

Модели «жесткой» и «мягкой» поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнеземов

В. И. Лыгин

ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ ЛЫГИН — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории адсорбции Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: адсорбция, химия поверхности, колебательная спектроскопия, квантовая химия, компьютерное моделирование.

119899 Москва, Ленинские горы, Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, тел. (095)939-43-53,
E-mail Kulikov@phs.chem.msu.ru

Стремительное развитие вычислительных технологий и все большая доступность совершенных расчетных квантовохимических программ делает компьютерное моделирование в сочетании с экспериментальными спектральными данными приоритетным направлением изучения структуры и свойств поверхности. Меняя режим термического дегидроксилирования и гидролиза силоксановых связей можно получить участки поверхности кремнезема с широким спектром свойств и структурных характеристик. На формирование этих структур, химическое модифицирование, структурную адсорбционную координацию ионов большое влияние оказывает релаксация кремнеземной матрицы, что соответствует представлениям «мягкой» модели поверхности кремнезема. Модель «жесткой» поверхности справедлива при анализе интегральных характеристик взаимодействия (изотермы адсорбции, теплоты адсорбции, число функциональных групп на единицу площади поверхности).

Введение

В науке о поверхности кремнеземов, широко используемых в практике (силикагели, аэросилы, пористые стекла и др.), в настоящее время происходит смена приоритетов — на первый план выходят новые фундаментальные и прикладные материаловедческие проблемы, особенно в области нанотехнологии. Решение этих проблем в значительной степени зависит от знания строения и возможности конструирования микроструктуры поверхности кремнеземов.

Однако существующие до сих пор представления о структуре поверхности кремнеземов, основанные в основном на данных классических, в большинстве своем интегральных адсорбционных, методов и термодинамической теории, характеризуют лишь степень однородности поверхности без какой-либо детализации ее структурных элементов [1]. Новые экспериментальные, в первую очередь структурные и спектральные, методы исследования не могут быть эффективно использованы вследствие микрогетерогенности и большого разнообразия поверхностных дефектов. Отсутствие трансляционной симметрии в структурной организации поверхностного слоя сильно ограничивает возможности использования дости-

жений современной квантовой теории твердого тела [2, 3].

Становится все более очевидным, что для дальнейшего прогресса в исследовании формирования и стабилизации поверхностных наноструктур необходимы новые нетрадиционные методы исследования и синтеза поверхности. В настоящей работе на основе квантовохимического моделирования обсуждаются предположения о структурной нежесткости поверхности кремнеземов и возможные способы реконструкции этой поверхности.

Квантовохимическое моделирование поверхностных структур

Среди теоретических методов современной науки о поверхности все большее значение приобретает квантовая химия. Это соответствует современной тенденции развития химии как науки. Как отметил один из основоположников квантовой теории Ч. Кулсон [4]: «Не будет преувеличением сказать, что современная химия коренным образом отличается от химии того периода, который предшествовал введению волнового уравнения Шредингера».

Однако использование квантовой теории для изучения поверхности в значительной степени отличается от ее традиционных применений в химии. Наибольшее признание в изучении поверхности кремнеземов получил квантовохимический расчет кластерных моделей. Схема построения и расчета кластерных моделей поверхностных структур представлена на рис. 1.

Выбор моделей кластеров для расчетов поверхности кремнеземов основан в основном на данных их колебательных спектров, спектров ЯМР и химического состава. Колебательная спектроскопия и в первую очередь ИК-спектроскопия до сих пор сохраняет свое лидирующее положение при исследовании поверхностных процессов [5]. В настоящее время в практике спектральных исследований поверхности широко применяются Фурье-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния [6], кроме того, все чаще используется химический анализ [7, 8]. Разработаны методы изучения колебательных спектров поверхностных соединений, содержащих атомы тяжелых металлов [9].



Рис. 1. Схема формирования и расчета кластерных моделей поверхности

В качестве кластера обычно выделяется структурный фрагмент с поверхностным дефектом, моделирующим адсорбционный центр поверхности. Структурные параметры выбранного фрагмента в ряде случаев характеризуются методом молекулярной механики [10]. Свойства всей поверхности определяются совокупностью свойств фрагментов. Пофрагментный подход в случае систем с существенно ковалентным характером химических связей (в том числе кремнеземов) возможен вследствие локальности межатомных взаимодействий [11].

При квантовохимическом моделировании поверхности выбранный для расчета кластер мысленно как бы вырывается с поверхности твердого тела. Учет влияния остального объема является трудной задачей. Влияние объема на кластер можно частично компенсировать путем замыкания разорванных связей кластера псевдоатомами со специально подобранными параметрами [12] или атомами водорода. Граничные атомы кластеров могут фиксироваться в объеме твердого тела, а оптимизируется структура только остальной части кластера. Влияние объема можно моделировать путем изменения геометрических параметров граничных связей кластера. Разработана схема расчета кластерных моделей с учетом электростатического поля окружающих кластер атомов [13].

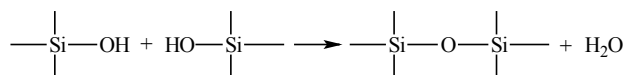
Кластерные модели рассчитываются так же, как молекулы. Возможность выбора для расчета фрагмента большего размера обычно ограничена ресурсами применяемых компьютеров, поэтому для расчетов используют полуэмпирические методы [10, 14, 15]. Все большее применение находят также неэмпирические квантовохимические методы [16—18]. Вследствие возможности погрешности при использовании полуэмпирических методов целесообразно проводить сравнительный анализ результатов расчета полу- и неэмпирическими методами моделей близкой структуры и химического состава. Несмотря на то что такой анализ возможен только для простых

структур, он позволяет установить адекватность применяемого расчетного метода поставленной задаче.

С помощью квантовохимического расчета кластерных моделей можно получить многие энергетические и структурные характеристики поверхности, которые существенно дополняют сведения, полученные экспериментально (см. рис. 1). При этом важно доказательство идентичности рассчитываемых моделей реально существующей структуре поверхности. Этому может способствовать установление количественного соответствия между рассчитываемыми частотами колебаний кластера и частотами колебаний молекул, строение которых близко к предполагаемому строению дефектов поверхности [16—18]. Очень важно также установление степени напряженности поверхностных структур и способности к гидролизу различных связей поверхности. Все большая доступность для использования совершенных квантовохимических расчетных программ и стремительный рост компьютерных ресурсов открывают большие перспективы для изучения строения поверхности и поверхностных соединений методом компьютерного моделирования.

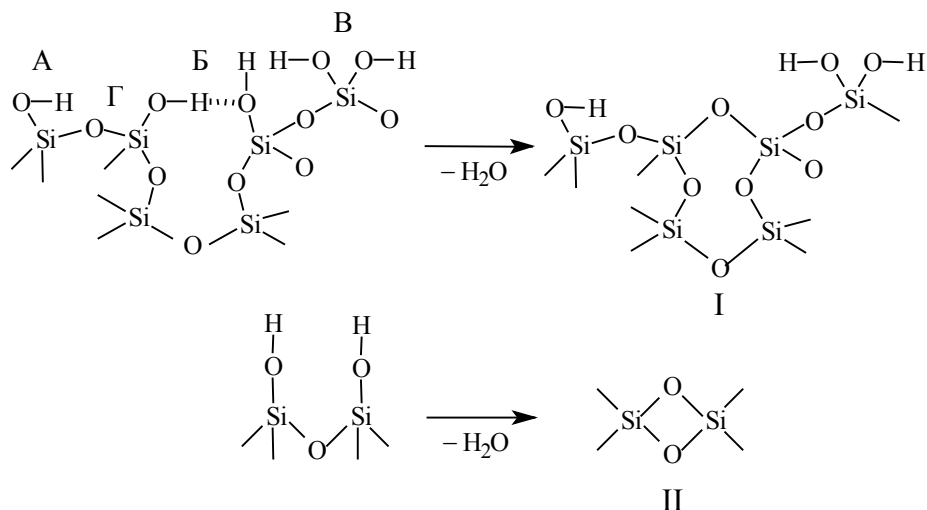
Силанольные поверхностные структуры

Начало современным представлениям о строении поверхности кремнеземов было положено А.В. Киселевым [19], впервые объяснившим выделение воды при термической обработке силикагеля конденсацией гидроксильных групп, связанных с поверхностными атомами кремния (так называемых силанольных групп):



Экспериментальное доказательство существования поверхностных гидроксильных групп было впервые получено А.Н. Терениным [20]. Для определения концентрации поверхностных гидроксильных групп использовали селективные реакции этих групп с молекулами модификаторов [7]. Наиболее достоверные результаты были получены путем дейтериеобмена с масс-спектрометрическим анализом продуктов реакции. На основании анализа большого числа образцов различных типов кремнеземов с удельной поверхностью 5—1000 м²/г было установлено, что средняя концентрация таких групп равна 4,6 групп OH на 1 нм² [21]. Это значение используется для анализа состояния поверхности и полноты прохождения реакций химического модифицирования поверхности.

О состоянии и свойствах поверхностных гидроксильных групп можно судить по данным ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах кремнеземов различного происхождения удаленным друг от друга свободным терминальным гидроксильным группам (схема 1) соответствует узкая полоса поглощения 3749 см⁻¹. Наличие на поверхности кремнеземов терминальных гидроксильных групп (см. схему 1) не подтверждается данными их спектров, однако возможность их существования обычно не оспаривается. По данным ЯМР, количество таких групп на поверхности различных типов кремнеземов колеблется от 4 до 40%.



A — терминальная OH-группа; Б — OH-группы, связанные водородной связью;
В — терминальные OH-группы; Г — силоксановая группа

Схема 1. Дегидроксилирование поверхности кремнезема

Было показано [5], что на поверхности кремнезема существуют также связанные водородными связями гидроксильные группы (см. схему 1): в спектре имеется широкая полоса поглощения $3680\text{—}3450\text{ см}^{-1}$. В спектре таких групп в большей степени проявляется различие в способе получения кремнезема. В силикагелях большая, чем в аэросилах, часть поверхностных гидроксильных групп связана сильными водородными связями. Эти группы располагаются в основном в местах со значительной кривизной поверхности, в узких порах или в местах контакта глобул. Поверхность кремнезема содержит также гидрофобные, менее реакционноспособные силоксановые группировки Si—O—Si (см. схему 1).

Структура силоксановых участков термически дегидроксилированной поверхности

По данным квантовохимических расчетов, конденсация связанных с атомом кремния гидроксильных групп с образованием силоксановой связи энергетически выгодна [11]. Квантовохимический расчет кластерных моделей поверхностных структур, образующихся при термической конденсации как связанных водородной связью, так и близко расположенных свободных гидроксильных групп (см. схему 1), сопровождается образованием энергетически менее выгодных поверхностных силоксановых структур с различной степенью напряжения [22, 23]. Напряжение характеризуется обычно степенью отклонения длины связи Si—O в этих структурах от ее равновесного значения. Большую роль в уменьшении напряжения в образовавшихся при конденсации поверхностных структурах играет релаксация окружающей кремнекислородной матрицы [22, 23]. Такая релаксация происходит в основном за счет изменения углов SiOSi в окружающей дефект структуре кремнезема. Так, первоначально возникающее напряжение в месте конденсации гидроксильных групп уменьшается приблизительно в три раза. Изменение длин соседних связей Si—O быстро затухает и локализуется в основном на трех соседних звеньях [22, 23].

Роль локальных дефектов поверхности и релаксации кремнеземной матрицы в литературе по адсорб-

ции молекул обычно не обсуждается [1]. Объясняется это в основном тем, что основные характеристики адсорбции (изотермы и теплоты адсорбции) являются интегральными характеристиками взаимодействия, вклад в которые неоднородности структуры поверхности в значительной степени усредняется.

Считают, что релаксация структуры кремнезема в основном происходит за счет изменения угла SiOSi. Так, известно, что в различных кристаллических модификациях этот угол изменяется в пределах $145^\circ\text{—}180^\circ$ [24]. Согласно результатам неэмпирических расчетов силоксанов [11], деформация угла SiOSi не дестабилизирует структуру.

При анализе структуры стекол широко используется понятие «шарнирной» связи Si—O—Si [25]. Гибкость этой связи может способствовать уменьшению напряжения в образующихся при конденсации гидроксильных групп поверхностных силоксановых структурах и соответствует представлению о «мягкой» модели поверхности кремнезема. Все это может объяснить экспериментально наблюдаемую высокую степень однородности адсорбционных свойств дегидроксилированной при умеренных температурах поверхности кремнезема [1].

В свою очередь из спектров следует, что при термической обработке кремнезема удаляются в первую очередь гидроксильные группы, связанные друг с другом наиболее сильной водородной связью [5, 7]. Хотя этот процесс зависит от морфологии кремнезема, обычно считается, что дегидроксилирование включает две стадии. На первой стадии при температуре до 400°C удаляются связанные водородной связью гидроксильные группы, приблизительно половина от общего количества. При этом в результате конденсации образуются не сильно напряженные силоксановые связи, полосу поглощения которых не удается наблюдать на фоне полос поглощения силоксановых связей объема кремнезема.

Повышение температуры обработки до 1100°C приводит к резкому уменьшению концентрации свободных гидроксильных групп. В кремнеземах, обработанных при 600 и 1100°C , они покрывают соответственно только 0,3 и 0,02 поверхности [26—30]. Удаление далеко расположенных друг от друга свобод-

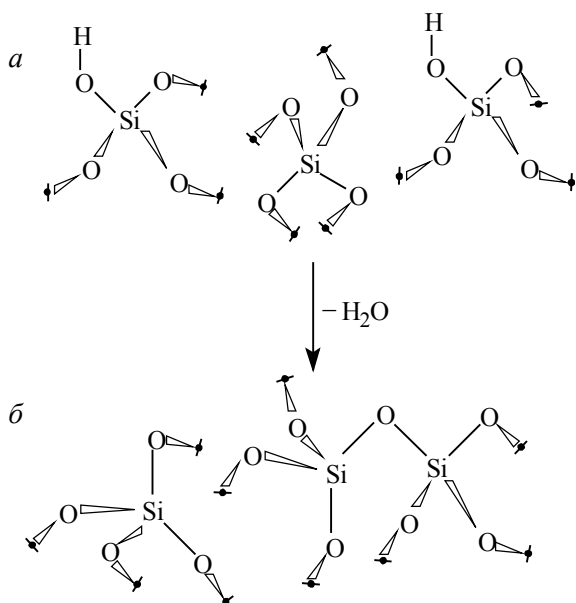


Рис. 2. Модель структуры участка поверхности кремнезема с изолированными гидроксильными группами (а) до и (б) после дегидроксилирования. (Крайние атомы разорванных связей кластера жестко фиксированы в структуре кремнезема)

ных гидроксильных групп возможно только при их деструкции и диффузии отщепляющегося протона по поверхности. Деструкция таких групп должна сопровождаться реконструкцией окружающих их участков поверхности. Такая реконструкция структуры поверхности была изучена [22, 23] путем квантовохимического расчета кластерной модели поверхности с двумя силанольными группами, удаленными друг от друга на расстояние 0,8 нм (рис. 2а). При дегидроксилировании такого кластера образуется менее стабильная поверхностная структура. Стабилизация достигается при разрыве одной и образовании двух новых силоксановых связей. В результате этого на поверхности образуется отличная от исходной структура, содержащая только сильно напряженные силоксановые связи (рис. 2б). Об образовании на поверхности сильно напряженных силоксановых связей свидетельствует появление в спектре кремнеземов, обработанных при температурах выше 600 °С, новых полос поглощения 888 и 908 см⁻¹. Считается [26—30], что эти полосы соответствуют колебаниям сильно напряженных асимметричных силоксановых связей. Адсорбция молекул оснований, пиридина и триэтиламина, свидетельствует о том, что один из атомов кремния этих силоксановых структур обладает электроноакцепторными свойствами. Исчезновение из спектра при адсорбции молекул этих оснований полосы поглощения 888 см⁻¹ свидетельствует о релаксации структуры участков поверхности, включающих эту связь, и соответствует предположениям о мягкой модели поверхности.

Схема рассмотренных изменений поверхности при термической обработке кремнезема представлена на рис. 3. При удалении после термической обработки при 200—400 °С связанных водородными связями гидроксильных групп (I, Б) на поверхности возникают слабо напряженные силоксановые связи (II, В) и свободные гидроксильные группы (II, Г). Рассмотренная деструкция далеко расположенных друг от друга свободных гидроксильных групп сопровождается радикальным изменением части поверхности и появлением новых небольших по размерам участков с сильно напряженными силоксановыми связями (III, Д).

На рис. 3 представлена только общая схема происходящих при дегидроксилировании кремнезема изменений структуры поверхности. Несомненный интерес представляет установление размера и распределения образующихся при дегидроксилировании силоксановых участков поверхности. Спектральные исследования адсорбции бензола аэросилом указывают на рост гидрофобной части поверхности по мере увеличения степени ее дегидроксилирования [31]. Можно надеяться, что такого рода исследования адсорбции молекул различного размера с различной способностью к специфическим и неспецифическим взаимодействиям позволят получить информацию о размерах этих участков и их распределении по поверхности.

Регидроксилирование поверхности

Последовательная обработка парами воды дегидроксилированной поверхности кремнезема приводит к возникновению на поверхности новых гидроксильных групп [26—30]. Однако структура и свойства такой поверхности отличны от исходной. Так, регидроксилирование в парах воды аэросила, предварительно обработанного в вакууме при 1100 °С, приводит к появлению в спектре полосы поглощения 3741 см⁻¹, соответствующей колебаниям вновь образующихся свободных гидроксильных групп (IV, Е; см. рис. 3). Эта полоса, отличная от полосы поглощения свободных гидроксильных групп исходной поверхности (3749 см⁻¹), появляется в спектре при хемосорбции на сильно дегидроксилированной поверхности микромольных количеств молекул воды. Такие новые свободные гидроксильные группы могут возникать при разрыве сильно напряженных силоксановых связей (III, Д), образующихся при уже рассмотренной реконструкции поверхности [22, 23]. Сам процесс гидролиза напряженных силоксановых связей приводит к их разрыву и разнесению образующихся гидроксильных групп в пространстве (схема 2), что сопровождается уменьшением напряженности в окружающей кремнекислородной матрице. Таких новых гидроксильных групп немного; на обработанной при 1200 °С поверхности аэросила образуется только 0,15 OH-групп на 1 нм² [29]. Показано [30, 32], что реакционная способность этих групп отличается от реакционной способности гидроксильных групп исходного кремнезема.

При хемосорбции больших количеств воды в спектре появляются также полосы поглощения 3720 и 3515 см⁻¹

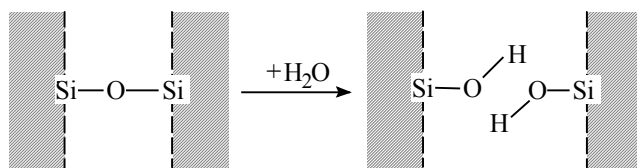


Схема 2. Гидролиз напряженной силоксановой связи

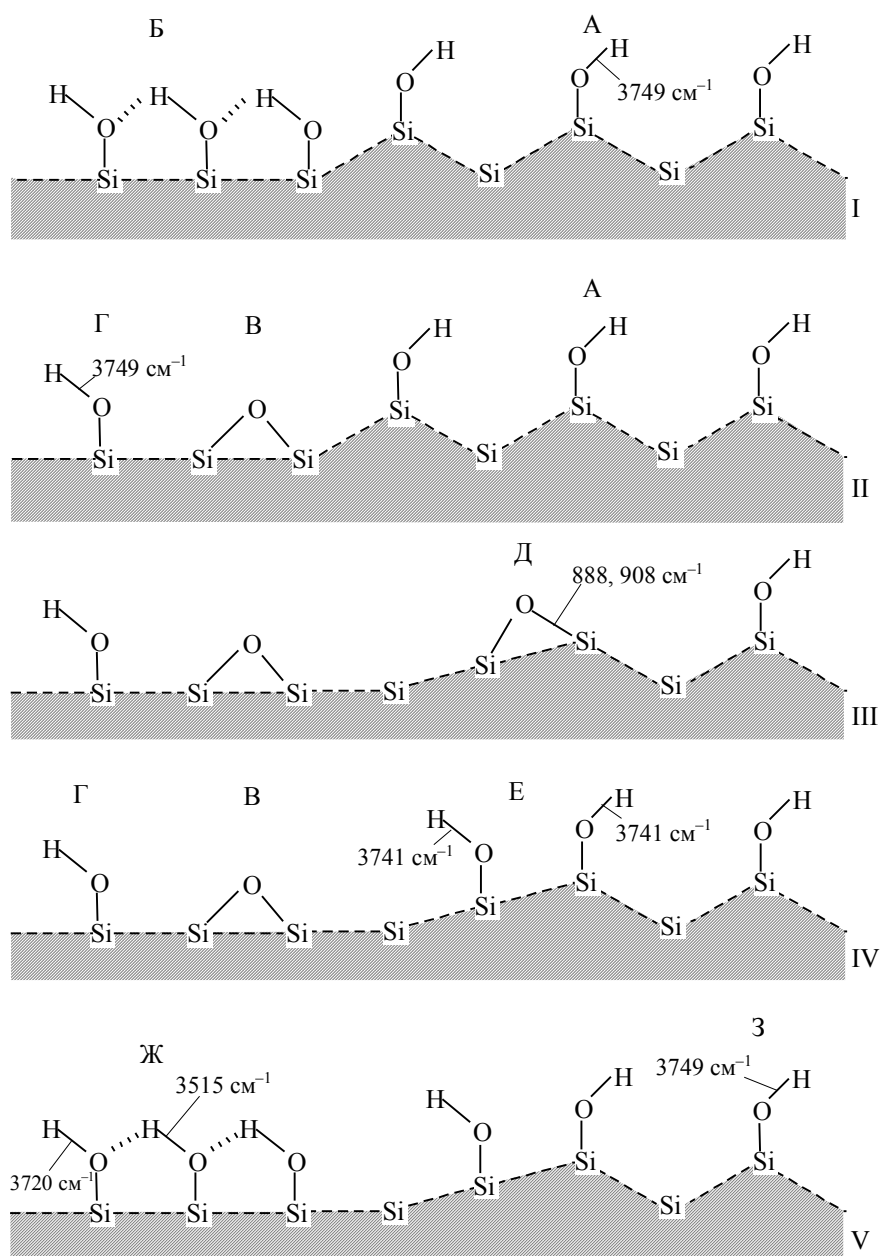


Рис. 3. Схема изменения структуры поверхности кремнезема (I) при дегидроксилировании в вакууме (II, III) и регидроксилировании в парах воды (IV, V):

I — исходная поверхность; II, III — поверхность после дегидроксилирования при 200—400 °С (II) и выше 600 °С (III); IV — поверхность после хемосорбции микромолярных количеств воды; V — поверхность после последующей хемосорбции воды

связанных водородными связями гидроксильных групп (V, Ж; см. рис. 3). Согласно данным работ [30, 33], образование таких групп обусловлено реакцией молекул воды с менее напряженными силоксановыми мостиками (IV, B).

Существенно подчеркнуть, что, согласно спектральным данным, поверхность, полученная после регидроксилирования, отличается по структуре и свойствам как от исходной, так и от термически дегидроксилированной поверхности. Доказательством необратимости перестройки поверхности при высокотемпературной обработке и последующем гидро-

ксилировании является невозможность достижения исходной концентрации гидроксильных групп и адсорбционной способности даже после длительного гидроксилирования поверхности в насыщенных парах воды [1].

Таким образом, термическая обработка кремнезема позволяет получать участки поверхности, содержащие силоксановые группы с различной степенью гидрофобности и однородности. При последующем гидроксилировании этих участков возникает поверхность, отдельные части которой несут различные по свойствам свободные или связанные водо-

родными связями гидроксильные группы. В зависимости от условий термической обработки и гидролиза в парах воды можно получить поверхность, несущую преимущественно только один из этих типов структур. Существенно также, что происходящие преобразования поверхности можно контролировать спектрально. Эти способы конструирования микроструктуры поверхности кремнезема можно использовать при целенаправленном синтезе наноструктур и нанослоев различного функционального назначения.

Релаксация структуры химически модифицированной поверхности

Реакции химического модифицирования кремнеземов нашли в настоящее время самое широкое применение для изменения свойств поверхности [7, 34]. Несомненно, что способность к релаксации структуры поверхности и кремнеземной матрицы должна проявляться и в этих реакциях. Обычно предполагается [7], что направление реакций химического модифицирования поверхности определяется соответствием расстояний между участвующими в реакции атомами молекул модификаторов (для молекул хлорсиланов приблизительно 0,33 нм) и расстоянием между поверхностными гидроксильными группами кремнезема. В соответствии с этим, образование бидентатных поверхностных структур более предпочтительно при реакции с гидроксильными группами максимально гидрокселированной поверхности. В этом случае имеется большая вероятность реализации соответствия расстояний между реакционными центрами реагирующих партнеров. При этом предполагается неизменность фиксации на поверхности гидроксильных групп.

Однако квантовохимический анализ энергетики образования бидентатных поверхностных структур при реакции трихлорсилана HSiCl_3 со свободными гидроксильными группами (схема 3) показывает [35, 36], что релаксация структуры кремнезема делает энергетически возможным прохождение реакции при больших расстояниях между гидроксильными группами (вплоть до 0,45 нм). Реакция со связанными водородными связями гидроксильными группами менее предпочтительна [36]. Установлено, что реакция более благоприятна при расчете модели микроструктуры (см. схему 3), включающей несколько си-

локсановых связей. В этом случае реализуется наиболее благоприятная возможность для перестройки при реакции структуры поверхности и кремнеземной матрицы. В случае реакции со связанными водородными связями гидроксильными группами необходима затрата энергии на разрыв водородной связи. Кроме того, возможны стерические затруднения из-за меньшей доступности для реакции участков поверхности, несущих связанные гидроксильные группы.

Эффект структурной лабильности поверхности проявляется также и при взаимодействии молекул с поверхностными координационно ненасыщенными катионами алюмо- и боросиликатов. На основании квантовохимических расчетов была выдвинута гипотеза о существовании структурной координации, при которой осуществляется стабилизация ионов алюминия на поверхности алюмосиликатов вследствие координации их с ближайшими ионами кислорода окружающей кремнекислородной структуры [15].

Возможен и другой способ стабилизации, при котором осуществляется координация катиона адсорбированной молекулой [15]. Квантовохимический расчет свидетельствует, что в этом случае возможно изменение положения катиона алюминия на поверхности. При этом изменение поверхностного пирамидального фрагмента происходит в том случае, если энергия взаимодействия молекул с катионом компенсирует энергию перестройки его структуры. Этим и объясняется экспериментально наблюдаемый факт регистрации большего числа электроноакцепторных центров при адсорбции молекул сильных оснований на поверхности алюмосиликатов и меньшая координирующая способность поверхности боросиликатов [15, 37].

Возможно и обратное явление, когда катион металла, стремясь повысить свою структурную координацию с поверхностью, будет внедряться в структуру кремнезема [15]. Так, изменение спектра колебаний связи Si-O-Ti [9] показывает, что при вакуумной обработке происходит последовательное разложение поверхностных соединений $\equiv\text{SiOTiCl}_3$ с внедрением катиона титана в структуру кремнезема.

Таким образом, способность кремнеземной матрицы к релаксации оказывает существенное влияние на прохождение реакций химического модифицирования и координирующую способность поверхностных электроноакцепторных катионов.

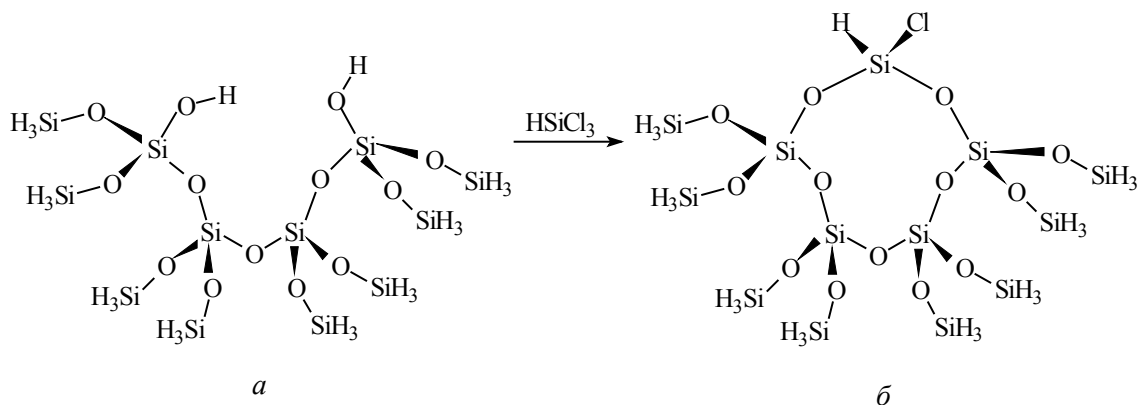


Схема 3. Реакция поверхностных структур со свободными OH-группами с трихлорсиланом

1) Для целенаправленного формирования и стабилизации на поверхности кремнезёмов наноструктур необходимо применение нетрадиционных способов изучения и формирования микроструктуры поверхности.

2) Компьютерное квантовохимическое моделирование поверхности кремнезёмов начинает играть решающую роль в установлении типа, структуры и свойств дефектов поверхности и поверхностных соединений. Возможности компьютерного моделирования неизмеримо выросли вследствие стремительного прогресса в области вычислительных технологий.

3) Реакционная способность поверхности кремнезёмов определяется свободно расположенными и связанными водородными связями терминальными и геминальными гидроксильными группами.

4) Конденсация связанных водородной связью гидроксильных групп при термическом дегидроксилировании приводит к появлению однородных по свойствам гидрофобных участков поверхности. Деструкция при термическом дегидроксилировании далеко удаленных друг от друга свободных гидроксильных групп сопровождается изменением микроструктуры поверхности и появлением участков с сильно напряженными силоксановыми связями. Большую роль в возникновении этих дефектов поверхности играет релаксация кремнезёмной матрицы.

5) При последовательном гидролизе в парах воды дегидроксилированной поверхности возникают участки поверхности с различными по свойствам гидроксильными и силоксановыми группами. Меняя условия дегидроксилирования и гидролиза, можно получить поверхность, несущую преимущественно только один из этих типов структур.

6) В образовании поверхностных структур при реакциях химического модифицирования кремнезёмов хлорсиланами существенную роль играет способность поверхности к релаксации.

7) Положение на поверхности кремнезёмов и свойства координационно ненасыщенных катионов определяются их структурной и адсорбционной координацией и зависят от релаксационной способности окружающей кремнекислородной матрицы.

8) Использование модели «мягкой» поверхности кремнезёма целесообразно в случае анализа локальных перестроек поверхности при термических обработках и реакциях химического модифицирования. Модель «жесткой» поверхности, предполагающая неизменность структуры поверхности, целесообразно применять при анализе интегральных характеристик взаимодействия (изотермы адсорбции, теплоты адсорбции, число гидроксильных групп и поверхностных соединений на единицу площади поверхности).

1. Авуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975, 384 с.
2. Дункен Х., Лыгин В.И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980, 288 с.
3. Хоффман Р. Строение твердых тел и поверхности. М.: Мир, 1990, 436 с.
4. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965, 459 с.
5. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972, 459 с.
6. Стенсел Д.М. Спектры комбинационного рассеяния в катализе. М.: Мир, 1994, 253 с.
7. Vansant E.F., van der Voort P., Vrancken K.C. Characterisation and Chemical Modification of the Silica Surface. Amsterdam: Elsevier, 1995, 486 p.
8. Осипенкова О.В., Малков А.А., Малыгин А.А. Ж. общ. химии, 1994, т. 64, № 4, с. 549.
9. Tripp C.P., Hair M.L. J. Phys. Chem., 1993, v. 97, p. 5693.
10. Гунько В.М. Ж. физ. химии, 1997, т. 71, № 7, с. 1283.
11. Gibbs G.V. Am. Minner, 1982, v. 67, № 1, p. 421.
12. Mikheikin I.D., Abronin I.A., Zhidomirov G.M., Kasansky V.B. J. Molec. Catal., 1977, v. 3, p. 435.
13. Лыгин В.И., Магомедбеков Х.Г. Ж. структ. химии, 1985, т. 26, № 3, с. 28.
14. Лыгин В.И. Ж. физ. химии, 1997, т. 71, № 10, с. 1735.
15. Жидомиров Г.М., Михайкин И.Д. Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНТИ, 1984, т. 9, 161 с.
16. Bunker B.C., Haaland D.M., Ward K.J. e. a. Surf. Sci., 1989, v. 210, p. 406.
17. Pelmenschikov A.G., Morosi G., Gamba A. e. a. J. Phys. Chem., 1993, v. 97, p. 1197.
18. Tripp C.P., Kazmaier P., Hair M.L. Langmuir, 1996, v. 12, p. 6404.
19. Киселев А.В. Коллоидн. ж., 1936, т. 2, с. 17.
20. Теренин А.Н. В сб.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1957, с. 114.
21. Zhuravlev L.T. Langmuir, 1987, v. 3, p. 316.
22. Лыгин В.И., Серазетдинов А.Д., Чертихина О.И. Ж. физ. химии, 1989, т. 63, № 11, с. 2948.
23. Lygin V.I., Chertichina O.I. Colloids Surf., 1992, v. 63, p. 93.
24. Прянишников В.П. Система кремнезёма. Л.: Стройиздат, 1971, 241 с.
25. Кокорина В.Ф. Сб. докл. Всес. семинара «Новые идеи в физике стекла». М.: Изд-во МХТИ, 1987, с. 3.
26. Morrow B.A., Cody I.A. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, № 7, p. 76.
27. Morrow B.A., Devi A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1972, v. 68, p. 403.
28. Morrow B.A., Cody I.A. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, № 18, p. 1995.
29. Morrow B.A., Cody I.A. Ibid., 1976, v. 80, p. 1998.
30. Morrow B.A., Cody I.A. Ibid., 1976, v. 80, p. 2761.
31. Zecchina A., Versino C., Arpiano A., Occhiano A. Ibid., 1968, v. 72, p. 1471.
32. Киселев А.В., Лыгин В.И., Щепалин К.Л. Ж. физ. химии, 1986, т. 60, с. 1701.
33. Волков А.В., Киселев А.В., Лыгин В.И. Там же, 1974, т. 48, с. 1214.
34. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1996, т. 40, № 3, с. 65.
35. Лыгин В.И. Ж. физ. химии, 2000, т. 74, с. 1351.
36. Лыгин В.И., Пащенко К.П. Ж. физ. химии, 2001, т. 75, с. 2107.
37. Щепалин К.Л. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1976.