

Аморфно-аморфный фазовый переход в цеолитах

Н. Н. Овсяук¹⁾, С. В. Горяйнов

Институт минералогии и петрологии Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 19 декабря 2005 г.

С помощью комбинационного рассеяния (КР) в цеолитах при высоких давлениях обнаружен переход между двумя аморфными фазами разной плотности. Показано, что спектры КР при аморфно-аморфных фазовых переходах в цеолитах и в кремнии почти идентичны, что указывает на общую природу этих переходов в однокомпонентных и многокомпонентных материалах.

PACS: 61.43.—j, 64.70.Dv, 91.60.Gf

Исследование полиаморфизма – сосуществования различных аморфных фаз одинакового состава, но различного удельного веса, началось с обнаружения высокоплотной аморфной фазы воды [1]. Совсем недавно Гривес и его сотрудники [2, 3], исследуя динамику аморфизации кристаллических цеолитов при повышении давления или температуры с помощью методов рентгеновской дифракции и малоуглового рентгеновского рассеяния, обнаружили в процессе аморфизации появление низкоплотной (low-density amorphous, LDA) и высокоплотной (high-density amorphous, HDA) аморфных фаз. Они нашли, что температурные зависимости времен аморфизации τ_A для LDA фаз цеолитов следуют закону Аррениуса, а температурные зависимости времен структурных релаксаций τ для HDA фаз (обычных стекол такого же состава) – закону Вогеля–Фулчера–Таммана. Авторы [2, 3] обратили внимание, что обычные жидкости приближаются к температуре стеклования при понижении температуры расплава от низких вязкостей η , а при аморфизации цеолитов приближение к температуре стеклования происходит с другой стороны, при повышении температуры кристалла от высоких вязкостей η_A . Поэтому ограничения для достижения низкой конфигурационной энтропии при изменении давления или температуры у обычных стекол и у цеолитов будут разными. И если подобрать скорость изменения давления, при которой динамика аморфизации цеолитов будет намного быстрее динамики образования обычного стекла такого же состава, то есть $\tau_A \ll \tau$, $\eta_A \ll \eta$, то, как утверждают авторы [2, 3], получится LDA стекло, которое будет иметь более совершенную структуру с полным Al-Si упорядочением и низкую конфигурационную энтропию. Такое упорядоченное стекло может иметь физические свойства, отличные

от свойств стекла, получаемого обычными методами, даже при самом медленном охлаждении расплава. Например, оно может быть более твердым, менее плотным и менее химически активным, чем обычные стекла того же самого состава. LDA стекло будет также интересным с теоретической точки зрения, потому что его энтропия будет подобна энтропии начального кристалла (обезвоженного цеолита). Таким образом, из-за того, что эта аморфная фаза произведена из материала с более низкой (или той же самой) энтропией, а не из фазы с более высокой энтропией (расплава), она должна избежать парадокса Коузмана – ограничения на возможную сходимость энтропии, наблюдаемую при охлаждении расплава.

Поскольку в цеолитах переходы между фазами LDA и HDA *in situ* еще не наблюдались, мы также провели исследование динамики аморфизации цеолитов при повышении давления с помощью КР. Известно, что этот метод более чувствителен к кристаллическости на малых масштабах, чем рентгеновская дифракция, поэтому оценки области нестабильности цеолитов, сделанные в работах [2, 3] при использовании методов рентгеновского рассеяния, могут оказаться заниженными. Цеолиты – это алюмосиликаты, кристаллическая структура которых образована тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 , объединенными общими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами, в которых находятся молекулы воды и катионы металлов. Эти пористые кристаллы, имеющие малую плотность, были нам удобны потому, что у них заведомо имеется движущая сила аморфизации из-за возможности значительного их уплотнения при сжатии [4].

Мы исследовали временную зависимость аморфизации для двух разных по плотности цеолитов – натролита $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и лейцита KAlSi_2O_6 . Натролит – более хрупкий водный цеолит, в полостях которого, кроме воды, присутствуют катионы Na ма-

¹⁾e-mail: ovsyuk@uiggm.nsc.ru

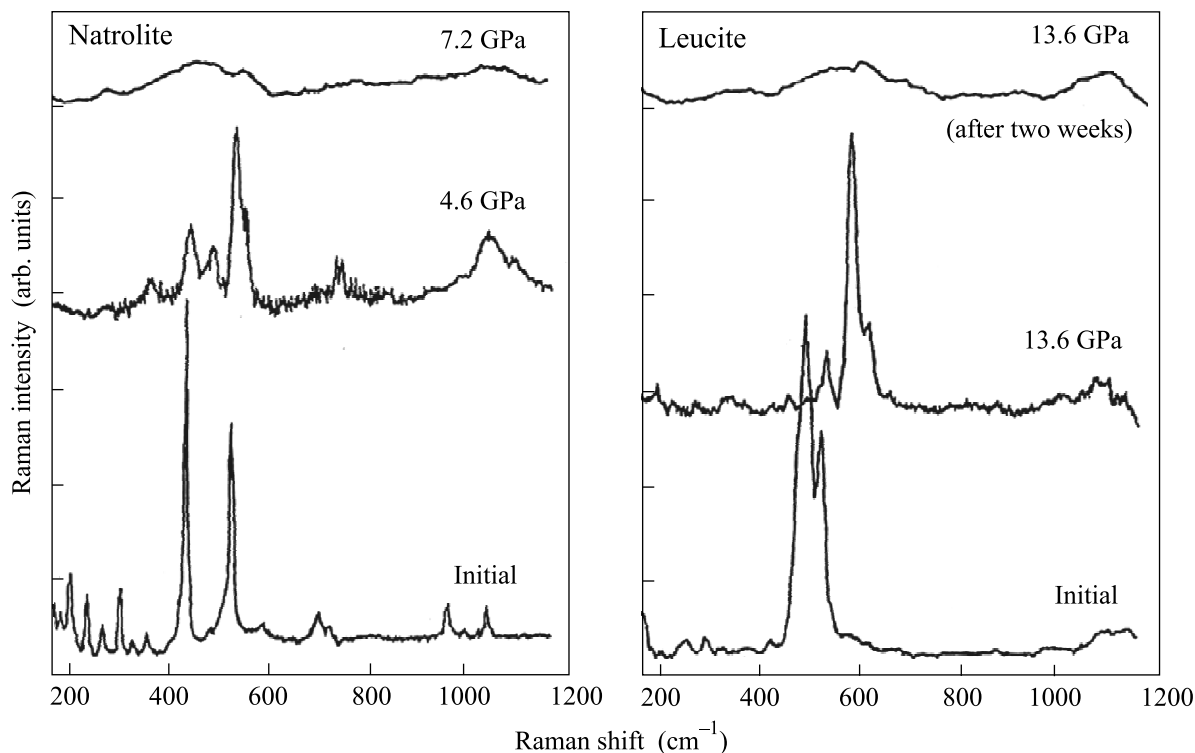


Рис. 1. Спектры КР природных натролита и лейцита, записанные при увеличении давления до наступления аморфизации

лого радиуса. Лейцит практически безводный и отличается большой плотностью: по сравнению с другими минералами он ближе к кварцу, чем к цеолитам (благодаря своей прочности, он широко используется при изготовлении искусственных зубов). Из-за своей большой плотности лейцит должен аморфизоваться с большим трудом, чем натролит. Спектры КР записывались спектрометром DILOR OMARS 89 с многоканальным детектором LN/CCD-1100 PB (Princeton Instruments). Образцы размером $\sim 0.1 \times 0.05 \times 0.15$ мм помещались в аппарат с алмазными наковальнями, в гидростатическую среду (метанол-этанол в соотношении 4:1). Давление определялось по смещению R_1 -полосы рубина с точностью ± 0.03 ГПа.

На рис. 1 приведены спектры КР, записанные для натролита с быстрой скоростью увеличения давления и для лейцита – с медленной скоростью, до наступления аморфизации. Мы использовали ступенчатое увеличение давления с шагом ~ 1 ГПа через каждые 10 мин, что эквивалентно $\sim 1.7 \cdot 10^{-3}$ ГПа/с; для простоты на рисунке мы опустили промежуточные спектры. Самая интенсивная полоса в спектре натролита при 443 см^{-1} приписывается моде, отвечающей колебанию восьмерных алюмосиликатных колец, вторая по интенсивности полоса при 534 см^{-1} относится к моде, отвечающей колебанию четверных колец. Дублетная форма этого спектра переходит в квадр-

плетную при фазовом переходе при 3.7 ГПа. Полная аморфизация наступает при 7.2 ГПа, когда появляется широкая стеклоподобная полоса малой интенсивности. Согласно работам [2, 3], скорость изменения давления $\sim 1.7 \cdot 10^{-3}$ ГПа/с можно считать достаточно быстрой, чтобы выполнялось условие $\tau_A \gg \tau$, и в результате аморфизации натролита должно было получиться обычное разупорядоченное высокоплотное НДА стекло. Что касается спектра лейцита, то он содержит дублет сильных КР-полос, которые соответствуют модам, отвечающим колебаниям четверных алюмосиликатных колец. Форма этого спектра меняется на триплетную при фазовом переходе при 2.3 ГПа. С ростом давления все три полосы смещаются вправо, но даже при 13.6 ГПа не обнаруживаются признаков аморфизации: полосы не уширяются и их интенсивности почти не меняются. Повышенная устойчивость лейцита к аморфизации при высоких давлениях связана с жестким типом каркаса, отсутствием воды и особым расположением калия. Большие катионы калия, находясь в позициях W в середине шестерных колец, поддерживают каркас, что значительно повышает устойчивость структуры. Поэтому требуется большее время, чтобы лейцит пришел к равновесному состоянию при таком давлении. Мы решили воспользоваться медленной кинетикой этого перехода, так как при медленной аморфизации, когда

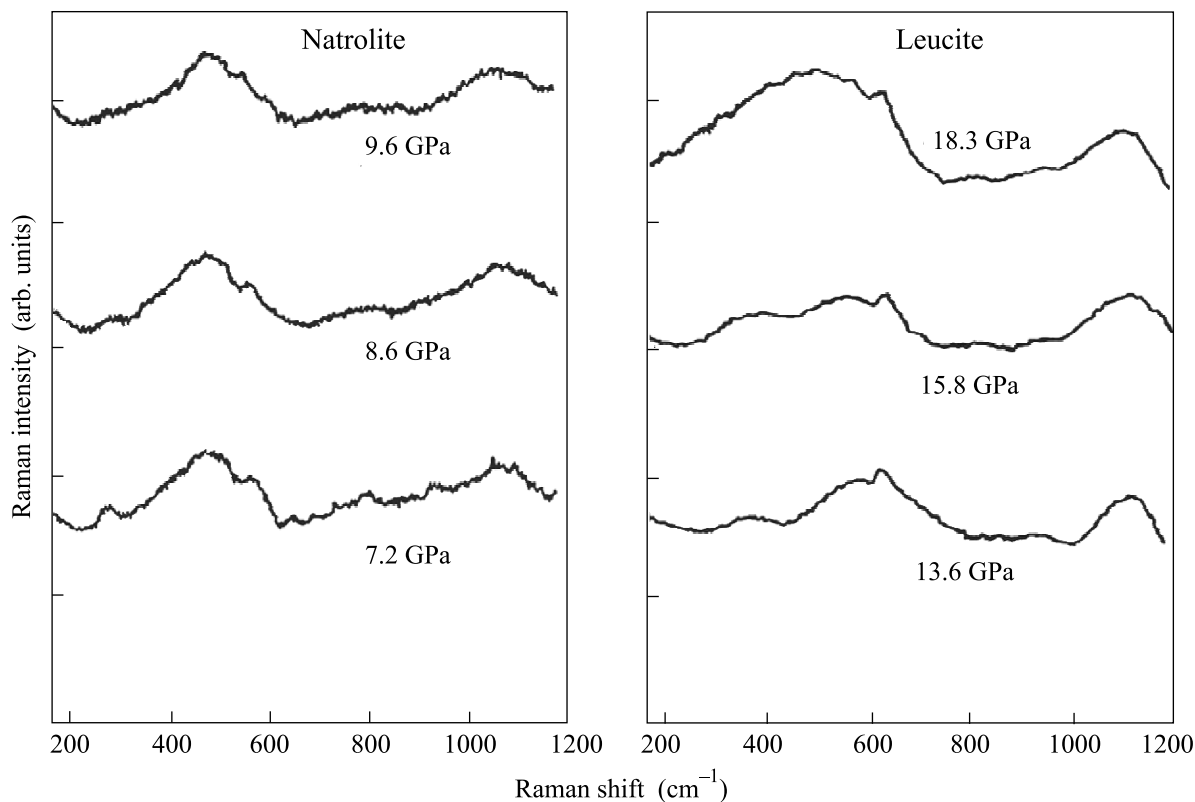


Рис.2. Влияние давления на спектры КР аморфных натролита и лейцита

$\tau_A \ll \tau$, $\eta_A \ll \eta$, как упоминалось выше, должно получиться LDA стекло с более совершенной структурой, с полным Al-Si упорядочением и с низкой конфигурационной энтропией. Поэтому мы перестали увеличивать давление и стали наблюдать за изменениями спектра, выдерживая образец лейцита при постоянном давлении 13.6 ГПа. Аморфизованный стеклоподобный спектр мы получили через две недели, когда интенсивность кристаллических КР-полос ослабла примерно в 20 раз. Энергию преобразования лейцита в аморфную фазу H_A можно найти из аррениусовской зависимости $\tau_A = \tau_0 \exp(H_A/k_B T)$, где τ_A – время аморфизации лейцита, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, множитель $\tau_0 \sim 10^{-12}$ с. В нашем случае $H_A = k_B T \ln(\tau_A/\tau_0)$, $\tau_A \approx 1296 \cdot 10^3$ с (15 суток), $H_A = 1.08$ эВ – эта величина значительно меньше, чем требуется для разрыва связей, и, скорее всего, она обусловлена диффузией катионов. В работах [2, 3] также отмечается, что аморфизация цеолитов под давлением обусловлена изменениями в локальной структуре заряженных компенсационных катионов.

В результате такой медленной аморфизации лейцита, обусловленной медленной кинетикой, должно было получиться энергетически более выгодное, бо-

лее упорядоченное LDA стекло. Для подтверждения предположения, что на рис.1 получились HDA фаза натролита и LDA фаза лейцита, мы записали спектры КР, прикладывая к этим двум аморфным цеолитам дополнительное давление, как показано на рис.2. Поскольку LDA структура с более сильными связями и более низкой энтропией преобразуется при сжатии в более плотную и более разупорядоченную HDA фазу, мы должны были увидеть изменения в спектрах аморфного лейцита, соответствующие LDA-HDA фазовому переходу, в то время как спектры натролита не должны были меняться, поскольку его HDA структура и так уже разупорядочена. Из рисунка видно, что, как мы и ожидали, существенные изменения произошли только в спектрах лейцита.

Фазовый переход LDA-HDA с помощью КР в цеолитах еще не наблюдался, и чтобы идентифицировать произошедшие изменения, мы сравнили наши спектры со спектрами аморфного кремния [5], в котором при повышении давления наблюдался фазовый переход LDA-HDA. Такое сравнение кажется оправданным, поскольку кремний и цеолиты имеют некоторое сходство тетраэдрически координированных структур, образованных связанными тетраэдрами. Сравнение этих спектров приведено на рис.3. Спектр КР

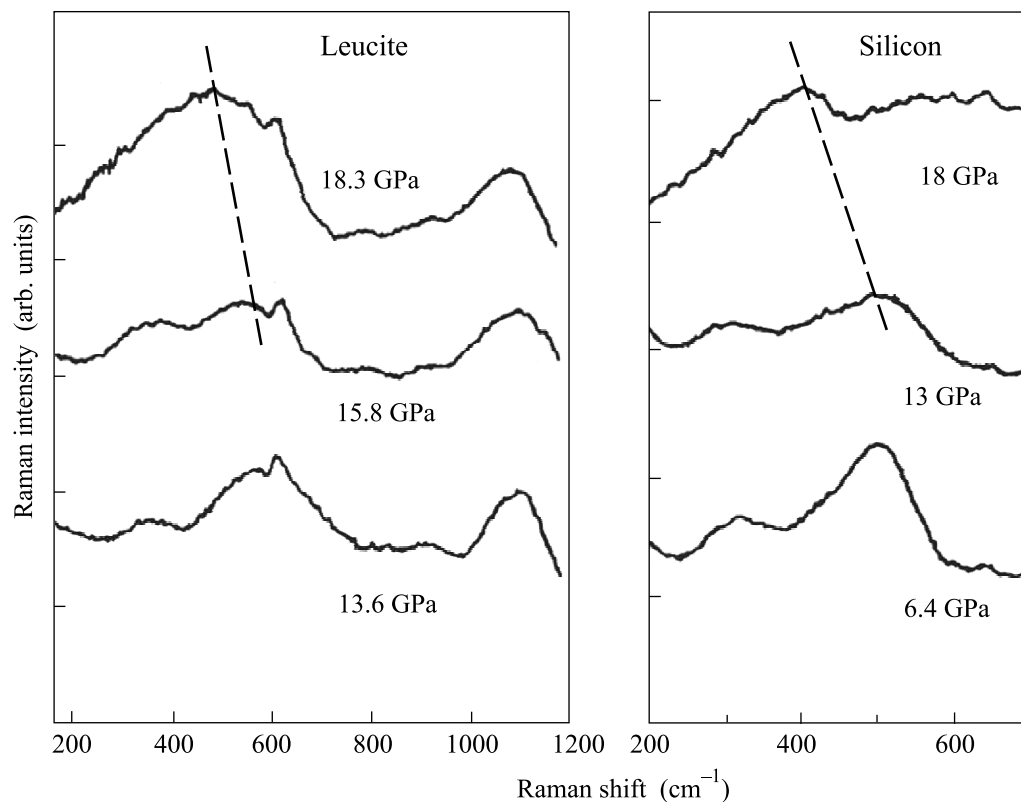


Рис.3. Сравнение спектров КР аморфного лейцита и кремния [5] при фазовых переходах LDA-HDA. Штриховыми линиями отмечено движение максимумов тетраэдрических полос при увеличении координации кремния

аморфного кремния при 6.4 ГПа состоит из двух полос: тетраэдрической Si-Si колебательной моды при 500 см^{-1} и более слабой изгибно-угловой моды около 300 см^{-1} . Эти особенности отражают расширенную версию колебательной плотности состояний кристаллического кремния. При повышении давления до 13 ГПа Si-Si валентные колебания становятся более слабыми вследствие искажения тетраэдров, однако кремний остается LDA полиморфом. Между 13 и 18 ГПа оптические свойства кремния резко изменяются: его отражение сильно увеличивается, что, по-видимому, связано с началом его металлизации. При этом в спектре КР остается единственная широкая полоса с максимумом около 400 см^{-1} . Она подобна огибающей спектра колебательных мод в кремнии со структурой β -Sn при высоком давлении и, возможно, другим высокоплотным полиморфам. Поэтому появление этой полосы авторы [5] приписали более высококоординированной высокоплотной HDA фазе.

Спектр КР аморфного лейцита состоит из 3-х полос: полоса при 1100 см^{-1} связана с валентными Si-O колебаниями; полосу при 600 см^{-1} приписывают (O-T-O) (T = Si, Al) изгибным колебаниям; слабая полоса ниже 400 см^{-1} связана, скорее всего, с вращательными T-O колебаниями. Поскольку кремния в

лейците в два раза больше, чем алюминия, мы будем считать, что преимущественный вклад в спектр КР дают кремниевые тетраэдры. Маленькие пикки при 600 см^{-1} могут быть связаны либо с остаточными кристаллитами, либо с четырехчленными кольцами тетраэдров, погруженными в аморфную матрицу [6]. Из рис.3 видно, что спектры аморфного лейцита изменяются с давлением почти так же, как и спектры кремния. Поэтому можно полагать, что в лейците между 15.8 и 18.3 ГПа также происходит фазовый переход LDA-HDA. При этом как в спектрах лейцита, так и в спектрах кремния максимумы тетраэдрических аморфных полос сдвигаются к более низким частотам (как указано штриховыми линиями) из-за ослабления связей при увеличении координации кремния. В работах [2, 3] не было замечено изменения координации, по-видимому, из-за того, что там аморфизация происходила при ~ 4 ГПа, а у нас она происходит при гораздо больших давлениях ~ 18 ГПа.

Помимо кремния, аморфно-аморфные фазовые переходы наблюдались также в таких тетраэдрически координированных материалах, как H_2O и SiO_2 [1, 7]. Оказалось, что эти преобразования существенно различны: в H_2O – это переход первого рода, который

происходит с прерывистым изменением объема [8], в то время как наблюдаемый в SiO_2 переход происходит постепенно и непрерывно [9]. Поскольку спектры КР при фазовом переходе LDA-HDA в лейците и в кремнии идентичны, можно предположить, что этот переход в лейците также является фазовым переходом первого рода.

В заключение можно сказать, что с помощью КР в цеолитах при высоких давлениях обнаружен фазовый переход LDA-HDA, который происходит с увеличением координации кремния. Найдено, что спектры КР при LDA-HDA переходах в цеолитах и в кремнии почти идентичны, что указывает на общую природу этих переходов в однокомпонентных и многокомпонентных материалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 04-05-64550).

-
1. O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329 (1998).
 2. G. N. Greaves, F. Meneau, A. Sapelkin et al., *Nature Mat.* **2**, 622 (2003).
 3. G. N. Greaves and F. Meneau, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, S3459 (2004).
 4. P. Richet and P. Gillet, *Eur. J. Mineral.* **9**, 907 (1997).
 5. P. F. McMillan, M. Wilson, D. Daisenberger, and D. Machon, *Nature Mat.* **4**, 680 (2005).
 6. A. Pasquarello and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5145 (1998).
 7. P. H. Poole, T. Grande, C. A. Angell, and P. F. McMillan, *Science* **275**, 322 (1997).
 8. O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76 (1985).
 9. Q. Williams and R. Jeanloz, *Science* **239**, 902 (1988).