

УДК 539.264:661.683

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА В РАМКАХ МОДЕЛИ ХАОТИЧЕСКИ РАЗОРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛИТОВ

Скорикова Н.С., Фофанов А.Д.

ФГБОУ ВПО «Петрозаводский государственный университет»,
Петрозаводск, e-mail: nielev@petsu.ru

Анализируется расположение атомов в области ближнего упорядочения исходного и модифицированного кобальтом ксерогелей на основе жидкого стекла. Предложенная для обоих образцов модель представляет собой совокупность хаотически разориентированных блоков со структурой различных фаз. Для исходного образца блок состоит из механической смеси ультрамалых (размером одну или несколько элементарных ячеек) оптически не связанных кристаллитов в соотношении: 80% $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, 10% SiO_2 (3% кристобалит и 7% тридимит), 8% – $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и 2% – $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Структура модифицированного образца описывается совокупностью фаз: 61% механическая смесь состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (11% – SiO_2 кристобалит, 24% – SiO_2 тридимит, 28% – $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 7% – $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и 30% $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$); 31% – слой из элементарных ячеек CoO (типа вюрцита, размером $5 \times 1 \times 5$) и 8% – CoO (типа NaCl , размером $2 \times 2 \times 2$).

Ключевые слова: жидкое стекло, ксерогель, рентгенографический анализ, ближний порядок, компьютерное моделирование

THE STRUCTURE OF XEROGEL BASED ON WATER GLASS IN THE MODEL OF DISORIENTED BLOCKS

Skorikova N.S., Fofanov A.D.

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, e-mail: nielev@petsu.ru

The atom arrangement in short-range order for the initial and modified by cobalt xerogels based on water glass is analyzed. The model is a mixture of randomly disoriented small blocks having different composition and structure. For the initial sample arrangement of atoms in the short-range order is a mechanical mixture of ultra-small (a few unit cells) optically disconnected blocks in proportion: 80% $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, 10% SiO_2 (3% cristobalite and 7% tridymite), 8% – $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ and 2% – $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. The structure of modified sample describes by a set of phases: 61% mechanical mixture of $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (11% – SiO_2 cristobalite, 24% – SiO_2 tridymite, 28% – $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 7% – $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ and 30% $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$); 31% – a layer of CoO unit cells (wurtzite type, $5 \times 1 \times 5$ size) and 8% – CoO (NaCl type, $2 \times 2 \times 2$ size).

Keywords: water glass, xerogel, X-ray analysis, short-range order, computer simulation

Несмотря на то, что изучению структуры материалов в стеклообразном состоянии посвящено огромное количество работ, до сих пор не существует универсальной модели, которая бы полностью описывала данные системы [10, 15]. Один из подходов к решению задачи по созданию такой модели лежит в области компьютерного моделирования атомной структуры областей ближнего упорядочения. Он заключается в построении моделей структуры материалов в стеклообразном состоянии и расчете соответствующих теоретических дифракционных картин для их сравнения с экспериментом. В предыдущей работе [6] было проведено рентгенографическое исследование методом Уоррена – Финбака образцов ксерогелей, полученных из водного раствора щелочного силиката при модифицировании кобальтом, никелем и титаном.

В методе Уоррена – Финбака [1, 14] характеристики ближнего порядка определяются исходя из предположения, что система является гомогенной (с однородным на на-

ноуровне распределением в пространстве и химического состава, и структурной организации материала). Проводится сравнение характеристик ближнего порядка с величинами, определяемыми для кристалла, у которого однородность постулируется: пространство заполняется путем трансляции одной и той же элементарной ячейки. В работе [6] было обнаружено несоответствие характеристик ближнего порядка в исследуемых образцах с таковыми в кристаллических фазах того же химического состава. Возможная причина этого – возникновение концентрационных неоднородностей по катионам (Na , Co и др.) на субнанометровом уровне.

В данной работе предпринята попытка описания этих неоднородностей (как по составу, так и по структурной организации областей ближнего упорядочения) в рамках модели механической смеси ультрамалых кристаллитов различной природы. Рассмотрение ведется на примере образцов исходного и модифицированного кобальтом ксерогеля на основе жидкого стекла (ЖС).

Построение моделей областей ближнего упорядочения исходного образца ксерогеля

В ряде случаев получить информацию об атомном строении рентгеноаморфных объектов можно путем расчета кривых распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей скоплением атомных кластеров различных размеров и формы и сопоставления рассчитанных для моделей кривых с дифракционными картинками, полученными из рентгенографического эксперимента [4]. Используя данный подход и опираясь на предыдущую работу [6], в которой было установлено, что в исходном состоянии характер ближнего упорядочения ЖС подобен порядку в кристаллической фазе $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ [11], была подобрана модель, соответствующая структурной организации образца исходного ксерогеля. Модель представляет собой совокупность хаотически разориентированных кристаллитов, имеющих размер одной

элементарной ячейки $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (кластеры из 48 атомов: 8 Na, 12 Si, 28 O; размер кластеров приблизительно $6 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$). На рис. 1 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния $I(S)$ экспериментальным образцом (a) и сформированным модельным объектом (b). Методика расчета распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов описана в работе [4]. Оценка качества модели производилась с помощью профильного фактора недостоверности, который рассчитывался по формуле:

$$R_p = \frac{\sum_j |I_j^{\text{эксп}} - I_j^{\text{теор}}|}{\sum_j I_j^{\text{эксп}}} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Для данного варианта модели структуры профильный фактор недостоверности составил 7,8%.

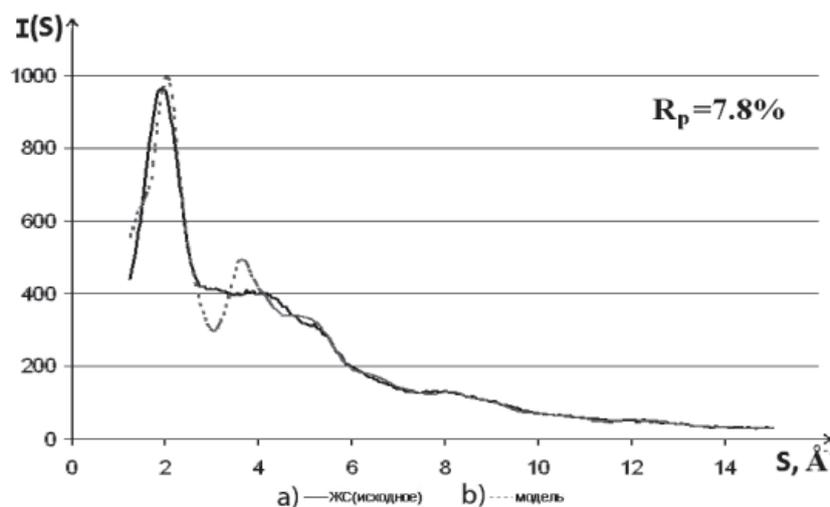


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для исходного образца ксерогеля (a) и кластера, имеющего размер одной элементарной ячейки $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (координаты атомов взяты из работы [11]) (b)

Анализ кривых, представленных на рис. 1, показывает, что в областях значений модуля дифракционного вектора S от 1,2 до $2,6 \text{ \AA}^{-1}$ и от 5 до 15 \AA^{-1} расхождение между теоретической и экспериментальной рентгенограммой минимально, однако в области значений S от $2,2$ до 4 \AA^{-1} теоретическая кривая рассеяния осциллирует около экспериментальной. Было сделано предположение о химической микронеоднородности исследуемых образцов [2] и сформированы ультрамалые (размеры составляли одну или несколько элементарных ячеек)

кристаллиты со структурой различных фаз, из которых предположительно может состоять в среднем область ближнего упорядочения образца. Для исходного ЖС это были $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 (кристобалит и тридимит), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (α - и β -модификации). Координаты атомов для построения кластеров были взяты из базы данных ICSD [9]. Структура формировалась в рамках модели «механической смеси», а итоговая картина рассеяния – путем суммирования отдельных составляющих, и в процентном отношении приведенная на формульную единицу.

Наилучшего результата удалось достичь при содержании в облучаемом объеме образца 80% $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, 10% SiO_2 (3% кристобалит и 7% тридимит), 8% $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и 2% $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Все указанные кристаллиты имеют размеры одной элементарной ячейки за исключением кристаллита SiO_2 (кристобалит), размер которого составляет $2 \times 2 \times 2$. Результат в виде кривых $I(S)$ экспериментального образца (а) и от

сформированного модельного объекта (б) приведен на рис. 2. Рассчитанный для данного варианта модели структуры фактор достоверности составил 5,9%. Осцилляции в указанной выше области на кривой, рассчитанной для модели, сохранились, хотя и уменьшились. Следовательно, введение в модель неоднородностей в виде наличия в матрице ЖС кристаллитов SiO_2 и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ недостаточно.

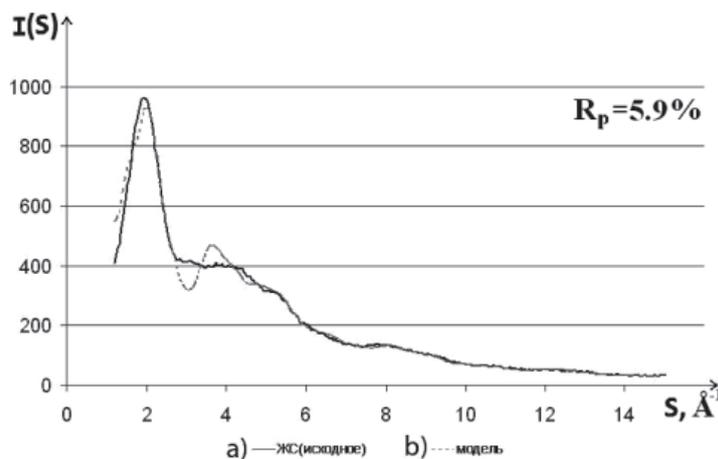


Рис. 2. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для исходного образца ксерогеля (а) и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кластеров состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (б)

Из зависимостей интенсивности рассеяния $I(S)$ от длины дифракционного вектора $S = (4\pi \sin \theta) / \lambda$, полученных в широком угловом интервале, рассчитывались функции $H(S)$ [1]:

$$H(S) = S \cdot I(S) \exp(-\alpha^2 S^2) g^{-2}(S), \quad (2)$$

где $i(s)$ — интерференционная функция рассеяния, $\exp(-\alpha^2 S^2)$ — множитель затухания, $g(S)$ — коэффициент обострения, обуславливающий повышение контрастности интерференционной картины при больших значениях S . Физически введение фактора $g^{-2}(S)$ означает замену функций атомного рассеяния $f(S)$ на число рассеивающих электронов в атоме (т.е. замену «размазанного» электронного облака на точечный заряд, равный Z_e и помещенный в центр масс облака). Это стандартный прием, используемый в Паттерновском анализе монокристаллов [5].

На кривых распределения S -взвешенной интерференционной функции $H(S)$ более ярко выражены различия в дифракционной картине, чем на кривых распределения $I(S)$. На рис. 3 приведены кривые $H(S)$ для ис-

ходного образца ксерогеля (а) и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кластеров состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (б). На рассчитанной для модели кривой $H(S)$ наблюдается расхождение кривых в области $2,7\text{--}5 \text{ \AA}^{-1}$ и присутствует небольшой максимум в районе $S \sim 6,6 \text{ \AA}^{-1}$, в остальном ход рассчитанной для модели кривой качественно повторяет экспериментальную. Использование профильного фактора достоверности для оценки качества модели в данном случае затруднительно из-за достаточно высокого уровня статического шума на кривой $H(S)$. $R_p = 15\%$ — это минимально возможный R^2 -фактор в данном случае. В связи с этим для анализа степени совпадения теоретической и экспериментальной кривых $H(S)$ целесообразнее использовать коэффициент детерминации (R^2), который применяется при оценке качества регрессионных моделей. Чем R^2 ближе к 1, тем удачнее регрессионная модель. Вычисление R^2 производилось по формуле [7]:

$$R^2 = \left[\frac{\overline{XY} - \bar{X} \cdot \bar{Y}}{\sigma_X \cdot \sigma_Y} \right]^2 = \left[\frac{\overline{XY} - \bar{X} \cdot \bar{Y}}{\sqrt{D_X} \cdot \sqrt{D_Y}} \right]^2 = \left[\frac{n \cdot \sum x_i y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{\sqrt{(n \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2) \cdot (n \cdot \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}} \right]^2, \quad (3)$$

где R – коэффициент корреляции;
 $\bar{X} = \sum x_i / n$ – среднее значение $H_{\text{эксп}}(S)$;
 $\bar{Y} = \sum y_i / n$ – среднее значение $H_{\text{теор}}(S)$;
 \overline{XY} – среднее значение произведения $H_{\text{эксп}}(S) \cdot H_{\text{теор}}(S)$;
 $D_x = \sum x_i^2 / n - \bar{X}^2$ – дис-

персия X ; $D_y = \sum y_i^2 / n - \bar{Y}^2$ – дисперсия Y ;
 $\sigma_x = \sqrt{D_x}$ – среднеквадратичное отклонение X ;
 $\sigma_y = \sqrt{D_y}$ – среднеквадратичное отклонение Y .

Для данной модели значение R^2 составило 0,82, что свидетельствует о достаточно хорошей степени совпадения.

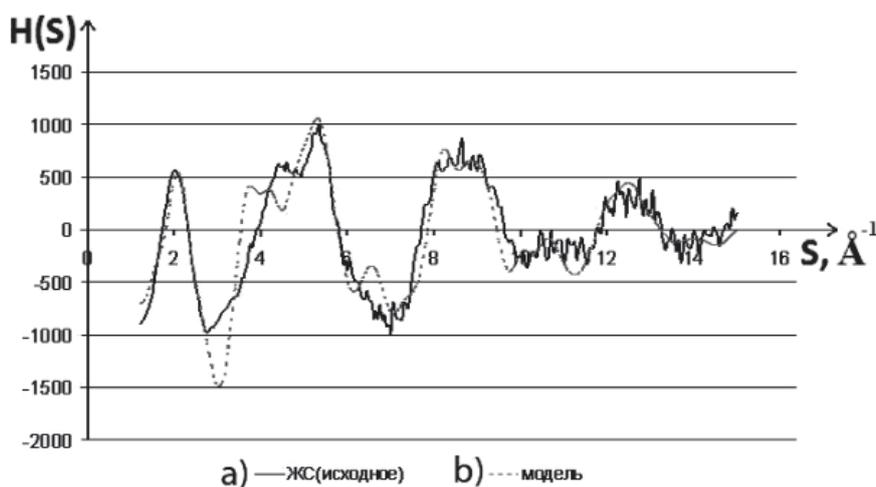


Рис. 3. S -взвешенные интерференционные функции рассеяния для исходного образца ксерогеля (а) и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кластеров состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (b)

Далее численным интегрированием функции $H(S)$ рассчитывали кри-

вую распределения парных функций $D(r)$ [1]:

$$D(r) = 2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j + \int_0^{S_{\max}} H(S) \sin(Sr) dS, \quad (4)$$

где ρ_e – средняя электронная плотность, Z_j – атомный номер j -го элемента, входящего в состав исследуемого материала.

Количественное сопоставление кривых распределения парных функций $D(r)$, рассчитанных из $H(S)$ для модели, с кривой, полученной из экспериментальных значений $H(S)$, затруднено. Причиной служит зависимость $D(r)$, рассчитанной для модели, от размеров и формы кластера, поэтому более корректно проводить это сопоставление на уровне радиального распределения плотности вероятности $W(r) = D(r)/D_0(r)$, где $D_0(r) = 2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j$ в случае бесконечной среды. А в случае кластера конечных размеров $D_0(r)$ – плавная кривая, рассчитанная из значений интерференционной функции $H(S)$ в интервале S от 0,01 до S_{\min} , т.е. в области малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [8].

На рис. 4 показаны функции радиального распределения плотности вероятности $W(r)$, рассчитанные для исходного образца ксерогеля (а) и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кристаллитов состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (b). Из сравнения кривых видно, что до $r = 3,5 \text{ \AA}$ кривые $W(r)$ хорошо коррелируют друг с другом. Это свидетельствует о том, что в экспериментальном образце сохраняются структурные мотивы соответствующих кристаллических фаз на расстояниях, равных первым координационным сферам Si–O, Na–O, O–O, Si–Si и Na–Na. Однако при $r \sim 2,3 \text{ \AA}$ и в области r от 3,5 до 5 \AA наблюдается расхождение в величине максимумов на кривых $W(r)$. Это означает, что степень упорядочения в расположении атомов модели чуть выше, чем в образце ксерогеля.

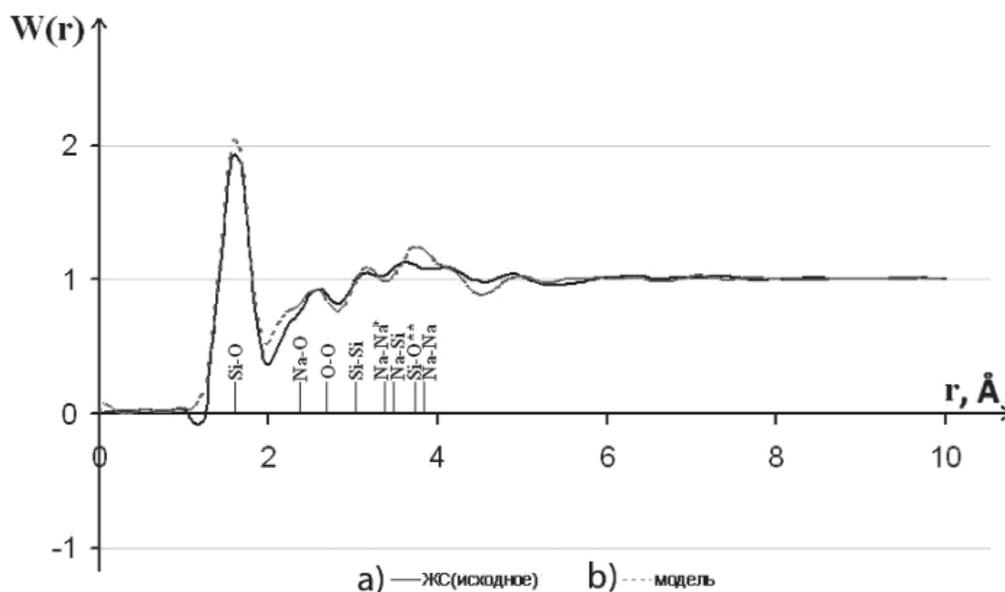


Рис. 4. Функции радиального распределения плотности вероятности $W(r)$ для исходного образца ксерогеля (а) и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кластеров состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (б). Штрихами обозначены рассчитанные из эксперимента в [6] радиусы координационных сфер (Na–Na* – объединённая сфера Na–O, Na–Na и O–O; Si–O** – объединённая сфера Si–O и Na–O)

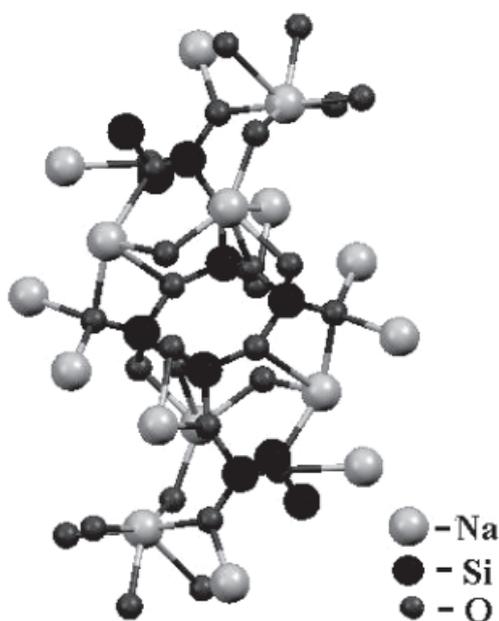


Рис. 5. Элементарная ячейка $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ [11]

Анализ кристаллической структуры $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (рис. 5) показал, что она содержит (в пределах элементарной ячейки) четыре тетраэдра SiO_4 , соединенные в кольцо вершинами через общий атом кислорода. К третьему атому кислорода каждого тетраэдра присоединен тетраэдр SiO_4 (из другого кольца). К четвертому атому кислорода

присоединен ион Na, соседями которого являются 5 ионов кислорода, принадлежащие другим тетраэдрам. Анализ межатомных расстояний в кристаллической структуре $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ показал, что вклад в максимум при $r = 3,8 \text{ \AA}$ на модельной кривой $W(r)$ (рис. 4) вносят пары атомов Na–Na, Na–Si и Si–O. В образце ксерогеля (в отличие от монокристалла $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$) возможны концентрационные неоднородности в распределении натрия. Нарушения равномерности в расположении натрия приводят к увеличению разброса в межатомных расстояниях пар Na–Na, Na–Si и, как следствие, к возрастанию беспорядка в разворотах тетраэдров SiO_4 . В результате максимум на $W(r)$, соответствующий паре Si–O, сильно размывается. Таким образом, максимум при $r = 3,8 \text{ \AA}$ и минимум при $r = 4,5 \text{ \AA}$ на кривой $W(r)$ модели являются следствием неучёта случайного разворота структурных элементов (в основном тетраэдров SiO_4) друг относительно друга.

Построение моделей областей когерентного рассеяния ксерогеля на основе ЖС, модифицированного кобальтом

Следуя методике, описанной выше, для образца ксерогеля на основе ЖС, модифицированного кобальтом, были сформированы кластеры ультрамалых кристаллитов различных фаз, из которых предположи-

тельно может состоять образец. На основании сравнения картин рассеяния, рассчитанных для моделей с экспериментальной кривой, было установлено, что модель «механической смеси» состоит из кристаллитов состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 (кristобалит и тридимит) и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (α - и β -модификации) и оксида кобальта CoO двух полиморфных модификаций (типа NaCl [12] и типа вюрцита [13]). Далее варьировалось процентное соотношение количества кристаллитов в облучаемом объеме, и для каждого варианта рассчитывалась картина рассеяния моделью. В результате формульная единица модели была записана как $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_{7,78}\text{Co}_{0,78}$, а экспериментальная кривая нормирована на тот же состав.

Состав кластера модели:

- 61% механическая смесь состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (11% – SiO_2 кристобалит, 24% SiO_2 тридимит, 28% – α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 7% – β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и 30% $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$);

- 31% – слой из элементарных ячеек CoO (типа вюрцита) размером $5 \times 1 \times 5$;

- 8% – CoO (типа NaCl) $2 \times 2 \times 2$.

На рис. 6 приведены кривые $I(S)$ экспериментального образца (a) и сформированного модельного объекта (b). Для данного варианта модели структурный профильный фактор достоверности составил 5,7%. Сравнительный анализ кривых $I(S)$ показывает, что максимум при значении модуля дифракционного вектора $S \sim 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ в модели более узкий и смещён в сторону меньших значений S по отношению к положению максимума, наблюдаемому в эксперименте.

Небольшие расхождения экспериментальной кривой $I(S)$ и кривой $I(S)$, рассчитанной для модели, наблюдаются в диапазоне S от 3 до 7 \AA^{-1} . На рис. 7 приведены кривые $H(S)$ для образца ксерогеля, модифицированного кобальтом (a) и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кристаллитов $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и CoO (b).

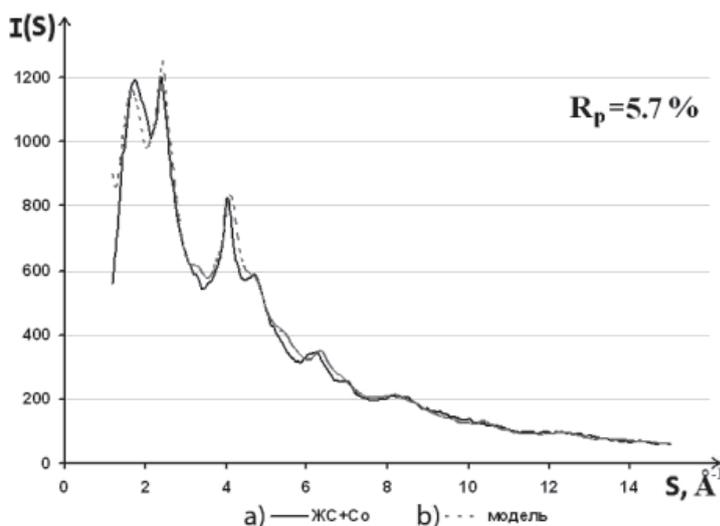


Рис. 6. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для образца ксерогеля, модифицированного кобальтом (a), и модельного объекта (b)

Из анализа рис. 7 видно, что наибольшие расхождения теоретической и экспериментальной кривых $H(S)$ наблюдаются в области S от 5 до 8 \AA^{-1} . На модельной кривой присутствует дополнительный пик при $S \sim 5,5 \text{ \AA}^{-1}$, максимум при $S \sim 6,3 \text{ \AA}^{-1}$ смещен в сторону больших значений S , а при $S \sim 7,0 \text{ \AA}^{-1}$ – в сторону меньших. Дополнительный пик обусловлен рассеянием рентгеновских лучей от кристаллитов $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, его отсутствие на экспериментальной кривой может быть объяснено несколькими возможными причинами. Первое, это более высо-

кий порядок в расположении атомов в указанных модельных кластерах, чем в образце. Второй причиной может быть погасание максимума в результате наложения картин рассеяния от двух различных фаз. Третьей – неучет возможной неравноосности модельных кристаллитов. Для устранения данной неоднозначности необходимы дополнительные исследования. Степень совпадения экспериментальной и модельной кривых $H(S)$ оценивали с помощью коэффициента детерминации (R^2). Для данной модели значение R^2 составило 0,71.

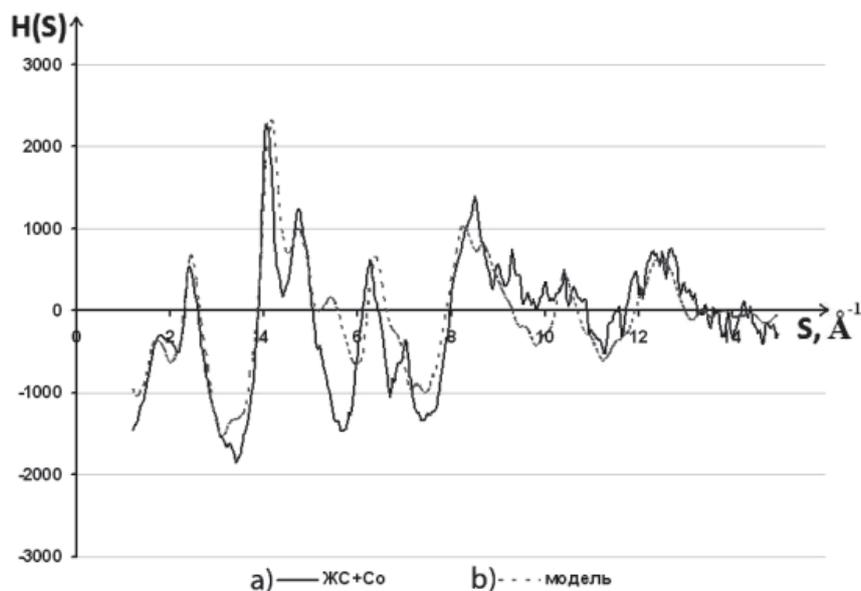


Рис. 7. S -взвешенные интерференционные функции рассеяния для образца ксерогеля, модифицированного кобальтом (а), и модельного объекта (б)

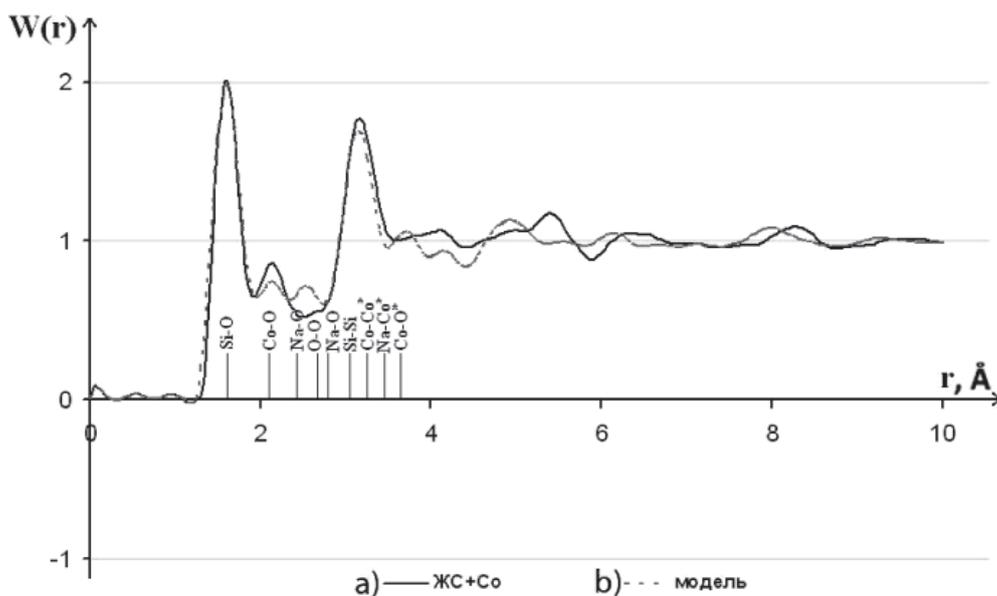


Рис. 8. Функции радиального распределения плотности вероятности $W(r)$ для образца ксерогеля, модифицированного кобальтом (а), и модельного объекта (б). Штрихами рассчитанные из эксперимента в [6] радиусы координационных сфер (* отмечены объединенные сферы)

Анализ функций $W(r)$ (рис. 8) показывает, что модель, представляющая собой совокупность хаотически разориентированных кристаллитов состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и CoO , хорошо описывает расположение атомов в пределах первых координационных сфер (до $r \approx 3,6 \text{ \AA}$). Небольшие расхождения в величине максимумов на $W(r)$, соответствующих первым координационным сферам Co-O , Na-O и O-O , обусловлены нарушением равномерности

в распределении Na в образце по сравнению с моделью. Осцилляции на кривых $W(r)$ затухают при одинаковых значениях $r \sim 9 \text{ \AA}$, следовательно, дальность корреляции в расположении атомов в экспериментальном образце и модельном объекте одна и та же. При этом необходимо обратить внимание на «систематическое» смещение максимумов экспериментальной $W(r)$ при $r > 5 \text{ \AA}$ в сторону больших значений межатомных расстояний по сравнению с модельной.

Заключение

Модель хаотически ориентированных ультрамалых кристаллитов описывает структуру исследуемых ксерогелей на основе жидкого стекла в пределах первых координационных сфер. Показано, что неоднородности, как по составу, так и по структуре можно обсуждать на основе модели механической смеси кристаллитов различного состава и формы. Полученные в работе данные о фазовом составе смеси кристаллитов качественно согласуются с исследованиями образцов проведенными с помощью ИК-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии [3].

Авторы выражают глубокую признательность Е.Ф. Кудиной (доктор технических наук, доцент, Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси) за предоставленные образцы и Л.А. Алешинной (кандидат физико-математических наук, доцент, Петрозаводский государственный университет) за ценные замечания и предложения.

Исследования проведены в рамках реализации программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

Список литературы

1. Алешина Л.А. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов / Л.А. Алешина, А.Д. Фофанов. – Петрозаводск: Изд-во ПГУ, 1987. – 85 с.
2. Анфилогов В.Н. Силикатные расплавы / В.Н. Анфилогов, В.Н. Быков, А.А. Осипов. – М.: Наука, 2005. – 357 с.
3. Кудина Е.Ф. Наноструктурированные металло-органосиликатные композиты: структура и свойства // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2011. – Т. 9. – № 2. – С. 473–488
4. Лобов Д.В. Рентгенографическое исследование структурного состояния образцов диоксида после длительного помола / Д.В. Лобов, А.Д. Фофанов, Р.Н. Осауленко, А.М. Калинин // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2005. – № 8. – С. 889–907.
5. Мильбурн Г. Рентгеновская кристаллография. – М.: Мир, 1975. – 256 с.
6. Скорикова Н.С. Структурное состояние ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных никелем, кобальтом и титаном / Н.С. Скорикова, А.Д. Фофанов, Р.Н. Осауленко, Л.А. Алешина, Е.Ф. Кудина // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». – 2013. – № 6 (135). – С. 94–101
7. Ферстер Э., Ренц Б. Методы корреляционного и регрессионного анализа. – М.: Финансы и статистика, 1983. – 304 с.
8. Фофанов А.Д. Структура и ближний порядок в кислород- и углерод- содержащих системах с особыми свойствами: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – М.: МГУ, 1998. – 32 с.
9. Allmann R. The introduction of structure types into the Inorganic Crystal Structure Database ICSD/ R. Allmann, R. Hinec // Acta Crystallographica. – 2007. – A63. – P. 412–417
10. Jiang Zh.-H. The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach / Zh.-H. Jiang, O.-Y. Zhang // Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 61. – P. 144–215.

11. Kahlenberg V. Ab initio crystal structure determination of $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ from conventional powder diffraction data / V. Kahlenberg, B. Marler, J.C. Muñoz Acevedo, J. Patarin // Solid State Sciences. – 2002. – Vol. 4. – P. 12.
12. Ok H.N., Mullen J.G. Evidence for two forms of cobaltous oxide / H.N. Ok, J.G. Mullen // Physical Review. – 1968. – Vol. 181. – I. 2. – P. 986–986.
13. Redman M.J., Steward E.G.: Cobaltous oxide with Zinc Blende/ Wurtzite-type crystal structure // Nature. – 1962. – Vol. 193. – P. 867.
14. Warren B.E. X-ray diffraction. – New-York: Mass, 1969. – 563 p.
15. Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learned from 60 years of diffraction studies? / A.C. Wright // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1994. – Vol. 179. – P. 84–115.

References

1. Aleshina L.A., Fofanov A.D. *Rentgenostrukturnyj analiz amorfnyh materialov* [X-ray analysis of amorphous materials]. Petrozavodsk: Izd-vo PSU. 1987. 85 p.
2. Anfilogov V.N., Bykov V.N., Osipov A.A. *Silikatnye rasplavy* [Silicate melts]. M.: Nauka. 2005. 357 p.
3. Kudina E.F., *Nanosistemy, nanomaterialy, nanotekhnologii*, 2011, Vol. 9. no. 2, pp. 473–488
4. Lobov D.V., Fofanov A.D., Osaulenko R.N., Kalinkin A.M., *Issledovano v Rossii*, 2005, no. 8, available at: <http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2005/085.pdf>.
5. Mil'burn G. *Rentgenovskaja kristallografiya* [X-ray crystallography]. M.: Mir, 1975. 256 p.
6. Skorikova N.S., Fofanov A.D., Osaulenko R.N., Aleshina L.A., Kudina E.F., *Uchenye zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. «Estestvennye i tehnicheckie nauki»*, 2013, no. 6 (135), pp. 94–101.
7. Fjorster Je., Rjonc B. *Metody korrelyacionnogo i regresionnogo analiza* [Methods of correlation and regression analysis], M.: Finansy i statistika, 1983. 304 p.
8. Fofanov A.D. *Struktura i blizhnij porjadok v kislorod- i uglerod- soderzhashhih sistemah s osobymi svojstvami. Avtoreferat dissertacii d.f.-m.n.* [The structure and short-range order in the oxygen-and carbon-containing systems with special properties. Dr. phys. and math. sci. syn. diss.]. Moscow, MSU.1998. 32 p.
9. Allmann R., Hinec R., *Acta Crystallographica*. 2007. A63. pp. 412–417.
10. Jiang Zh.-H., Zhang O.-Y., *Progress in Materials Science*. 2014. Vol. 61. pp. 144–215.
11. Kahlenberg V., Marler B., Muñoz Acevedo J.C., Patarin J., *Solid State Sciences*. 2002. Vol. 4. pp. 12.
12. Ok H. N. , Mullen J. G., *Physical Review*. 1968. Vol. 181. I. 2. pp. 986–986.
13. Redman M.J., Steward E.G., *Nature*. 1962. Vol. 193. pp. 867.
14. Warren B.E. X-ray diffraction, New-York: Mass, 1969. 563 p.
15. Wright A.C. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 994. Vol. 179. pp. 84–115.

Рецензенты:

Стефанович Г.Б., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой информационно-измерительных систем и физической электроники, Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск;

Белашев Б.З., д.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории геофизики, Институт геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск.

Работа поступила в редакцию 28.07.2014.