

06

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

© А.И.Ванин, К.Г.Попов, Н.А.Тихонов

Сыктывкарский государственный университет,

167001 Сыктывкар, Россия

(Поступило в Редакцию 21 декабря 1994 г.

В окончательной редакции 13 июля 1995 г.)

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света изучена структура низкочастотного участка спектра обезвоженного и девятиводного метасиликата натрия, силикагеля, растворов метасиликата натрия в интервале концентраций от 0.5 до 0.001 М/л. Зарегистрированы "бозонный пик" в интервале до 300 1/см, что свидетельствует о наличии в исследуемых образцах микронных частиц, имеющих аморфную структуру, а также система узких интенсивных эквидистантных максимумов с волновыми числами 25, 50, 75 1/см. Методом рентгеновской дифрактометрии обнаружены широкие максимумы, которые могут быть связаны с корреляцией относительных положений различных фрагментов диоксида кремния в нанокристаллической структуре. Предложена теоретическая модель и проведены оценки энергии состояний нанокристаллической структуры диоксида кремния, представляющей собой шестизвенные кольца из тетраэдров, в которых возбуждаются коллективные колебания флуктуирующих валентных связей.

Введение

Изучение строения и структуры аморфных тел было активизировано в связи с развитием кластерного и фрактального [1-3] подходов к исследованию слабоупорядоченных систем. Одним из наиболее интересных объектов изучения является аморфный диоксид кремния (SiO_2), который легко агрегирует в водных растворах, образуя золи, с последующим переходом в гель [4].

Целью настоящей работы является изучение нанокристаллической структуры аморфного диоксида кремния в различных формах его существования методами рамановской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии, а также проведение модельных оценок, описывающих наблюдаемые закономерности в спектрах.

В основе исследованных нами форм диоксида кремния лежит выпускаемый промышленностью аморфный метасиликат натрия девятиводный ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$). Из него были приготовлены цилиндрические таблетки (диаметр 1 см и высота 1 см) с помощью прессы при давлении до $100 \text{ кг} \cdot \text{с} \cdot \text{см}^{-2}$ (образец 1). При прокаливании до температуры 1000°C метасиликат натрия освобождается от всех форм входившей в его состав воды (образец 2). Кроме того, были изучены водные растворы метасиликата натрия с концентрациями 0,5, 0,1, 0,01, $0,001 \text{ M} \cdot \text{л}^{-1}$ (образцы 3–6). При добавлении в раствор азотной кислоты с плотностью $1,039 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ раствора метасиликата натрия концентрации $0,5 \text{ M} \cdot \text{л}^{-1}$ и плотности $1,06 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ до достижения кислотностью pH смеси величины 4,5 в течение нескольких часов образовался водонасыщенный силикагель (образец 7).

Присутствующие в исследуемых образцах, кроме диоксида кремния вода, ионы Na^+ , H^+ , NO_3^+ не играют самостоятельной роли в образовании исследуемых структур, о чем свидетельствует независимость наблюдаемых закономерностей в спектрах от отделения указанных примесей или их замены на другие элементы.

На наш взгляд, основу структуры изучаемых тел составляют полимеризующиеся мономеры SiO_2 , стремящиеся к одной из равновесных конфигураций, содержащих в качестве основы структурную единицу SiO_4 .

Техника эксперимента

Для получения спектров комбинационного рассеяния света использовался автоматизированный спектрометр состоящий из двойного монохроматора ДФС-12 (дифракционные решетки с постоянной 1800 шт/мм и максимумом отражения в первом порядке в сине-зеленой области спектра), оборудованного шаговым сканированием и системой счета фотонов, аргонового лазера ЛГН-402 (использовалась длина волны 514,5 нм, мощность излучения 200 мВт) и управляющей ЭВМ типа ДВК-3М. Обработка и представление результатов измерений проводились на ЭВМ, встроенной в спектрометр, так и на компьютере типа АТ-386.

Регистрация рассеянного света осуществлялась под углом 90° к падающему лучу, в неполяризованном свете, в стоксовой области спектра, с разрешением 7 см^{-1} , в интервале волновых чисел от 10 до 550 см^{-1} . Данная область спектра выбрана, потому что именно здесь сосредоточены основные частоты гиперзвуковых колебаний твердых тел, а также частоты коллективных нанокристаллических структур.

Рентгенодифракционные исследования образцов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 на $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении.

Результаты экспериментов и их обсуждение

а) Р а м а н о в с к и е с п е к т р ы. На рис. 1,2 приведены спектры комбинационного рассеяния света исследуемых образцов. Следует отметить, что все наблюдаемые спектры имеют подобный друг другу вид и отличаются лишь интенсивностью, что связано с различной кон-

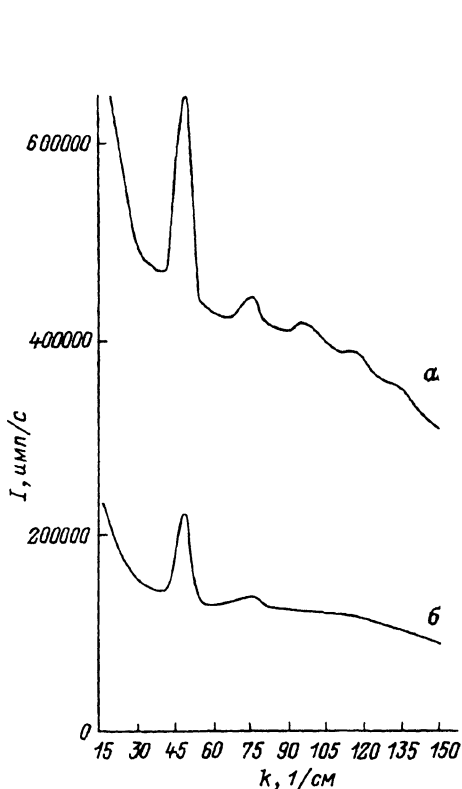


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света.
a — образец 2, *б* — образец 1; *I* — интенсивность, *k* — волновое число.

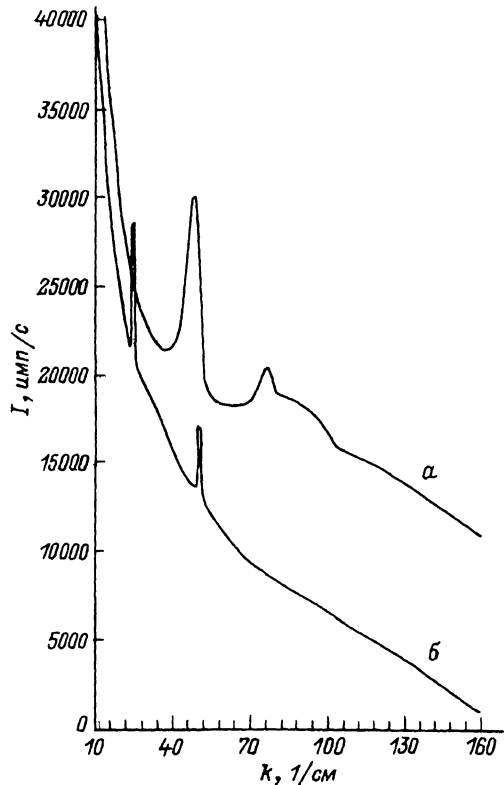


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света.
a — образец 7, *б* — образец 5.

центрацией рассеивающих центров. Если в твердом метасиликате натрия рассеянный свет на частоте максимума “бозонного пика” составил 150–400 тыс имп/с, то в геле — 20 тыс имп/с, а в водных растворах — 5–10 тыс имп/с.

Характерной особенностью всех графиков является наличие простирающегося до 300 см^{-1} “бозонного пика”. Его природа и основные особенности описаны в работе [5] и связаны с наличием непрерывного спектра колебательных состояний в неупорядоченных (аморфных) твердых телах. Наличие “бозонного пика” на графиках рамановских спектров исследуемых образцов свидетельствует о двух фактах. Во-первых, во всех растворах и геле присутствуют макроскопические частицы размерами порядка микрона, в которых возможны уже гиперзвуковые объемные колебания. Для нерастворенного метасиликата натрия это утверждение самоочевидно. Во-вторых, эти частицы во всех образцах имеют аморфное строение, что и обеспечивает непрерывный спектр колебательных состояний в пределах “бозонного пика”.

На всех графиках присутствуют группы острых максимумов на частотах 25, 50, 75 см^{-1} . Эти максимумы эквидистантны и чрезвычайно интенсивны. Высокая интенсивность максимумов свидетельствует ли-

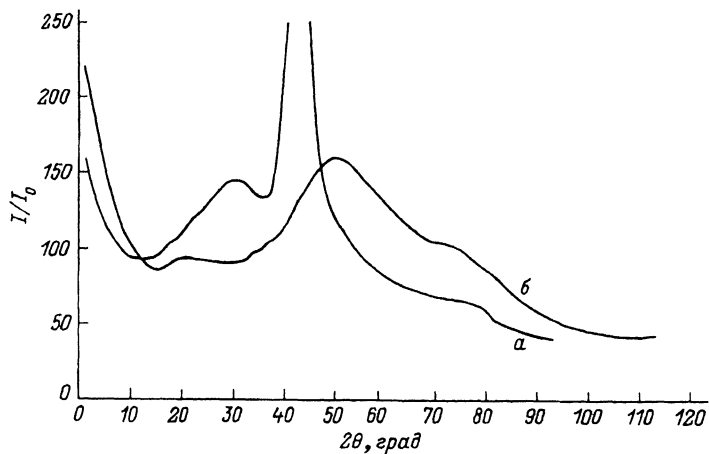


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы водного раствора метасиликата натрия (а) и обезвоженного тела (б).

I/I_0 — относительная интенсивность, 2θ — угол дифракции.

бо о высокой концентрации рассеивателей, являющихся их причиной, либо о нелинейном характере (резонансном) характере их возбуждения.

б) Рентгеновские дифрактограммы. На дифрактограммах водного раствора метасиликата натрия, а также сформировавшегося ксерогеля и обезвоженного геля наблюдаются широкие максимумы, свидетельствующие об аморфном состоянии вещества (рис. 3). Вместе с тем с течением времени по мере формирования геля в растворе на дифрактограммах наблюдались и пропадали отдельные дифракционные максимумы, свидетельствующие о происходящих структурных изменениях.

Наблюдавшиеся широкие максимумы на дифрактограммах можно попытаться проанализировать с позиций дифрактометрии координационных сфер [6], основывающейся на уравнении Эренфеста [7],

$$2r \sin \theta = 1.23 \cdot \lambda, \quad (1)$$

где r — межатомное расстояние, θ — угол скольжения для соответствующего широкого дифракционного максимума, λ — длина волны K_α -излучения. Это упрощенный метод анализа широких максимумов на дифрактограммах, обусловленных координационными сферами, по которому с помощью уравнения Эренфеста возможно изучение ближнего порядка без нахождения функции радиального распределения электронной или атомной плотности.

На дифрактограммах водного раствора метасиликата натрия наблюдаются широкие максимумы при углах дифракции примерно 19° и 42° и очень интенсивный максимум при 25.5° (рис. 3, а), а у обезвоженного геля — примерно при углах 14, 29 и 43° (рис. 3, б). Если исходить из того, что уже в водном растворе метасиликата натрия существуют кластеры SiO_4 , то, основываясь на (1), можно объяснить наличие на дифрактограммах по крайней мере одного широкого максимума при угле дифракции примерно 42°. Рассчитанное по уравнению

(1) межатомное расстояние r , равное 2.6 \AA , весьма близко к численному значению расстояния между кислородами O-O в тетраэдре SiO_4 , равному 2.61 \AA (расстояние Si-O равно 1.61 \AA).

В работах [8,9] указывают на наличие в структуре кремнезема и силикагеля шестизвенных колец из тетраэдров SiO_4 . Расстояние между четырьмя кислородами O-O-O-O в таком кольце составляет 7.81 \AA . Наличием такой координации может быть обусловлен широкий максимум при 14° на дифрактограмме обезвоженного геля. Соответствующее этому максимуму $r = 7.8 \text{ \AA}$. Обращает на себя внимание тот факт, что этот максимум не наблюдается в водном растворе метасиликата натрия.

Сложнее обстоит дело с интерпретацией других широких максимумов. Возможно, что в широкий максимум при 29° в обезвоженном геле, которому соответствует $r = 3.8 \text{ \AA}$, дает вклад межатомная координация Si-Si (3.22 \AA), а в максимум при 19° для водного раствора метасиликата натрия с $r = 5.7 \text{ \AA}$ дают вклад межатомные координации O-O-O (5.21 \AA) и Si-Si-Si (5.21 \AA) в многозвенных кольцах.

Обсуждение

Частицы диоксида кремния во всех исследованных образцах от обезвоженного до раствора макроскопические и аморфные, о чем свидетельствует "бозонный пик", в рамановских спектрах и рентгеновские дифрактограммы. Анализ дифрактограмм указывает на наличие в частицах оксида кремния ближнего порядка в виде колец из тетраэдров типа SiO_4 (на шестизвенные кольца указывается и в работах [8,9]). Острые эквидистантные пики в спектре рамановского рассеяния при $25-75 \text{ см}^{-1}$ указывают на то, что в этих кольцевых структурах возможны коллективные колебания. Структура этих пиков в спектре не меняется от образца 1 до образца 7 (рис. 1, 2.), что означает присутствие колец во всех образцах.

Для того чтобы частицы силиката были устойчивыми, необходима достаточно сильная химическая связь колец, которая может осуществляться через флуктуирующие валентные связи тетраэдров из соседних колец. Флуктуирование валентных связей в таких системах достаточно естественно [10]. На рис. 4, а приведен возможный вариант флуктуирования валентной связи в тетраэдре типа SiO_4 . Связи a (связи кислорода в кольце), b (связи атомов кислорода в кольце с атомом Si) устойчивы. Связь кремния с кислородом, незафиксированным в кольце, может быть двойной d' или одинарной d с насыщением одной связи кислорода e на присутствующие в рассматриваемой системе ионы H^+ или Na^+ . Связь с кремния с OH^- и NaO^- , которые могут замещать в тетраэдре недостающий кислород и могут быть общими для тетраэдров соседних колец, флуктуирует с одного тетраэдра на другой. Достаточная сила связи, осуществляемой таким образом возможна только при близости энергий состояний с различными способами насыщения валентных связей.

Состояния 1.; 2: (рис. 4, а), по-видимому, должны отличаться дипольным моментом, так как двойная связь Si-O имеет дипольный момент, значительно отличающийся от одинарной связи Si-O. Коллективными колебаниями, которые приводят к наблюдаемому спектру, могут

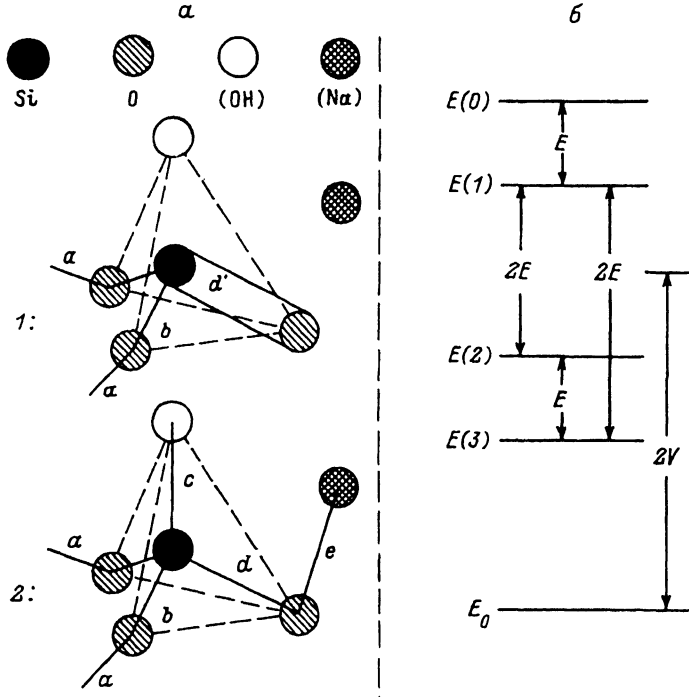


Рис. 4. Возможный вариант флуктуирования валентных связей в тетраэдре типа SiO_4 , которые образуют кольца (а), и энергетический спектр возбуждений в шестизвенном кольце (б).
 E_0 — энергия основного состояния, состояния $E(1)$ и $E(2)$ — двукратно вырожденные.

быть колебания валентных связей в кольце. Ниже приводится простая квантово-механическая модель спектра с эквидистантными рамановскими линиями. Пусть тетраэдр с изменяющейся валентной связью описывается гамилтонианом H , состояния насыщения валентных связей 1; 2: (рис. 4, а) описываются волновыми функциями $|1\rangle$ и $|2\rangle$. Изменение валентных связей описывается матричным элементом $\langle 1|H|2\rangle = -V$. Ограничимся рассмотрением случая равных энергий состояний $|1\rangle, |2\rangle$, считаем одинаковыми матричные элементы $\langle 1|H|1\rangle = \langle 2|H|2\rangle = 0$. Рассмотрение общего случая не меняет существа дела. Имеем два состояния с энергией $-V$ и волновой функцией $|a\rangle = [|1\rangle - |2\rangle]/\sqrt{2}$ и энергией V и волновой функцией $|b\rangle = [|1\rangle + |2\rangle]/\sqrt{2}$. Основным состоянием кольца из таких тетраэдров является состояние, которое описывается волновой функцией

$$|1, 2, \dots, n\rangle = |a(1)\rangle |a(2)\rangle \dots |a(n)\rangle$$

(n — число тетраэдров в кольце). Здесь учтено взаимодействие в кольце. Возбуждениями в такой кольцевой структуре являются состояния с одним из тетраэдров в состоянии $|b\rangle$, которые описываются волновой функцией

$$|k\rangle = |a(1)\rangle \dots |a(k-1)\rangle |b(k)\rangle |a(k+1)\rangle \dots |a(n)\rangle.$$

Возбуждения двух тетраэдров маловероятно, так как V больше порядка kT (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура), поскольку связи колец достаточно прочные и сохраняются от образца к образцу, а энергия связи колец из которых образуются макроскопические частицы, порядка V . Взаимодействие между возбуждениями диполь-дипольное. Ограничимся взаимодействием соседних тетраэдров в кольце. Основанием к такому приближению является сильное убывание взаимодействия с расстоянием (r^{-3}) и экранировка ближайшими соседями и примесями (Na^+ , H^+ , ...) взаимодействия со следующими тетраэдрами. Используя периодичность волновой функции возмущений в кольце, получаем волновые состояния переноса возбуждения по кольцу с энергиями

$$E(m) = E_0 + 2V + 2E \cos(2\pi m/n),$$

где n — число тетраэдров в кольце; $m = 0, 1, \dots, n-1$; E_0 — энергия основного состояния; $E = 10^5 \cdot (d_1 - d_2)^2 / (2\pi \cdot a^3)$ в обратных сантиметрах; d_1, d_2 — дипольные моменты группы SiO_4 в состояниях 1, 2 в дебаях; a — расстояние в Å между ближайшими тетраэдрами порядка расстояния между ближайшими Si.

Для шестизвенного кольца имеем структуру спектра возбуждений, представленную на рис. 4, б. Расщепление уровней E порядка 25 обратных сантиметров (при a порядка 3.3 Å, согласно данным рентгеновской дифрактометрии) получаем при разности дипольных моментов в состояниях 1 и 2, равных 0.3 дебая. Большая интенсивность пиков в спектре рамановского рассеяния (рис. 1, 2.) объясняется большой константой взаимодействия, так как возбуждающее излучение взаимодействует с собственным дипольным моментом тетраэдра.

Список литературы

- [1] Олемский А.И., Флат А.Я. УФН. 1993. Т. 163. № 12. С. 1–50.
- [2] Смирнов В.М. УФН. 1986. Т. 149. № 177.
- [3] Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.
- [4] Айлер Р. Химия кремнезема (в 2 томах). М.: Мир, 1982. 1128 с.
- [5] Применение спектров комбинационного рассеяния / Под ред. А. Андерсона. М.: Мир, 1977. 586 с.
- [6] Созин Ю.И. Кристаллография. 1994. Т. 39. № 1. С. 10–18.
- [7] Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
- [8] Himmel B., Gerber Th., Burger H. // J.Non-Cryst. Solids. 1987. Vol. 91. P. 122–136.
- [9] Mozzi R.L., Warren B.E. // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 164–172.
- [10] Меринов В.В., Шувалов Л.А. // Кристаллография, 1994. Т. 39. № 3. С. 469–477.