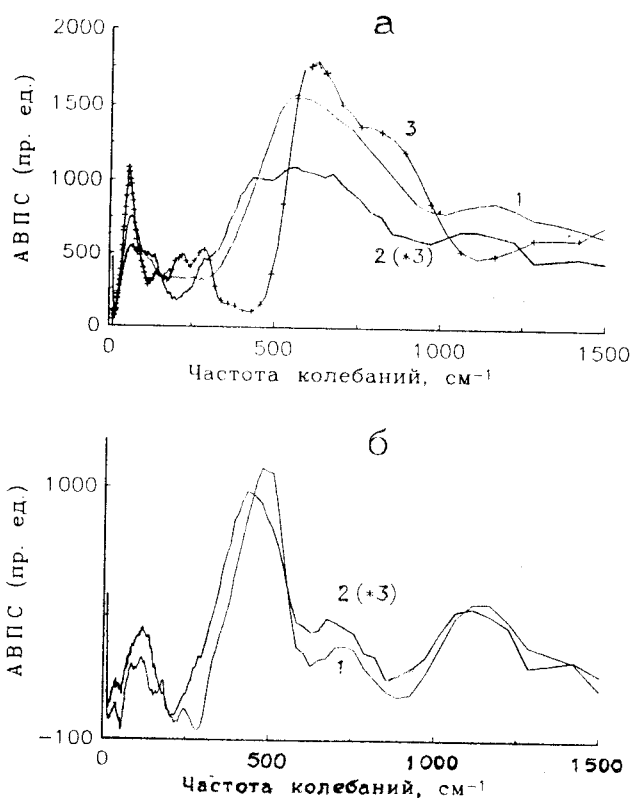


Рис.13. Базисные спектры АВПС водных компонентов силикагелей, 10К [26]: 1) силикагель СГ20, 2) силикагель СГ100, 3) быстрозамороженная вода; а — водные компоненты, б — адсорбированная вода

базисные спектры исследованных образцов силикагелей существенно различны. Это обстоятельство, отнесенное к плохой воспроизводимости спектров поглощения силикагелей, было отмечено и при изучении их ИК-поглощения [8,11,12]. Как будет показано в п.7.2, это различие не связано с различием в численном параметре, описывающем размеры пор, но определяется исключительной лабильностью структуры силикагелей. Вследствие чего воспроизводимость спектров при переходе от одного образца 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.13 приведены базисные спектры АВПС водных компонентов силикагелей СГ20 и СГ100 совместно со спектром *б/замороженной воды*. Несмотря на хорошо заметное различие спектров водных компонентов обоих образцов обращает на себя внимание значительное подобие обоих спектров спектру *б/замороженной воды*. Столь очевидное сходство, которое наблюдалось и другими авторами [45,56] (см. п.2.2, рис.3—5), подтверждает приведенное выше заключение о наличии в порах силикагеля воды двух типов: адсорбированной на внутренней поверхности пор и квазисвободной.

В соответствии с этой точкой зрения было предположено [26], что базисные спектры 1 и 2 на рис.13,а являются составными и 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 весовых процентов (известно, что чем меньше пора, тем больше воды удерживается в ней вследствие увеличения сил поверхностного натяжения [1]), и основную часть ее составляет квазисвободная вода. Именно поэтому спектр АВПС водного компонента СГ20 в этом случае столь похож на спектр *б/замороженной воды*. В силикагеле СГ100 из-за большего размера пор воды удерживается меньше (около 5 весовых процентов), и поэтому в ее спектре АВПС проступает практически полностью замаскированный в первом случае спектр адсорбированной воды*. На основе этого качественного анализа при использовании разностно-корреляционного метода разложения спектров сложной системы были получены отдельно спектры обоих типов воды. 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 быть скоррелированы, если не принимать во внимание ложную корреляцию, вызванную случайным совпадением частот колебательных мод.

Процедура разложения исходных базисных спектров водных компонентов заключалась в следующем [26]. В соответствии с (16) можно составить систему уравнений

*Аналогичное заключение сделано авторами работы [45], см. рис.3 и 4.

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

где индекс j нумерует исходные спектры в следующем порядке:

$j = 1$, базисный спектр АВПС водной оболочки $Sp_1^{(1)}$ силикагеля СГ20 (кривая 1 на рис.13,а);

$j = 2$, базисный спектр АВПС водной оболочки $Sp_1^{(1)}$ силикагеля СГ100 (кривая 2 на рис.13,а);

$j = 3$, спектр АВПС 1 грамма *б/замороженной* воды (кривая 3 на рис.13,а).

Sp_1 и Sp_2 в (30) обозначают базисные спектры квазисвободной и адсорбированной воды, которые полагаются одинаковыми в обоих силикагелях. На основании работ [55,56], утверждающих, что спектры НРН свободного льда и льда в порах практически сохраняются, было предположено, что спектр колебаний свободной воды $Sp^{(3)}$ определяет форму базисного спектра Sp_1 .

Если построить два разностных спектра

$$\begin{aligned}
 DSP^{(13)} &= Sp^{(1)} - a^{(13)}Sp^{(3)}, \\
 DSP^{(23)} &= Sp^{(2)} - a^{(23)}Sp^{(3)}
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

и потребовать выполнения критерия НКК в виде

$$\begin{aligned}
 C(DSp^{(13)}, Sp^{(3)}) &= 0, \\
 C(DSp^{(23)}, Sp^{(3)}) &= 0,
 \end{aligned}
 \tag{32}$$

то, решая эти уравнения, можно определить в соответствии с (15) коэффициенты $a_0^{(13)}$ и $a_0^{(23)}$ и получить спектры $a_0^{(13)}Sp^{(3)} = Sp_2(1)$ и $a_0^{(23)}Sp^{(3)} = Sp_2(2)$. Эти спектры приведены на рис.13,б. Они оказались практически тождественными. В табл.3 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).

Однако сам 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

Таблица 3. Процентное содержание в силикагелях квазисвободной и адсорбированной воды [26]

Образец	$\eta_{\text{св}}$	$\eta_{\text{ад}}$
Силикагель СГ20	14,0	3,7
Силикагель СГ100	1,8	1,3

лежит конкуренция двух процессов: образования «капли» квазисвободной воды и адсорбции. Очевидно, что среди набора кремний-гидроксильных центров трех типов (от силанольного до силантриольного), формирующих гидроксильную оболочку силикагеля и обеспечивающих адсорб-

цию 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, располагающих полным набором, что и обуславливает одинаковость спектров АВПС адсорбированной на нем воды. Как будет показано в п.7.2, это объяснение получает обоснованное подтверждение в процессе квантово-химического моделирования модельных структур силикагелей.

4.3. Аэрогель. а) *Образцы и исходные спектры.* Исследованный образец аэрогеля АГ200 [27] представлял собой монолитный кусок твердого вещества с массовой плотностью 200 кг/м^3 . Хранившийся на воздухе образец является исходным *воздушно-сухим*. Этот образец был подвергнут сушке на воздухе при температуре 100°C в течение 7 суток, в результате чего был получен *высушенный* образец. В этом образце, в свою очередь, был произведен изотопный $\text{H} \rightarrow \text{D}$ обмен. Образец выдерживался в течение 12 часов при 100°C в атмосферных условиях и затем помещался в эксикатор, где выдерживался в течение 12 часов в парах тяжелой воды. Цикл был повторен со временем выдерживания на обоих этапах 6 часов, в результате чего был получен *дейтерированный* образец. Времяпролетные спектры НРН семейства указанных образцов аэрогеля и соответствующие спектры АВПС, полученные в соответствии с (6), приведены на рис.14.

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 [3] основным компонентом остова аэрогелей является силоксановая цепочка, а главный вклад в водородосодержащую поверхностную зону вносят гидроксильные группы, увеличение числа которых сопровождается ростом длины полимерной цепочки. Эти группы призваны компенсировать свободные валентности атомов кремния силоксанового каркаса цепочки.

У изолированных цепочек каждый атом кремния силоксанового каркаса связан с двумя гидроксильными группами. Таким образом, образующаяся

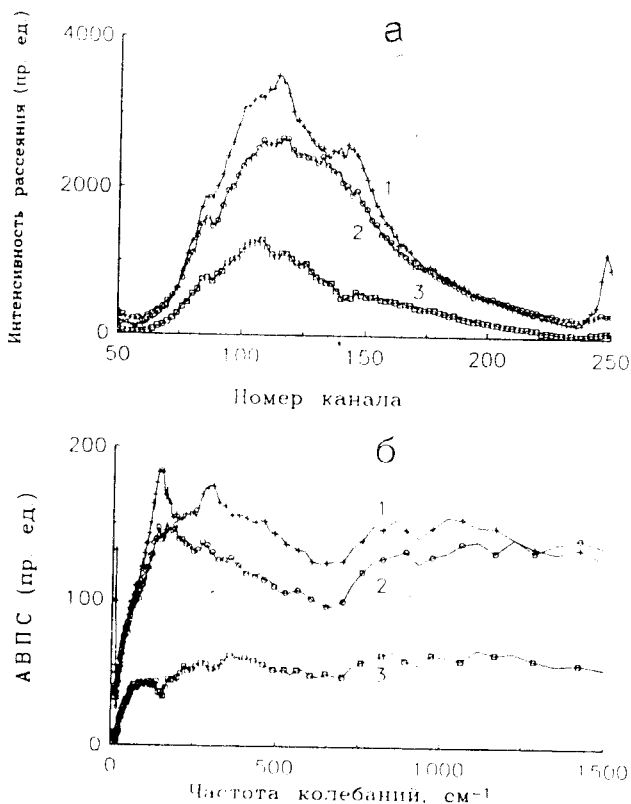


Рис.14. Экспериментальные колебательные спектры семейства аэрогеля АГ200, 10К [27]: 1) *воздушно-сухой* образец, 2) *высушенный* образец, 3) *дейтерированный* образец; а — времяпролетные спектры НРМ, б — спектры АВПС

полимерная структура представляет собой цепочку силандиольных групп. Если же цепочки попарно сшиваются, образуя ленту, то атомы кремния этой ленты связываются уже только с одной гидроксильной группой; иными словами, внешними гидроксильными центрами являются силанолы. Предполагается, что при гелеобразовании происходит именно такой процесс сшивания [3].

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, десор-

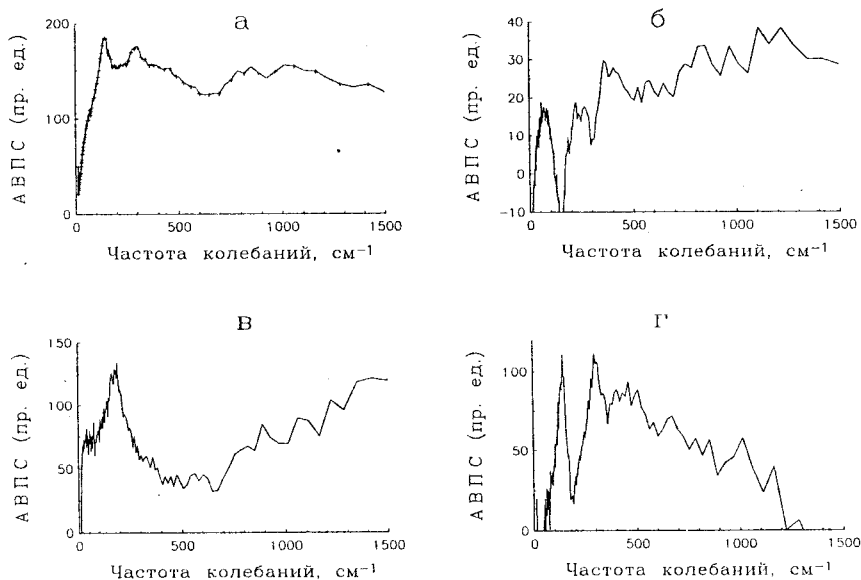


Рис.15. Базисные спектры АВПС компонентов аэрогеля АГ200, 10К [27]: а) суммарный спектр *воздушно-сухого* образца; б) остов, в) гидроксильная оболочка, г) адсорбированная вода

бирующихся с его поверхности при нагревании до 100—150°С [3]. Об этом же говорит и анализ приведенных на рис.14 колебательных спектров. Как видно из рисунка, при высушивании образца в условиях, отвечающих преимущественной десорбции воды, спектр его колебаний существенно видоизменяется и его интегральная интенсивность уменьшается почти вдвое. Одновременно с этим сравнение спектров АВПС внутри семейства образцов АГ200 показывает, что выдерживание исходного образца АГ200 в парах тяжелой воды почти втрое понижает интенсивность спектра. Последнее наблюдение непосредственно свидетельствует о том, 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 [27], подобное наблюдаемому для спектров *воздушно-сухих* образцов аэросила и силикагеля [22], которое 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 полностью аналогичным соотношениям для силикагелей, и поэтому система (29) является базовой и для аэрогеля. Полностью повторяя процедуру, описанную в п.4.2 для силикагеля, можно получить набор базисных спектров аэрогеля, которые приведены на рис.15 совместно со спектром *воздушно-сухого* образца. При рассмотрении спектров обращает на себя внимание их ярко выраженная «квазимолекулярная» структура. Что касается спектра колебаний остова, то его структура более характерна для полимеров, чем для плотно упакованного аморфного твердого тела (см., например, [89]). Это согласуется с цепочечной моделью остова аэрогеля, являющейся следствием специфических процессов полимеризации и конденсации при получении этого дисперсного кремнезема [90]. Узкополосность спектров адсорбированной воды свидетельствует, с одной стороны, об отсутствии коллективного взаимодействия между молекулами и, с другой стороны, об однотипности ориентации их посадки на поверхности. Последнее, в свою очередь, говорит об определенном униформизме центров адсорбции и о достаточной разнесенности этих центров в пространстве.

5. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ

5.1. Колебательные спектры кремнеземных остовов. Базисные спектры колебаний остовов исследованных кремнеземов приведены на рис.16. В дополнение к этим спектрам на рис.16,*а* (кривая 2) приведен спектр колебаний стекла, полученного спеканием аэросила А380. Из рисунка видно, что спектры остовов всех веществ, несомненно, имеют общий рисунок и похожи на спектр стекла, представляющий спектр объемных колебаний плотноупакованного кремнезема, в том смысле, что каждый из них состоит из четырех полос, расположенных в одних и тех же спектральных областях. Вместе с тем наблюдаются как значительные различия между спектрами различных дисперсных кремнеземов, так и отличия их от спектра стекла. Это касается распределения интенсивности в каждом из спектров, т.е. формы спектра и абсолютных интенсивностей каждого из них. Наиболее близок к спектру стекла спектр колебаний остова аэросила. Наиболее далек от него спектр колебаний аэрогеля. Обращает на себя особенное внимание тот факт, что спектры остовов двух исследованных силикагелей СГ100 и

СГ20 с различным средним размером пор (100 и 20 Å) существенно разнятся между собой.

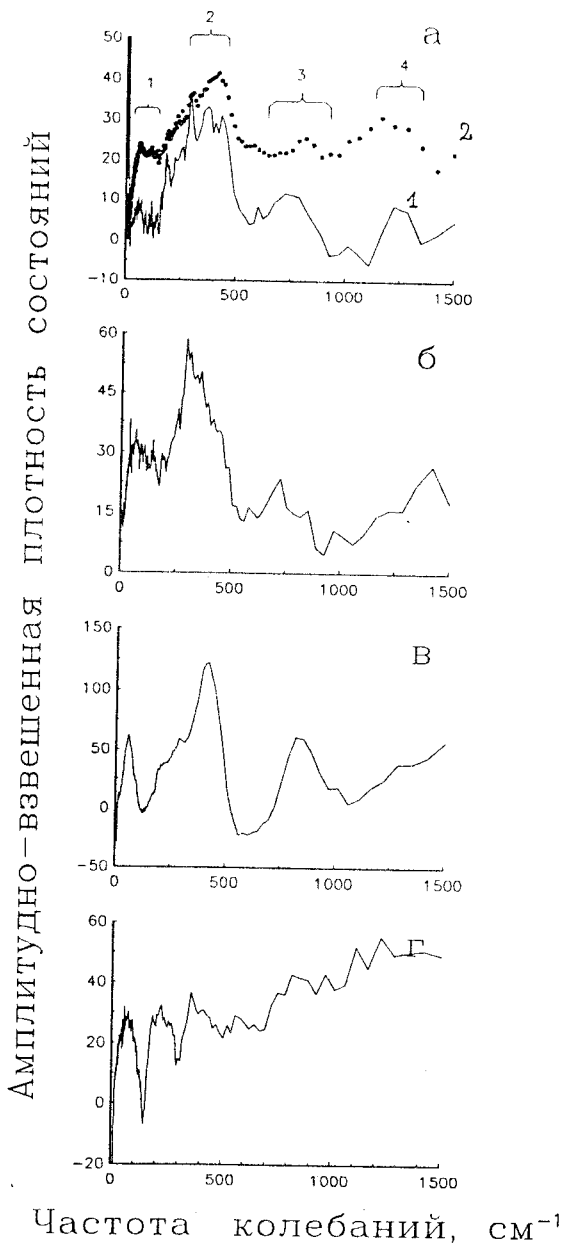
Анализ различий, наблюдаемых в форме спектров, удобно начать с краткого описания спектра стекла. В этом спектре отчетливо выделяются четыре полосы в областях $0 + 200 \text{ см}^{-1}$ (1), $200 + 500 \text{ см}^{-1}$ (2), $500 + 950 \text{ см}^{-1}$ (3) и $950 + 1300 \text{ см}^{-1}$ (4). В соответствии с анализом спектра колебаний свободного иона SiO_4^- [6] и кристалла α -кварца [91] основной вклад в область 2 вносят деформационные колебания, связанные с изменением угла O-Si-O. В областях 3 и 4 такую роль выполняют симметричные и несимметричные валентные колебания связи Si-O. Расчет колебательного спектра ряда больших модельных кластеров показывает (см. п.7.1), что это отнесение может быть распространено и на аморфные структуры. В соответствии с расчетом область 1 колебательного спектра остова формируется колебательными модами трансляционного движения атомов и деформационными колебаниями, связанными с изменением углов Si-O-Si. Отнесение частот в областях 2—4 согласуется с приведенным выше.

Аэросильное стекло и аэросил. Как уже говорилось, спектры этой пары (см. рис.16,а) наиболее подобны. Аналогичное явление было отмечено и в спектрах ИК-поглощения [39]. Этот факт с несомненностью свидетельствует о том, что структура остова аэросила является плотноупакованной. В спектрах АВПС стекла наблюдается заметное превышение интенсивности над спектром аэросила в областях $0 + 220$ и $560 + 1500 \text{ см}^{-1}$. Подробный анализ разностного спектра в этой области позволил предположить [25], 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 весовых процентов воды*. Возможность существования таких количеств воды в стекле подтверждается рядом химических свидетельств [6].

Силикагели. В базисных спектрах остовов силикагелей (см. рис.16,б и в) по-прежнему отчетливо выделяются области 1—4. 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 1 и 2, отвеча-

*Достаточность столь малого количества воды для объяснения почти 50%-ного эффекта в спектрах АВПС на рис.16,а обусловлена исключительно высокой чувствительностью интенсивности НРН к наличию атомов водорода вследствие большой амплитуды рассеяния нейтронов на атомах протия.

Рис.16. Базисные спектры колебаний остовов дисперсных кремнезёмов, $T = 10$ К [28]: а) аэросил А380 (1) и стекло (2); б, в) силикагели СГ100 и СГ20 соответственно, г) аэрогель АГ200



ющих деформационным колебаниям, связанным с изменением углов Si-O-Si и O-Si-O. Эти изменения можно понять, если предположить, что в силикагелях существует достаточно широкое распределение возможных углов Si-O-Si и O-Si-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 3 и 4 валентных колебаний связей Si-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.16,г) является его узкополосная «квази-молекулярная» структура, в связи с чем он подобен

спектру колебаний полимеров [89]. В то же время узкополосная структура базисного спектра в областях 1 и 2 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.

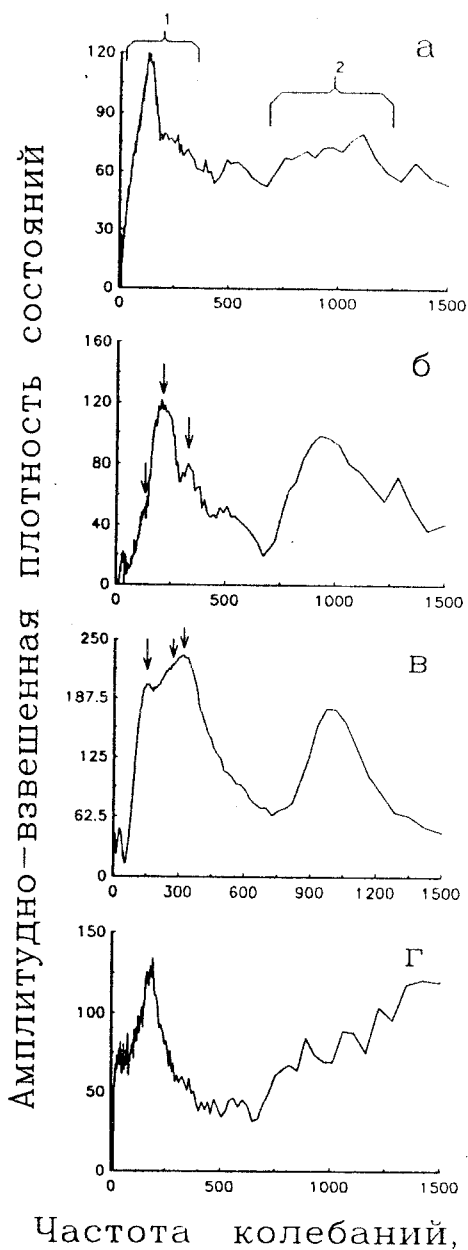
Таким образом, сравнительный анализ базисных спектров колебаний остовов исследованных кремнеземов позволил сделать несомненный вывод о качественном различии структур исследованных веществ, тем самым свидетельствуя о наличии нескольких полиморфных модификаций дисперсного аморфного кремнезема. Различие остовных структур повлекло за собой и различие в структуре поверхностных зон исследованных веществ.

5.2. Спектры колебаний гидроксильных компонентов. Базисные спектры колебаний гидроксильных компонентов обсуждаемого набора дисперсных кремнеземов приведены на рис.17. Во всех спектрах, несмотря на значительные различия между ними, можно выделить характерные и общие для них две области колебаний $0 + 380 \text{ см}^{-1}$ (1) и $700 + 1100 \text{ см}^{-1}$ (2). Различия спектров можно объяснить, таким образом, различием структур в этих областях, а также величиной интенсивности непрерывного спектра-подложки и абсолютной интенсивностью.

В соответствии с приводимыми ниже в п.7.1 результатами расчета спектра колебаний кластеров, в колебательные моды, отвечающие выделенным областям 1 и 2, преимущественный вклад вносят торсионные колебания группы ОН относительно связи Si-ОН (область 1) и деформационные колебания этой связи (область 2). Третьим структурным элементом базисных спектров гидроксильных компонентов являются оцувствленные гидроксильными группами (точнее, атомами протия этих групп) колебания поверхностных атомов кремнеземного ядра. В основе этого эффекта оцувствления лежит уже упоминавшийся ранее «эффект всадника» [18,19], заключающийся в следующем. Атомы протия, 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 протия происходит оцувствление поверхностных колебаний остова, в связи с чем в спектрах АВПС гидроксильных компонентов кремнеземов возникает соответствующая подложка, близкая по своей форме к спектрам, показанным на рис.16. Количественно этот эффект рассматривается ниже в п.7.1.

Узкополосность спектров колебаний гидроксильных компонентов аэросила и аэрогеля в области 1 говорит об определенной однородности ориентаций групп ОН относительно связывающих их атомов кремния. Из этого

Рис.17. Базисные спектры колебаний гидроксильных компонентов дисперсных кремнеземов, $T = 10$ К [28]: а) аэросил А380, б, в) силикагели СГ100 и СГ20 соответственно, г) аэрогель АГ200



же можно сделать вывод о преимущественно одном типе гидроксильных групп на поверхности обоих веществ. Это наблюдение согласуется с результатами исследований структуры гидроксильного покрова аэросила [5], 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 силикагелях обладают сложной структурой в области 1 и интенсивным, хорошо выраженным пиком в области 2. При сравнении их между собой опять обращает на себя внимание

различие спектров колебаний гидроксильных компонентов разных образцов. Спектр гидроксильных колебаний в силикагеле СГ20 вдвое интенсивнее спектра силикагеля СГ100. Основные структурные отличия сосредоточены в области 1. Их можно сформулировать как перераспределение интенсивности между тремя характеристическими пиками на частотах 80, 230 и 380 см^{-1} , наблюдающимися в обоих спектрах и отмеченными на рис.17,б и в 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 кремнезёмов [28]. Гидроксильные компоненты этих веществ могут быть образованы кремний-гидроксильными группами трех типов: силанольной $(\text{OH})_1$, силандиольной $(\text{OH})_2$ и силантриольной $(\text{OH})_3$. Все эти группы обладают близкими по частоте деформационными колебаниями связи Si-OH [5]. Поэтому в спектрах колебаний гидроксильного компонента любого состава должна присутствовать полоса в области 1000 см^{-1} , что и наблюдается в спектрах на рис.17. Обращает на себя внимание тот факт, 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 может расцениваться как свидетельство того, что силанольные группы, если они и наличествуют в гидроксильном компоненте силикагеля (о чем, возможно, говорит присутствие в спектрах силикагелей пика с максимумом при 80 см^{-1}), все же не являются основным элементом. Таким образом, следует сделать вывод о том, что в формировании гидроксильных компонентов силикагелей должны участвовать силандиольные и силантриольные группы. О возможном наличии таких групп в рыхлой структуре силикагеля уже сообщалось ранее [40].

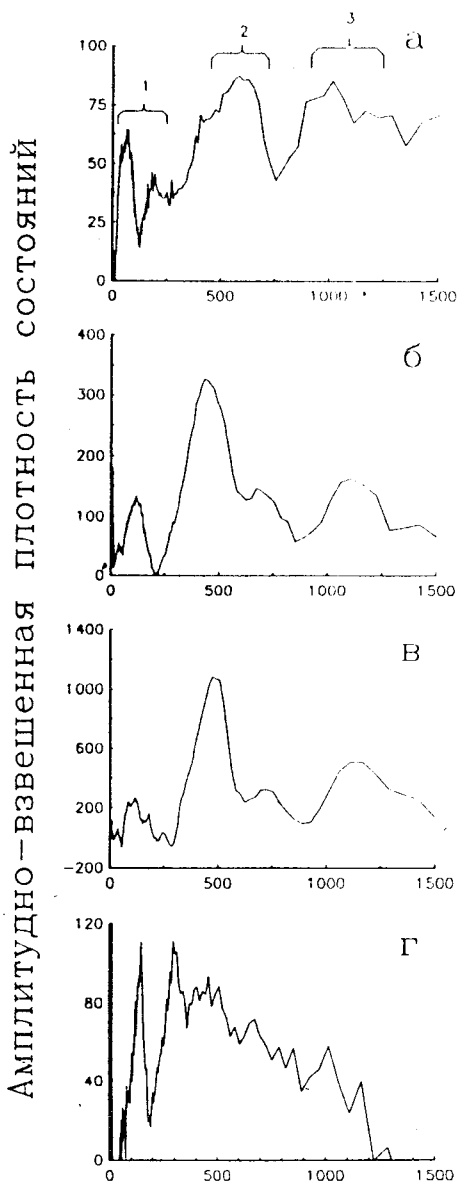
Таким образом, гидроксильный компонент силикагеля образуется совокупностью разных кремний-кислородных групп, весовые факторы которых зависят от структуры кремнезёмного остова. Вследствие этого различие структур кремнезёмных остовов обоих силикагелей, что было установлено в предыдущем разделе, определяет и различие структур гидроксильных компонентов. Это различие можно описать как перераспределение весовых факторов кремний-кислородных групп различных типов при переходе от одного силикагеля к другому.

5.3. Спектры колебаний адсорбированной воды. На рис.18 представлены базисные спектры колебаний водных компонентов аэросила и аэрогеля,

Рис.18. Базисные спектры колебаний водных компонентов дисперсных кремнезёмов, $T = 10$ К [28]: а) аэросил А380, б, в) силикагели СГ20 и СГ100 соответственно, г) аэрогель АГ200

представляющих спектры адсорбированной воды, и спектры воды, адсорбированной на силикагелях, экстрагированные (см. п.4.2) из базисных спектров их водных компонентов [26].

Как показывают результаты последнего квантово-химического расчёта взаимодействия воды с изолированным силанольным центром [92], характер колебательных мод существенно меняется при изменении числа присоединяемых к центру молекул воды. В случае одиночной молекулы спектры колебаний координированной атомом кремния молекулы [93] и молекулы, связанной с центром водородной связью, ярко характеристичны. Когда число присоединяемых молекул достигает шести, то суммарный спектр приобретает черты, свойственные обоим указанным выше характеристическим спектрам. При этом, одна-



Частота колебаний, см^{-1}

ко, в соответствии с анализом колебательных мод [92] адсорбционный комплекс колеблется как единое целое, в котором структурно выделяемые координированные и водородно-связанные молекулы динамически не различаются. Отсылая читателя за деталями этого анализа в [92], ниже для простоты изложения используем характеристичность колебательных спектров одиночных молекул воды для качественного описания спектральных особенностей в спектрах на рис.18.

В приведенных спектрах можно выделить три спектральных интервала. В низкочастотной области $0 \div 350 \text{ см}^{-1}$ (1) располагаются частоты валентных колебаний групп $\text{Si}\dots\text{OH}_2$, торсионные колебания этих групп и деформационные колебания водородных связей взаимодействующих молекул воды. Область средних частот $350 \div 850 \text{ см}^{-1}$ (2) характеризуется интенсивным структурным пиком и обусловлена главным образом деформационными колебаниями водородных связей. Этот пик является основным структурным элементом в спектре быстрозамороженной воды (см. рис.13,а). Высокочастотная область спектра $850\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$ содержит два пика, которые связаны с деформационными колебаниями координированной атомом кремния молекулы воды и деформационными колебаниями связи Si-OH группы, которая входит в центр адсорбции.

На основе приведенного отнесения колебательных мод был произведен структурно-динамический анализ адсорбированной воды в исследованных кремнеземах [28]. Спектр адсорбированной воды на аэросиле получил свое объяснение в предположении, что адсорбция воды на его поверхности носит коллективный характер со стороны молекул воды, т.е. молекулы воды образуют в процессе адсорбции «квазикаплю» на силанольном центре [24,28,92]. Это предположение полностью подтверждается расчетами равновесных конфигураций молекул воды на больших кластерах, моделирующих структуру аэросила (см. п.7.1).

Спектр адсорбированной воды в силикагеле (рис.18,б и в) существенным образом отличается от спектра воды в аэросиле. Этот факт свидетельствует о том, что природа центров, ответственных за адсорбцию воды в этих кремнеземах, различна, что находится в полном согласии с выводом, сделанным в предыдущем разделе. На основе анализа спектра адсорбированной воды в силикагеле с точки зрения отнесения частотных областей 1—3 [28] были сделаны следующие заключения. Как и в случае аэросила, адсорбция воды в силикагеле происходит коллективно, поскольку доминирующим в спектре колебаний является двугорбый пик в области 2. Форма этого пика подобна форме аналогичного пика в спектре быстрозамороженной воды (см. рис.13,а), однако пик сдвинут в низкочастотную область и имеет другое соотношение интенсивностей его составляющих. Это может быть естественным следствием связывания «капли» воды с адсорбционным центром. Из

сравнения спектров адсорбированной воды на аэросиле и силикагеле видно, что такое связывание капли в случае силикагеля слабее, чем в случае аэросила. В спектре адсорбированной на силикагеле воды отсутствует пик при 900 см^{-1} , что указывает на практическое отсутствие координационно-связанной воды на его поверхности. Большая ширина пика в области 1, как и в случае аэросила, свидетельствует о коллективном характере адсорбции воды. Отмеченный ранее удивительный факт совпадения спектров адсорбированной воды для обеих силикагелей получает в связи с проведенным выше анализом, а также анализом структуры гидроксильных оболочек силикагелей, естественное объяснение. Поскольку, как показано в предыдущем разделе, эти оболочки состоят из набора трех кремний-гидроксильных групп, а именно $(\text{OH})_1$, $(\text{OH})_2$ и $(\text{OH})_3$, то молекула воды взаимодействует с каждой из этих групп независимым образом, в связи с чем возникает их конкуренция по отношению к адсорбции воды. В таких условиях побеждает «сильнейшая», отвечающая в данном случае наибольшей энергии связи молекул воды с центром. Поскольку эта сильнейшая группировка является одной из трех, указанных выше, то она должна быть одной и той же как для силикагеля СГ100, так и для силикагеля СГ20. Таким образом, спектры адсорбированной воды должны быть одинаковыми для обеих силикагелей, а их различие сводится только к различию их абсолютных интенсивностей, что связано с долей селективированных таким образом центров адсорбции на поверхности силикагелей.

Спектр АВПС адсорбированной на аэрогеле воды (рис.18,2) разительным образом отличается от приведенных выше спектров. В первую очередь, следует констатировать отсутствие в этом спектре хорошо выраженного интенсивного пика в области 2, что говорит о существенном снижении числа водородных связей между молекулами воды на поверхности аэрогеля. Поэтому предположили в [28], что слой адсорбированной воды в этом случае 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 1, вид которой характерен для локализованных индивидуальных состояний. Положение максимумов пиков в этой области близко, тем не менее, к положению максимумов пиков в спектре аэросила (рис.18,а). Это говорит о том, что главным центром адсорбции воды в аэрогеле является силанольная группа, что находится в полном соответствии с выводами предыдущего раздела. Это заключение может подтвердить и наличие максимума при 900 см^{-1} в спектре. Он менее ярко выражен по сравнению со спектром воды в аэросиле, но наблюдается достаточно надежно. По мнению авторов [28], изменение соотношения интенсивностей в максимумах в спектрах воды в этих двух аэрокремнеземах отражает принципиально раз-

ный характер адсорбции в них: коллективный в случае аэросила и индивидуальный в случае аэрогеля. Последнее заключение кажется вполне естественным, если вспомнить, что в случае аэросила адсорбция происходит на свободной внешней поверхности малых частиц. Стерические препятствия для образования капли могут определяться плотностью силанольных групп на поверхности. Как установлено экспериментально, эта плотность такова, что соответствует среднему расстоянию между силанольными центрами 7 \AA [6]. Этого расстояния достаточно для формирования на изолированном силанольном центре квазикапли, состоящей из нескольких молекул воды. В противоположность этому активная поверхность аэрогеля является внутренней [3], в связи с чем при образовании квазикапли возрастает роль стерических препятствий.

Представленный выше сравнительный анализ базисных спектров компонентов исследованных дисперсных кремнеземов, несмотря на его качественный характер, позволили надежно установить тот факт, 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 производства, наблюдаемая структурная вариантность представляет собой явление *технологического полиморфизма* в аморфном дисперсном кремнеземе.

6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОЛИМОРФИЗМ И КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ АМОРФНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Установление факта наличия технологического полиморфизма в среде аморфных дисперсных кремнеземов важно как само по себе, так и как основа для совершенно нового подхода к постановке задачи о вычислительном моделировании этих веществ. Для выработки этого подхода понадобилось классифицировать обнаруженные модификации, сформулировав для каждой их них набор отличительных признаков и введя определенные численные классификационные параметры [32]. Эту программу удалось выполнить, используя основные кристаллохимические критерии, предложенные Либау [94].

6.1. Основы кристаллохимии силикатов. В фундаментальном труде Ф.Либау [94] было показано, что силикаты в большей степени, чем любая другая группа химических соединений (за исключением органических соединений углерода), характеризуются чрезвычайно высокой вариабельностью химических и структурных свойств. Вместе с тем в результате

анализа около 1000 соединений было установлено, что, несмотря на это обстоятельство, силикаты могут быть разделены на небольшое число классов и подклассов в соответствии с классификацией, основанной на нескольких 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 теми способами, которыми эти полиэдры связаны между собой.

2. Координационное число кремния (КЧ) в соединениях кремния с общей формулой $M_r\text{Si}_s\text{A}_t$ и связями Si-A-M имеет тенденцию к увеличению $\text{KЧ} > 4$, и тем сильнее, чем выше электроотрицательность ближайших соседей — атомов А. Кислород имеет промежуточное значение электроотрицательности и может входить как в тетраэдры SiO_4 , так и в октаэдры SiO_6 . Тетраэдры предпочтительнее. Так, из 874 исследованных силикатов лишь в 16 обнаружены октаэдрические анионы.

3. Тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ связываются друг с другом чаще всего через вершины, а не ребра или грани.

4. Один атом кислорода может принадлежать не более чем двум тетраэдрам $[\text{SiO}_4]$.

5. Для данного силикатного аниона разность Δs между значениями s всех тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ (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 отклоняются как можно меньше от средних значений:

$$\langle d(\text{Si-O}) \rangle = 1,62 \text{ \AA}, \quad \langle \text{угол} (\text{O-Si-O}) \rangle = 109,47^\circ,$$

$$\langle \text{угол} (\text{Si-O-Si}) \rangle = 140^\circ.$$

Эти шесть правил не являются законами природы, и известны исключения из них [94], но тем не менее нарушение этих правил 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 всех, остановимся на важных для дальнейшего, а именно *размерности* и *кратности*. Размерность силикатных тетраэдрических структур D характеризует тип упаковки в исходных структурных единицах и имеет значения $D = 0, 1, 2, 3$. Так, изолированные тетраэдры $[\text{SiO}_4]$, а также изолированные кольцевые и некольцевые фрагменты имеют размерность $D = 0$. Для изолированных цепочек $D = 1$, для

Таблица 4. Химическая номенклатура силикатов [94]

Размерность D	Кратность M		
	1	2	3
0 Олигосиликаты	Моносилкаты	Дисилкаты	Трисилкаты
0 Циклосиликаты	Моноцикло- силкаты	Дициклосиликаты	Трициклосиликаты
1 Полисилкаты	Монополи- силкаты	Диполисилкаты	Триполисилкаты
2 Филлосиликаты	Монофилло- силкаты	Дифиллосиликаты	Трифиллосиликаты
3 Тектосиликаты	Тектосилкаты		

изолированных слоев $D = 2$ и для каркасов $D = 3$ [94]. 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 со значениями этих параметров вводится основная номенклатура силикатов, представленная в табл.4. 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 или двойные кольца или большее число колец, к их названию прибавляется приставка *моно-*, *ди-* и т.д. Структуры, содержащие силикатные цепочки, называются *полисилкатами*. Они могут далее подразделяться на *монополисилкаты* с изолированными цепочками, *диполисилкаты* с двойными цепочками, или лентами, и т.д. *Филлосиликаты*, образованные слоями тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, аналогичным образом могут далее подразделяться на *моно-* и *дифиллосиликаты*. Силикаты с трехмерным каркасом тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ называются *тектосиликатами*.

Возможность распределения силикатов по подклассам приведенной выше классификации определяется выполнением общего принципа *экономичности* (парсимонии), который предполагает, что для заданного состава система стремится иметь минимально возможное число геометрически и химически различающихся групп [94].

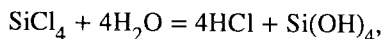
6.2. Классификация дисперсных кремнезёмов в соответствии с кристаллохимией силикатов. Приведенные выше основные кристаллохимические правила не содержат в себе ничего специфического именно для крис-

таллической структуры, поэтому естественно предположить, что они выполняются и в случае аморфных структур [32].

В природе неизвестны кристаллические силикаты со смешанной размерностью и мультиплетностью. Это же, по-видимому, следует ожидать и для аморфного состояния. Вследствие этого аморфные структуры также можно классифицировать в соответствии с табл.4. Специфической особенностью исследованных веществ оказался тот факт, что установление классификационной моды для каждого из них оказалось возможным при анализе технологической процедуры их получения [32].

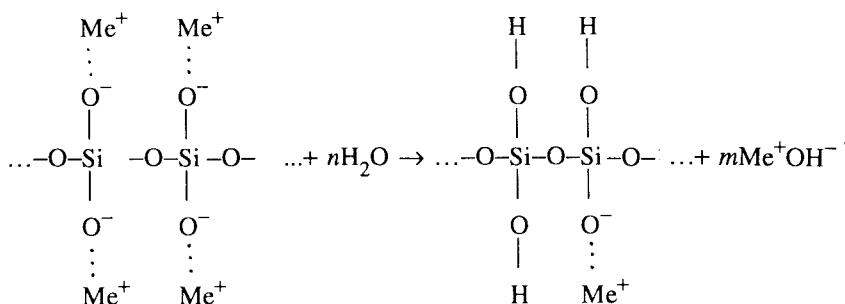
Дисперсные кремнеземы получают в условиях одновременного протекания и конкуренции двух процессов: гидролиза исходного продукта, приводящего к образованию кремнекислородных тетраэдров, содержащих от одной до четырех гидроксильных групп, и последующей поликонденсации этих фрагментов [1—3]. В результате 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, внешними условиями (температура, давление и т.д.).

Аэросил. При получении аэросила гидролизу подвергается четыреххлористый кремний, сам гидролиз осуществляется в кислородно-водородном пламени при атмосферном давлении и температуре около 2000 К. В результате гидролиза, протекающего в соответствии с реакцией



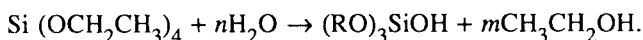
образуется ортосиликатная кислота, продуктом поликонденсации которой и является аэросил. Сформированные в области плазмы твердофазные зародыши выносятся из этой зоны и, попадая в холодную зону, образуют более крупные агломераты, которые представляют собой практически идеальные сферические частицы аморфного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

Силикагель. Силикагель обычно получается из водных растворов силикатов щелочных металлов в присутствии кислоты [2]. Известно, что используемые силикаты уже в исходном состоянии содержат цепочки тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, которые, несомненно, являются заготовками будущей твердотельной структуры. Суть процесса можно представить на основе следующей упрощенной схемы:

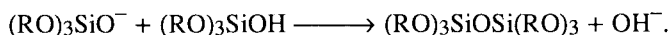
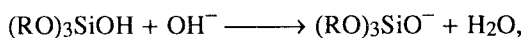


В водном растворе происходит гидролиз силиката металла, в результате которого образуются цепочки тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ разной длины, в которых каждый атом кремния связан с двумя гидроксильными группами. Известно, что в условиях высокой концентрации такие цепочки легко замыкаются, образуя циклы с различным числом атомов кремния. Гидроксил-анион способен разрывать связь Si-O-Si, объединяющую соседние тетраэдры, так что в растворе со временем устанавливается динамическое равновесие процессов образования и разрушения циклов. Для сдвига равновесия в пользу 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 положительные ионы металла. Как установлено [2], наличие подобных сольватированных ионов играет определяющую роль в процессе стабилизации геля.

Аэрогель. Основой технологического процесса промышленного изготовления этого продукта является катализируемый либо кислотой, либо щелочью гидролиз тетраэтилортосиликата $[\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$ (ТЭОС) [90]:



Полученный в результате этой реакции «исходный силанол» может быть сложного состава в зависимости от состава R, который может быть либо атомом водорода H, либо этильной группой C_2H_5 . Одновременно с процессом гидролиза происходит конденсация образовавшихся «силанолов», завершающаяся образованием силикатного полимера по схеме:



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

Таким образом, анализ технологических процессов получения различных дисперсных кремнезёмов показывает, что структурные фрагменты, формирующие структуру будущего продукта, во всех трех случаях совершенно различны. Так, в случае аэросила очевидно, что при образовании его частиц реализуется «принцип плотной упаковки» тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ в объёме. В соответствии с классификацией Либау [94] размерность получаемой структуры равна $D = 3$, и по аналогии с тектосиликатами аэросил был отнесен к *аморфным тектокремнеземам* [32].

В случае силикагелей основу их структуры составляют кольцевые структуры достаточно произвольного состава, размерность которых $D = 0$, вследствие чего они были отнесены к *аморфным циклокремнеземам*, аналогичным циклосиликатам [32].

Основным структурным элементом каркаса аэрогеля являются цепочки. В этом случае размерность его структуры оказывается равной $D = 1$, в результате чего он был классифицирован как *аморфный поликремнезём*, аналогичный полисиликатам [32].

Таким образом, технологическими полиморфными формами дисперсных кремнезёмов являются аморфные текто-, цикло- и полимодификации. Эти представления легли в основу качественного алгоритма, который был использован при конструировании модельных структур аморфных кремнезёмов [32].

7. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИСХОДНЫХ СТРУКТУР АМОРФНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

В течение последних нескольких лет активно разрабатывалась концепция вычислительного моделирования многоатомных систем, позволяющая в наибольшей степени приблизиться к описанию свойств реальных наноматериалов [15,31,36]. Основу этой концепции составляет совместный спектральный эксперимент, включающий в себя связанные обратной связью вычислительный и реальный эксперименты. Процесс моделирования рассматривается как синтетическая задача, успех решения которой определяется оптимальным выбором четырех ее основных компонентов, а именно: а) *квантово-химического 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 естественному выводу в пользу одного из квантово-химических полуэмпирических методов. В последние годы наметился существенный прогресс в этой области благодаря как стимулирующим работам школы М.Дьюара [96], так и разработке новых методов расчета или новых версий уже существующих. К числу последних следует отнести авторские комплексы программ по вычислительной химии В.А.Заеца, основанные на методах MNDO, MNDO/H, AM1 (sp-базис) (CLUSTER-Z1) [97] и NDDO (spd-базис) (CLUSTER-Z2) [98]. 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 таких систем, как кремнезем, нитрид кремния, никель, алюминий и др. (краткий обзор результатов см. в [36]).

Получение расчетных данных, однако, само по себе еще не решает задачу о вычислительном моделировании, так как возникает важный вопрос о соответствии этих данных физико-химической реальности. Нанометровые кластеры, которые используются в качестве модели, не имеют молекулярных аналогов, представляют собой «вещь в себе», рожденную нашей фантазией в меру здравого смысла и степени воображения. В силу этих обстоятельств основная характеристика молекулярной системы — энергия связи и другие интегральные характеристики становятся лишь описательными величинами и не могут быть подвергнуты экспериментальной проверке. Вследствие этого лишь колебательные спектры, которые преимущественно описываются 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 основной структуры. Однако требования обратной связи с реальным экспериментом на уровне исследования колебательных спектров выдвигают задачу выбора экспериментального объекта, максимально приближенного к моделируемым кластерам. Именно поэтому для проверки результатов, полученных в ходе численного моделирования адсорбционных свойств поверхности никеля [19,99,100], кремнезема [32—35] и нитрида кремния [101] в качестве связующего 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 [102], что в большинстве случаев химические взаимодействия являются короткодействующими, в связи с чем структурные элементы, разделенные расстояниями, превышающими 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 набором близко расположенных минимумов на поверхности полной энергии. Одним из выходов из этого положения является алгоритмичное моделирование. Суть этого подхода заключается в построении исходной структуры кластера с применением определенного алгоритма, основанного на «свидетельстве о происхождении» соответствующего продукта, содержащего набор отличительных признаков, свойственных только этому продукту [103]. Именно этот подход был использован при моделировании структур дисперсионных кремнезёмов [32—35]. Основу его составило алгоритмизированное представление о технологическом полиморфизме этих веществ.

7.1. Вычислительное моделирование аэросила. Вычислительное моделирование структуры и адсорбционных свойств аэросила [33] состояло из следующих этапов:

- 1) конструирование исходных структур многоатомных кластеров нанометрового размера;
- 2) вычислительное моделирование структуры сконструированных кластеров с помощью полуэмпирических квантово-химических 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 экспериментально измеренных 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, [6,93,104,105]). Однако в свете многовариантности структур дисперсных кремнезёмов этот модельный кластер совершенно недостаточен для описания их свойств. Поэтому при вычислительном моделировании этого се-

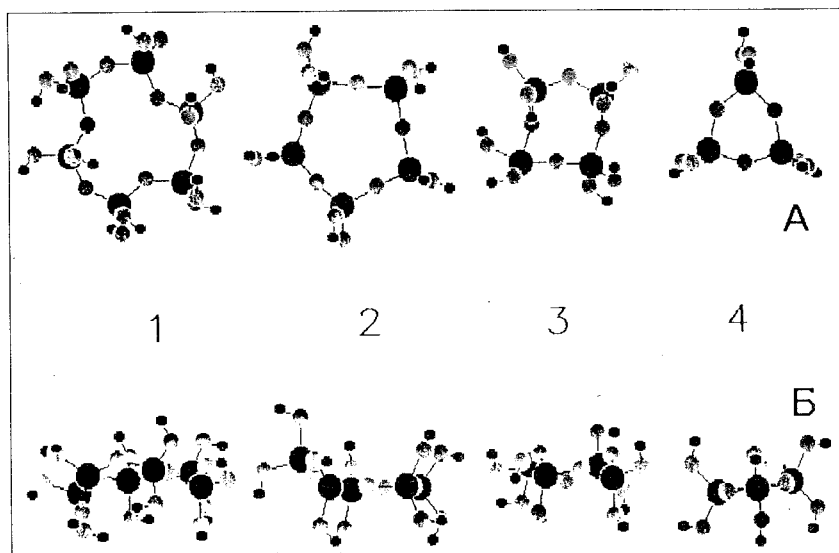


Рис.19. Малые циклы кремнекислородных тетраэдров $Si_n c$ (AM1) [33]. Число n обозначает число атомов кремния в цикле: 1) $Si_3 c$ (18); 2) $Si_4 c$ (24); 3) $Si_5 c$ (30); 4) $Si_6 c$ (36). В скобках указан метод расчета и приведены числа атомов в кластере. А и Б — две проекции (см. текст)

мейства веществ были сделаны специальные определения: введено понятие *малого кластера* как структурной модели периферийной (ниже поверхностной) функциональной группы; понятие *кластера средних размеров*, описывающего упаковку малых кластеров в соответствии с классификацией структуры и правильно передающего распределение атомов *ближнего порядка*; понятие *большого кластера*, в идеальном варианте предназначенного для отображения правильной объемной структуры вещества и распределения функциональных групп на его поверхности. Реальное содержание эти представления приобретают применительно к каждому изучаемому объекту.

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 циклы в кварце [106] и шестичленные в кристобалите [107] и тридимите [108].

Структурные модели индивидуальных малых циклов приведены на рис.19. Они получены в результате полной оптимизации по методу AM1

с помощью квантово-химических программ комплекса CLUSTER-Z1 [33]. Эти и все последующие расчеты произведены на персональных компьютерах типа PC AT 386/387-33 и 486-66. Кластеры представлены в двух проекциях таким образом, что «вид сверху» (А) отвечает их максимальному размеру, а «вид сбоку» (Б) — минимальному.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что, хотя лишь в кластере Si3 атомы кремния лежат строго в одной плоскости, и в остальных кластерах кремниевые циклы близки к плоским. В отличие от них большие циклы, с числом атомов кремния, большим 6, обладают явно выраженной неплоской структурой (см. рис.27 и п.7.2). Вследствие этого становится очевидным, что «фасетированные» грани объемной плотной структуры удобно строить лишь с помощью малых «жестких» циклов, представленных на рис.19. 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 шестичленным циклам-гексагонам, вследствие того, что зародыши частиц аэросила образуются при высокой температуре, при которой более устойчива кристаллическая структура β -кристобалита [33].

Выбор гексагонного мотива позволил предложить достаточно простой алгоритм последовательного наращивания размера модельного кластера, который можно представить формулой

$$\text{Si}6c + 4n\text{Si} + 6m\text{Si}, \text{ где } n = 1, 2, 3 \text{ и } m = 1, 2, 3... \text{ при } n > 3.$$

Этот алгоритм соответствует такому развитию структуры кластера, когда добавление первых четырех атомов кремния к базовому гексагону Si6c сопровождается образованием трех новых гексагонов, являющихся граня-

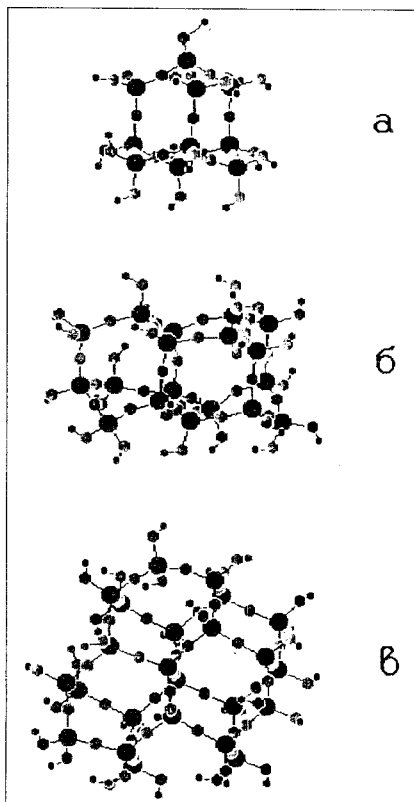


Рис.20. Кластеры плотноупакованной структуры (AM1) [33]: а) Si10 (54); б) Si18 (90); в) Si24 (118)

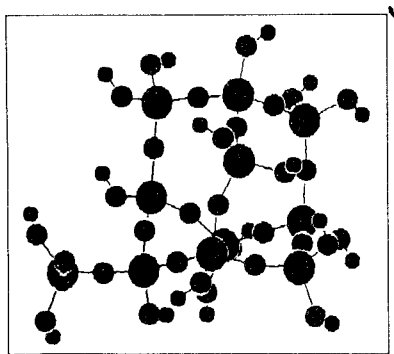


Рис.21. Кластер Si11 (60) (AM1), моделирующий силантриольную группу в плотноупакованной структуре [33]

ми замкнутой четырехгранной фигуры. Добавление каждой следующей группы из четырех атомов кремния приводит к образованию трех новых ребер, по которым происходит образование двух новых граней, так что четырехгранный кластер Si10 превращается в шестигранный кластер Si14, шестигранный кластер Si14 — в восьмигранный Si18 и т.д. Кластер при этом растет вширь. Для его развития вглубь, начиная с $n = 3$, структура может наращиваться добавлением шести атомов кремния. Совокупность кластеров Si10, Si18 и Si24, полученных в результате применения этого алгоритма, приведена на рис.20.

б) *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 $(OH)_1$ и силандиольные $(OH)_2$ группы. По мере увеличения размера кластера силандиольные группы, монополюбно присутствующие в изолированных циклах (см. рис.19), постепенно замещаются силанольными и отесняются на периферию. Как видно из рис.20, в замкнутых плотноупакованных структурах нет силантриольных групп. Эти группы возникают лишь при своеобразном ветвлении структуры, что показано на рис.21 на примере оптимизированной структуры кластера Si11. Основой для этого кластера была оптимизированная структура кластера Si10, представленная на рис.20.

В табл.5 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 $(OH)_1$ групп совсем нет. Эти группы появляются лишь в компактно связанной структуре кластера Si10. При этом соотношение чисел $(OH)_1$ и $(OH)_2$ групп все еще остается в пользу силандиолов. Экспериментально хорошо известно, что в гидроксильной оболочке частицы аэросила может быть не более 20% силандиольных групп [5]. Таким образом, совершенно очевидно, что ни сами свободные циклы,

Таблица 5. Количественные характеристики модельных кластеров аэросила [33]

Кластер	Число атомов			Число групп		Линейный размер, А	
	полное	Si	O	(ОН) ₁	(ОН) ₂	миним.	максим.
Циклы							
Si3c	12	3	3	—	3	3,57	6,62
Si4c	16	4	4	—	4	3,62	8,11
Si5c	20	5	5	—	5	3,65	9,00
Si6c	24	6	6	—	6	3,62	8,72
Si8c	32	8	8	—	8	5,60	11,34
Si10c	40	10	10	—	10	5,18	13,07
Si14c	56	14	14	—	14	5,18	15,71
Объемные структуры							
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

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 экспериментальными значениями 100—200 Å, отношение чисел (ОН)₁ и (ОН)₂ групп может достигнуть 5—6 в пользу первых. При этом из анализа модельных структур видно, 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 (радиусу), что и было обнаружено экспериментально [109].

Предложенный алгоритм наращивания кластера, безусловно, не является единственным, он лишь соответствует наиболее вероятным структурам плотноупакованного аморфного кремнезема, отражая в полной мере четырехкратную 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

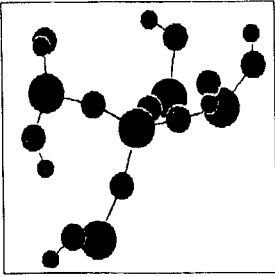


Рис.22. Фрагмент кластера Si18 (AM1), демонстрирующий чередующееся распределение «пустых» и связанных в силанольный центр поверхностных атомов кремния [33]

функциональных групп в реальной частице остаются справедливыми для циклов всех размеров.

Кластер Si18 с учетом вышесказанного может рассматриваться как достаточно реальная модель поверхности частицы аэросила. Это касается не только распределения гидроксильных групп, но и формирования установленной экспериментальной [5] чередующейся структуры атомов кремния, в которой атом кремния, несущий гидроксильную группу, соседствует с «пустым» атомом, не имеющим ненасыщенных связей в сторону от поверхности. На рис.22 приведен фрагмент кластера Si18, демонстрирующий сказанное. Центральный атом кремния в нем является «пустым».

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

Основной функциональной группой на поверхности аэросила, как следует из структур кластеров Si18 и Si24, 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 [15,92,93,100,110]. Полученные при этом 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. Как уже говорилось выше, эти группы располагаются на нерегулярностях структуры и их вклад в водный и гидроксильный компоненты аэросила сравнительно невелик. Силантриольные группы, как показано выше (см. рис.21), вообще чужды плотноупакованной структуре аэросила, и, являясь внешними, естественно, они крайне неустойчивы. В соответствии с этим их наличие на поверхности частиц аэросила вряд ли возможно.

Модельный кластер Si_{10} являет собой пример кластера средних размеров, воспроизводящего упаковку малых кластеров. Модельные кластеры Si_{18} и Si_{24} представляют собой большие кластеры, моделирующие не только 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 выше 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.23 представлены экспериментальный базисный спектр АВПС ядра аэросила совместно с двумя расчетными спектрами. Расчетные спектры были получены с помощью комплекса программ по вычислительной колебательной спектроскопии COSPECO [111]. Данные по силовому полю определены в процессе проведенного выше квантово-химического расчета в приближении AM1 расчетного комплекса CLUSTER-Z1. Первый из этих спектров (см. кривую 2) относится к кластеру Si_{18} . Выше уже говорилось о том, что этот кластер представляет собой реалистичную модель большого кластера. Вместе с тем полученный для него расчетный спектр настолько сильно от-

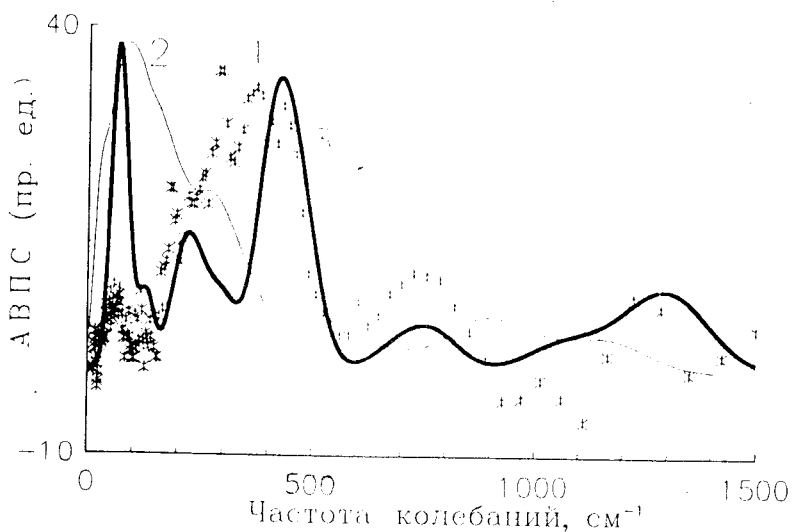


Рис.23. Колебательный спектр остова аэросила: 1) эксперимент, $T = 10 \text{ K}$ [25]; 2) расчет для кластера Si_{18} ; 3) расчет для силоксановой цепочки Si_{10ch} в циклических граничных условиях [103]

личается от экспериментального, что этот факт, на первый взгляд, кажется 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 при полном сохранении величин силовых постоянных для каждой выбранной пары атомов. Для устранения этого кинематического эффекта в рамках рассматриваемых кластеров необходимо увеличение размера кластера почти на порядок, что делает любой численный расчет совершенно нереалистичным. Возможен, однако, 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* кластеров. Каждые три соседние цепочки в сечениях, параллельных этой плоскости, образуют типовую гексагонную структуру плотной упаковки. Таким образом, цепочка может рассматриваться как трансляционно-эквивалентная структурная единица, с помощью которой может быть воссоздана объемная структура аэросила. Результаты расчета колебательного спектра, представленные кривой 3 на рис.23, соответствуют цепочке, содержащей 10 атомов кремния при циклических граничных условиях. Силовые постоянные в этой цепочке получены перенесением данных расчета кластера Si18. Как видно из рисунка, расчетный и экспериментальный спектры хорошо согласуются друг с другом. Исключение составляет полоса при 80 см^{-1} . Эта полоса обусловлена несинфазным трансляционным движением кремний-кислородных тетраэдров. По мере увеличения длины цепочки она расщепляется на все большее число компонентов 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. Это совпадение получено на основе выходных данных комплекса CLUSTER-Z1 без использования каких-либо корректирующих параметров.

На рис.24 приведены экспериментальный и расчетные спектры АВПС для гидроксильного покрова аэросила. Кривая 2 соответствует приведенному выше на рис.23 спектру для кластера Si18, который, как было сказано, представляет собой спектр колебаний поверхностных атомов. Кривая 3 представляет спектр колебаний атомов, связанных с десятью группами $(\text{OH})_1$, содержащихся в кластере Si18. Как было сказано в п.4.1, гидро-

*Введение термина «базисная плоскость» в этом случае условно. Под ним понимается сечение, выявляющее гексагонный орнамент структуры вещества.

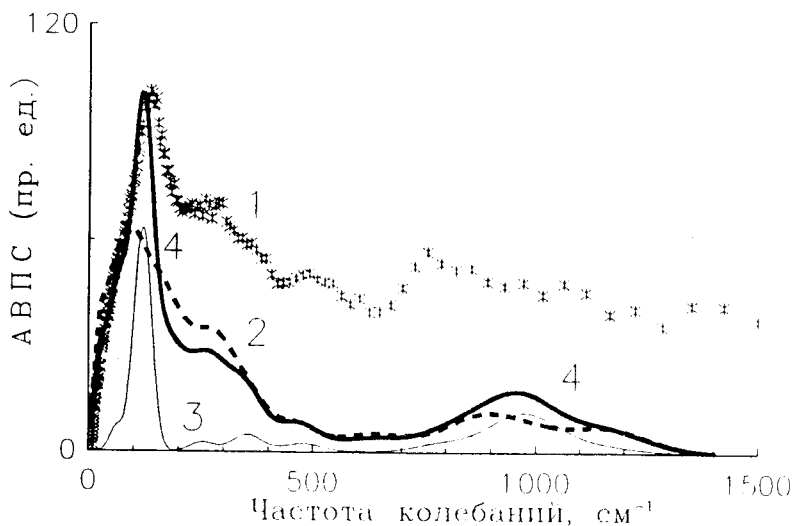


Рис.24. Колебательный спектр гидроксильного покрова аэросила: 1) эксперимент, $T = 10$ К [25]; 2-4) расчет: 2) остов-поверхность кластера Si18, 3) гидроксильный покров кластера Si18, 4) сумма (2) и (3) [103]

кислая компонента спектра АВПС аэросила должна состоять из спектра колебаний гидроксильных групп и спектра колебаний поверхностных атомов остова, сенсibilизированных этими гидроксильными группами в результате «эффекта всадника». Реальный спектр АВПС представляет собой совокупность этих спектров при правильном соотношении числа гидроксильных групп и поверхностных атомов кремния. Кривая 4 на рис.24 соответствует суммарному спектру с соотношением 1:1. Как видно из рисунка, этот спектр очень хорошо согласуется с экспериментальным.

Таким образом, предложенная модель плотноупакованной структуры аэросила [33] может считаться доказанной вследствие ее соответствия колебательным спектрам остова и гидроксильного покрова частицы аэросила.

г) *Композиционная структура и колебательный спектр адсорбированной воды.* Хорошая надежность результатов моделирования структуры частицы аэросила позволила рассмотреть более детально проблему адсорбции воды на ней [92]. Как было сказано выше, кластер Si10 относится к кластерам среднего размера, позволяющим воспроизвести реальное структурное соответствие изолированной функциональной группы и остова вещества. На рис.25 представлена полностью оптимизированная структура этого кластера, взаимодействующего с шестью молекулами воды. Этот результат полу-

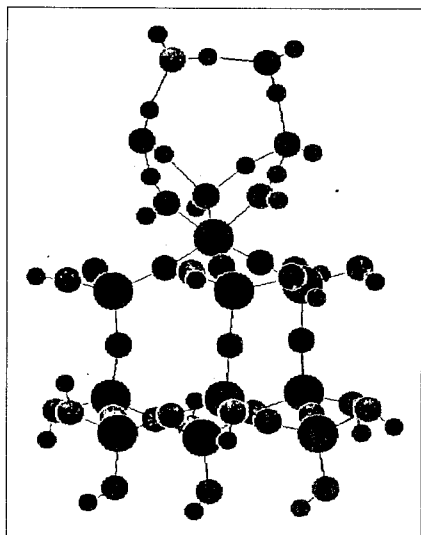


Рис.25. Кластер $Si_{10}O_6$ (72) с шестью молекулами воды (MNDO/H) [103]

чен в приближении MNDO/H программного комплекса CLUSTER-Z1 [97], поскольку необходимо было корректно учесть образующиеся водородные связи. Подробности моделирования взаимодействия воды с функциональными группами поверхности аэросила изложены в [92].

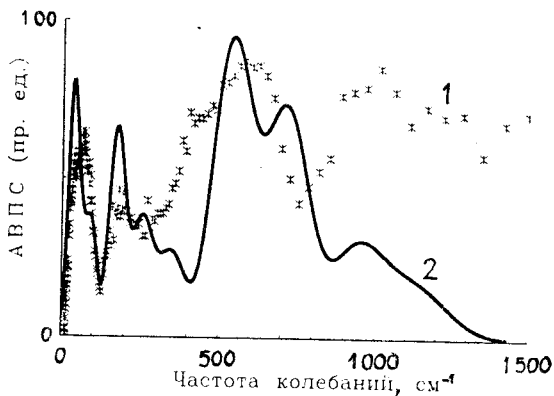
Молекулы воды адсорбируются на поверхности аэросила коллективным образом, что подтверждает вывод, сделанный в результате качественного анализа экспериментального спектра адсорбированной на аэросиле воды (см. п.5.3). При этом две первые молекулы координируются атомом кремния силанольной группы, насыщая его координационное число до шести. Остальные молекулы связываются с этими базовыми водородными связями. На рис.26 представлены экспериментальный и расчетный

спектр адсорбированной на аэросиле воды. Как и в предыдущих спектрах, расчетные спектры не подвергались дополнительной коррекции по частоте.

Как видно из рисунка, расчетный и измеренный спектры хорошо согласуются в главных чертах. Превышение интенсивности экспериментального спектра над расчетным в высокочастотной области может быть связано с фактом присутствия в экспериментальном спектре вклада двух- и более многофонных состояний. Недостаток интенсивности в низкочастотной области связан с тем обстоятельством, что состав адсорбционных водных комплексов на поверхности аэросила гетерогенен [92]. Помимо центров, содержащих шесть молекул, имеются центры с числом молекул от одной до пяти. Вопрос согласования расчетных и экспериментальных спектров, таким образом, включает проблему определения числа этих центров. Удовлетворительное согласие спектров, приведенных на рис.26, говорит о том, что в возможном многообразии адсорбционных комплексов центр с шестью молекулами воды вносит практически главный вклад.

В целом полученное хорошее согласие расчетных и экспериментальных базисных спектров компонентов аэросила с несомненностью свидетельствует о правомерности представленных на рис.20 моделей, описывающих плотноупакованную структуру аморфного кремнезема.

Рис.26. Колебательный спектр воды, адсорбированной на аэросиле: 1) эксперимент, $T = 10$ К [25], 2) расчет для кластера $\text{Si}10\omega 6$ [103]



7.2. Вычислительное моделирование силикагелей. Как хорошо известно из многочисленных данных [2] и как было показано ранее, силикагель относится к одному из наиболее непонятных веществ. Причина этого кроется в хорошо известной изменчивости его свойств. Это относится как к плохой воспроизводимости продукта уже на стадии его получения, так и к изменению его свойств и их чрезвычайной чувствительности к изменению внешних условий в процессе использования. Поэтому 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, но «мгновенный снимок» в цепи структурных превращений. На основании вышесказанного задача моделирования структуры силикагеля представляется достаточно непростой, поскольку неизвестно, какой именно «мгновенный снимок» реальной структуры следует воспроизвести. Поэтому, приступая к моделированию структурных кластеров силикагеля [34], 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 [28].

1. Как образуются поры силикагеля?
2. От чего зависит размер пор?
3. Почему колебательные спектры остова и гидроксильной оболочки силикагеля, как было показано экспериментально, зависят от размера пор?
4. Что собой представляют обнаруженные экспериментально адсорбированная и квазисвободная вода в порах?
5. Почему колебательный спектр адсорбированной воды не зависит от размера пор?

Как сказано в п.6.2, в основе структуры силикагеля-циклокремнезема лежат циклы цепочек кремнекислородных тетраэдров разного размера. Бы-

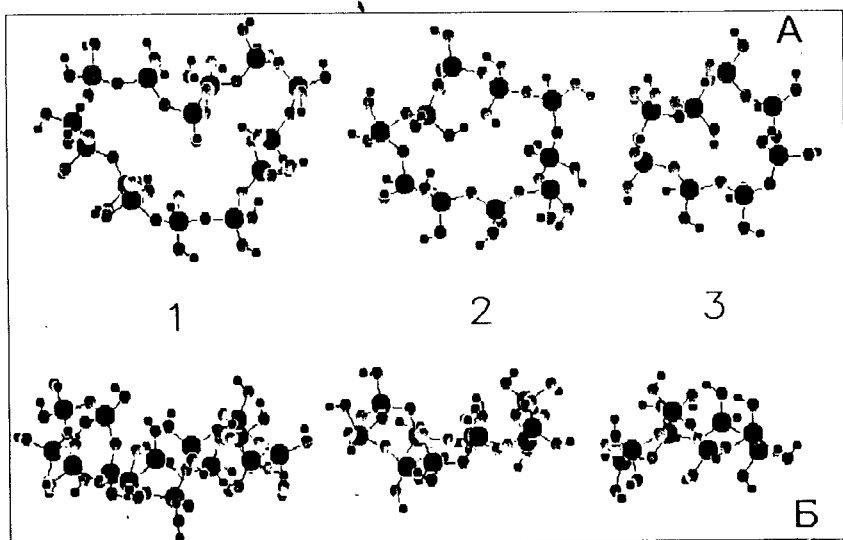


Рис.27. Большие циклы кремнекислородных тетраэдров Si_nO_{2n} (AM1) [34]: 1) Si_8 (48); 2) Si_{10} (60); 3) Si_{14} (84); А и Б — две проекции (см. текст)

ло отмечено, что рыхлая структура, характерная для силикагеля, может образовываться лишь циклами достаточно большого размера. На рис.27 показаны структурные модели нескольких больших циклов. Представленные структуры были первично построены и оптимизированы в рамках программы MM2 [112], а затем дополнительно оптимизированы по методу AM1 с помощью комплекса программ вычислительной химии CLUSTER-Z1 [97]. Каждый цикл представлен в двух проекциях таким образом, что «вид сверху» (А) отвечает их максимальному размеру, а «вид сбоку» (Б) — минимальному. Как видно из рисунка, по мере увеличения размера цикла его структура все более отклоняется от плоской. Одновременно с этим отчетливо наблюдается заметное стремление к «клеточному делению» цикла с образованием циклов меньшего размера.

Поскольку большие циклы неустойчивы и с термодинамической, и с микроскопической точек зрения, естественно предположить, что образование структуры силикагеля происходит путем соединения циклов разного размера друг с другом. 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 [33]. Несомненно, что эти небольшие циклы также участвуют в формировании структуры силикагеля, но они играют, скорее всего, лишь связующую роль.

Как видно из рис.27, большие циклы сильно искорежены, так что легко предвидеть, что при объединении, скажем, двух таких циклов они могут «схлопнуться». Однако, если вспомнить, что образование геля происходит в присутствии сольватированных ионов щелочного металла, то возникает естественное предположение, что главная роль ионов заключается в стабилизации такой структуры. На рис.28 представлена одна из возможных структур, образованная двумя циклами, содержащими 7 и 8 атомов кремния каждый и имеющими две общие силоксановые связи. В проекции, представленной на рисунке, хорошо видно, что эти циклы образуют «створки полураскрытой раковины».

Очевидно, что наличие сольватированного иона внутри этой структуры препятствует ее схлопыванию и способствует растяжению циклов. На основе этого был сделан естественный дальнейший шаг к предположению о том, что силикагель представляет собой твердый каркас, имеющий структуру, подобную ажурной сетке, обволакивающей плохо надутый футбольный мяч [34]. Ячейки этого каркаса, в отличие от футбольного мяча или правильных бакибольных структур типа C_{60} и C_{70} , представляют собой не идеальные гекса- и пентагоны, а являются неплоскими цепочечными циклами кремний-кислородных тетраэдров разного размера. Натянутость структуры во время синтеза обеспечивается сольватированными ионами (одним или несколькими), после удаления которых остаются поры разного размера.

Важно отметить, что образование циклов, их стыковка друг с другом и образование каркаса, ограничивающего пору, несомненно, являются статистическими процессами. Естественно, что они сильно подвержены влиянию внешних условий. Так, некоторые циклы при этом могут быть разомкнуты. 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 [2].

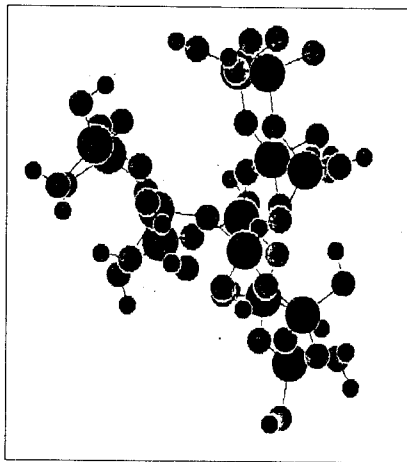


Рис.28. Кластер Si_{13dc} (75), состоящий из двух циклов Si_7c и Si_8c (MM2) [34]

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 8 и более атомов кремния, а также места стыка двух циклов. Кластерами среднего размера, воспроизводящими упаковку малых кластеров и распределение атомов ближнего порядка, являются модельные структуры типа представленных на рис.27. Они могут различаться типом соединений, включающих один, два и более атомов кремния. В качестве кластеров, отображающих распределение атомов на больших расстояниях и распределение функциональных групп, следует рассматривать фрагмент поверхности каркаса, состоящий из двух-трех сочленений типа представленных на рис.27.

Предлагаемая концепция модели структуры силикагеля не противоречит известным макроскопическим свойствам этого вещества. Более того, она позволяет уже на качественном уровне объяснить ряд микроскопических свойств, не получивших объяснения до сих пор, в том числе колебательных спектров, представленных в п.4.2. Из приведенных моделей видно, что остов силикагеля представляет собой ажурную сетку, состоящую из цепочек силоксановых связей. Большая ширина размерного распределения циклов в этой структуре и ее лабильность очевидны, из чего следует, в частности, несомненная изменчивость распределения деформационных углов Si-O-Si от образца к образцу, с чем связаны основные изменения в наблюдаемых спектрах остова [26] (см. рис.11).

Гидроксильные компоненты силикагелей в соответствии с предлагаемой моделью структуры формируются набором трех кремний-гидроксильных групп, а именно силандиольными группами замкнутых циклов, силантриольными группами на концах разомкнутых циклов и силанольными группами в местах стыка циклов. Таким образом, гидроксильные компоненты силикагеля являются гетерогенными, а их колебательные спектры — составными. В связи с этим спектры 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 [34] полагают, что именно с этим обстоятельством связано различие наблюдаемых спектров колебаний гидроксильных компонентов силикагелей СГ100 и СГ20, представленных на рис.12.

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, то эта группа будет общей для всех образцов. В ближайшее время продолжающийся вычислительный процесс позволит выяснить, какая именно кремний-гидроксильная группа определяет адсорбцию 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.

7.3. Вычислительное моделирование аэрогеля. Простейшей моделью структуры аэрогеля-поликремнезема является цепочка кремнекислородных тетраэдров [32]. В такой цепочке каждый атом кремния 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 кремнеземов (см. п.5.2) установлено, что основным элементом гидроксильного компонента аэрогеля является силанольная группа. Вследствие

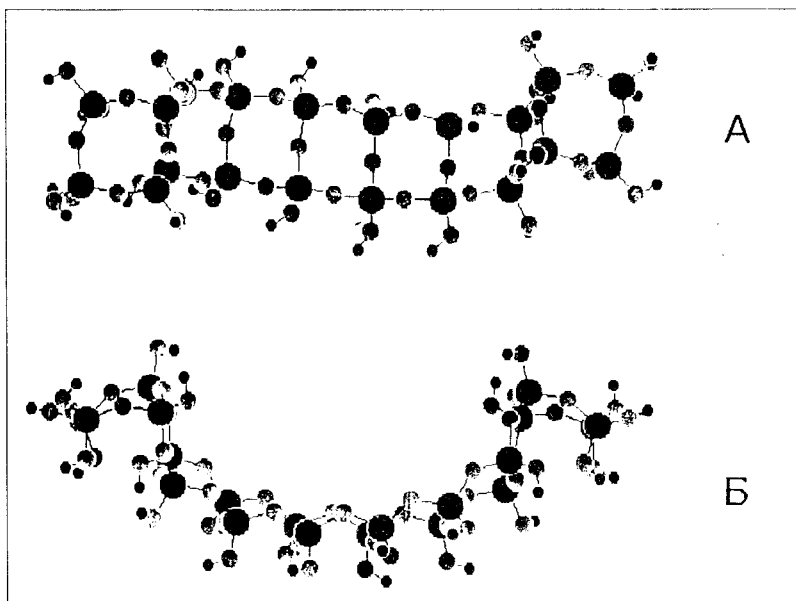


Рис.29. Ленточный кластер Si_{20b} (MM2, 96) [35]: А) вид сверху; Б) вид сбоку

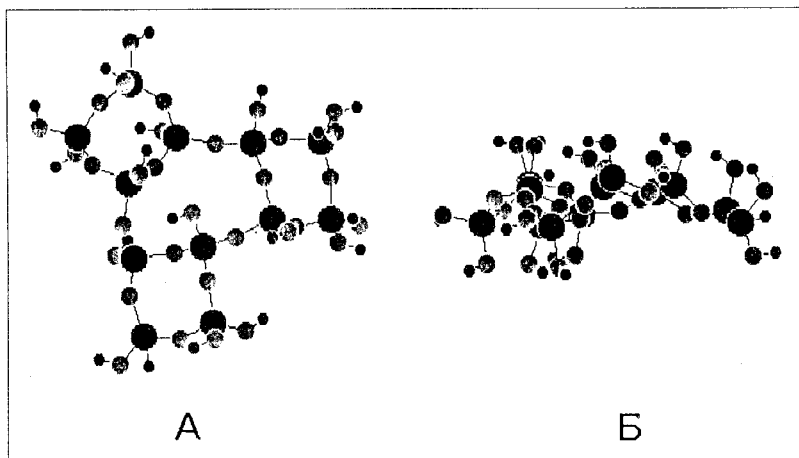


Рис.30. Кластер стыка лент Si12b (MM2, 63) [35]: А) вид сверху, Б) вид сбоку

этого естественно предположить, что аэрогель представляет собой не монополикремнезем, образованный одиночными цепочками, но ди- или более сложный поликремнезем (см. классификацию в [94]), 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.29. Структура имеет неплоскую форму. Следует при этом обратить внимание на квазирегулярную структуру ячеек в средней части. 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. На рис.30 приведена одна из возможных моделей такого стыка, описываемая кластером среднего размера.

Основными функциональными группами на периферии ленты являются силанолы. Тем не менее из анализа модели структуры аэрогеля видно, что кластер, содержащий изолированную силанольную группу и оказавшийся хорошей моделью силанольных групп аэросила, не может моделировать функциональные группы аэрогеля. Первой причиной этого является то обстоятельство, что, в отличие от аэросила, силанольные группы в аэрогеле располагаются рядом, на расстоянии порядка $3,5 \text{ \AA}$, так что в процессе взаимодействия цепочки-ленты, например, с водой будут принимать участие не-

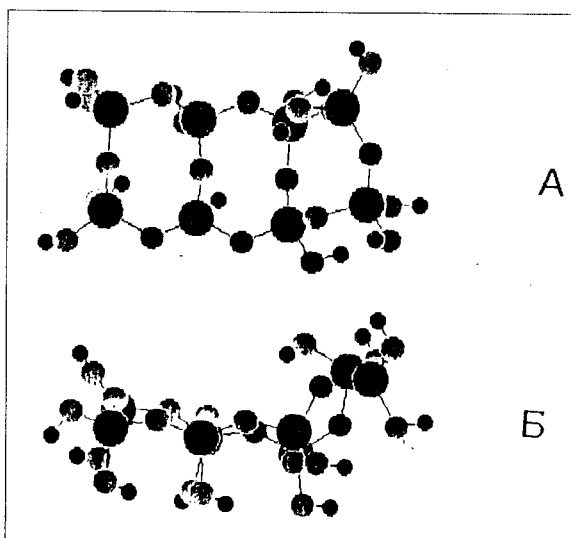


Рис.31. Малый кластер структуры аэрогеля $\text{Si}8b$ (ММ2, 42) [35]: А) вид сверху, Б) вид сбоку

сколько групп. Второй причиной является существенное отличие основной цепочечной структуры силиконовых связей аэрогеля от плотноупакованной структуры аэросила. Вследствие этого малый кластер, необходимый, по мнению авторов [35], для моделирования функциональных групп и рассмотрения взаимодействия аэрогеля с водой, должен иметь достаточно сложную структуру. Одна из возможных моделей такого кластера представлена на рис.31.

Представленные модельные структуры аэрогеля хорошо согласуются с бытующими представлениями о его структуре [3], 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 [89], что еще раз подтверждает разумность представленной, по сути, полимерной модели этого кремнезема.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основное физико-химическое явление, рассмотренное выше, было названо технологическим полиморфизмом. И это словосочетание является не просто данью моде на новые термины, оно оказалось наполненным богатым

внутренним смыслом. Полиморфизм аморфных кремнезёмов надёжно установлен по их колебательным спектрам, являющимся «отпечатками пальцев» структуры вещества. Сам факт существования такого полиморфизма достаточно известен для лабильных систем. 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 была бы возможна классификация изучаемых веществ. Так, в случае аморфных веществ с молекулярной структурой успех в понимании полиморфных мод аморфного состояния был достигнут на пути рассмотрения этих мод как соответствующих мезофаз жидкокристаллического состояния [113]. Классификация аморфных фаз сразу же позволила обсуждать конкретные структурные модели вещества. В рассмотренном случае дисперсных кремнезёмов таким классификационным путеводителем оказалась технология изготовления продуктов, а классификационными параметрами — размерность и мультиплетность структур, образующихся при упаковке кремний-кислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. 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 или 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 описывает семейство нанопродуктов. С другой стороны, часто возникает ситуация, когда исследователь фундаментальных квантовых эффектов в наноматериалах чрезвычайно озабочен «грязью» на поверхности его 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 [101]. Особое внимание следует обратить на то обстоятельство, что в таком комплексном подходе квантово-химическое моделирование превращается в активное вычислительное атомоведение 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айлер Р. — Химия кремнезема. М.: Мир, 1982.
Пер Р.К. — The Chemistry of Silica. Solubility. Polymerization. Colloid and Surface Properties and Biochemistry. New York: Wiley—Interscience, 1979.
2. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. — Силикагель: его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка, 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). М.: Химия, 1986.
5. Тертых В.А., Белякова Л.А. — Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наукова думка, 1991.
6. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. — Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. Киев: Наукова думка, 1992.
7. Литтл Л. — Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969.
8. Hair M.L. — Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry. New York: Dekker, 1967.
9. Лазарев А.Н. — Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968.
10. Davydov V.Ya., Kiselev A.V., Zhuravlev L.T. — Trans. Faraday Soc., 1964, vol.60, p.2254.
11. Киселев А.В., Лыгин В.И. — Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972.
12. Parfitt G.D., Sing K.S.W. — In Silicas (Ed. D.Barby). New York: Academic, 1976, p.143.
13. Лыгин В.И. — Журн. физ. химии, 1989, т.63, с.289.
14. Брей В.В. — В кн.: Химия, физика и технология поверхности. Киев: Наукова думка, 1993, с.75.
15. Khavryutchenko V., Natkaniec I., Sheka E. — In: VI-th International School on Neutron Physics, Alushta'90, JINR, Dubna, 1991, p.157.
16. Sheka E. — Physica B, 1991, vol.174, p.227.
17. Гуревич И.И., Тарасов Л.В. — Физика нейтронов низких энергий. М.: Наука, 1965.
18. Preuss E., Wuttig M., Sheka E. et al. — Journ. Electr. Spectr. Rel. Phenom., 1990, vol.54/55, p.425.
19. Заец В.А., Никитина Е.А., Хаврюченко В.Д. и др. — Поверхность. Физика. Химия. Механика, 1992, №9, с.33.
20. Sheka E., Natkaniec I., Khavryutchenko V. et al. — Journ. Electr. Spectr. Rel. Phenom., 1990, vol.54/55, p.855.
21. Sheka E., Khavryutchenko V., Natkaniec I. et al. — Physica B, 1991, vol.174, p.182.
22. Natkaniec I., Fricke J., Khavryutchenko V. et al. — Physica B, 1992, vol.180/181, p.522.

23. **Шека Е.Ф., Хаврюченко В.Д., Натканец И. и др.** — Журнал структ. химии, 1992, т.33, №4, с.66.
24. **Шека Е.Ф., Хаврюченко В.Д., Натканец И. и др.** — Журнал физ. химии, 1993, т.67, №1, с.38.
25. **Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф.** — Журнал структ. химии, 1993, т.34, №1, с.54.
26. **Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф.** — Журнал структ. химии, 1993, т.34, №1, с.64.
27. **Маркичев И.В., Музычка А.Ю., Натканец И., Шека Е.Ф.** — Журнал структ. химии, 1993, т.34, №4, с.29.
28. **Маркичев И.В., Натканец И., Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф.** — Журнал структ. химии, 1993, т.34, №4, с.39.
29. **Sheka E.F., Natkaniec I., Markichev I. et al.** — React. Kinet. Catal. Lett., 1993, vol.50, No.1/2, p.221.
30. **Sheka E.F., Khavryutchenko V.D.** — Phys. Low-Dim. Struct., 1994, vol.3, p.77.
31. **Khavryutchenko V.D., Sheka E.F.** — React. Kinet. Catal. Lett., 1993, vol.50, No.1/2, p.389.
32. **Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф.** — Журнал структ. химии, 1994, т.35, №2, с.74.
33. **Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф.** — Журнал структ. химии, 1994, т.35, №3, с.16.
34. **Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф.** — Журнал структ. химии, 1994, т.35, №3, с.27.
35. **Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф.** — Журнал структ. химии, 1994, т.35, №3, с.35.
36. **Sheka E.F., Khavryutchenko V.D., Nikitina E.A.** — Herald Rus. Ac. Techn. Sci., Part B, 1994, No.7, p.592.
37. **Sheppard N.** — Pure Appl. Chem., 1962, vol.4, p.71.
38. **Morrow V.A., McFarlan A.J.** — J. Phys. Chem., 1992, vol.96, p.1395.
39. **Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г.** — Оптические свойства полупроводников. Киев: Наукова думка, 1987.
40. **Severin J.M., Vankan J.M.J.** — Philips Journal of Research, 1990, vol.45, p.35.
41. **Киселев А.В., Лыгин В.И., Щепалин К.Л.** — Журн. физ. химии, 1986, т.60, №7.
42. **Лыгин В.И., Щепалин К.Л.** — Журн. физ. химии, 1988, т.62, №8.
43. **Grivtsov A.G., Zhuravlev L.T., Gerasimova G.A., Khazin L.G.** — J. Colloid Interface Sci., 1988, vol.126, №2.
44. **Уиндзор К.** — Рассеяние нейтронов от импульсных источников. М.: Энергоатомиздат, 1985.
45. **Hall P.G., Pidduck A., Wright C.J.** — J. Colloid Interface Sci., 1981, vol.79, p.339.
46. **Boutin H., Prask H.** — Surface Sci., 1964, vol.2, p.261.
47. **White J.W.** — Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1971, vol.75, p.379.
48. **Tempelhoff K., Feldman K.** — Z. Phys. Chemie (Leipzig), 1975, vol.256, p.369.
49. **Etzler F.M.** — J. Colloid Interface Sci., 1983, vol.92, p.43.
50. **Pidduck A.** — Thesis. University of Exeter, 1980.
51. **Hall P.G., Barraclough P.B.** — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1978, vol.74, p.1360.
52. **Hall P.G., Rose M.A.** — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1978, vol.74, p.1221.
53. **Steytler D.C., Dore J.C., Wright C.J.** — Molecular Physics, 1983, vol.48, p.1031.
54. **Steytler D.C., Dore J.C.** — Molecular Physics, 1985, vol.56, p.1001.
55. **Dunn M., Dore J.C.** — J. Chystal Growth., 1988, vol.92, p.233.

56. Li J.-C., Bennington S.M., Benham M.J. et al. — *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 1987, No.101, p.109.
57. Li J.-C., Ross D.K., Howe L. et al. — *Physica B*, 1987, vol.156/157, p.376.
58. Mangel A., Maynard S., Clarke N.S. — In: *Annual Report, RAL*, 1991, p.A274.
59. Mitchell P.C.H., Tomkinson J. — In: *Annual Report, RAL*, 1991, p.A284.
60. Jacob K.H., Langel W. — In: *Annual Report, RAL*, 1990, p.A216.
61. Sundberg P., Tomkinson J. — In: *Annual Report, RAL*, 1990, p.A223.
62. Arai M., Taylor A.D., Hannon A.C., Bennington S.M. — In: *Annual Report, RAL*, 1991, p.A212.
63. Jobic H., Jacobs W. — In: *Annual Report, RAL*, 1991, p.A278.
64. Wright A.C., Guy C.A., Sinclair R.N., Hannon A.C. — In: *Annual Report, RAL*, 1991, p.A299.
65. Bellissent-Funel M.-C., Teixeira J., Bosio L. — *J. Chem. Phys.*, 1987, vol.87, p.2231.
66. Kolesnikov A.I., Li J.-C., Ross D.K. et al. — *Physics Letters A*, 1992, vol.68, p.308.
67. Li J.-C. — In: *Annual Report, RAL*, 1991, p.A292.
68. Li J.-C., Londono D. — In: *Annual Report, RAL*, 1990, p.A167.
69. Li J.-C., Londono D. — In: *Annual Report, RAL*, 1990, p.A228.
70. Li J.-C., Londono D. — In: *Annual Report, RAL*, 1990, p.A229.
71. Andreani C. — *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1983, vol.16, p.L513.
72. Andreani C., Bosi P., Sacchetti F., Loong C.K. — *J. Chem. Phys.*, 1985, vol.83, p.750.
73. Li J.-C., Ross D.K., Howe L. et al. — *Physica B*, 1989, vol.156/157, p.376.
74. Prask H., Boutin H., Yip S. — *J. Chem. Phys.*, 1968, vol.48, p.3367.
75. Burgman J.O., Sciesinski J., Sköld K. — *Phys. Rev.*, 1968, vol.170, p.808.
76. Chen S.-H., Toukan K. — *Phys. Rev. Lett.*, 1984, vol.53, p.1360.
77. Reichenauer G., Fricke J., Buchenau U. — *Europhys. Lett.*, 1989, vol.8, p.415.
78. Kjems J.K., Freltoft T., Posselt D., Richter D. — In: *Dynamics of Disordered Materials* (Ed.D.Richter, A.J.Dianoux, W.Petry, J.Teixeira), Springer, Heidelberg; Berlin, New York, 1989, p.297.
79. Conrad H., Reichenauer G., Fricke J. — In: *Dynamics of Disordered Materials* (Ed. D.Richter, A.J.Dianoux, W.Petry, J.Teixeira). Springer, Heidelberg; Berlin, New York, 1989, p.304.
80. Conrad H., Buchenau U., Schätzler R. et al. — *Physical Rev.*, 1990, vol.41B.
81. Vacher R., Woignier T., Pelous J. et al. — *Europhys. Lett.*, 1989, vol.8, p.161.
82. Балука Г., Белушкин А.В., Брагин С.И. и др. — *Сообщение ОИЯИ*, P13-84-242, Дубна, 1984.
83. Бохенков Э.Л., Натканец И., Шека Е.Ф. — *ЖЭТФ*, 1976, т.70, с.1027.
84. Колесников А.И., Бохенков Э.Л., Шека Е.Ф. — *ЖЭТФ*, 1983, т.84, с.2180.
85. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф. — *Журнал структ. химии*, 1993, т.34, №1, с.44.
86. Тейлор Дж. — *Введение в теорию ошибок*. М.: Мир, 1985.
87. Калиткин Н.Н. — *Численные методы*. М.: Наука, 1978.
88. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. — *Численные методы*. М.: Наука, 1987.
89. Грибов Л.А. — *Теория инфракрасных спектров полимеров*. М.: Наука, 1977.

90. Brinker C.J., Keefer K.D., Schaefer D.W., Ashley C.S. — J. Non-Cryst. Solids, 1982, vol.48, p.47.
91. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Смирнов М.Б. — Колебательные спектры и динамика ионно-ковалентных кристаллов. Л.: Наука, 1985.
92. Khavryutchenko V.D., Sheka E.F. — XIII European Chemistry at Interfaces Conferences. September 11—16, 1994, Kiev. Phys. Low-Dim. Struct., 1995, vol.4/5, p.99.
93. Горлов Ю.И., Заец В.А., Чуйко А.А. — Теор. эксп. химия, 1986, т.22, с.533.
94. Либау Ф. — Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. (Liebau F. — Structural Chemistry of Silicates, Springer, Heidelberg, Berlin; New Work, 1985).
95. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. — Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.
96. Dewar M.J.S. — Theochem. Journ. Mol. Struct., 1989, vol.56, p.301.
97. Заец В.А. — Комплекс программ вычислительной химии CLUSTER-Z1. Институт химии поверхности НАН Украины, 1990.
98. Заец В.А. — Комплекс программ вычислительной химии CLUSTER-Z2. Институт химии поверхности НАН Украины, 1990.
99. Бесперстов Н.Н., Музычка А.Ю., Натканец И. и др. — ЖЭТФ, 1989, т.96, с.1752 (Soviet Physics — JETP, 1989, vol.69, p.989).
100. Sheka E., Nikitina E., Khavryutchenko V. et al. — Physica B, 1991, vol.174, p.187.
101. Markichev I., Sheka E., Goncharova N. et al. — Physica B, 1994, vol.198, p.200.
102. Борисов С., Балаганов Н., Губанов В. — Взаимодействие газов с поверхностью твердых веществ. М.: Наука, 1988.
103. Sheka E.F., Khavryutchenko V.D., Nikitina E.A. — Phys. Low-Dim. Struct., 1995, vol.1, p.1.
104. Ugliengo P., Saunders V., Garrone E. — J. Phys. Chem., 1990, vol.94, p.2260.
105. Лыгин В.И., Магомедбеков Х.Г. — Журн. структ. химии, 1985, т.26, с.28.
106. Wright A.F., Lehmann M.S. — J. Solid State Chem., 1981, vol.36, p.371.
107. Peacor D.R., Buerger M.J. — Amer. Miner., 1962, vol.47, p.539.
108. Kihara K. — Z. Kristallogr., 1978, vol.148, p.237.
109. Соболев В.А., Иванов В.С., Фурман В.И. — Укр. физ. журн., 1977, т.43, с.147.
110. Шека Е.Ф., Хаврюченко В.Д., Натканец И. и др. — Журн. структ. химии, 1992, т.33, №4, с.66.
111. Хаврюченко В.Д. — Комплекс программ вычислительной колебательной спектроскопии COSPECO, Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, 1990.
112. Кларк Т. — Компьютерная химия, М.: Мир, 1990 (Clark T. — A Handbook of Computational Chemistry, Wiley, New York, 1985).
113. Шека Е.Ф. — Успехи физических наук, 1990, т.160, с.263.