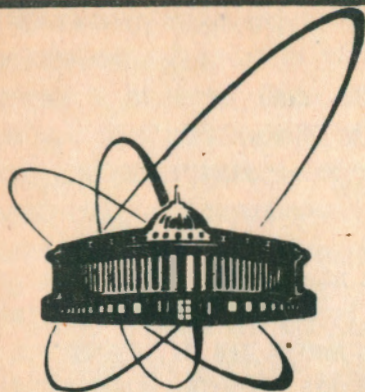


92-86



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-92-86

И. В. Маркичев*, И. Натканец, Е. Ф. Шека *

ПОСТРОЕНИЕ БАЗИСНЫХ СПЕКТРОВ КОЛЕБАНИЙ
МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ.

1. АЭРОСИЛ

*Российский университет дружбы народов, Москва

Построение базисных спектров колебаний многокомпонентной системы.

1. Аэросил

Пирогенный дисперсный кремнезем — аэросил — рассматривается как трехкомпонентная система, состоящая из кремнеземного ядра, гидроксильной оболочки и адсорбированной воды. Произведено разложение его спектров амплитудно-взвешенной плотности колебательных состояний (АВПС), полученных с помощью неупругого рассеяния нейтронов при 10К, на спектры составляющих эту систему компонентов. Использован метод разложения, основанный на постулате о некоррелированности базисных спектров. Разложение осуществлено построением физически значимых базисных спектров, удовлетворяющих критерию нулевого коэффициента линейной корреляции, для набора спектров АВПС исходного и модифицированного образцов аэросила А380.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1992

Перевод авторов

Markichev I.V., Natkaniec I., Sheka E.F.

P14-92-86

Construction of Basic Vibrational Spectra of a Multicomponent System.

1. Aerosil

Pyrogenic dispersed silica (aerosil) is considered as a three-component compound consisting of a silica core, hydroxyl shell and absorbed water. The compound spectra of the amplitude-weighted density of vibrational states (AWDS), obtained by inelastic neutron scattering at 10K, are decomposed into the three constituents' basic spectra when constructing a physically significant basis. The decomposition is performed using a method basing on the postulate of lack of linear correlation between the basic spectra. A set of three basic spectra has been constructed for a set of the AWDS spectra of the A380 family, consisting of both commercial and modified products. The obtained spectra meet the zero correlation coefficient criterion.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Введение

Дисперсные аморфные кремнеземы получают при конденсации и полимеризации, сопровождающих разложение (в большинстве случаев гидролиз) тетрагалогенидов кремния или их ортоорганических эфиров, а также солей кремниевой кислоты. Полимеризация приводит к образованию силоксановых цепочек (siosi) и непланарных циклов с различным числом членов. Упаковываясь в пространстве, эти цепочки и циклы образуют объемную аморфную структуру (ядро или остов) дисперсного кремнезема. Эти же структурные элементы формируют его поверхность. При этом оказывается, что у части поверхностных атомов кремния имеется "избыток валентности", поскольку их связи насыщены лишь с внутренней стороны. Этот избыток насыщается в присутствии молекул воды гидроксильными группами, что приводит к равномерному покрытию поверхности дисперсного кремнезема гидроксильной оболочкой. В атмосферных условиях, а также в присутствии воды, участвующей в технологическом процессе изготовления кремнезема, гидроксильный кремнезем адсорбирует значительное количество воды. Эта адсорбированная вода образует гидратную оболочку. Оптические и химические исследования свидетельствуют, что как гидратная и гидроксильная оболочки, так и кремнеземный остов в значительной степени сохраняют в дисперсных кремнеземах свою химическую индивидуальность. Таким образом, промышленные продукты дисперсных кремнеземов можно рассматривать как композиты, состоящие из перечисленных выше трех компонентов.

Исследование структурно-динамических свойств поверхностной зоны дисперсных кремнеземов проводятся в течение уже более 50 лет. Довольно долго для этих исследований использовались химические методы и лишь в конце 60-х годов началось применение спектрометрических методов: колебательной спектроскопии ИК и КР, спектроскопии ЯМР. Однако, как из-за сложнос-

тей экспериментального характера, так и из-за трудностей в интерпретации результатов получаемые данные были, в основном, качественными. Серьезные успехи, достигнутые в последнее десятилетие в области вычислительной химии, позволяют ставить вопрос о количественной интерпретации результатов. Однако превращение вычислительной химии в рабочий инструмент количественного моделирования структурно-динамических свойств сдерживается тем обстоятельством, что предметом ее изучения всегда является кластер-фрагмент исследуемой системы. Вследствие этого возникает проблема нахождения экспериментального аналога этому вычислительному фрагменту. Вычислительные фрагменты кремнеземов издавна выбираются среди структурных образований трех типов: кластеров силоксанового ядра, гидроксильной оболочки и адсорбционного центра, взаимодействующего с молекулами воды. Указанные выше три компонента кремнезема представляют собой совокупности этих структурных образований. Таким образом, получение их колебательных спектров становится необходимым условием успешного развития вычислительного моделирования. В настоящей работе речь идет о получении колебательных спектров компонентов глобулярного дисперсного кремнезема - аэросила.

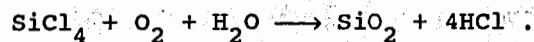
Неупругое рассеяние тепловых нейтронов (НРН) является очень эффективным методом исследования колебательных спектров. На первый взгляд, этот метод мало пригоден для изучения поверхностной зоны из-за большой длины свободного пробега нейтронов в веществе (порядка 10^{-2} м). Но если удельная поверхность вещества велика и покрыта водородосодержащими молекулами, то ситуация существенно улучшается: поверхностные колебания становятся доступными для наблюдения одновременно с объемными. При этом ситуация благоприятна не только для колебаний самих водородосодержащих адсорбатов, но и для колебаний поверхностных атомов неводородосодержащей подложки, увлекающих за собой в результате "эффекта всадника" атомы водорода адсорбатов.

С этой точки зрения насыщенность поверхностной зоны дисперсного кремнезема атомами водорода и большая величина вкла-

да атомов этой зоны в общее число атомов благоприятствует использованию спектроскопии НРН для изучения колебательного спектра этой композитной системы. Для определения спектров колебаний компонентов аэросила использован метод построения базиса колебательного спектра многокомпонентной системы, подробно описанный в [1]. Ниже при ссылках эта работа будет обозначаться цифрой I, а ссылки на содержащиеся в ней формулы будут приводиться в двойной нумерации, например, (I.2).

I. Описание образцов

Промышленный продукт пирогенного дисперсного кремнезема - аэросила [2] - получается в процессе высокотемпературного гидролиза SiCl_4 в кислородно-водородном пламени согласно реакции



Порошок представляет собой агломерат малых сферических частиц, относительное изменение размеров которых разбросано в пределах $\pm 40\%$ [2]. Аэросил маркируется в соответствии с величиной удельной поверхности. Удельная поверхность исследованного образца А380 составляла $380 \text{ м}^2/\text{г}$. Средний размер частиц, оцениваемый обычно по формуле

$$D[\text{Å}] = 6 \cdot 10^4 / \rho \cdot S,$$

где $D[\text{Å}]$ - диаметр частицы в ангстремах, ρ - плотность образца в $[\text{г}/\text{см}^3]$ и S - удельная поверхность в $[\text{м}^2/\text{г}]$, должен составлять для исследуемого образца 70 Å . Однако измерения малуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) [3] дали значение 150 Å . Этот исходный промышленный продукт будем называть в дальнейшем *воздушно-сухим* А380. На его основе получено три модифицированных образца.

Исходный образец А380 был подвергнут нагреванию на воздухе в течение 6 часов при температуре 750°C , в результате был получен *высушенный* А380.

Исходный образец А380 был также подвергнут изотопному замещению атомов водорода в гидроксильной и водной оболочках атомами дейтерия согласно следующей схеме:

нагревание на воздухе	_____	охлаждение в парах тяжелой воды	_____
750°C, 4 часа		до комнатной температуры	
нагревание на воздухе	_____	охлаждение в парах тяжелой воды	_____
750°C, 4 часа		до комнатной температуры	
нагревание на воздухе	_____	охлаждение в парах тяжелой воды	_____
750°C, 4 часа		24 часа, до комнатной температуры	

В результате был получен *дейтерированный* А380.

Исходный А380 был спечен при температуре 1200°C до получения монолитного стеклообразного вещества, называемого ниже *стеклом* А380. Эти четыре образца составили семейство аэросила А380.

Времяпролетные спектры НРН были получены на спектрометре обратной геометрии КДСОГ-1М и обработаны стандартным образом. Фон вычитался методом построения базиса с использованием критерия нулевого коэффициента корреляции (критерий НКК), см. [1]. Спектры НРН семейства аэросила А380, отвечающие измерениям при температуре ИОК, приведены на рис. Iа, а соответствующие им спектры дважды амплитудно-взвешенной плотности состояний (АВСП), полученные с помощью программы *vis*, разработанной Я.Кравчиком в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ, в соответствии с (I.18) и нормированные на 100 г вещества и 1 час измерений, приведены на рис. Iб. Численные параметры спектров и обсуждение их температурной зависимости см. в [4].

2. Характеристики базисных спектров компонентов аэросила

Как уже говорилось выше, промышленный продукт А380 является сложной системой, состоящей из трех компонентов: кремнеземного ядра, гидратной и гидроксильной оболочек [2]. На

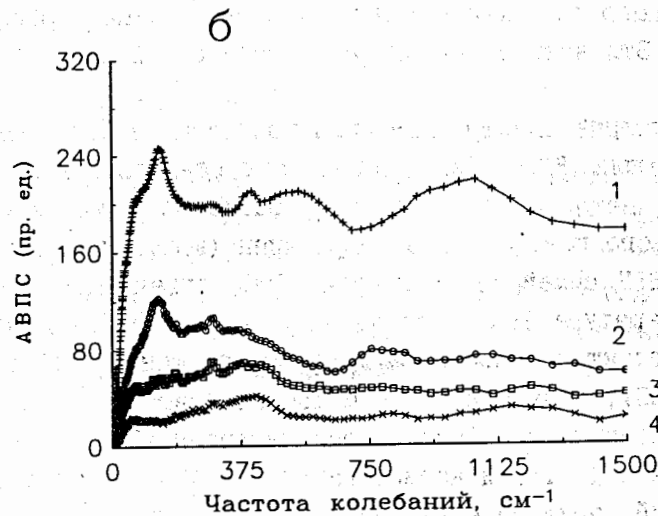
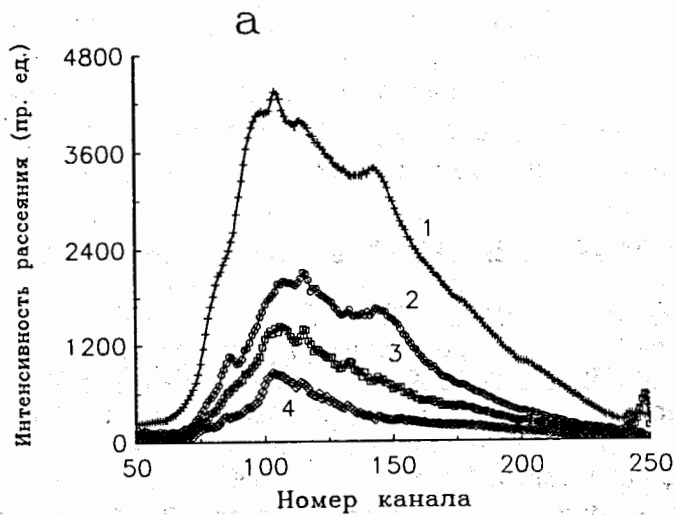


Рис.1. Экспериментальные колебательные спектры семейства АЗ80; Т=ЮК: а) времяпролетные спектры; б) спектры АВПС: 1 - воздушно-сухой; 2 - высушенный; 3 - дейтерированный; 4 - стекло.

основании оптических и химических исследований известно [2,5-7], что эти три компонента в значительной степени сохраняют свою индивидуальность, что позволяет предположить наличие трех базисных, или характеристических, колебательных спектров, составляющих аэросил компонентов и рассматривать полную систему его нормальных координат состоящей из трех независимых в первом приближении подсистем. Эти спектры, по принятой в работе I терминологии, образуют тройку базисных спектров $\{sp_i(r)\}$, где индексы $i=1,2,3$ отвечают спектрам гидратной и гидроксильной оболочек и кремнеземного остова, соответственно.

Наиболее простой физический смысл имеет базисный спектр sp_3 , который соответствует объемным колебаниям кремнеземного остова. На рис.2 показана одна из моделей остова, отвечающая глобулярной структуре аэросила [4]. Что касается базисных спектров гидратной и гидроксильной оболочек, то 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, главную часть которой составляют колебания адсорбированной воды, следует включить колебания центра адсорбции воды, одна из возможных моделей которого, полученная в результате квантово-химических расчетов [8], показана на рис.3. Колебания совокупности таких фрагментов и составляют базисный спектр sp_1 .

Известно, что в аэросиле лишь часть поверхностных гидроксильных групп участвует в адсорбции воды [2], а основная доля этих групп остается свободной. Именно они и образуют гидроксильную оболочку. Помимо этого, водородные атомы этих групп вовлекаются через "эффект всадника" [9] в колебания поверхностных атомов кремния и кислорода кремнеземного остова. Таким образом, базисный спектр гидроксильной оболочки sp_2 также включает спектр поверхностных колебаний остова, очувствленных водородом гидроксильных групп.

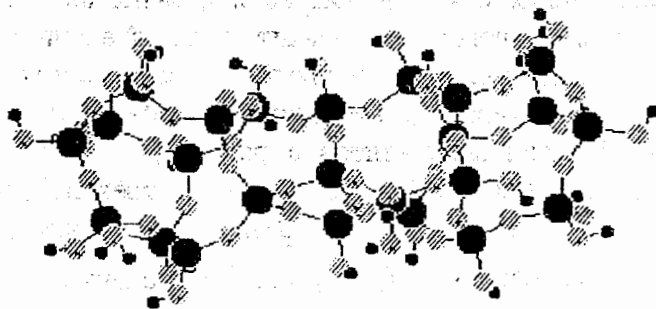
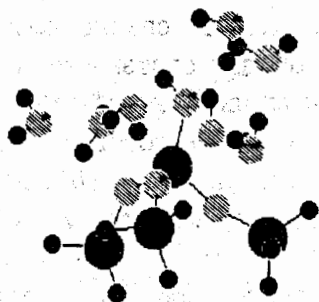


Рис.2. Кластер глобулярного кремнезема [9].



- - атом кремния
- - атом кислорода
- - атом водорода

Рис.3. Центр адсорбции воды в аэросиле [9].

Экспериментальные спектры АВПС исходного и модифицированных аэросилов образуют набор $\{\varphi_p^{(j)}(\omega)\}$, в котором значения $j=1,2,3,4$ соответствуют спектрам *воздушно-сухого* А380, *высушенного* А380, *дейтерированного* А380 и *аэросильного стекла* А380. В соответствии с (I.1), предполагая систему линейной, каждый экспериментальный спектр $\varphi_p^{(j)}$ можно разложить на спектры компонент композита

$$\varphi_p^{(j)} = \sum_{i=1}^m k_i^{(j)} sp_i, \quad (I)$$

где спектры sp_i суть описанные выше базисные спектры.

Разложение колебательных спектров (I) после перенормировки на парциальные спектры *воздушно-сухого* образца А380 (см. (I.12)) будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi_p^{(1)} &= sp_1^{(1)} + sp_2^{(1)} + sp_3^{(1)}, \\ \varphi_p^{(2)} &= \alpha_1 sp_1^{(1)} + \alpha_2 sp_2^{(1)} + \alpha_3 sp_3^{(1)}, \\ \varphi_p^{(3)} &= \beta_1 sp_1^{(1)} + \beta_2 sp_2^{(1)} + \beta_3 sp_3^{(1)}, \end{aligned} \quad (2)$$

где спектры $sp_i^{(1)}$ представляют собой парциальные спектры водной и гидроксильной оболочек и кремнеземного остова. Полагая, что они удовлетворяют критериям НКК в форме (I.13).

Следует отметить, что спектр *дейтерированного* образца $\varphi_p^{(3)}$ должен включать также члены $sp_4 = sp_{D_2O}$ и $sp_5 = sp_{OD}$, отвечающие спектрам АВПС оболочек из тяжелой воды и дейтерированных гидроксильных групп. Однако, поскольку общая доля атомов поверхностной зоны невелика и поскольку сечение рассеяния нейтронов на атомах дейтерия много меньше соответствующего сечения на протии, то вкладом этих членов можно в первом приближении пренебречь.

Вне системы (2) остается пока спектр $\varphi_p^{(4)} \approx sp_3^{(1)}$. Основанием для этого является неясность, в какой степени спектр монолитного остова совпадает со спектром остова частиц. Ниже этот вопрос будет рассмотрен подробнее.

Для выбора пути построения базиса в форме (I.3) необходимо определить соотношения между коэффициентами системы (2). Параметры α_3 и β_3 определяются тем естественным обстоятельством, что парциальный спектр кремнеземного остова одинаков для всех образцов, т.е.

$$sp_3^{(1)} = \alpha_3 sp_3^{(1)} = \beta_3 sp_3^{(1)}, \text{ или } \alpha_3 = 1, \beta_3 = 1. \quad (3a)$$

Из литературных данных известно [2], что при высушивании аэросила при 750°C с его поверхности полностью удаляется адсорбированная вода и часть гидроксильных групп; таким образом, устанавливаются два следующих соотношения:

$$\alpha_1 = 0, \alpha_2 < 1. \quad (3б)$$

Весовые вклады парциальных спектров воды и гидроксильной оболочки в спектр дейтерированного образца $\varphi_p^{(3)}$ должны быть много меньше единицы, поскольку интенсивность рассеяния на нем, обусловленная рассеянием нейтронов на кремнеземном остове и остаточных атомах водорода, намного ниже интенсивности рассеяния на *воздушно-сухом* образце, что следует из рис. I. Таким образом,

$$\beta_1 \ll 1, \beta_2 \ll 1. \quad (3в)$$

Известно также [2], что процентное содержание замещенных в результате дейтерообмена атомов в водной и гидроксильной оболочках с достаточной степенью точности одинаково, поэтому

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta. \quad (3г)$$

Таким образом, на основании вышесказанного получена система условий, налагаемых на коэффициенты системы уравнений (2), которая имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \alpha_3 &= 1 \quad 0 < \beta_1 < 1, \\ \beta_3 &= 1 \quad 0 < \beta_2 < 1, \\ \alpha_1 &= 0 \quad \beta_1 = \beta_2 = \beta, \\ \alpha_2 &< 1. \end{aligned} \quad (4)$$

Помимо соотношений (4), параметрами задачи являются интегральные интенсивности экспериментальных и базисных спектров.

3. Построение базиса: вариант I

Следуя процедуре, описанной в работе I, построим разностный спектр

$$D\varphi_p^{(13)} = \varphi_p^{(1)} - \varphi_p^{(3)}.$$

Этот спектр является линейной комбинацией базисных спектров sp_1 и sp_2 и в соответствии с (4) имеет вид:

$$D\varphi_p^{(13)} = (1 - \beta) sp_1^{(1)} - (1 - \beta) sp_2^{(1)}.$$

Построим остаточный спектр

$$R\varphi_p^{(113)} = \varphi_p^{(1)} - a^{(113)} D\varphi_p^{(13)}$$

и потребуем, чтобы он не был коррелирован со спектром $D\varphi_p^{(13)}$, т.е. чтобы выполнялось условие

$$c(R\varphi_p^{(113)}, D\varphi_p^{(13)}) = 0.$$

Для нахождения коэффициента $a_0^{(113)}$ воспользуемся выражением (I.10). В итоге получаем спектры

$$\begin{aligned} a_0^{(113)} D\varphi_p^{(13)} &= sp_1^{(1)} + sp_2^{(1)}, \\ R\varphi_p^{(113)} &= sp_3^{(1)}. \end{aligned}$$

Парциальный спектр $sp_3^{(1)}$ приведен на рис. 4 совместно с экспериментальными спектрами аэросильного стекла $\varphi_p^{(4)}$ и кварцевого стекла [4]. Из рисунка видно, что вычисленный спектр остова близок по форме и абсолютной интенсивности в области основного пика спектрам обоих аморфных монолитных стекол. Наблюдаемые отличия будут обсуждены ниже.

Рассмотрим теперь разностный спектр

$$D\varphi_p = \varphi_p^{(2)} - sp_3^{(1)}.$$

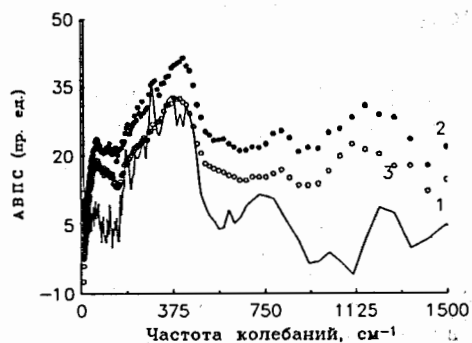


Рис. 4

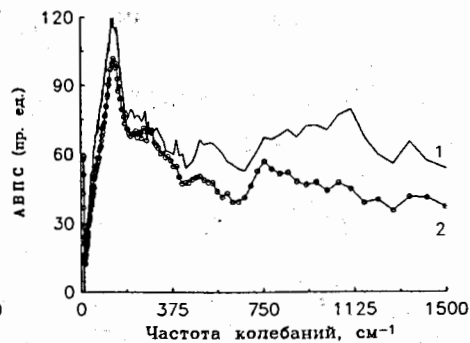


Рис. 5

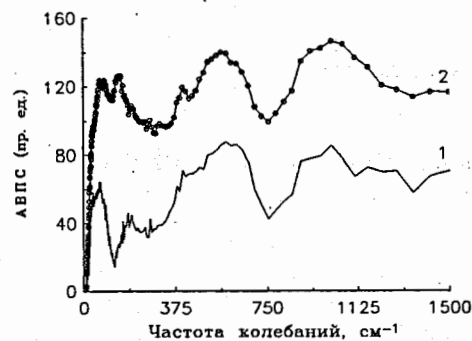


Рис. 6

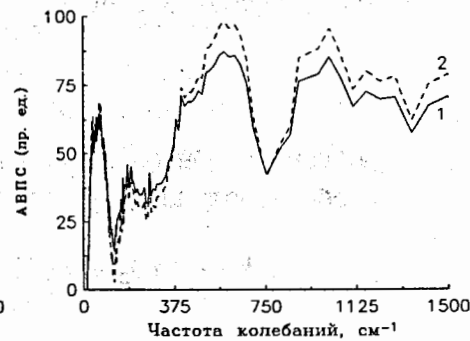


Рис. 7

Рис.4. Спектры АВПС остова аэросила А380, T=100K:
1 - парциальный спектр $sp_2^{(1)}$ (вариант I); 2 - спектр стекла А380 $\varphi_p^{(4)}$; 3 - спектр кварцевого стекла, эксперимент [5].

Рис.5. Спектры АВПС гидроксильной оболочки А380, 100K:
1 - парциальный спектр $sp_2^{(2)}$ (вариант I);
2 - разность экспериментальных спектров $D\varphi_p^{(24)} = \varphi_p^{(2)} - \varphi_p^{(4)}$.

Рис.6. Спектры АВПС адсорбированной воды А380, T=100K: 1 - парциальный спектр $sp_1^{(1)}$ (вариант I);
2 - разность экспериментальных спектров $D\varphi_p^{(12)} = \varphi_p^{(1)} - \varphi_p^{(2)}$.

Рис.7. Парциальные спектры АВПС адсорбированной воды А380, T=100K. 1 - вариант I; 2 - вариант 2.

Согласно (4) он равен $\alpha_2 sp_2^{(1)}$, т.е. представляет собой парциальный спектр гидроксильной оболочки в спектре *высушенного* А380. Этот спектр приведен на рис.5. Для сравнения на этом же рисунке приведен разностный спектр $D\varphi_p^{(24)} = \varphi_p^{(2)} - \varphi_p^{(4)}$, который в пределах справедливости предположений о том, что спектр $\varphi_p^{(4)}$ описывает кремнеземный остов частиц аэросила, а спектр $\varphi_p^{(2)}$ - дегидратированный и частично дегидроксилированный аэросил, также представляет собой парциальный спектр гидроксильной оболочки в $\varphi_p^{(2)}$. Как видно из рисунка, оба спектра практически совпадают. Отличия в спектрах в области выше 450 см^{-1} связаны с различиями вычитаемых спектров остовов (см. рис.4).

Используя полученный выше разностный спектр $a_o^{(113)} D\varphi_p^{(13)} = sp_1^{(1)} + sp_2^{(1)}$ и парциальный спектр $sp_2^{(2)} = \alpha_2 sp_2^{(1)}$, построим остаточный спектр

$$R D\varphi_p = sp_1^{(1)} + sp_2^{(1)} - a sp_2^{(2)}$$

и потребуем выполнения условий некоррелированности этого спектра и спектра $sp_2^{(2)}$ в виде: $c(R D\varphi_p, sp_2^{(2)}) = 0$.
Определив a_o в соответствии с (I.10), получаем

$$a_o sp_2^{(2)} = sp_2^{(1)} \text{ и } R_o D\varphi_p = sp_1^{(1)}.$$

Полученный парциальный спектр адсорбированной воды приведен на рис.6 одновременно с разностным спектром $D\varphi_p^{(12)} = \varphi_p^{(1)} - \varphi_p^{(2)}$, который, согласно нашим представлениям об исследуемой системе, должен состоять из спектра $sp_1^{(1)}$ и спектра удаляемых при сушке гидроксильных групп. Как видно из рисунка, действительно наблюдается большое сходство между спектрами $D\varphi_p^{(12)}$ и $sp_1^{(1)}$, хотя вклад спектра $sp_2^{(1)}$ в спектр $D\varphi_p^{(12)}$, несомненно, заметен.

Таким образом, базис системы (2) построен и набор коэффициентов разложения $k_i^{(j)}$ системы экспериментальных спектров по этому базису представлен в таблице.

Таблица

Набор коэффициентов разложения колебательных спектров*

	водная обол. $sp_1^{(1)}$	он-оболочка $sp_2^{(1)}$	остов $sp_3^{(1)}$
$\varphi_p^{(1)}$ в.-сухой	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>
$\varphi_p^{(2)}$ высушенный	0	0.54	I
$\varphi_p^{(3)}$ дейтериров.	0.21	0.21	I

*Подчеркнутые величины взяты по определению; выделенные жирным шрифтом - из физико-химических данных, курсивом выделены значения, полученные в результате разложения по варианту I.

4. Построение базиса: вариант 2

Построение базисных спектров компонент аэрозоля можно осуществить и другим путем. Построим разностный спектр

$$D\varphi_p^{(12)} = \varphi_p^{(1)} - \varphi_p^{(2)}.$$

Согласно (2) и (4) этот спектр является линейной комбинацией двух базисных спектров:

$$D\varphi_p^{(12)} = sp_1^{(1)} + (1 - \alpha_2)sp_2^{(1)}.$$

В свою очередь, спектр высушенного АЗ80 является линейной комбинацией базисных спектров $sp_2^{(1)}$ и $sp_3^{(1)}$:

$$\varphi_p^{(2)} = \alpha_2 sp_2^{(1)} + sp_3^{(1)}. \quad (5)$$

Введем вспомогательный "спектр построения" sp , удовлетворяющий следующим условиям:

а) спектры $D\varphi_p^{(12)} - sp$ и $\varphi_p^{(2)} + sp$ должны быть некоррелированы, т.е.

$$c(D\varphi_p^{(12)} - sp, \varphi_p^{(2)} + sp) = 0; \quad (6)$$

б) спектр sp является линейной комбинацией экспериментальных спектров

$$sp = a\varphi_p^{(1)} + b\varphi_p^{(2)} + c\varphi_p^{(3)}. \quad (7)$$

Будем искать решение в виде $sp = \gamma sp_2^{(1)}$. Очевидно, что этот спектр удовлетворяет условию (6), поскольку

$$\begin{aligned} c(D\varphi_p^{(12)} - sp, \varphi_p^{(2)} + sp) = \\ c(sp_1^{(1)}, sp_2^{(1)}) + c(sp_1^{(1)}, sp_3^{(1)}) = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставив (7) в (6) и раскрыв условие некоррелированности, получаем квадратное уравнение для коэффициентов a , b и c . Для решения этого уравнения и отбора корней необходимо наложить дополнительные условия на коэффициенты a , b и c . Используя уравнение (7) и систему (2), получаем соотношение

$$a + b + c = 0, \quad (9)$$

гарантирующее отсутствие вклада спектра $sp_3^{(1)}$ в искомый спектр sp . Второе соотношение связывает согласно (7) интегральную интенсивность I спектра sp , с интегральными интенсивностями экспериментальных спектров в виде

$$I = aJ^{(1)} + bJ^{(2)} + cJ^{(3)}. \quad (10)$$

Как видно из (8), введение спектра построения позволяет определить спектр водной оболочки. В соответствии с этим его интенсивность связана с интегральной интенсивностью спектра этой оболочки I_1 , а именно

$$I = J^{(1)} - J^{(2)} - I_1. \quad (11)$$

Положим величину этой интенсивности I_1 в (II) равной интегральной интенсивности вычисленного в первом варианте спектра водной оболочки (см. рис.6). Тогда левая часть уравнения (10) становится известной и это уравнение может быть использовано как условие, связывающие коэффициенты a , b и c . Используя соотношения (9-11), находим корни квадратного уравнения и вычисляем в соответствии с (8) спектр водной компоненты. Вычисленный таким образом спектр представлен на рис.7 совместно со спектром, определенным по варианту I. Как видно из рисунка, спектры практически совпадают. Различия между ними можно считать погрешностями метода разложения. Видно, что они достаточно малы, так что полученный парциальный спектр $sp_1^{(1)}$ достаточно достоверен.

Зная спектр $sp_1^{(1)}$, можно построить остальные базисные спектры, используя набор экспериментальных спектров $\varphi_p^{(j)}$. Полученные таким образом спектры гидроксильной оболочки и кремнеземного ядра совпали с определенными выше спектрами. Таким образом, можно говорить о получении физически значимого базиса системы (2), удовлетворяющего реальным физическим условиям.

Заключение

На рис.8 приведен исходный спектр АВПС *воздушно-сухого* А380 и совокупность трех базисных спектров $\{sp_i^{(1)}\}$ его компонентов. Все спектры положительны и их сумма тождественно воспроизводит спектр $\varphi_p^{(1)}$. Полученные базисные спектры важны не только как "характеристические" спектры компонентов аэросила, но и как экспериментальные образы тех спектров АВПС, которые могут быть в настоящее время надежно рассчитаны методами вычислительной колебательной спектроскопии [9].

В заключении остановимся на наблюдаемом различии спектров 1 и 2 на рис.4. Интенсивность вычисленного спектра 1,

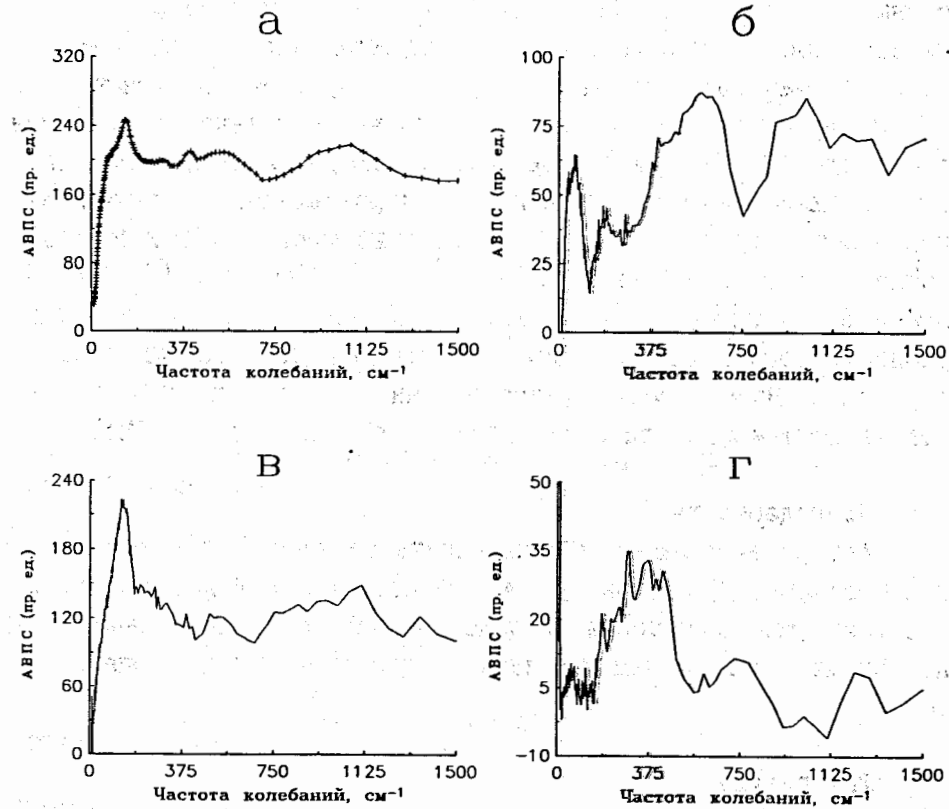


Рис.8. Спектры АВПС *воздушно-сухого* аэросила А380 и парциальные спектры его компонент, T=10K:
а) исходный композит; б) адсорбированная вода;
в) гидроксильная оболочка; г) остов.

надежность которого подтверждается всей совокупностью полученных результатов, во всем спектральном интервале меньше интенсивности спектра 2, и разность между ними в главных деталях похожа на разностный спектр 2 на рис.6. Спектры стекол 2 и 3, несомненно, очень похожие, также несколько различаются в области $160-190 \text{ см}^{-1}$, где располагаются основные низкочастотные пики спектров гидратной и гидроксильной оболочек. Это позволяет связать наблюдаемое различие спектров 1 и 2 с остатками этих оболочек, захваченных в объем стекла А380 во время его спекания. Для количественного объяснения величины разности достаточно наличия в стекле 0.3-0.5 весовых процентов воды. Возможность существования таких количеств воды в стекле подтверждается рядом химических свидетельств [2].

Благодарность

Авторы выражают глубокую признательность Ю.М.Останевичу, И.П.Садикову, С.А.Ишмаеву, А.А.Чернышеву, В.Д.Хаврюченко за стимулирующие дискуссии и полезные критические замечания и А.Ю.Музычке за неоценимую помощь при проведении экспериментов.

Литература

1. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф., ОИЯИ, Р14-92-85, Дубна, 1992 .
2. Айлер. *Химия кремнезема*, части I и 2, М.:Мир, 1982.
3. Dore J., Sheka E. *Synchrotron Radiation*, Appendix to the Daresbury Annual Report 1990/1991, p.75.
4. Sheka E. et al., *Journ.Electr.Spectr.Rel.Phenom.*, 1991, 54/55, p.855-876.
5. Киселев А.В., Лыгин В.И. *Инфракрасные спектры поверхностных соединений*, М.: Наука, 1972, 460с.
6. Лыгин В.И. *Журн. физ. химии*, 1990, 63, с.289-305.
7. Zhuravlev L.T., *Langmuir*, 1987, 3, p. 316-318.
8. Sheka E. et al., *Physica B*, 1991, 174, p. 227-232.
9. Sheka E. et al., *Physica B*, 1991, 174, p.187-191.

Рукопись поступила в издательский отдел

3 марта 1992 года.