

16,12

## Моделирование структурного состояния аморфных фаз наноразмерного SiO<sub>2</sub>, синтезированного различными методами

© Ю.А. Абзаев<sup>1</sup>, В.В. Сызранцев<sup>2,3,¶</sup>, С.П. Бардаханов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

<sup>2</sup> Бурятский государственный университет, Улан-Удэ, Россия

<sup>3</sup> Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, Новосибирск, Россия

¶ E-mail: vvveliga@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 ноября 2016 г.)

В окончательной редакции 20 марта 2017 г.)

Методами рентгеноструктурного анализа и имитационного моделирования исследовано структурное состояние наноразмерного SiO<sub>2</sub>. Проведено сравнение наночастиц аэросила и наночастиц, синтезированных методом испарения электронным пучком. Показано, что наночастицы всех образцов находятся в аморфном состоянии. Методом молекулярной динамики проведено моделирование аморфного состояния элементарной ячейки фазы SiO<sub>2</sub>. В результате полнопрофильного уточнения параметров модельной фазы SiO<sub>2</sub> (метод Ритвельда) установлена полная структурная информация при вариации удельной поверхности. Определены параметры примитивных ячеек, пространственное распределение атомов, занятость узлов ячеек. Показано, что в наночастицах аэросила с ростом энергии связи атомов в ячейке удельная поверхность снижается, а в наночастицах таркосила возрастает.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (задание № 16.1930.2014/К).

DOI: 10.21883/FTT.2017.09.44860.428

### 1. Введение

Наночастицы являются распространенным классом неорганических материалов, и хотя их свойства в значительной мере изучены, в то же время ряд характеристик наночастиц при сохранении химического состава является уникальным и определяется условиями синтеза. Свойства их высокоразвитой поверхности, включая содержание различных функциональных групп, и неоднородность являются важнейшими факторами, определяющими эффективность их применения. Ранее было показано, что атомная структура наночастиц SiO<sub>2</sub> может иметь разную форму, в частности объемную (аэросила) и ленточную (силикагели) [1]. Кроме того, увеличение размера наночастиц SiO<sub>2</sub> влечет за собой замену поверхностных групп (ОН)<sub>2</sub> на (ОН).

В работе [2] показано, что при электронно-лучевом воздействии, а также высокотемпературном гидролизе создаются условия формирования плотноупакованных структур атомов SiO<sub>2</sub> с различными поверхностными свойствами наночастиц. На практике данный эффект приводит к вариации интенсивности взаимодействия наночастиц со средой, в которую они допированы, в частности, в керамике [3], бетонах [4], полимерах [5].

Структурное состояние синтезированных наночастиц SiO<sub>2</sub> мало изучено. Прежде всего это связано с от-

сутствием данных о пространственном распределении атомов в элементарных ячейках наночастиц, параметрах, пространственной группе, занятости узлов атомами в ячейках и т.д., т.е. с отсутствием полной структурной информации для синтезированных наночастиц SiO<sub>2</sub>. В литературе отсутствуют также результаты имитационного моделирования аморфных структур SiO<sub>2</sub>, которые могут быть использованы для структурной идентификации синтезированных различными методами аморфных наночастиц диоксида кремния. Поэтому представляется актуальным моделирование эталонного аморфного домена SiO<sub>2</sub>, результаты которого могут быть в дальнейшем использованы для идентификации структур, в частности таркосила [6] и аэросила [7].

Целями настоящей работы являются:

- моделирование параметров, стабильности элементарной ячейки SiO<sub>2</sub> в рентгеноаморфном состоянии;
- определение параметров и полнопрофильное уточнение структурных свойств элементарных ячеек наночастиц SiO<sub>2</sub>, полученных с помощью различных методов синтеза с разной удельной поверхностью посредством модельной элементарной ячейки SiO<sub>2</sub>, находящегося в рентгеноаморфном состоянии;
- оценка стабильности элементарных ячеек таких наночастиц с различной удельной поверхностью на основе расчетов энергии связи атомов в наночастицах, синтезированных различными методами.

## 2. Методика эксперимента и имитационного моделирования

Для исследований были использованы наночастицы диоксида кремния „Таркосил“ (Т-серия), полученные методом испарения вещества электронным пучком по технологии, описанной в работе [6], и коммерческие наночастицы „Аэросил“ (А-серия) (Evonik Industries) [7], приготовленные методом высокотемпературного гидролиза (пирогенным методом). Были использованы нанопорошки со следующими удельными поверхностями: 59, 84, 110 м<sup>2</sup>/г (серия Т) и 200, 300 м<sup>2</sup>/г (серия А). Образцы имеют коды, соответствующие серии (буква) и удельной поверхности (цифра).

Удельная поверхность исходных нанопорошков измерялась методом адсорбции при температуре жидкого азота (анализ методом Брунауэра–Эммета–Теллера) по стандартной методике. Азот использовался в качестве газа-адсорбента. Измерения поверхности проводились при концентрации азота в смеси гелий/азот 6, 9, 15, 20%. Для контроля и измерения размеров частиц также использовались микрофотографии, полученные на электронном микроскопе JEOL-2010 (Япония).

Рентгеноструктурные исследования SiO<sub>2</sub> проводились на дифрактометре ДРОН4-07, который был модифицирован для цифровой обработки сигнала. Съемки производились на излучении CuK<sub>α</sub> по схеме Брэгга–Брентано с шагом 0.02° и временем экспозиции в точке 1 с в угловом диапазоне 17–92°. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 kV, а ток пучка 25 mA. Количественный фазовый анализ (КФА) SiO<sub>2</sub> осуществлялся на основе модифицированного метода Ритвельда с учетом энергии модельной решетки [8]. Энергия решеток анализировалась в рамках молекулярной динамики. В КФА минимизируется относительная разность интегральной и экспериментальной интенсивностей отдельных фаз. Интенсивность фонового излучения на дифрактограммах аппроксимируется многочленом 20-й степени. Интенсивность модельной фазы оценивалась самосогласованным образом.

В работе с целью идентификации аморфного состояния SiO<sub>2</sub> использовалась база эталонных структур COD [9]. Анализировались эталонные окислы SiO<sub>2</sub> различных модификаций. В рамках молекулярной динамики эталонные SiO<sub>2</sub> аморфизировались в программном коде Amorphous, описанном в [8]. Имитационное моделирование осуществлялось в универсальном силовом поле [10]. В силовом поле учитывались только парные невалентные вклады: кулоновское (электростатическое) взаимодействие и вклады сил Ван-дер-Ваальса. В последнем случае применялся потенциал Леннарда–Джонса. Радиус обрезания электростатических сил равнялся 1.85 nm. Точность оценки силового взаимодействия Ван-дер-Ваальса составляла 10<sup>-5</sup> kcal/mol.

Молекулярное моделирование траекторий атомов осуществлялось при комнатной температуре с временным

шагом 1 fs. Начальные скорости атомов выбирались из распределения Больцмана, использовались периодические граничные условия для элементарных ячеек. Расчеты траектории атомов проводились в условиях микроканонического ансамбля, в котором сохраняются заданное число атомов, объем (атомная плотность ячеек фиксирована) и температура (температурное окно — 10 К). Рассматривалось 1000 итераций. Начальными условиями расчетов были плотность атомов и температура.

Далее для аморфных наночастиц рассчитывалась плотность энергии домена в зависимости от весовой атомной плотности в интервале 1.5–3.0 г/см<sup>3</sup> с целью достижения оптимизированного состояния, когда полная энергия домена оказывалась минимальной. Было установлено, что для SiO<sub>2</sub> плотность энергии оказалась равной –182.530 kcal/mol при весовой атомной плотности 2.2 г/см<sup>3</sup>. Данная плотность определяет размеры кубического „домена“, где сосредоточены атомы исследуемого окисла. В результате проведенной процедуры было достигнуто аморфное состояние SiO<sub>2</sub> с установленным пространственным распределением атомов, на которых достигнуто силовое равновесие. Для аморфных окислов нарушен дальний порядок, однако сохранен ближний. Если присвоить доменам примитивную пространственную ячейку окисла SiO<sub>2</sub>. Следовательно, для домена SiO<sub>2</sub> могут быть рассчитаны структурные факторы и интегральные интенсивности с целью идентификации экспериментальных дифрактограмм аморфных веществ SiO<sub>2</sub>, а также проведения КФА.

## 3. Результаты: идентификация и стабильность структурного состояния аморфного SiO<sub>2</sub>

Параметры элементарной ячейки SiO<sub>2</sub> представлены в табл. 1, в которой приведены также номера карточек исходных кристаллических фаз SiO<sub>2</sub> в базе COD [9]. В работе из первых принципов энергия анализировалась смешения аморфного SiO<sub>2</sub> с целью определения фазовой стабильности домена. Структурные параметры окисла SiO<sub>2</sub> и чистых элементов Si, O<sub>2</sub> полностью определяют входные данные расчетов полной энергии решеток указанной фазы (табл. 1). Для решеток SiO<sub>2</sub>, Si, O<sub>2</sub> известными являются также относительные координаты атомов. Расчеты производились при 0 К в рамках функционала электронной плотности стандартным псевдопотенциалом локальной электронной плотности (LDA), детали кода приведены в [11,12]. Волновые функции валентных электронов анализировались в базе плоских волн с радиусом обрезания кинетической энергии в 330 eV. Стабильность твердых растворов может быть оценена энергией смешения [13,14]. Энергия смешения

**Таблица 1.** Структурные параметры аморфного SiO<sub>2</sub> в исходном состоянии

Номер карточки	Фаза	<i>a</i> , nm	<i>b</i> , nm	<i>c</i> , nm	$\alpha$ , deg	$\beta$ , deg	$\gamma$ , deg	Пр. гр.
96-901-3493	SiO <sub>2</sub>	1.97977	1.94267	1.40507	94.13	96.35	77.78	<i>P</i> 1 (triclinic)
96-151-2542	Si	0.54689	0.54689	0.54689	90.00	90.00	90.00	<i>Fd</i> $\bar{3}m$ (cubic)
96-901-1648	O <sub>2</sub>	0.6780	0.6780	0.6780	90.00	90.00	90.00	<i>Pm</i> $\bar{3}m$ (cubic)

**Таблица 2.** Энергия, стабильность доменов рентгеноаморфного SiO<sub>2</sub> и решеток Si, O<sub>2</sub>

Фаза	Удельная поверхность, g/m <sup>2</sup>	Число атомов			Энергия <i>E<sub>t</sub></i> , eV	Энергия смещения <i>E<sub>c</sub></i> , eV
		Домен	Si	O		
T-59	59	144	48	96	-46616.575	-2229.296
T-84	84	144	48	96	-46643.642	-2256.363
T-110	110	144	48	96	-46186.889	-1799.609
A-200	200	144	48	96	-46625.727	-2238.448
A-300	300	144	48	96	-46582.071	-2194.792
SiO <sub>2</sub>	—	144	48	96	-46349.584	-1962.305
Si	—	—	8	—	-858.155	—
O <sub>2</sub>	—	—	8	—	-3269.862	—

**Таблица 3.** Параметры элементарных ячеек рентгеноаморфного SiO<sub>2</sub> и наночастиц T-59, T-84, T-110, A-200, A-300

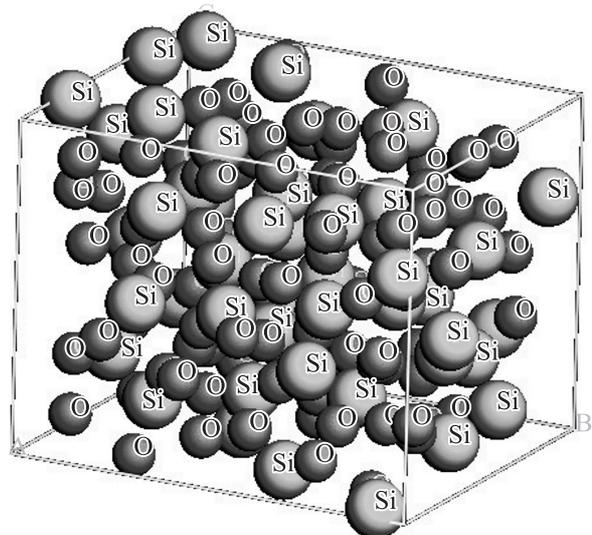
Состояние	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\alpha$ , deg	$\beta$ , deg	$\gamma$ , deg	Пр. гр.
Исходный аморфный SiO <sub>2</sub>	19.7977	19.4267	14.0507	94.1259	96.3509	77.7877	<i>P</i> 1 (triclinic)
T-59	19.79905	19.429835	14.05247	94.1268	96.35936	77.79535	<i>P</i> 1 (triclinic)
T-84	19.7977	19.4267	14.0507	94.1259	96.3509	77.7877	<i>P</i> 1 (triclinic)
T-110	19.7977	19.4267	14.0507	94.1259	96.3509	77.7877	<i>P</i> 1 (triclinic)
A-200	19.7977	19.4267	14.0507	94.1259	96.3509	77.7877	<i>P</i> 1 (triclinic)
A-300	19.7977	19.4267	14.0507	94.1259	96.3509	77.7877	<i>P</i> 1 (triclinic)

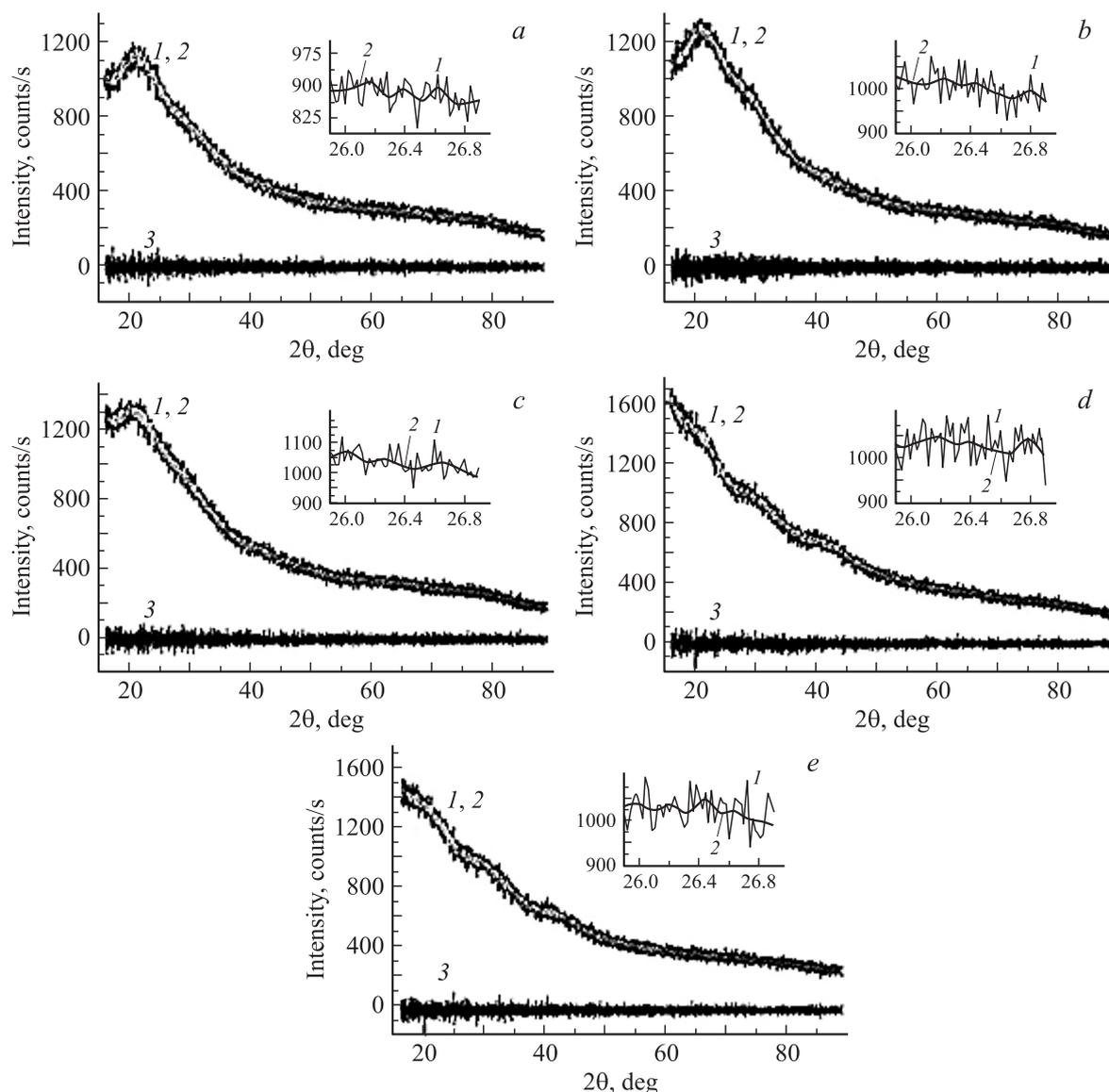
вычислялась по следующей формуле:

$$E_c = E_t - [xE_{Si} + yE_{O_2}], \quad (1)$$

где  $E_t$  — полная энергия окисла SiO<sub>2</sub>;  $x, y$  — относительное число атомов, входящих в SiO<sub>2</sub>;  $E_{Si}, E_{O_2}$  — полные энергии Si, O<sub>2</sub>. Результаты расчетов полной энергии окисла SiO<sub>2</sub> и чистых элементов Si, O<sub>2</sub> приведены в табл. 2, из которой следует, что для аморфного домена SiO<sub>2</sub> энергия смещения равна  $E_c = -1962.305$  eV. Отрицательное значение указывает на высокостабильную аморфную конфигурацию атомов в SiO<sub>2</sub>. Энергия, равная  $-E_c$ , называется энергией связи и количественно характеризует стабильность решетки.

Для аморфных доменов фазы SiO<sub>2</sub> (рис. 1) в оптимизированном состоянии с присвоенной примитивной пространственной группой (*P*1, триклинная система, табл. 1) и известными относительными координатами атомов можно рассчитать структурный фактор и интегральную интенсивность. Фаза SiO<sub>2</sub> может быть использована для идентификации и полнопрофильного уточнения структурных параметров наночастиц.

**Рис. 1.** Пространственное распределение атомов в рентгеноаморфной фазе SiO<sub>2</sub> в исходном состоянии. Светло-серые шары — атомы Si, темные — атомы O.



**Рис. 2.** Дифрактограммы рентгеноаморфных SiO<sub>2</sub>. *a* — T-59, *b* — T-84, *c* — T-110, *d* — A-200, *e* — A-300. *1* — экспериментальная дифрактограмма, *2* — теоретическая, *3* — их разность.

На рис. 1 приведено пространственное распределение атомов, построенное по параметрам элементарной ячейки исходного аморфного SiO<sub>2</sub> (табл. 3). Структурные параметры оксида SiO<sub>2</sub> полностью определяют входные данные для полнопрофильного уточнения структурных параметров нанопорошков методом Ритвельда (табл. 3). Для решеток SiO<sub>2</sub> известными являются также относительные координаты атомов.

На рис. 2, *a–e* приведены дифрактограммы SiO<sub>2</sub> и нанопорошков с разной величиной удельной поверхности. На рисунках приведены экспериментальная и теоретическая дифрактограммы, а также их разность. Дифрактограммы получены полнопрофильным уточнением структурных, профильных, фоновых, инструментальных и т. д. параметров расчетных интенсивностей модельной элементарной ячейки SiO<sub>2</sub>, исходные значения которых

приведены в табл. 1. При идентификации структурного состояния фаз SiO<sub>2</sub> уточнялись также относительные координаты атомов в ячейках оптимизированных размеров.

Как видно из рис. 2, дифрактограммы исследуемых веществ соответствуют рентгеноаморфному состоянию. Интенсивности дифракционного отражения для таркосила и аэросила с ростом угла снижаются. На дифрактограммах отсутствуют рефлексы. В табл. 3 приведены результаты оценок параметров элементарных ячеек наночастиц SiO<sub>2</sub> с разной удельной поверхностью, найденных методом Ритвельда. Были уточнены также координаты атомов в ячейках, которые в работе не приведены из-за большого объема данных. С высокой степенью надежности теоретические зависимости совпадают с экспериментальными на дифрактограммах нанопорошков T-59, T-84, T-110, A-200, A-300. В самом деле,

критерии согласия, которые оценивают относительную разность, оказались равными  $R_{wp} = 4.58, 4.34, 4.21, 4.01, 3.98\%$  соответственно.

Исследуемые решетки наночастиц Т-59, Т-84, Т-110, А-200, А-300 оказываются высокостабильными. Результаты расчетов энергии смещения, приведенные в табл. 2, указывают на то, что решетки Т-59, Т-84, А-200, А-300 даже более стабильны, чем исходная рентгеноаморфная фаза  $\text{SiO}_2$ . Энергии связи атомов в Т-59, Т-84, А-200, А-300 после полнопрофильного уточнения существенно превышают энергию 1962.305 eV, которая была найдена для исходного аморфного состояния  $\text{SiO}_2$  (табл. 2). Для решетки Т-110 энергия связи равна 1799.609 eV, и, следовательно, эта фаза также является высокостабильной.

Энергия связи таркосила возрастает с ростом удельной поверхности, т.е. в направлении Т-110  $\rightarrow$  Т-59  $\rightarrow$  Т-84 (табл. 2), а у аэросилов, наоборот, снижается: А-200  $\rightarrow$  А-300. Объем элементарной ячейки практически не меняется, но наблюдается снижение при переходе Т-59  $\rightarrow$  Т-84 (5244.622 и 5242.693  $\text{\AA}^3$  соответственно).

Таким образом, структурный состав наночастиц  $\text{SiO}_2$ , синтезированных разными способами и находящихся в рентгеноаморфном состоянии, оказывается различным. Особенности структурного состояния исследуемых фаз являются источником различия удельной поверхности, которое было обнаружено в работе [2]. Изменение локализации поверхностных атомов наночастиц может быть также источником вариации плотности и интенсивности кислотно-щелочных центров, как было показано в [2], и изменения взаимодействия наночастиц со средой.

#### 4. Заключение

Имитационное моделирование аморфного  $\text{SiO}_2$  и анализ параметров структур методом Ритвельда наночастиц аэросила и таркосила показали, что наночастицы с высокой степенью надежности находятся в рентгеноаморфном состоянии.

Установлена полная структурная информация (относительные координаты атомов, занятость узлов, пространственная группа) для исследуемых фаз, основой которых является ближнеупорядоченный аморфный  $\text{SiO}_2$ . Выявлено содержание фаз в составе наночастиц, полученных разными методами синтеза.

Установлено, что решетки наночастиц оказываются высокостабильными, а энергия связи превышает 1799 eV.

#### Список литературы

- [1] Е.Ф. Шека, В.Д. Хаврюченко, И.В. Маркичев. Успехи химии **64**, 5, 419 (1995).
- [2] S.P. Bardakhanov, I.V. Vasiljeva, N.K. Kuksanov, S.V. Mjakin. Adv. Mater. Sci. Eng. **2010**, 241695 (2010).
- [3] В.И. Лысенко, А.Г. Анисимов, В.И. Мали, В.А. Емелькин, Неорган. материалы **50**, 5, 577 (2014).
- [4] С.А. Лхасаранов. Модифицированный бетон на композиционных вяжущих с применением нанокремнезема. Канд. дис. Улан-Удэ (2013). 140 с.
- [5] V.V. Syzrantsev, A.P. Zavyalov, S.P. Bardakhanov. Int. J. Heat Mass Transfer **72**, 501 (2014).
- [6] С.П. Бардаханов, А.И. Корчагин, Н.К. Куksанов, А.В. Лаврухин, Р.А. Салимов, С.Н. Фадеев, В.В. Черепков. ДАН **409**, 3, 320 (2006).
- [7] R. Bode, H. Ferch. Tech. Bull. Fine Particles **11**, 1 (1989).
- [8] Ю.А. Абзаев, Ю.С. Саркисов, А.А. Клопотов, В.Д. Клопотов, Д.А. Афанасьев. Вестн. ТГАСУ **4**, 200 (2012).
- [9] [www.crystallography.net/search.html](http://www.crystallography.net/search.html)
- [10] Ю.А. Абзаев, М.Д. Старостенков, А.И. Клопотов. Фундам. пробл. соврем. материаловедения **11**, 1, 56 (2014).
- [11] А.А. Клопотов, Ю.А. Абзаев, А.И. Потекаев, О.Г. Волокитин, В.Д. Клопотов. Физические основы рентгеноструктурного исследования кристаллических материалов. Изд-во Томск. политехн. ун-та. Томск (2013). 263 с.
- [12] U.A. Abzaev, U.S. Sarkisov, D.A. Afanas'ev, A.A. Klopotov, N. Gorlenko, V.D. Klopotov. Adv. Mater. Res. **1013**, 102 (2014).
- [13] В.С. Урусов, Т.Г. Петрова, Н.Н. Еремин. Кристаллография **53**, 6, 1086 (2008).
- [14] В.Б. Дудникова, В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. ФТТ **57**, 6, 1092 (2015).