

---

---

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ  
НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА**

© 2019 г. Н. С. Скорикова<sup>1, \*</sup>, Д. В. Логинов<sup>1</sup>, О. В. Сидорова<sup>1</sup>,  
А. Д. Фофанов<sup>1</sup>, Е. Ф. Кудина<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup>*Петрозаводский государственный университет, Россия, 185910, Петрозаводск, пр. Ленина 33*

<sup>2</sup>*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси,  
Беларусь, 246050, Гомель, ул. Кирова 32а*

<sup>3</sup>*Белорусский государственный университет транспорта,  
Беларусь, 246653, Гомель, ул. Кирова 34*

*\*e-mail: skorikova.niele@mail.ru*

Поступила в редакцию 09.10.2017 г.

После доработки 20.07.2018 г.

Принята к публикации 05.12.2018 г.

В работе исследуется структурное состояние металлоэпоксисиликатных и металло-силикатных нанокомпозитов, полученных по золь-гель технологии из систем на основе щелочно-силикатного раствора. Рассмотрены гибридные нанокомпозиты, приготовленные на базе жидкого стекла, в исходном состоянии и после их модификации солями меди ( $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuSO}_4$ ) и/или вторым компонентом – эпоксидной смолой ЭД-20. На основании данных рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии показано, что модифицированные ксерогели являются структурно-неоднородными, и изменение времени СВЧ-воздействия, используемого на этапе синтеза для гомогенизации смеси и интенсификации процессов физико-химического взаимодействия, оказывает влияние на размеры и характер упаковки неоднородностей. Для исследуемых образцов рассчитаны и проанализированы координационные числа, радиусы координационных сфер и их дисперсии.

**Ключевые слова:** жидкое стекло, рентгеноструктурный анализ, ближний порядок, структура, эпоксидная смола

**DOI:** 10.1134/S0132665119020148

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается значительный рост количества теоретических и прикладных исследований, посвященных наноструктурированным гибридным композитам. Данные материалы привлекают внимание в силу того, что совмещают в себе лучшие свойства органической и неорганической компонент композита, уменьшая при этом их недостатки, и, таким образом, получая своего рода синергетический эффект [1, 2].

Наиболее широко используемым методом получения гибридных материалов является золь-гель технология, в которой исходные компоненты совмещаются в растворе. Популярность методу обеспечивают [3] низкие температура и давление обработки, универсальность, экологическая чистота, возможность использования доступных и недорогих компонентов и др. [4–7]. Материалы, получаемые по золь-гель технологии, являются наноматериалами и, согласно [8, 9], представляют собой или оксиды с нано-

частицами заданного размера, или материалы с упорядоченным распределением нанометровых пор, или композиционные и гибридные органо-неорганические материалы, содержащие наноразмерные включения оксидов, металлов, органических фрагментов и т.д. Относительно гибридных нанокомпозитов золь-гель синтез обеспечивает возможность органической и неорганической компонентам проникать друг в друга в масштабах от нескольких микрометров до нескольких нанометров [2], формируя сложную, иерархически организованную [10, 11], пространственную структуру, отличающуюся от структур исходных реагентов, но часто наследующую определенные мотивы и функции исходных структур [5]. Свойства этих гибридов – это не просто сумма индивидуальных вкладов обеих фаз. Преобладающая роль может принадлежать взаимодействиям на границе раздела фаз [2], и важно понимать, какую роль в процессе формирования структуры композита играет каждый компонент.

Известно, что модифицирование силикатов органическими реагентами позволяет получать гибридные высокодисперсные материалы с улучшенными физико-механическими и другими техническими показателями [6, 7, 10–12]. Прогнозировать свойства формируемых гибридных нанокомпозитов в зависимости от их состава, условий синтеза и т.п. можно только при глубоком понимании структурных особенностей создаваемых материалов. Цель работы – исследование структурных изменений в ксерогелях, полученных по золь-гель технологии из водного раствора щелочного силиката (ВРС) при модифицировании солями поливалентного металла, в качестве которого использовали медь ( $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuSO}_4$ ), и вторым компонентом – органическим олигомером, а именно эпоксидной смолой ЭД-20 (ЭС).

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На основе водного раствора силиката натрия, представляющего собой жидкое стекло (ЖС) марки А с силикатным модулем  $2.9 \pm 0.1$ , плотностью  $1.49 \text{ г/см}^3$  и концентрацией 51.5 мас. %, было синтезировано 2 серии образцов. Первую серию образцов получали при допировании ЖС солями меди. Во второй серии соли меди вводили в ЖС, предварительно модифицированное органическим компонентом. Образцы готовили при комнатной температуре и, для сравнения, подвергали дополнительной СВЧ-обработке, время воздействия варьировалось.

В качестве источника солей меди использовали водные растворы хлорида и сульфата меди(II) с концентрацией 20 мас. %. При введении солей соотношение компонентов ЖС/соль при пересчете на массы безводных остатков составляло 2.2/1.0.

Органическим модификатором служил олигомер эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587), который вводили в раствор ЖС. Количество олигомера в смеси составляло 6 мас. %. Компоненты совмещали на воздухе при 23–25°C, механически перемешивали в течение 30 мин и оставляли созревать на воздухе на 2 ч. При постоянном перемешивании смеси, в нее вводили водный раствор сульфата или хлорида меди. Концентрацию соли рассчитывали так же, как и для двухкомпонентных смесей, по отношению к ЖС.

Исследование СВЧ-воздействия на полученные смеси проводили при частоте  $2463 \pm 10 \text{ МГц}$  в СВЧ-печи марки СП-125 с металлической камерой объемом  $0.035 \text{ м}^3$ . Выходная мощность  $860 \pm 10 \text{ Вт}$ . При проведении испытаний коэффициент пропускания составлял 30%, коэффициент равномерности нагревания – не менее 0.8. Время СВЧ-воздействия на растворы составляло 0–20 мин. Обработку смесей проводили после введения в раствор солей и перемешивания смеси в течение 10 мин. СВЧ-обработке подвергали все исследуемые двухкомпонентные, и трехкомпонентные смеси.

Полученные двух- или трехкомпонентные смеси выдерживали на воздухе 2 ч, после чего отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до получения постоян-

ного значения рН фильтра и сушили на воздухе до постоянного веса. Полученные высушенные ксерогели диспергировали и фракционировали.

Рентгенографические исследования полученных ксерогелей выполнялись в геометриях на отражение и просвет (дифрактометр ДРОН-4,  $\text{CuK}\alpha$ - и  $\text{MoK}\alpha$ -излучение, монохроматор – кристалл пиролитического графита), в интервале углов  $2\theta$   $2^\circ$ – $145^\circ$  с шагом  $0.1^\circ$ – $0.5^\circ$  и экспозицией 20 с. Эксперимент для каждого образца проводили не менее 7 раз. Стоит отметить, что рентгеноструктурный анализ зарекомендовал себя как один из наиболее информативных методов исследования атомной структуры. При этом, если объекты дают картину рассеяния с выраженной “рентгеноаморфной” компонентой (что часто бывает в случае сложных многоуровневых нанокомпозигов), то задача их изучения становится трудной и представляет значительный интерес с позиций физики конденсированного состояния.

Экспериментальные кривые распределения интенсивности рассеяния  $I(2\theta)$  были перестроены в масштаб  $I(S)$ , где  $S = 4\pi\sin\theta/\lambda$  ( $\theta$  – угол скольжения;  $\lambda$  – длина волны падающего излучения), и исправлены на рассеяние воздухом, собственный фон регистрирующей схемы, поглощение и поляризацию. Далее по методу Уоррена [13, 14] осуществляли процедуру нормировки кривых распределения интенсивности рассеяния, т.е. перевод в электронные единицы на формульную единицу соединения. Из нормированных кривых распределения интенсивности  $I(S)$  рассчитывали кривые распределения  $S$ -взвешенной интерференционной функции  $H(S)$  и суммы парных функций  $D(r)$ .

Согласно [14], экспериментальную функцию  $D(r)$  можно представить в виде двойной суммы произведений функций парного взаимодействия атомов  $P_{ij}(r)$  на отношение координационного числа  $N_{ij}$  к радиусу  $r_{ij}$  соответствующей координационной сферы:

$$D(r) = \sum_i \sum_j \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r). \quad (1)$$

Парная функция  $P_{ij}(r)$  определяется распределением электронной плотности отдельно взятой пары атомов  $i, j$ , находящихся на расстоянии  $r_{ij}$  друг от друга. Значения парных функций в зависимости от расстояния  $r$  рассчитываются из известных данных о функциях атомного рассеяния атомов  $i, j$ . Поскольку кривая распределения парных функций  $D(r)$  линейно связана со значениями координационных чисел  $N_{ij}$ , то, задавая и затем варьируя методом последовательных приближений значения радиусов  $r_{ij}$  координационных сфер и их дисперсий  $\sigma_{ij}$  (например, рассчитанные для кристаллических модификаций, химический состав которых соответствует химическому составу исследуемых материалов), можно рассчитать координационные числа  $N_{ij}$ . В данной работе расчет осуществляли методом наименьших квадратов с использованием SVD (сингулярного разложения) [14–16]. Расчет считался оконченным, когда степень несовпадения [14] экспериментальной кривой  $D(r)$  и  $D_{\text{подб}}(r)$ , рассчитанной по полученному набору  $N_{ij}$ ,  $r_{ij}$  и  $\sigma_{ij}$ , не превышала 5%.

Изначально метод разрабатывался для простых двухкомпонентных систем, таких как кварц. С увеличением числа компонентов сложность применения такого подхода возрастает, т. к. неизбежно появляются сферы практически равных или близких радиусов, которые образуются из атомов разного сорта. В результате матрица системы условных уравнений (1) становится неустойчивой. Решить проблему можно путем расчета для пар атомов разного сорта с близкими расстояниями  $r_{ij}$  суммарных координационных чисел и средневзвешенных значений радиусов координационных сфер [17]. Суть подхода заключается в следующем: площадь под кривой распределения парных функций для пары атомов сорта  $i$  и  $j$  равна  $S_{ij} \approx \pi/2 z_i z_j$ , где  $z_i$  и  $z_j$  – число электронов в атомах  $i$  и  $j$ . Площадь конкретного максимума  $S_{d_{ij}}$  на кривой  $D(r)$  определяется,

кроме того, еще и числом атомов данного сорта в формульной единице  $n_i$  и координационным числом  $N_{ij}$  для этих атомов, когда они помещены в центр координационной сферы  $S_{d_{ij}} = n_i N_{ij} S_{ij}$ . Если в данный максимум вносят вклад пары атомов разного сорта (например,  $i_1-j_1$ ,  $i_2-j_2$ ,  $i_3-j_3$  и т.д.), то полная его площадь  $S$  будет определяться как сумма вкладов от каждой пары в отдельности, при этом необходимо учитывать вклады как окружения  $i$ -го атома  $j$ -ми, так и  $j$ -го атома  $i$ -ми, причем  $S_{d_{ij}} = S_{d_{ji}}$ . Зная координационное число пары  $i_1-j_1$  для кристаллической модификации, можно определить, как оно изменится при учете вклада пар атомов  $i_2-j_2$  и  $i_3-j_3$  и т.д. Расчет суммарного координационного числа рассматриваемой координационной сферы осуществляется по формуле:

$$\langle N_{i_1-j_1} \rangle \approx N_{i_1-j_1} + N'_{i_1-j_1} + N''_{i_1-j_1} + \dots,$$

где

$$N'_{i_1-j_1} = N_{i_2-j_2} \frac{z_{i_2} z_{j_2} n_{i_2}}{z_{i_1} z_{j_1} n_{i_1}}, \quad N''_{i_1-j_1} = N_{i_3-j_3} \frac{z_{i_3} z_{j_3} n_{i_3}}{z_{i_1} z_{j_1} n_{i_1}} \text{ и т.д.} \quad (2)$$

Средневзвешенное значение радиуса рассматриваемой координационной сферы:

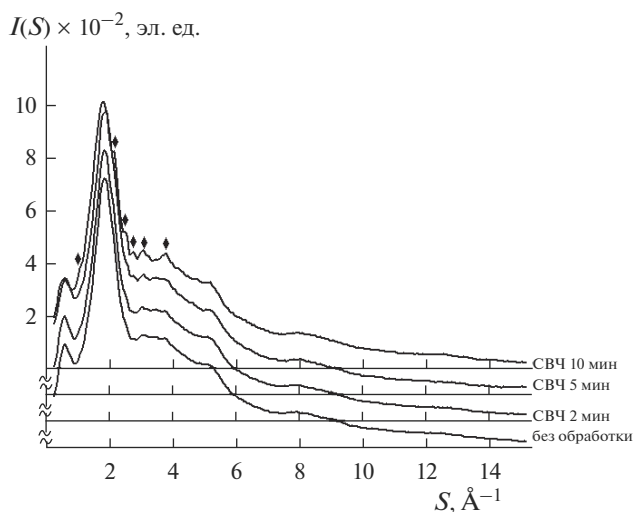
$$\langle r_{i_1-j_1} \rangle = (r_{i_1-j_1} N_{i_1-j_1} + r_{i_2-j_2} N'_{i_1-j_1} + r_{i_3-j_3} N''_{i_1-j_1} + \dots) / \langle N_{i_1-j_1} \rangle. \quad (3)$$

На основании полученных таким образом данных можно производить адекватную качественную и количественную оценку распределения атомов по координационным сферам в области ближнего упорядочения. Интерпретацию результатов рентгеноструктурного анализа проводили при сопоставлении с параллельно полученными данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ Hitachi SU 1510 с микрозондовой приставкой).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены нормированные кривые распределения интенсивности рентгеновского рассеяния для немодифицированных ксерогелей с разным временем СВЧ-воздействия на этапе синтеза. Процедуру нормировки осуществляли на формульную единицу  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ .

Вид дифрактограмм немодифицированных ксерогелей характерен для аморфных систем. Особенностью всех рентгенограмм является наличие дополнительного диффузного максимума в области значений  $S < 1 \text{ \AA}^{-1}$ . Данный максимум может быть обусловлен рассеянием регулярно расположенными неоднородностями электронной плотности: очень малыми частицами или пораами. Это предположение согласуется с результатами, приведенными в [18], где описание структуры ксерогеля на основе ЖС, полученного дегидратацией при  $200^\circ\text{C}$ , в рамках модели хаотически разориентированных кристаллитов, показало, что в образце присутствуют концентрационные и структурные неоднородности по типу ультрадисперсных кристаллитов фаз:  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ . Авторы [19] при проведении рентгеновских исследований натриевосиликатных стекол и расплавов с различным соотношением компонентов получили аналогичные результаты. Можно предположить, что дополнительный максимум обусловлен когерентным рассеянием регулярно расположенными ультрадисперсными частицами (вероятнее всего, кремнезема) или пораами, представляющими собой пустоты между ними, примерно одного и того же размера (радиусом  $\sim 5 \text{ \AA}$ ). Из рис. 1 видно, что при увеличении времени СВЧ-нагрева от 2 до 5 мин интенсивность максимума при  $S \sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  растет. При появлении на рентгенограмме слабых отражений от кри-



**Рис. 1.** Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (в электронных единицах) для образцов немодифицированных ксерогелей со временем СВЧ-воздействия 0, 2, 5 и 10 мин (MoK $\alpha$ -излучение). Черными ромбами отмечены отражения от кристаллической фазы Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O.

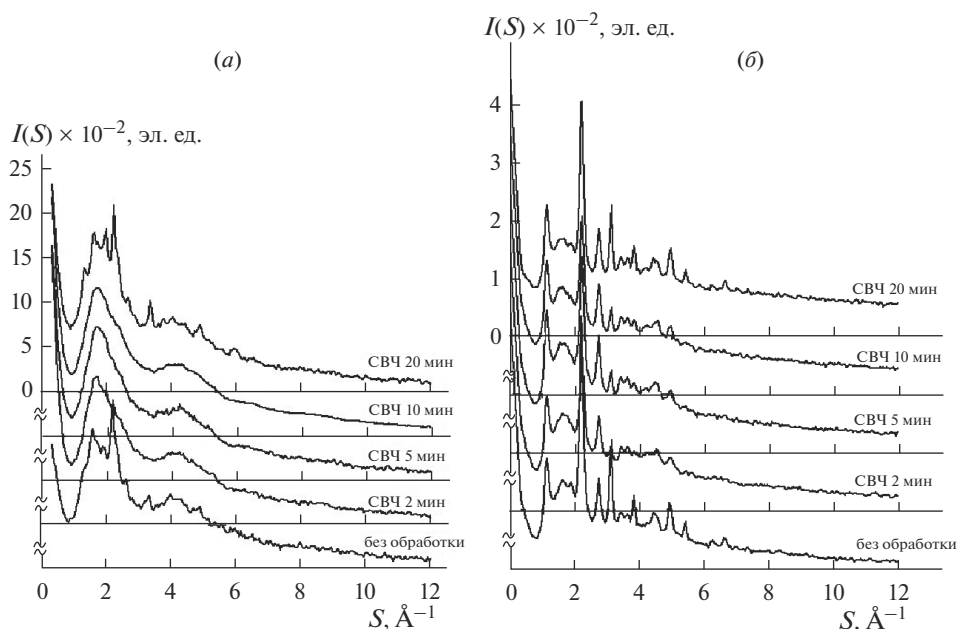
сталлической фазы Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, наблюдаемых для образца, подвергнутого в процессе приготовления СВЧ-обработке в течение 10 мин, уменьшается и смещается на  $\Delta S \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  в область малых значений  $S$ . Можно сделать вывод, что изменение времени СВЧ-нагревания на стадии перехода золь  $\rightarrow$  гель оказывает влияние на характер упаковки и размеры ультрадисперсных частиц.

В работе [20] показано, что длительное хранение в лабораторных условиях также приводит к изменениям в структуре немодифицированных ксерогелей. В частности, происходит образование фазы Na<sub>3</sub>H(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, а также рост интенсивности дополнительного диффузного максимума в области значений  $S < 1 \text{ \AA}^{-1}$ , который может быть обусловлен процессами упорядочения неоднородностей электронной плотности в хо-

**Таблица 1.** Расчетные характеристики ближнего порядка для немодифицированных ксерогелей\* в сравнении с характеристиками кристаллической фазы Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, рассчитанными в [21]

Тип сферы	Время СВЧ-обработки ксерогелей												Na <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	
	без обработки			2 мин			5 мин			10 мин			$r_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$
	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$	$r_{ij}, \text{ \AA}$	$\sigma_{ij}, \text{ \AA}$	$N_{ij}, \text{ ат.}$		
Si—O	1.63	0.13	3.8	1.63	0.15	3.8	1.63	0.15	3.8	1.63	0.13	3.8	1.62	4.00
O—Si			1.6			1.6			1.6			1.6		1.71
Na—O	2.38	0.26	6.5	2.38	0.27	6.3	2.38	0.25	6.3	2.38	0.26	6.3	2.44	5.00
O—Na			1.8			1.8			1.8			1.8		1.43
O—O	2.63	0.11	6.0	2.63	0.11	6.2	2.63	0.10	5.9	2.63	0.11	5.9	2.65	5.14
Si—Si	3.02	0.18	3.2	3.02	0.16	3.1	3.02	0.16	2.9	3.02	0.18	3.0	3.07	3.33
Na—Na	3.32	0.10	0.9	3.33	0.07	0.8	3.34	0.07	0.7	3.31	0.10	0.8	3.39	0.50

\* Погрешности:  $\Delta r_{ij} = \pm 0.05 \text{ \AA}$ ,  $\Delta N_{ij} = \pm 0.2 \text{ ат.}$ ,  $\Delta \sigma_{ij} = \pm 0.05 \text{ \AA}$ .

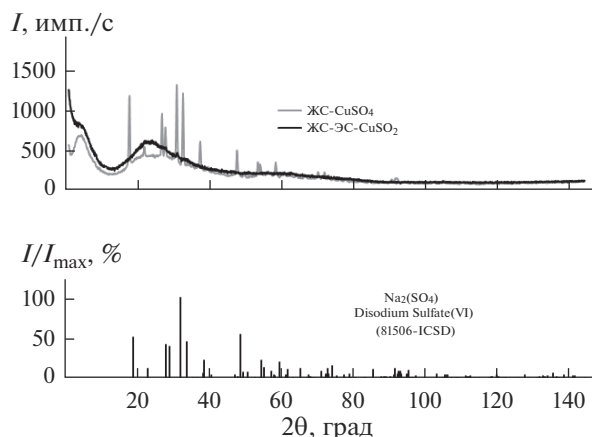


**Рис. 2.** Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (в электронных единицах) для систем ЖС–ЭС– $\text{CuSO}_4$  (а) и ЖС–ЭС– $\text{CuCl}_2$  (б) с разным временем СВЧ-воздействия ( $\text{MoK}\alpha$ -излучение).

де структурной релаксации. Старение образцов в лабораторных условиях [20], изменение времени СВЧ-воздействия (табл. 1) не оказывают значительного влияния на расположение атомов в области ближнего упорядочения исследуемых образцов.

Из анализа характеристик ближнего порядка следует, что кремнекислородные тетраэдры сохраняются, т. к.  $N_{\text{Si-O}} \approx 4$ . Тетраэдры  $\text{SiO}_4$  и октаэдры  $\text{NaO}_6$  соединяются вершинами через общий атом кислорода, на это указывают значения координационных чисел на соответствующих сферах  $N_{\text{O-Si}} \approx 1.6$  и  $N_{\text{O-Na}} \approx 1.8$ . Порядок в расположении атомов в исследуемых ксерогелях отличается от такового в кристаллической фазе аналогичного состава: в образцах – натрий-кислородные октаэдры ( $N_{\text{Na-O}} \approx 6.3$ ), в кристаллической фазе – четырехугольные пирамиды ( $N_{\text{Na-O}} \approx 5$ ).

На рис. 2 приведены нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния системами ЖС–ЭС– $\text{CuSO}_4$  (рис. 2, а) и ЖС–ЭС– $\text{CuCl}_2$  (рис. 2, б) с разным временем СВЧ-воздействия на этапе синтеза. Процедуру нормировки осуществляли на формульные единицы  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_{10.11}\text{Cu}_{0.69}\text{S}_{0.69}\text{C}_{1.95}$  и  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_{7.35}\text{Cu}_{0.82}\text{Cl}_{1.64}\text{C}_{1.95}$ , которые были рассчитаны исходя из массовых соотношений исходных продуктов в расчете на полностью дегидратированные образцы. В области малых углов рентгенограммы данных систем отличаются от рентгенограмм немодифицированного ксерогеля отсутствием максимума при  $S \sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ , но наблюдается рост интенсивности рассеяния. При введении в силикатную матрицу модифицирующих добавок (солей меди и ЭС) возникают достаточно крупные области неоднородностей электронной плотности. По всей вероятности, это связано с тем, что (по данным [22]), где аналогичный эффект наблюдался при модифицировании солями Co, Ni, Ti и Fe) натрий в процессе модифицирования взаимодействует с анионами солей, чем вызывает изменения во взаимной ориентации



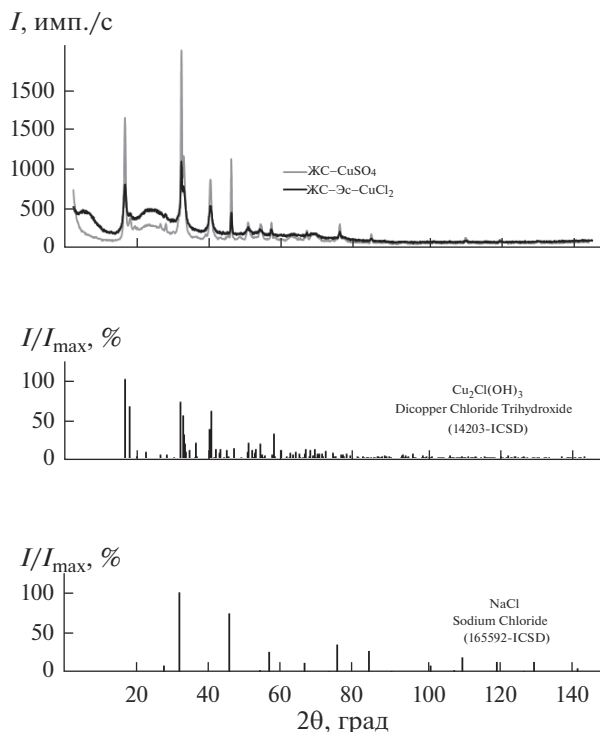
**Рис. 3.** Кривые углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для систем ЖС–ЭС–CuSO<sub>4</sub> и ЖС–CuSO<sub>4</sub>, прошедших СВЧ-обработку в течение 2 мин, и штрих-диаграмма кристаллической фазы Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. CuK<sub>α</sub>-излучение.

кремнекислородных тетраэдров и возрастание доли областей со структурой  $\alpha$ -кварца. Изменение длительности СВЧ-нагревания влияет на интенсивность рассеяния рентгеновских лучей в области малых углов таким же образом, что и на дополнительный диффузный максимум на рентгенограмме немодифицированного ксерогеля, т.е. влияние времени СВЧ-воздействия на размеры и упаковку неоднородностей электронной плотности во всех исследуемых случаях однотипно. Для более детального анализа формы, состава и размера неоднородностей в дальнейшем планируется использование методов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

Рентгенограммы образцов системы ЖС–ЭС–CuCl<sub>2</sub> характеризуются наличием, наряду с диффузным максимумом от аморфной составляющей, большого числа отражений от кристаллов. В этом плане образцы системы ЖС–ЭС–CuSO<sub>4</sub>, подвергавшиеся СВЧ-воздействию в течении 2, 5, 10 мин, являются более аморфными. Варьирование времени микроволнового нагревания оказывает влияние на интенсивность отражений от кристаллических фаз, которая определяется их количеством в облучаемом объеме образцов. Наиболее слабые отражения в обеих системах наблюдаются для ксерогелей с временем СВЧ-воздействия 2 мин, что позволяет предположить их более высокую степень гомогенности по составу и структуре по сравнению с остальными образцами. По этой причине указанные объекты были отобраны для анализа структурного состояния в области ближнего упорядочения.

Для оценки влияния эпоксидной смолы на структуру формируемых ксерогелей было проведено исследование систем без эпоксидной смолы ЖС–CuSO<sub>4</sub> и ЖС–CuCl<sub>2</sub>, полученных при тех же условиях синтеза и массовых соотношениях исходных реагентов (ЖС/соль = 2.2/1.0). Из приведенных на рис. 3, 4 рентгенограмм образцов всех четырех указанных выше систем следует, что эпоксидная смола, по всей видимости, препятствует формированию кристаллических фаз, т. к. интенсивность их отражений на рентгенограммах систем с ЭС значительно ниже, чем в ее отсутствие. В случае с ЖС–ЭС–CuSO<sub>4</sub> отражения едва заметны.

Эксперимент для проведения качественного фазового анализа проводили с использованием K<sub>α</sub>-излучения Cu, поскольку оно обеспечивает большее разрешение линий на рентгенограммах. Наблюдаемые на рентгенограммах отражения от кристалличе-

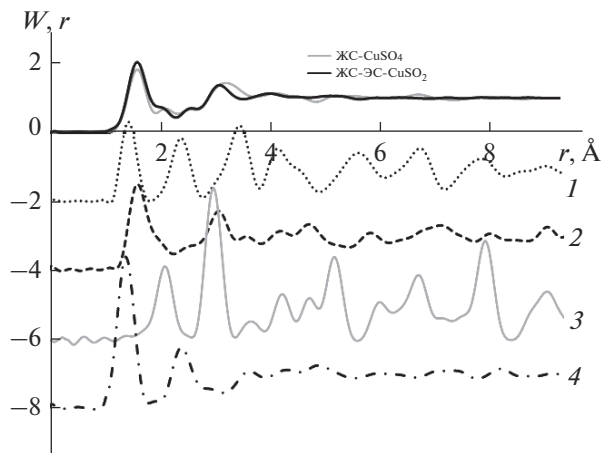


**Рис. 4.** Кривые углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для систем ЖС–ЭС– $\text{CuCl}_2$  и ЖС– $\text{CuCl}_2$ , прошедших СВЧ-обработку в течение 2 мин, и штрих-диаграммы кристаллических фаз  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  и  $\text{NaCl}$ .  $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

ских фаз принадлежат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (для систем ЖС–ЭС– $\text{CuSO}_4$  и ЖС– $\text{CuSO}_4$ , рис. 3),  $\text{NaCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (для систем ЖС–ЭС– $\text{CuCl}_2$  и ЖС– $\text{CuCl}_2$ , рис. 4). Данные для построения штрих-диаграмм фаз были взяты из базы ICSD [23]. Интенсивное рассеяние в области малых углов, которое присутствует на дифракционных картинах, полученных с использованием  $K_\alpha$ -излучения  $\text{Mo}$  (рис. 2), на  $K_\alpha$ -излучения  $\text{Cu}$  проявляется как дополнительный диффузный максимум или перегиб ( $2\theta_{\text{Cu}} \approx 6.3^\circ$ ) с последующим ростом интенсивности при уменьшении угла рассеяния (рис. 3 и 4). Это дает возможность оценить размеры формирующихся в ходе модифицирования неоднородностей: радиус  $\sim 7 \text{ \AA}$ . Для системы ЖС– $\text{CuCl}_2$  наблюдается только интенсивное рассеяние в области малых углов (рис. 4), что свидетельствует о наличии более крупных по сравнению с остальными образцами неоднородностей.

Для получения информации о расположении атомов в области ближнего упорядочения исследуемых модифицированных ксерогелей из кривых  $I(S)$ , полученных для образцов с использованием  $K_\alpha$ -излучения  $\text{Mo}$  и съемки в геометрии на просвет, были рассчитаны кривые распределения парных функций  $D(r)$ . Указанные условия проведения рентгенографического эксперимента являются наиболее предпочтительными для получения контрастных кривых  $D(r)$ . Рассчитанные  $D(r)$  были использованы для построения кривых радиального распределения плотности вероятности  $W(r) = D(r)/(2\pi^2 r_e \sum_j Z_j)$ , характеризующих вероятность нахождения атомов на данных расстояниях друг от друга. Применение  $W(r)$  вместо  $D(r)$  более удобно для анализа и сопоставле-





**Рис. 5.** Кривые радиального распределения плотности вероятности  $W(r)$  для систем ЖС–ЭС– $\text{CuSO}_4$  и ЖС– $\text{CuSO}_4$  в сравнении с теоретическими кривыми для: кластер  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , размером  $4 \times 4 \times 4$  элементарные ячейки (ICSD – 81506) (1); кластер  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cu}$ , размером  $1 \times 1 \times 1$  (ICSD – 154124) (2); кластер  $\text{CuO}$ , размером  $2 \times 2 \times 2$  (ICSD – 61323) (3); кластер  $\text{C}_{21}\text{O}_4\text{H}_{22}$ , размером  $2 \times 2 \times 2$  (CCDC – DGEVPA10) (4).

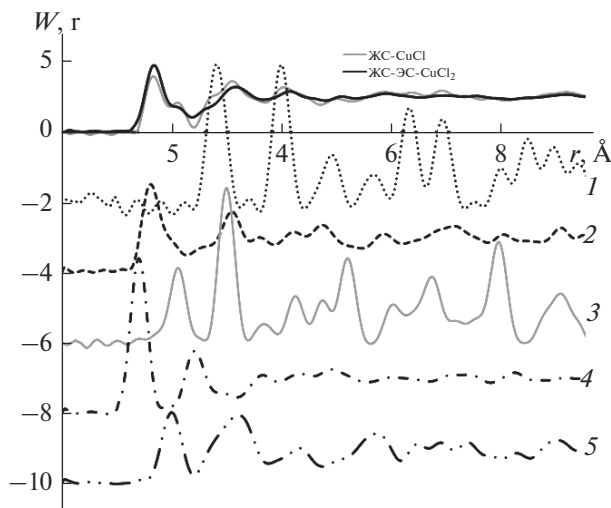
Кривые 1–4 сдвинуты для наглядности относительно оси абсцисс на  $-2$ ,  $-4$ ,  $-6$  и  $-8$ , соответственно.

ния с теоретически рассчитанными данными, так как исключает влияние нормировки кривых распределения интенсивности рассеяния на различные формульные единицы, а также различия в значениях средних электронных плотностей образцов  $\rho_e$ .

На рис. 5 и 6 приведены функции радиального распределения плотности вероятности  $W(r)$  для исследуемых образцов в сравнении с таковыми, рассчитанными для кластеров ультрамалых кристаллитов различных фаз, из которых предположительно может состоять образец. Координаты атомов для построения кластеров были взяты из базы данных неорганических структур ICSD и Кембриджского банка структурных данных органических соединений (CCDC). Методика расчета  $W(r)$  для кластеров описана в работе [18], в ее основе лежит построение теоретических картин рассеяния рентгеновских лучей с использованием модифицированной формулы Дебая.

Из анализа функций радиального распределения плотности вероятности  $W(r)$ , представленных на рис. 5 и 6, видно, что большее значение высоты первого максимума на экспериментальных кривых  $W(r)$  для систем с эпоксидной смолой, по-видимому, обусловлено вкладом пар атомов С–О и С–С, присутствующих в структуре данного олигомера. Затухание осцилляций на кривых  $W(r)$  различно для систем с и без эпоксидной смолы: в первом случае при  $r \sim 5.5 \text{ \AA}$ , во втором – при  $r \sim 8 \text{ \AA}$ . Эти значения соответствуют дальности корреляции во взаимном расположении атомов в областях ближнего упорядочения. Характер осцилляций при  $r > 5.5 \text{ \AA}$  на экспериментальных кривых радиального распределения плотности вероятности коррелирует с осцилляциями на кривых  $W(r)$ , рассчитанных для кластеров  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с таковыми для системы ЖС– $\text{CuSO}_4$  (рис. 5) и  $\text{NaCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  – для системы ЖС– $\text{CuCl}_2$  (рис. 6).

На основании сравнительного анализа теоретических и экспериментальных кривых  $I(S)$  и  $W(r)$  были отобраны структуры, которые в дальнейшем использовали для расчета стартовых средневзвешенных значений радиусов координационных сфер (табл. 2 и 3) и последующего вычисления методом наименьших квадратов из экспериментальных кривых распределения парных функций  $D(r)$  суммарных координацион-



**Рис. 6.** Кривые радиального распределения плотности вероятности  $W(r)$  для систем ЖС–ЭС– $\text{CuCl}_2$  и ЖС– $\text{CuCl}_2$  в сравнении с теоретическими кривыми для: кластер  $\text{NaCl}$ , размером  $9 \times 9 \times 9$  элементарных ячеек (ICSD – 165592) (1); кластер  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cu}$ , размером  $1 \times 1 \times 1$  (ICSD – 154124) (2); кластер  $\text{CuO}$ , размером  $2 \times 2 \times 2$  (ICSD – 61323) (3); кластер  $\text{C}_{21}\text{O}_4\text{H}_{22}$ , размером  $2 \times 2 \times 2$  (CCDC – DGEVPA10) (4); кластер  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , размером  $6 \times 4 \times 6$  (ICSD – 14203) (5). Кривые 1–5 сдвинуты для наглядности относительно оси абсцисс на  $-2, -4, -6, -8$  и  $-10$ , соответственно.

ных чисел (табл. 4 и 5). Следует отметить, что для всех выбранных структур в табл. 2 и 3 указаны только необходимые для расчетов радиусы координационных сфер. Кроме того, в теоретическом расчете не учитывалась взаимозависимость некоторых сфер друг от друга, например,  $\text{Na}-\text{O}$  и  $\text{Na}-\text{Cl}$ . В табл. 3 приведено максимальное значение координационного числа для каждой из указанных сфер. В реальном образце натрия окружает себя или хлором, или кислородом, т.е. координационное число является общим и перераспределяется между данными сферами. Кроме того, из анализа табл. 2 и 3 следует, что учет вклада пар атомов  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{O}$  приводит к незначительному завышению значений суммарных координационных чисел и практически незаметен при  $r > 2.5 \text{ \AA}$ .

Исходя из данных, представленных в табл. 4 и 5, можно сделать вывод о сохранении кремнекислородных тетраэдров в процессе модифицирования ксерогеля солью  $\text{CuCl}_2$  и вторым компонентом – олигомером эпоксидной смолы: значения суммарных координационных чисел на первой объединенной координационной сфере  $\text{Si}-\text{O}$  в пределах погрешности соответствуют теоретическим. Этим же подтверждается и предположение о том, что различия в интенсивности первого максимума на кривой  $W(r)$  для систем с и без эпоксидной смолы обусловлены вкладом пар атомов  $\text{C}-\text{O}$  и  $\text{C}-\text{C}$ . Для образцов, модифицированных  $\text{CuSO}_4$ , для первой сферы  $\text{Si}-\text{O}$  рассчитанные значения ниже теоретических. Характеристики ближнего порядка являются усредненными по всему облучаемому объему, и отклонения значений координационных чисел в меньшую сторону могут свидетельствовать о большой доле поверхностных атомов, находящихся в полостях или на поверхности ультрадисперсных частиц. По всей вероятности, указанное уменьшение значения координационного числа связано с тем, что в процессе дегидратации внутри аморфной компоненты ксерогеля из-за наличия жесткого кремнекислородного каркаса нет условий для формирования кристаллитов

**Таблица 2.** Расчетные стартовые значения средневзвешенных радиусов объединенных сфер  $\langle r_{ij} \rangle$  и теоретических суммарных координационных чисел  $\langle N_{ij} \rangle$  для систем ЖС–ЭС–CuSO<sub>4</sub> и ЖС–CuSO<sub>4</sub>

Тип сферы	Na <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cu		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		C <sub>21</sub> O <sub>4</sub> H <sub>22</sub>		Тип объединенной сферы	ЖС–ЭС–CuSO <sub>4</sub> *		ЖС–CuSO <sub>4</sub> **	
	ICSD – 154124		ICSD – 81506		CCDC – DGEВРА10			$\langle r_{ij} \rangle, \text{Å}$	$\langle N_{ij} \rangle, \text{ат.}$	$\langle r_{ij} \rangle, \text{Å}$	$\langle N_{ij} \rangle, \text{ат.}$
	$r_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$r_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$r_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат.}$					
C–O					1.41	0.38	Si–O	1.58	5.36	1.59	5.05
C–C					1.43	1.90					
S–O			1.47	4.00							
Si–O	1.62	4.00									
Cu–O	1.95	4.00					Cu–O	1.95	4.00	1.95	4.00
C–O					2.34	0.24	Na–O	2.47	6.20	2.47	5.50
C–C					2.39	1.33					
C–O					2.44	0.14					
C–C					2.53	1.14					
Na–O	2.47	5.50									
O–O	2.68	5.50					O–O	2.68	5.50	2.68	5.50
C–C					2.83	1.14	Si–Si	2.96	2.81	2.97	2.67
Si–Si	2.97	2.67									
Si–Cu	3.08	1.33					Si–Cu	3.12	2.34	3.12	2.33
C–C					3.09	0.19					
Na–Si	3.12	1.50									
Na–Na	3.20	1.00									
Na–Cu	3.22	1.00									

\* Расчет производился на состав Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10,11</sub>Cu<sub>0,69</sub>S<sub>0,69</sub>C<sub>1,95</sub>.

\*\* Расчет производился на состав Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9,76</sub>Cu<sub>0,69</sub>S<sub>0,69</sub>; сферы, принадлежащие C<sub>21</sub>O<sub>4</sub>H<sub>22</sub>, не учитывались.

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> крупных размеров, т.е. сфера S–O не вносит значительного вклада в величину суммарного первого координационного числа.

По этой же причине для образцов, модифицированных CuCl<sub>2</sub>, по сравнению с теоретическими занижены значения координационных чисел для сфер Na–O и Na–Cl. Сильное занижение координационного числа для сферы Na–O по сравнению с теоретическим расчетом обусловлено замещением части атомов O на атомы Cl, что наиболее ярко выражено для системы ЖС–CuCl<sub>2</sub>.

В кристалле CuSO<sub>4</sub> каждый атом меди окружен шестью атомами кислорода. В модифицированных ксерогелях координационное число для сферы N<sub>Cu–O</sub> ≈ 4. Скорее всего, это связано с тем, что атомы Cu встраиваются в кремнекислородную матрицу, т.к. данное значение координационного числа характерно для кристаллической фазы близкого состава Na<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Cu.

Тип аниона модификатора (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> или Cl<sup>-</sup>) оказывает влияние на формирование каркаса из кремнекислородных тетраэдров. Доказательством этого служат близкие значения координационных чисел для первой сферы O–Si в системах ЖС–ЭС–CuCl<sub>2</sub> и ЖС–Cu–Cl<sub>2</sub> с соответствующими данными для исходного ксерогеля с тем же временем СВЧ-воздействия, для которого N<sub>O–Si</sub> = 1.6 ат. (см. табл. 1). В свою очередь для систем ЖС–

**Таблица 3.** Расчетные стартовые значения средневзвешенных радиусов объединенных сфер  $\langle r_{ij} \rangle$  и теоретических суммарных координационных чисел  $\langle N_{ij} \rangle$  для систем ЖС–ЭС–CuCl<sub>2</sub> и ЖС–CuCl<sub>2</sub>

Тип сферы	ICSD – 154124		ICSD – 165592		ICSD – 14203		CCDC – DGEBPA10		Тип объединенной сферы	ЖС–ЭС–CuCl <sub>2</sub> *		ЖС–CuCl <sub>2</sub> **	
	Na <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cu		NaCl		Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>		C <sub>21</sub> O <sub>4</sub> H <sub>22</sub>			$\langle r_{ij} \rangle, \text{Å}$	$\langle N_{ij} \rangle, \text{ат.}$	$\langle r_{ij} \rangle, \text{Å}$	$\langle N_{ij} \rangle, \text{ат.}$
	$r_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$r_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$r_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$r_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат.}$		$\langle r_{ij} \rangle, \text{Å}$	$\langle N_{ij} \rangle, \text{ат.}$	$\langle r_{ij} \rangle, \text{Å}$	$\langle N_{ij} \rangle, \text{ат.}$
C–O							1.41	0.38	Si–O	1.61	4.30	1.62	4.00
C–C							1.43	1.90					
Si–O	1.62	4.00											
Cu–O	1.95	4.00							Cu–O	1.95	4.00	1.95	4.00
C–O							2.34	0.24	Na–O	2.47	6.17	2.47	5.70
C–C							2.39	1.33					
C–O							2.44	0.14					
Na–O	2.47	5.50											
C–C							2.53	1.14	O–O	2.68	5.67	2.68	5.50
O–O	2.68	5.50											
C–C							2.83	1.14					
Cu–Cl					2.76	1.50			Na–Cl	2.81	7.62	2.81	7.62
Na–Cl			2.83	6.0									
Si–Si	2.97	2.67							Si–Cu	3.08	4.00	3.08	3.92
Si–Cu	3.08	1.33											
C–C							3.09	0.19					
O–Cl					3.11	2.00							
Na–Si	3.12	1.50											

\* Расчет производился на состав Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7,35</sub>Cu<sub>0,82</sub>Cl<sub>1,64</sub>C<sub>1,95</sub>.\*\* Расчет производился на состав Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Cu<sub>0,82</sub>Cl<sub>1,64</sub>; сферы, принадлежащие C<sub>21</sub>O<sub>4</sub>H<sub>22</sub>, не учитывались.**Таблица 4.** Расчетные характеристики ближнего порядка для систем ЖС–ЭС–CuSO<sub>4</sub> и ЖС–CuSO<sub>4</sub>\* в сравнении с теоретическими данными, рассчитанными по кристаллическим фазам близкого состава

Тип сферы	ЖС–ЭС–CuSO <sub>4</sub>					ЖС–CuSO <sub>4</sub>				
	теоретический расчет		рассчитанные из экспериментальной кривой $D(r)$			теоретический расчет		рассчитанные из экспериментальной кривой $D(r)$		
	$\langle r_{ij} \rangle, \text{Å}$	$\langle N_{ij} \rangle, \text{ат.}$	$r_{ij}, \text{Å}$	$\sigma_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат.}$	$\langle r_{ij} \rangle, \text{Å}$	$\langle N_{ij} \rangle, \text{ат.}$	$r_{ij}, \text{Å}$	$\sigma_{ij}, \text{Å}$	$N_{ij}, \text{ат.}$
Si–O	1.58	5.36	1.61	0.10	4.6	1.59	5.05	1.61	0.13	4.2
O–Si					1.4					1.3
Cu–O	1.95	4.00	2.00	0.07	3.9	1.95	4.00	2.10	0.15	3.9
Na–O	2.47	6.20	2.45	0.15	4.6	2.47	5.5	2.47	0.17	4.7
O–O	2.68	5.50	2.70	0.14	4.6	2.68	5.5	2.71	0.14	4.5
Si–Si	2.96	2.81	2.95	0.10	3.0	2.97	2.67	2.95	0.06	2.9
Si–Cu	3.12	2.34	3.15	0.12	1.5	3.12	2.33	3.15	0.12	1.6

\* Погрешность:  $\Delta r_{ij} = \pm 0.05 \text{ Å}$ ,  $\Delta N_{ij} = \pm 0.2 \text{ ат.}$ ,  $\Delta \sigma_{ij} = \pm 0.05 \text{ Å}$ .

**Таблица 5.** Расчетные характеристики ближнего порядка для систем ЖС–ЭС–CuCl<sub>2</sub> и ЖС–CuCl<sub>2</sub>\* в сравнении с теоретическими данными, рассчитанными по кристаллическим фазам близкого состава

Тип сферы	ЖС–ЭС–CuCl <sub>2</sub>					ЖС–CuCl <sub>2</sub>				
	теоретический расчет		рассчитанные из экспериментальной кривой $D(r)$			теоретический расчет		рассчитанные из экспериментальной кривой $D(r)$		
	$\langle r_{ij} \rangle$ , Å	$\langle N_{ij} \rangle$ , ат.	$r_{ij}$ , Å	$\sigma_{ij}$ , Å	$N_{ij}$ , ат.	$\langle r_{ij} \rangle$ , Å	$\langle N_{ij} \rangle$ , ат.	$r_{ij}$ , Å	$\sigma_{ij}$ , Å	$N_{ij}$ , ат.
Si–O	1.61	4.30	1.62	0.08	4.3	1.62	4.00	1.64	0.12	3.8
O–Si					1.7					1.6
Cu–O	1.95	4.00	2.05	0.15	3.8	1.95	4.00	2.07	0.02	3.8
Na–O	2.47	6.17	2.42	0.12	2.0	2.47	5.70	2.47	0.15	0.5
O–O	2.68	5.67	2.63	0.10	5.3	2.68	5.50	2.65	0.10	5.4
Na–Cl	2.81	7.62	2.83	0.15	2.4	2.81	7.62	2.77	0.07	4.2
Si–Cu	3.08	4.00	3.09	0.17	2.2	3.08	3.92	3.11	0.10	2.5

\* Погрешность:  $\Delta r_{ij} = \pm 0.05$  Å,  $\Delta N_{ij} = \pm 0.2$  ат.,  $\Delta \sigma_{ij} = \pm 0.05$  Å.

ЭС–CuSO<sub>4</sub> и ЖС–CuSO<sub>4</sub> значения координационного числа для данной сферы равны  $N_{O-Si} = 1.4$  ат. и  $N_{O-Si} = 1.3$  ат., соответственно.

Подводя итоги, следует отметить, что по данным проведенного рентгеноструктурного анализа во всех рассмотренных системах возникают концентрационные неоднородности на нанометровом уровне. Исследование ксерогелей с помощью сканирующего электронного микроскопа (Hitachi SU 1510) с микрозондовой приставкой показало, что неоднородности в распределении Na и Cu во всех системах наблюдаются уже на микронном уровне. При этом немаловажным является тот факт, что указанные неоднородности присутствуют даже в образцах, дающих полностью рентгеноаморфную картину рассеяния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что модифицирование жидкого стекла солями CuSO<sub>4</sub> или CuCl<sub>2</sub> и вторым компонентом – олигомером эпоксидной смолы – кардинальным образом меняет его структуру, а, следовательно, и свойства. Модифицированные ксерогели являются структурно-неоднородными, а изменение времени СВЧ-воздействия оказывает влияние на размеры и характер упаковки неоднородностей. Атомы Cu встраиваются в кремнекислородную матрицу, однако в случае модифицирования хлоридом меди (II) часть ионов Cu<sup>2+</sup> участвует в физико-химических взаимодействиях, связанных с образованием фазы Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>. Полученные в настоящей работе результаты дополняют экспериментальные исследования, начатые в [22], где было проведено исследование ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных солями Co, Ni, Ti и Fe. Результаты подтверждают вывод о том, что катионы натрия в процессе модифицирования взаимодействуют с анионами солей, чем вызывают возрастание доли областей когерентного рассеяния, обедненных натрием. Особенно резко это проявляется при модифицировании жидкого стекла хлоридами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00137 мол\_а, а также в рамках Программы развития опорного университета ФГБОУ ВО “Петрозаводский государственный университет” на период 2017-2021 годов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Serra A., Ramis X., Fernandez-Francos X.* Epoxy sol-gel hybrid thermosets // *Coatings*. 2016. V. 6. № 3. P. 1–19.
2. *Becker O., Simon G.P.* Epoxy layered silicate nanocomposites // *Advances in Polymer Science*. 2005. V. 179. P. 29–82.
3. *Amiri S., Rahimi A.* Hybrid nanocomposite coating by sol-gel method: a review // *Iranian Polymer Journal*. 2016. V. 25. № 6. P. 559–577.
4. *Халамейда С.В., Сидорчук В.В., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Зажигалов В.А.* Золь-гель синтез и свойства композиций, содержащих гетерополисилоиды в пористой кремнеземной матрице // *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 40. № 1. С. 11–21.
5. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы // *Инженерный вестник Дона*. 2014. № 2. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476>. Дата доступа: 15.07.2017.
6. *Кудина Е.Ф., Плескачевский Ю.М.* Модифицирование щелочесиликатных растворов органическими реагентами и исследование свойств полученных продуктов // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. № 4. С. 575–584.
7. *Кудина Е.Ф.* Получение и свойства дисперсных гибридных материалов на основе силикатной матрицы // *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. № 1. С. 175–185.
8. *Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А.* Основы золь-гель-технологии нанокompозитов. СПб.: Элмор, 2008. 255 с.
9. *Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы* / Под ред. В.В. Лучинина, Ю.М. Таирова. М.: Физматлит, 2006. 552 с.
10. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 2013. P. 908.
11. *Кононова И.Е., Мошников В.А., Криштаб М.Б., Пронин И.А.* Фрактально агрегированные микро- и наносистемы, синтезированные из золь-гелей // *Физика и химия стекла*. 2014. Т. 40. № 2. С. 264–281.
12. *Davis S.R., Brough A.R., Atkinson A.* Formation of silica/epoxy hybrid network polymers // *J. Non-Crist. Solids*. 2003. V. 315. № 1/2. P. 197–205.
13. *Warren B.E.* X-ray diffraction. N.Y.: Mass, 1969. 563 p.
14. *Алешина Л.А., Фофанов А.Д.* Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск: Изд-во ПГУ, 1987. 85 с.
15. *Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. 279 с.
16. *Лоусон Ч., Хенсон Р.* Численное решение задач методом наименьших квадратов. М.: Наука, 1986. 230 с.
17. *Алешина Л.А.* Моделирование распределения атомов Al в ГЦК кислородной подрешетке оксида  $Al_2O_3$  / Л.А. Алешина, К.Л. Ковалев-Троицкий, А.М. Макаров, Е.А. Никитина, А.Д. Фофанов // *Деп. в ВИНТИ*. 1992. № 2524. В92. 16 с.
18. *Скорикова Н.С., Фофанов А.Д.* Анализ структуры ксерогелей на основе жидкого стекла в рамках модели хаотически разориентированных кристаллитов // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 8 (часть 6). С. 1356–1363.
19. *Давиденко А.О., Сокольский В.Э., Роик А.С., Гончаров И.А.* Исследование натрий-силикатных стекол и расплавов // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50. № 12. С. 1375–1382.
20. *Васильева Н.С., Алешина Л.А., Фофанов А.Д., Кудина Е.Ф.* Рентгенографические исследования ксерогелей на основе жидкого стекла, полученных при различных условиях // *Материалы, технологии, инструменты*. 2011. Т. 16. № 4. С. 89–94.
21. *Kahlenberg V., Marler B., Muñoz Acevedo J.C., Patarin J.* Ab initio crystal structure determination of  $Na_2Si_3O_7$  from conventional powder diffraction data // *Solid State Sciences*. 2002. V. 4. P. 1285–1292.
22. *Скорикова Н.С.* Рентгенографическое исследование высокодисперсных модифицированных кремнеземных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла. Автореф. дис. ... канд. Петрозаводск, 2015. 23 с.
23. *Allmann R., Hinek R.* The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD // *Acta Crystallographica. Section A*. 2007. V. 63. P. 412–417.