

УДК 538.9

В.А. Лиопо¹, И.А. Лявшук² Е.В. Овчинников³, С.С. Секержицкий⁴

¹д-р физ.-мат. наук, проф., проф. каф. теоретической физики и теплотехники

Гродненского государственного университета имени Янки Купалы

²ст. преподаватель каф. информационных систем и технологий

Гродненского государственного университета имени Янки Купалы

³д-р техн. наук, доц., зам. декана по научной работе

факультета инновационных технологий машиностроения

Гродненского государственного университета имени Янки Купалы

⁴канд. физ.-мат. наук, доц., доц. каф. общей и теоретической физики

Брестского государственного университета имени А.С. Пушкина

e-mail: Sekerzhitsky@rambler.ru

АНАЛИЗ ПОЛОЖЕНИЙ 00l – УЗЛОВ ОБРАТНОЙ РЕШЕТКИ ПРИ СЛУЧАЙНОЙ СМЕНЕ ТРЕХ СЛОЕВ

Исследовано влияние гидратации слюды на положение узлов обратной решетки при различной концентрации слоев трех возможных типов. Объектом исследования является некоторая функция вектора обратного пространства, определяющая положение узлов серии 00l в нем. Дано объяснение того экспериментального факта, что у гидратированных слюд $d(00l) \times l \neq \text{const}$, а также почему у некоторых гидратированных слюд обнаруживается наличие рефлексов, например, для $d(00l) \times l \approx 10 \text{ \AA}$ и $d(00l) \times 3 \approx 14 \text{ \AA}$.

Введение

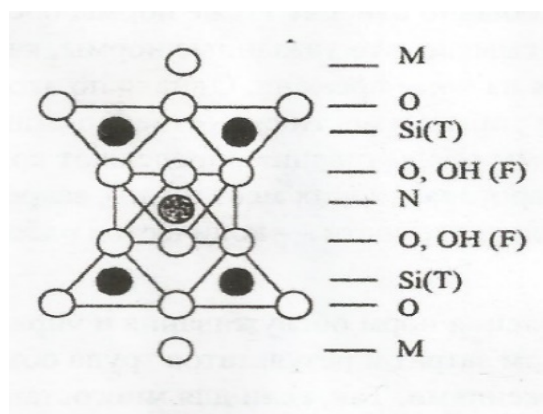
Природные слоистые силикаты, являющиеся основным компонентом глинистых минералов, являются не только сырьем для строительной индустрии, но и начинают использоваться при создании композиционных материалов для машиностроения [1]. Слоистые силикаты весьма склонны к изоморфизму. Наличие в них вандерваальсовых связей между основными структурными блоками объясняет изменение степени их гидратации. Количество воды в этих минералах влияет на их технологические характеристики и может быть определено экспериментально. Эффективным методом измерения степени гидратации до сих пор является разработанная профессором М.С. Мециком методика, основанная на изучении потери веса при прокаливании [2]. Типичным представителем слоистых силикатов является слюда, элементарный структурный блок которых представляет собой два кислородных слоя, формирующих октаэдрическую сетку, к которой примыкают две тетраэдрические. Блоки, связанные силами Ван-дер-Ваальса, образуют межслоевой промежуток, в который внедряются молекулы воды. Из эксперимента известно, что при изменении степени гидратации $d(00l)$ меняется не монотонно.

В слюдах возможно существование блоков трех типов: негидратированные $d(00l) \times l \approx 10 \text{ \AA}$, с монослоем воды в межслоевом промежутке $d(00l) \times l \approx 12 \text{ \AA}$ и с би-слоем молекул воды в этом промежутке $d(00l) \times l \approx 14 \text{ \AA}$. Эксперименты показали, что при высокой степени гидратации на рентгенограммах обнаруживаются рефлексы, например, фаз 10 \AA и 14 \AA [3]. Для объяснения указанных экспериментальных фактов необходимо выполнить дополнительный анализ, что и явилось целью данной работы. Кроме этого надо учитывать, что слюды используются для создания нанокomпозитных материалов в качестве одно-наноразмерных наполнителей (наночешуйки). Гидратиро-

ваные разновидности слюд при их технической обработке легко распадаются при механических воздействиях на такие нанокристаллы [4]. Следовательно, изучение связей между степенью гидратации и, например, рентгеновскими дифракционными параметрами может стать полезным и для решения практических задач.

Объект исследования

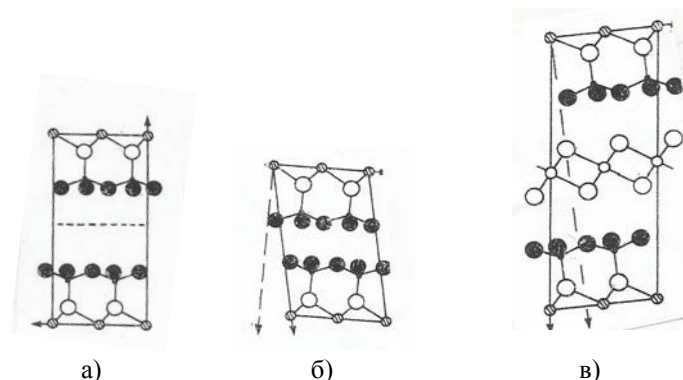
Слюды (слоистые силикаты) в структурно-химическом отношении представляют собой смешанно-слоистые системы. Эти системы состоят из слоев различного типа. В их основе лежит слюдяной блок, приведенный на рисунке 1.



M – межслоевой катион; *O* – кислород;
Si(T) – кремний, тетраэдрический катион;
O, OH(F) – кислород, часть которого замещена группой *OH* и небольшим количеством фтора;
N – октаэдрический катион

Рисунок 1. – Схема последовательности атомных слоев в слюдах

Такие блоки формируют слой с сильными валентными межатомными связями. При наложении этих слоев друг на друга возникает слабое вандерваальсовое взаимодействие. Это, во-первых, объясняет возможность легкого расщепления кристаллов слюды на тонкие, гибкие пластины, а во-вторых, создает условия проникновения молекул воды, приводящее к появлению (кроме 10 \AA) межслоевых расстояний 12 \AA и 14 \AA .



а) негидратированный 10 \AA ; б) с монослоем воды в межслоевом промежутке 12 \AA ;

в) с бислоем воды в межслоевом промежутке 14 \AA

Рисунок 2. – Три типа слюдяных блоков [5]

В качестве модели рассмотрим следующее приближение. Структуры, приведенные на рисунке 2, включают одинаковые окта-тетрагональные сетки, рассеивающая способность которых одинакова и равна $f(S)$, где S – вектор обратного пространства.

Так как в структурах $d \approx 12 \text{ \AA}$ и $d \approx 14 \text{ \AA}$ в межслоевом промежутке находятся молекулы воды, которые являются одними из самых легких, т.е. имеющих очень маленькую рассеивающую способность, то можно принять условие $f_1 = f_2 = f_3$.

Амплитуда рассеянного рентгеновского излучения на j -той структуре ($j = 1, 2, 3$) определяется условием:

$$A_j(S) = f_j P_j \exp\{2\pi i S d_j\}, \quad (1)$$

где P_j – концентрация j -фазы в смене слоев.

Результирующую амплитуду представим в виде суперпозиции волн, рассеянных на слоях 1, 2, 3 типа:

$$A(S) = f_j \sum_{j=1}^3 P_j \exp\{2\pi i S d_j\}. \quad (2)$$

Так как сетки на рисунке 2 описываются точечной группой $2/m$, то $A(S)$ является действительным числом:

$$A(S) = f_j \sum_{j=1}^3 P_j \cos\{2\pi S d_j\}. \quad (3)$$

Очевидно, что $P_1 + P_2 + P_3 = 1$, и для всех трех фаз при $\sum P_j = 1$ на основании формулы (3) получим, что $A(S)$ имеет максимальное значение для узлов обратной решетки $00l$. Для слоев одного типа распределение этих узлов строго периодичное с периодом $S_j = d_j^{-1}$. Если имеется смесь этих слоев, то максимальное значение $A(S)$ определяется условием:

$$A_{max}(S) = \frac{dA(S)}{dS} = 2\pi \sum_{j=1}^3 P_j d_j \sin\{2\pi S d_j\} = 0. \quad (4)$$

Рассмотрим функцию:

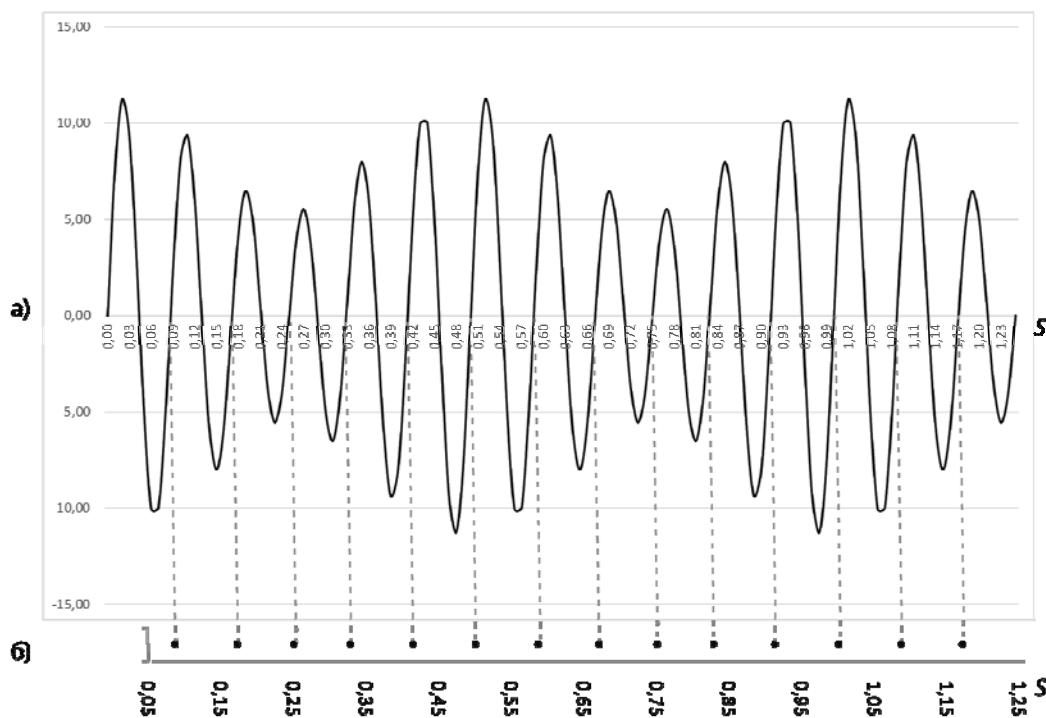
$$R(S) = 2\pi \sum_{j=1}^3 P_j d_j \sin\{2\pi S d_j\}, \quad (5)$$

нулевые значения которой соответствуют уравнению (3). Решение может быть получено графически. На рисунке 3 в качестве примера взята формула (5) при $P_1 = 0,3$; $P_2 = 0,7$; $P_3 = 0$.

Рисунок 3 характеризует суперпозицию трех синусоид. Так как цель анализа – значения S , при которых $R(S) = 0$, то в качестве объекта исследования взяты значения S при $R(S) = 0$. Эти значения приводятся в виде распределения точек на оси S .

Значения S изменяются в интервале от $S = 0$ до $S = 1,25$. Максимальное значение S_{max} выбрано для рентгеновских дифрактограмм и полученных при использовании

K_α излучения от медного антикатада $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, т.е. $S_{max} = \frac{1}{d_{min}} = \frac{2}{\lambda} \approx 1,3 \text{ \AA}^{-1}$.



а) положение узлов обратной решетки; б) S направление $(0,0,1)$ в обратной решетке

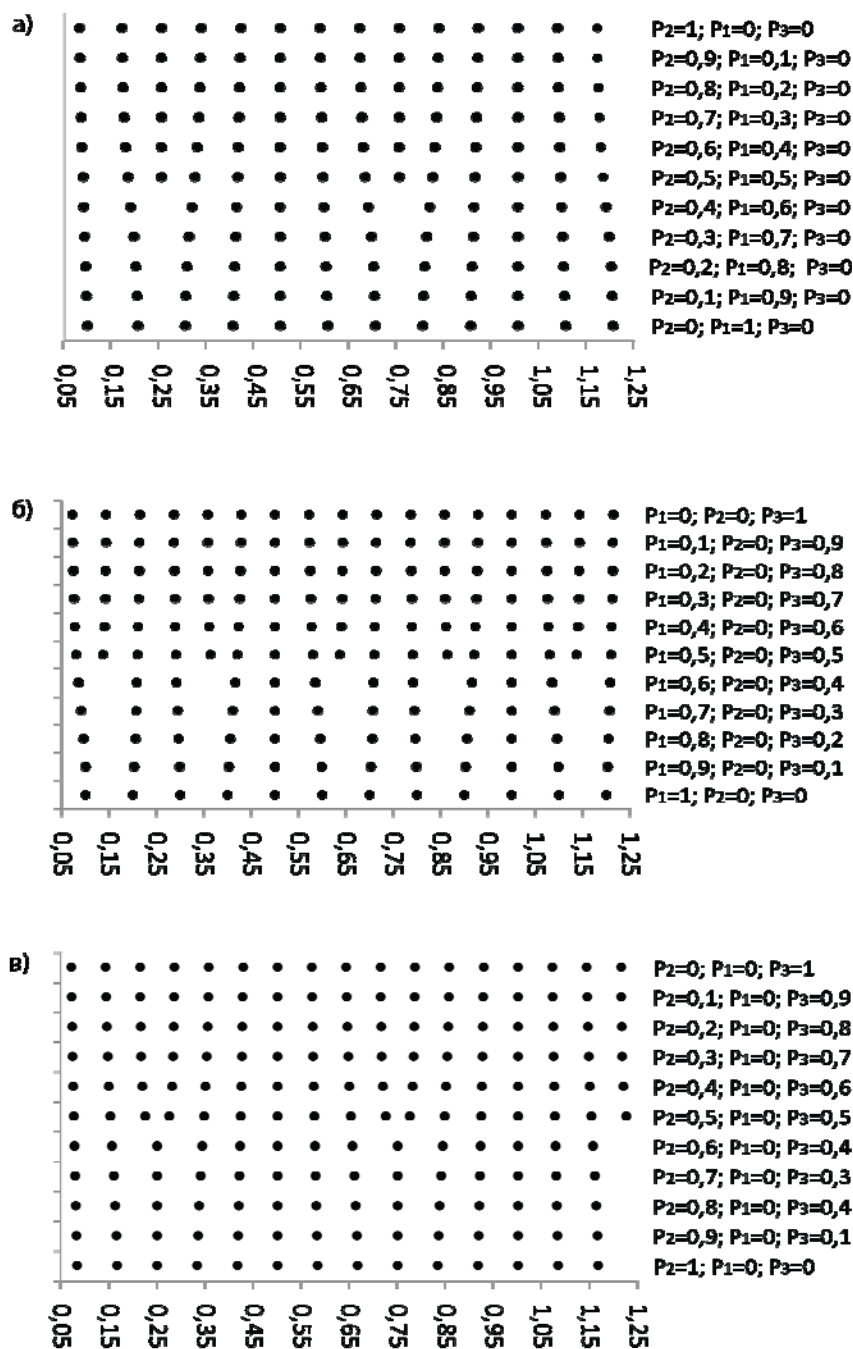
Рисунок 3. – Функция $R(S)$ для $P_1=0,2$; $P_2=0,7$; $P_3=0$

Таблица 1. – Изучение зависимости $R(S)$ при различных вариациях P_1, P_2, P_3 . Знаком $(-)$ отмечены модели для которых сумма $P_i > 1$, что невозможно

| P_2 | P_1 | | | | | | | | | | | P_3 |
|-------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------------|
| 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 | $1 - P_1$ |
| 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | - | $0,9 - P_1$ |
| 0,2 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | - | - | $0,8 - P_1$ |
| 0,3 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | - | - | - | $0,7 - P_1$ |
| 0,4 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | - | - | - | - | $0,6 - P_1$ |
| 0,5 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | - | - | - | - | - | $0,5 - P_1$ |
| 0,6 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | - | - | - | - | - | - | $0,4 - P_1$ |
| 0,7 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | - | - | - | - | - | - | - | $0,3 - P_1$ |
| 0,8 | 0,0 | 0,1 | 0,2 | - | - | - | - | - | - | - | - | $0,2 - P_1$ |
| 0,9 | 0,0 | 0,1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | $0,1 - P_1$ |
| 1,0 | 0,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0,0 |

В таблице 1 приведены значения P_1, P_2, P_3 при изменении концентраций $\Delta P_j = 0,1$ в интервале от 0 до 1. Двухфазные смеси приводятся в таблице: $P_3 = 0$ определяется диагональными элементами таблицы, верхняя строка описывает смеси при $P_2 = 0$, левый столбец – $P_1 = 0$.

Распределения узлов обратной решетки двухфазных смесей даны на рисунке 4.



а) смеси $d_1 \approx 10$ и $d_2 \approx 12$; б) смеси $d_1 \approx 10$ и $d_3 \approx 14$;

в) смеси $d_2 \approx 12$ и $d_3 \approx 14$ (в Å)

Рисунок 4. – Положение узлов обратной решетки серии 00/ для двухфазных смесей

На рисунке 4 приведены диаграммы при вариации концентрации, когда один из компонентов равен 0. Из этих диаграмм видно, где для двухфазных систем при концентрации отдельных фаз от 0 до 0,4 распределение узлов 00/ колеблется вокруг иде-

ального периодического $P_j = 1$ положения. В интервалах концентрацией $0,4 \div 0,6$ узлы обратной решетки испытывают наибольшие вариации. Узел обратной решетки связан с энергетическим состоянием кристалла. Возрастание вариаций узлов $00l$ в этом концентрационном интервале объясняет неустойчивость структур смешанно-послойного типа. При таких степенях гидратации, особенно для смеси d_1 и d_3 , вероятно возникновение отдельных фаз такого типа. На рентгенограмме будут зафиксированы рентгеновские рефлексы обеих фаз.

Существование самостоятельных фаз возможно и в других концентрационных интервалах. Однако концентрация фаз с малым значением P будет иметь значение ниже порога чувствительности рентгеновского дифракционного анализа.

Определенный интерес, на наш взгляд, вызывает переслойка трех типов с примерно одинаковыми концентрациями (рисунок 5).

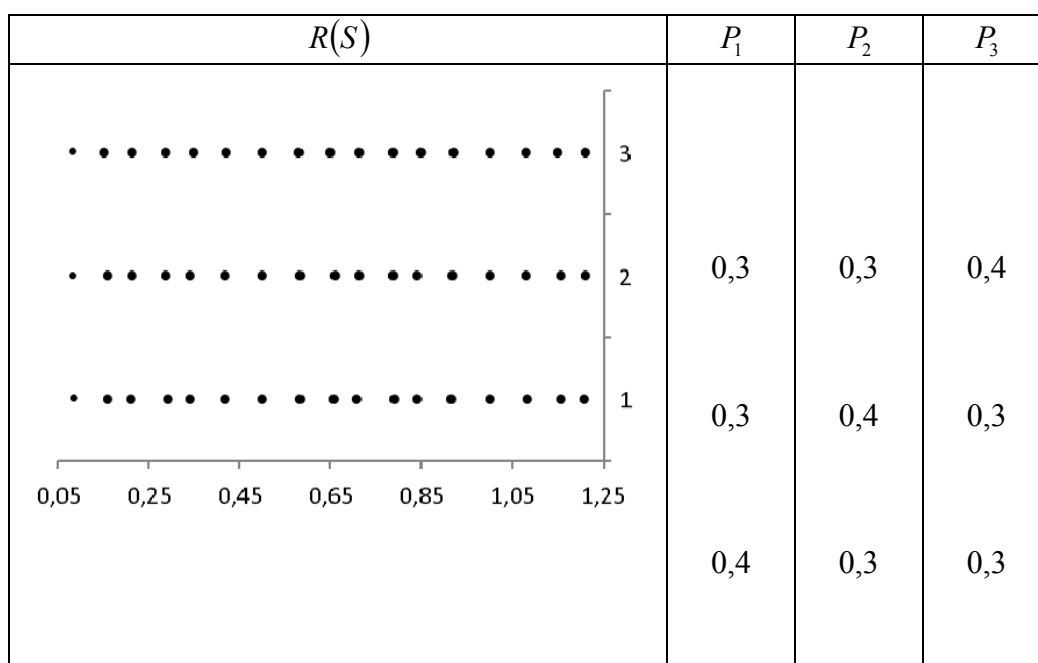


Рисунок 5. – Функции $R(S)$ для переслоения при $P_j \approx const$

Из рисунка видно, что при уменьшенных концентрациях слоев в смешанно-послойной системе в обратном пространстве нарушается регулярность расположения узлов решетки. В этом случае можно ожидать выделение одной из слоистых фаз. Это приведет к уменьшению ее концентрации в оставшихся частях образца, т.е. он перейдет в состояние переслоения двух слоев с малыми концентрациями слоев третьего типа. Выделение таких фаз в природных кристаллах будет зависеть от их генетических условий.

В таблице 2 приведены значения S при $R(S)=0$ для смесей с концентрациями $0,2; 0,2; 0,6$.

Результаты, приведенные в таблице, подтверждают вывод о том, что при преобладании концентрации одного из типов слоев он становится доминирующим в распределении узлов обратной решетки. Значения S при $R(S)=0$ оставшихся смесей, указанных в таблице 1, полностью соответствуют вышепредставленному утверждению. Предложенная методика в определенной степени носит формальный характер, так как не позволяет оценить «вес» узлов обратной решетки, т.е. интенсивности рентгеновских рефлексов. Но это не являлось целью нашей работы, так как необходимо было выяс-

нить, почему экспериментальные значения $d(00l) \times l \neq const$ отличаются друг от друга на величины, значительно превосходящие погрешности экспериментов.

Таблица 2. – Значения S при $R(S)=0$ трехслойных систем с преобладающей концентрацией одной из них

| P_1, P_2, P_3 | S | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,2; 0,2; 0,6 | 0,0760 | 0,1453 | 0,2135 | 0,2865 | 0,3547 | 0,4240 | 0,5000 | 0,5760 | 0,6453 | 0,7135 | 0,7865 | 0,8547 | 0,9240 | 1,0000 | 1,0760 | 1,1453 | 1,2135 |
| 0,2; 0,6; 0,2 | 0,0824 | 0,1648 | 0,2500 | 0,3352 | 0,4176 | 0,5000 | 0,5824 | 0,6648 | 0,7500 | 0,8352 | 0,9176 | 1,0000 | 1,0824 | 1,1648 | | | |
| 0,6; 0,2; 0,2 | 0,0891 | 0,2038 | 0,2962 | 0,4109 | 0,5000 | 0,5891 | 0,7038 | 0,7962 | 0,9109 | 1,0000 | 1,0891 | 1,2038 | | | | | |

Указанный формализм анализа обратного пространства, основанный на изучении распределения узлов без учета их структурных амплитуд можно встретить в работе [6].

Заклучение

Природные кристаллы слюды в своих межслоевых промежутках могут содержать водные моно- или бимолекулярные слои. Это наряду с наличием негидратированной фазы приводит к возникновению слоев с размерами трех типов: $d(00l) \times 1 \approx 10 \text{ \AA}$, $d(00l) \times 2 \approx 12 \text{ \AA}$, $d(00l) \times 3 \approx 14 \text{ \AA}$.

Эти слои (или блоки) имеют одинаковые слюдяные октаэдрические структуры, а отличаются только концентрациями молекул воды в межслоевых промежутках. Если учесть, что рассеивающая способность молекул H_2O много меньше, чем у слюдяного блока (f), то можно принять, что $f_{j=1,2,3} = const$. Рассмотрев парциальный вклад каждого из типов слоев в общее рассеяние, мы получили функцию $R(S)$, которая при условии ее равенства нулю определяет положение узлов обратной решетки в смесях с различными значениями P_j с учетом $\sum_{j=1}^3 P_j = 1$.

Проанализировано 66 различных моделей с интервалом изменения концентраций $\Delta P_j = 0,1$. Установлено, что при преобладающей концентрации одной из фаз она оказывает доминирующее влияние на распределение узлов серии $00l$ в обратной решетке. Влияние остальных типов проявляется в том, что $d(00l) \times l$ флуктуируют вокруг положений узлов «чистой» фазы с преобладающей концентрацией. Наличие в структуре слоев с примерно равными концентрациями распределения узлов обратной решетки говорит о том, что такие структуры энергетически неустойчивые. В смесях такого типа будут возникать области с повышенной концентрацией одного из слоев смеси. На рентгенограмме проявятся рефлексы $d(00l)$ для разных типов. Степень гидратации слюд учитывается при создании наномодификаторов чешуйчатого типа для композитных по-

лимеров. Повышенная гидратация вызывает термическое расщепление кристаллов, связанных с выходом молекул воды из межслоевых промежутков.

Работа представляет интерес для специалистов в области структурной физики, а также для создателей полимерных композиционных материалов с использованием силикатных наполнителей с одной наноразмерностью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / В. А. Струк [и др.]. – Минск : Тэхналогія, 2007. – 431 с.
2. Мецик, М. С. Термические свойства кристаллов слюды / М. С. Мецик. – Иркутск : ИГУ, 1989. – 184 с.
3. Базальные рефлексы природных гидратированных флоготипов / Г. А. Криinari [и др.] // Методы дифракционных исследований кристаллических материалов : сб. науч. тр. / под ред. В. А. Франк-Каменецкого, Б. М. Шмакина. – Новосибирск : Наука, 1989. – С. 139–141.
4. Овчинников, Е. В. Нанозлектретные фторсодержащие покрытия / Е. В. Овчинников // Композиционные материалы в промышленности : материалы 32 Междунар. конф., Ялта, 4–8 июня 2012 г. / под ред. З. Ю. Главацкой. – Киев, 2012. – С. 68–70.
5. Брегг, У. Л. Кристаллическая структура минералов / У. Л. Брегг, Г. Ф. Кларинбул. – М. : Мир, 1967. – 389 с.
6. Ladd, M. Structure Determination by X-ray Crystallography / M. Ladd, R. Palmer. – Berlin : Springer, 2013. – 756 p.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 03.09.2018

Liopo V.A., Liaushuk I.A., Auchynnikau Y.V., Sekerzhitski S.S. Analysis of Positions 00l-Nodes of the Lattice with a Random of Three Layers

The effect of mica hydration on the position of the reciprocal lattice sites at different concentration of layers of three possible types is investigated in this work. The object of investigation is a certain function of the vector of the inverse space, which determines the position of the nodes of the series in it. An explanation is given for the experimental fact that in hydrated micas, and also why some hydrated micas show the presence of reflexes, for example, for $d(00l) \times 1 \approx 10 \text{ \AA}$ and $d(00l) \times 3 \approx 14 \text{ \AA}$.