

M-913

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На правах рукописи

МАРКИЧЕВ

Игорь Владимирович

НЕЙТРОННАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

(Специальность 01.04.07 - физика твердого тела)

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

ДУБНА

1993

Работа выполнена в Российском Университете Дружбы Народов,  
г. Москва.

Научный руководитель — доктор физико-математических наук,  
профессор Е.Ф. Шека.

Официальные оппоненты — доктор физико-математических наук,  
профессор Л.А. Грибов; доктор физико-математических наук,  
профессор И.П. Садиков.

Ведущая организация — Институт физики твердого тела РАН.

Защита состоится *25 января* 1993 г. в *11<sup>30</sup>* час. на  
заседании Специализированного совета Д 047.01.05 при ЛФ и ЛЯР  
ОИЯИ по адресу: г. Дубна Московской обл., ОИЯИ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
Объединенного Института Ядерных Исследований, г. Дубна.

Автореферат разослан *21 декабря* 1993 г.

Ученый секретарь  
Специализированного совета  
Д 047.01.05,  
доктор физико-математических  
наук

Ю.В. Таран

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации определяется широким использованием дисперсных кремнеземов, представляющих собой одну из разновидностей современных наноматериалов, в качестве адсорбентов, наполнителей и разрыхлителей. Их многочисленные применения базируются на уникальной поверхностной активности, природа которой интенсивно изучается в течение длительного времени. Колебательная спектроскопия традиционно является одним из наиболее эффективных методов исследования. При этом спектроскопия неупругого рассеяния нейтронов (НРН) дает наиболее информативный материал, поскольку позволяет одновременно исследовать спектры объемных и поверхностных колебаний. В диссертационной работе этим методом произведено комплексное исследование спектров колебаний дисперсных кремнеземов аэросила, силикагеля и аэрогеля.

### Цели работы заключаются:

- а) в получении экспериментальных колебательных спектров различных дисперсных кремнеземов с помощью неупругого рассеяния нейтронов;
- б) в разработке методов анализа полученных спектров, позволяющих разделить вклады колебаний поверхности и объемного остова;
- в) в использовании полученной спектроскопической информации для анализа структуры исследованных кремнеземов.

### Научная новизна работы определяется:

- а) первым систематическим использованием спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов для изучения поверхности различных типов дисперсных кремнеземов;
- б) использованием нового метода разложения экспериментальных спектров сложной системы на спектры составляющих ее компонентов.
- в) использованием набора семейств специальным образом модифицированных образцов промышленных кремнеземов, позволившим применить на практике предложенный метод разложения и получить спектры колебаний структурных компонентов исследованных веществ.

### Практическая значимость работы.

I. Выводы, сделанные относительно строения остовов и поверхности исследованных — кремнеземов, а также механизмов адсорбции воды на их поверхности, могут быть использованы при разработке наноматериалов подобного типа.



2. Метод разложения колебательных спектров системы сложной структуры на спектры составляющих систему компонентов может быть использован при исследовании любых сложных систем, состоящих из слабо взаимодействующих между собой структурных частей.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Набор спектров амплитудно-взвешенной плотности колебательных состояний четырех семейств дисперсных кремнеземов: аэросила, двух силикагелей и аэрогеля, полученных методом НРН при низких температурах.

2. Метод разложения колебательных спектров сложной системы на спектры составляющих ее компонентов с привлечением критерия нулевого коэффициента корреляции.

3. Наборы спектров составляющих исследованные кремнеземы компонентов: силоксановых остовов, гидроксильных оболочек и удерживаемой на поверхности воды.

4. Принадлежность исследованных кремнеземов к разным структурным классам, установленная в результате сравнительного анализа наборов спектров структурных компонентов.

Достоверность результатов работы определяют:

- а) использование при обработке данных простых физических предположений и устойчивых процедур;
- б) тестирование метода разложения спектров на задаче разложения спектра двухкомпонентной системы, компоненты которой априорно независимы;
- в) непротиворечивость полученных результатов;
- г) верификация части полученных результатов с помощью независимых экспериментальных исследований.

Апробация работы.

Основные результаты, изложенные в диссертации, были представлены в 14 докладах на 5-ти международных конференциях и 2-х конференциях РУДН, а также на семинарах в ЛНФ ОИЯИ, ИАЭ и ТСХА. По материалам диссертации опубликовано 13 статей в научных журналах.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, приложения и списка цитируемой литературы, включающего 96 наименований. Полный объем диссертации (вместе с 36 рисунками, 10 таблицами и списком литературы) составляет 159 страниц машинописного текста.

**СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Введение содержит краткую характеристику проблем, затрагиваемых в диссертации, формулировку ее основных положений и обоснование достоверности результатов.

Первая глава содержит обзор работ, посвященных исследованию структурно-динамических свойств дисперсных кремнеземов, исследуемых в диссертации: аэросила, силикагеля и аэрогеля. Показано, что по современным представлениям дисперсные кремнеземы представляют собой сложную систему, состоящую из трех основных сохраняющих свою химическую индивидуальность подсистем: остова  $SiO_2$ , гидроксильной (он) оболочки и адсорбированной на поверхности воды (водной оболочки)

Во второй части главы приведен обзор работ, посвященных исследованиям дисперсных кремнеземов с использованием спектроскопии НРН. Основное внимание исследователей было посвящено поведению воды, адсорбированной на поверхности, однако из-за отсутствия систематических исследований выводы относительно механизмов адсорбции остались полуэмпирическими. В конце главы сформулирована постановка задач исследований, составивших предмет диссертации.

Вторая глава посвящена рассмотрению методических вопросов. Описаны методика эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов, первичная математическая обработка спектральных данных, переход от экспериментального времяпролетного спектра НРН к спектру дважды амплитудно взвешенной плотности колебательных состояний (АВПС), процедуры приготовления образцов.

Основное внимание уделено новому методу анализа полученного спектра АВПС с точки зрения его принадлежности сложной многокомпонентной системе. Предложенный в диссертации разностно-корреляционный способ разложения суммарного спектра сложной системы на спектры составляющих ее компонентов (называемых далее *базисными спектрами*) основан на аддитивной модели спектра и введенном постулате: *если составляющие систему компоненты можно считать независимыми, то спектры этих компонентов некоррелированы между собой*. Согласно аддитивной модели любой экспериментально измеренный спектр сложной системы  $U_p^{(1)}$  может быть представлен в виде суммы спектров ее компонентов:

$$y_p^{(j)} = \sum_{i=1}^m k_i^{(j)} sp_i$$

где  $k_i^{(j)}$  - весовые множители базисных спектров,  $m$  - число базисных спектров,  $j$  нумерует экспериментальные спектры исследуемой системы, относящиеся к ее модификациям,  $sp_i$  - базисные спектры. Соответственно, базисные спектры системы определяются построением физически значимого базиса  $\{sp_i\}$  по обычной схеме линейной алгебры

$$sp_i = \sum_{j=1}^n k_j^{(i)} y_p^{(j)}, \quad i = 1, 2, \dots, m.$$

с учетом априорных знаний об исследуемой системе (а именно, о соотношениях между коэффициентами  $k_i^{(j)}$  и др.). Последнее достигается с помощью проведения эксперимента на семействе специальных образом приготовленных образцов.

Коэффициент линейной корреляции двух спектров равен

$$\lambda = \frac{\sum_r [sp_{1r} - \overline{sp_1}] [sp_{kr} - \overline{sp_k}]}{\sqrt{\sum_r [sp_{1r} - \overline{sp_1}]^2 \sum_r [sp_{kr} - \overline{sp_k}]^2}}$$

где  $\overline{sp_i} = \frac{1}{N} \sum_r sp_{ir}$ ,  $N$  - число точек в спектре. Условие равенства  $\lambda$  нулю означает равенство нулю числителя, что условно обозначается как  $c(sp_1, sp_k) = 0$ , что является математическим выражением критерия нулевого коэффициента линейной корреляции (КНKK).

Проверка предложенного метода осуществлена в численном эксперименте, а также на примере построения базиса реальной двухкомпонентной системы, который соответствует задаче очистки спектра от фона. Для решения этой задачи обычно получают систему, состоящую из двух независимо измеренных спектров

$$y_p^{(1)}(\omega) = sp_1(\omega)$$

$$y_p^{(2)}(\omega) = k_1 sp_1(\omega) + k_2 sp_2(\omega),$$

где  $sp_1(\omega)$  является спектром фона, а  $sp_2(\omega)$  - истинным спектром образца. Задача вычитания фона сводится к определению весового множителя  $k_1$ .

Основная идея разностно-корреляционного метода состоит в следующем. Согласно введенному постулату спектры  $sp_1(\omega)$  и  $sp_2(\omega)$  некоррелированы между собой. Разностный спектр  $\mathcal{R}y_p^{(21)} = y_p^{(2)} - a y_p^{(1)} = k_1 sp_1(\omega) + k_2 sp_2(\omega) - a sp_1(\omega)$ , где  $a$  - параметр, при  $a_0 = k_1$  тождественно совпадает со спектром  $k_2 sp_2(\omega)$ . Значение же параметра  $a_0$  можно найти, налагая условие некоррелированности спектров  $\mathcal{R}y_p^{(21)}$  и  $y_p^{(1)}$  в виде  $c(\mathcal{R}y_p^{(21)}, y_p^{(1)}) = 0$ . Решая это уравнение относительно коэффициента  $a$ , получаем значение  $a_0$ :

$$a_0 = \frac{\sum_{r=1}^N (y_{pr}^{(2)} - \overline{y_p^{(2)}}) * (y_{pr}^{(1)} - \overline{y_p^{(1)}})}{\sum_{r=1}^N (y_{pr}^{(1)} - \overline{y_p^{(1)}})^2}$$

Полученные спектры  $a_0 y_p^{(1)} = k_1 sp_1$  и  $\mathcal{R}y_p^{(21)} = y_p^{(2)} - a_0 y_p^{(1)} = k_2 sp_2$  представляют собой искомые базисные спектры системы.

Построение базиса 3-компонентной системы, каковыми являются исследованные дисперсные кремнеземы, производится путем сведения ее к набору "2-компонентных" задач на основе задания в эксперименте соотношений между величинами  $k_i^{(j)}$ . Возможность выбора различной последовательности перехода от 3-х компонентной системы к двухкомпонентной позволяет использовать различные независимые варианты построения базиса, что может служить дополнительной проверкой результата.

Третья глава посвящена исследованию колебательных спектров аэросила. Образец представляет собой порошок, состоящий из ультрамалых сферических частиц дисперсного кремнезема. Он получается в процессе высокотемпературного гидролиза  $siCl_4$  в кислородно-водородном пламени согласно реакции  $siCl_4 + O_2 + H_2O \rightarrow siO_2 + 4HCl$ . Изучался аэросил с удельной поверхностью 380 м<sup>2</sup>/г (образец А380).

Для получения трех базисных спектров компонентов (ядра, он-и водной оболочек) были приготовлены три модификации образца, спектры которых согласно аддитивной модели являлись линейно независимыми: воздушно-сухой, или исходный, образец,

содержавшийся на воздухе в нормальных условиях, *высушенный* образец с уменьшенным вкладом спектра гидроксильной оболочки и без вклада спектра водной оболочки ( $T=700^{\circ}\text{C}$ ), и *дейтерированный* образец с уменьшенными за счет дейтерозамещения вкладами он и  $\text{H}_2\text{O}$  оболочек.

Построение базисных спектров компонентов было произведено с использованием разностно-корреляционного метода в двух независимых вариантах. В первом случае - с использованием априорной информации а) о пропорциональном замещении атомов водорода атомами дейтерия в дейтерированном образце и б) о полном удалении адсорбированной воды и частичном удалении гидроксильной оболочки с поверхности высушенного образца. Во втором - с использованием информации а) о полном удалении адсорбированной воды и частичном удалении гидроксильной оболочки с поверхности высушенного образца и б) об интегральной интенсивности спектра водной оболочки.

Полученные в обоих вариантах базисные спектры практически совпали между собой, что позволяет говорить о получении физически значимого базиса сложной системы аэросила. На рис. I приведены спектр исходного образца аэросила и базисные спектры составляющих его компонентов: ядра, он-оболочки и адсорбированной воды.

Четвертая глава посвящена изучению колебательных спектров силикагеля, получаемого в процессе высушивания водного раствора неустойчивой кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . В диссертации изучались образцы со средним диаметром пор 20 и 100 Å (соответственно СГ20 и СГ100).

Для получения базисных спектров, так же как для случая аэросила, были исследованы два семейства образцов, каждое из которых состояло из исходного, высушенного и дейтерированного. В отличие от аэросила в высушенных образцах силикагеля по сравнению с исходными вклад спектра водной оболочки уменьшен, но не равен нулю, а вклад гидроксильной оболочки остался прежним, что связано с особенностями сушки силикагелей. Построение базисных спектров СГ20 и СГ100 также было осуществлено двумя способами. В первом - с использованием информации а) о пропорциональном замещении атомов водорода атомами дейтерия в дейтерированном образце и б) о частичном удалении адсорбированной воды с поверхности высушенного образца, не

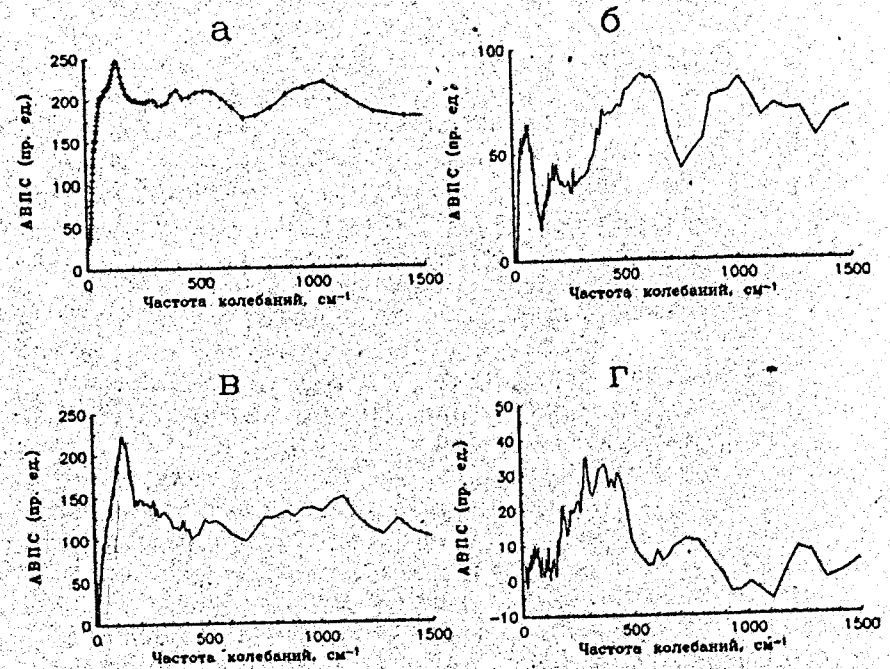


Рис. I. Спектры АВПС воздушно-сухого аэросила А380 и парциальные спектры его компонентов,  $T=100\text{K}$ : а. исходный аэросил; б. адсорбированная вода; в. гидроксильная оболочка; г. остов

затрагивающем гидроксильную оболочку. Во втором - а) о частичном удалении адсорбированной воды с поверхности высушенного образца и б) об уменьшении вкладов (не обязательно одинаковом) водной и гидроксильной оболочек в спектре дейтерированного образца. Полученные в обоих случаях базисные спектры для каждого из образцов силикагелей достаточно подобны, что свидетельствует о получении физически значимого базиса сложной системы силикагеля, спектры кремнеземных остовов, он- и водных оболочек

исследованных образцов приведены на рис.2б, в-4б, в и рис.4д и е.

При сравнении спектров водных компонентов СГ100 и СГ20 между собой и со спектром быстрозамороженной воды (рис.4 д, е и ж) было предположено, что каждый из них является составным и включает в себя спектр квазисвободной воды, удерживаемой в порах, и спектр воды, адсорбированной на стенках пор. Для получения этих двух спектров к составным спектрам водных оболочек был применен разностно-корреляционный метод разложения. Было предположено, что спектр квазисвободной воды совпадает по форме со спектром быстрозамороженной воды. В результате были получены спектры адсорбированной воды (см. рис. 4б и 4в), которые оказались практически одинаковыми для обоих силикагелей.

Пятая глава посвящена изучению спектров колебаний аэрогеля, получаемого в результате катализированного щелочью гидролиза тетраэтилортосиликата  $[Si(OCH_2CH_3)_4]$  в спиртовом растворе. Полученная в результате монокремниевая кислота при высушивании разлагается с образованием силикатного полимера пористой структуры. В диссертации изучался образец аэрогеля с массовой плотностью 200 кг/м<sup>3</sup> (образец АГ200).

Для получения базисных спектров, так же как для случая аэросила, были изготовлены три образца: исходный, высушенный и дейтерированный. В высушенном образце аэрогеля по сравнению с исходными вклад спектра водной оболочки уменьшен, но не равен нулю, а вклад гидроксильной оболочки остался одинаковым, что связано с особенностями сушки.

Как и в предыдущих случаях, построение базисных спектров аэрогеля также было осуществлено с использованием разностно-корреляционного метода двумя независимыми способами. В первом - с информацией а) о пропорциональном замещении атомов водорода атомами дейтерия в дейтерированном образце и б) о частичном удалении адсорбированной воды с поверхности высушенного образца, не затрагивающей гидроксильную оболочку. Во втором - а) о частичном удалении адсорбированной воды с поверхности высушенного образца и б) об уменьшении вкладов (не обязательно одинаковом) водной и гидроксильной оболочек в спектре дейтерированного образца. Оба набора полученных базисных спектров мало отличаются, что позволяет говорить о получении физически значимого базиса сложной системы аэрогеля. Спектры

кремнеземного остова, он- и водной оболочек исследованного образца приведены на рис.2г-4г.

Шестая глава посвящена сравнительному анализу спектров колебаний изученных дисперсных кремнеземов. Полученные базисные спектры представляют собой уникальные наборы структурно-динамических "отпечатков пальцев", сравнительный анализ которых позволяет сделать ряд важных заключений о структуре исследованных объектов.

Для *колебательных спектров кремнеземных остовов* основным результатом является установление существенных различий в спектрах изученных веществ (рис.2). Анализ позволяет разбить спектры на три группы: аэросил и стекло, силикагели и отдельно аэрогель. Относительно первой группы можно сказать, что спектры этих образцов очень близки, следовательно, должны быть близки и структуры аэросила и стекла. Различия в спектрах можно объяснить наличием в стекле следов структурной воды. В группе силикагелей обращает на себя внимание различие спектров остовов у образцов с разным диаметром пор. Это различие свидетельствует о лабильности структуры силикагелей. Для спектра аэрогеля главной особенностью является его "квазимолекулярная" структура, характерная для полимеров, что свидетельствует о квазирегулярности структуры.

*Спектры колебаний гидроксильных компонентов*, приведенные на рис.3, могут быть сгруппированы попарно: аэросил-аэрогель, и два силикагеля. Сходство спектров внутри каждой группы говорит о сходстве соответствующих им гидроксильных оболочек. Поскольку известно, что он-оболочку аэросила составляют, в основном, силанольные (Si-ОН) группы, делается вывод о преобладании этих групп и на поверхности аэрогеля. Узкополосность спектров последнего говорит об определенной однородности ориентаций групп он относительно связывающих их атомов кремния, что является следствием квазирегулярного расположения атомов остова. Спектры он-оболочек силикагелей разнятся между собой и отличаются от спектров аэросила и аэрогеля. Последнее свидетельствует о том, что колебания силанольных групп не являются в силикагелях определяющими. Предположено, что в случае силикагелей гидроксильная оболочка формируется, в основном, силандиольными и силантриольными группами, число которых меняется от образца к образцу. Этим фактом обусловлено различие спектров двух силикагелей. Предложенная интерпретация согласуется с



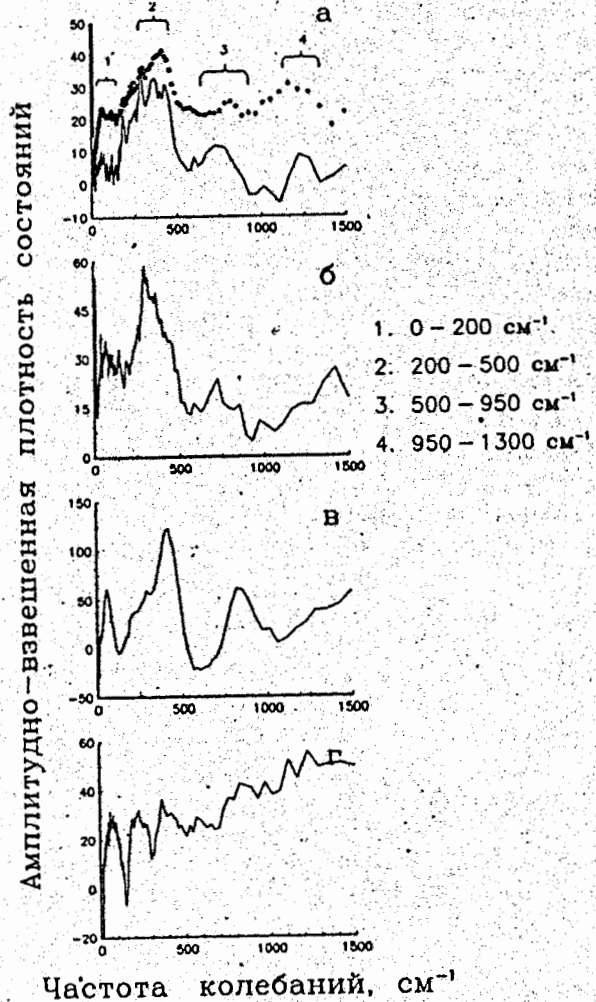


Рис.2. Базисные спектры колебаний остовов воздушно-сухих образцов дисперсных кремнеземов,  $T=100^\circ\text{C}$ .  
 а. Аэросил А380 (сплошная линия) и стекло (точки);  
 б. и в. силикагели SG100 и SG20, соответственно; г. аэрогель.

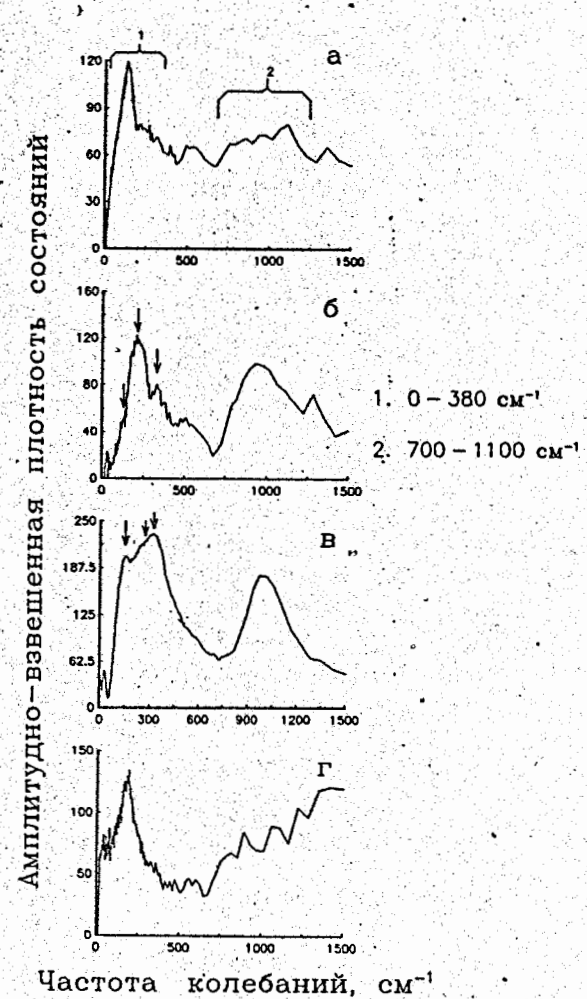


Рис.3. Базисные спектры колебаний гидроксильных компонентов воздушно-сухих дисперсных кремнеземов,  $T = 100^\circ\text{C}$ .  
 а. Аэросил А380; б. и в. силикагели SG100 и SG20, соответственно;  
 г. аэрогель АГ200.

результатами квантовохимического расчета.

Спектры колебаний водных компонентов приведены на рис.4. Анализ показывает, что главным центром адсорбции как в аэросиле, так и в аэрогеле, является силианольная группа. Различия спектров аэросила и аэрогеля связывается с различным характером адсорбции: коллективным на аэросиле (молекулы воды образуют "квазикаплю" на силианольном центре, при этом две молекулы воды из капли связаны с атомом кремния силианольного центра координационным образом) и индивидуальным на аэрогеле (практически отсутствуют водородные связи). Спектры воды, адсорбированной на поверхности пор силикагелей, отличаются от таковых аэросила и аэрогеля. Это говорит о том, что центры адсорбции воды в силикагелях устроены отлично от центров адсорбции в аэросиле и аэрогеле. В то же время совпадение спектров адсорбированной воды в обоих силикагелях говорит о том, что наиболее активные центры адсорбции в них одинаковы.

### ВЫВОДЫ

1. На примере набора дисперсных кремнеземов, включающего искусственные продукты аэросил, силикагель и аэрогель, обоснована возможность применения спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов для изучения не только объемных, но и поверхностных колебаний высокодисперсных веществ; получены наборы колебательных спектров неупругого рассеяния нейтронов семейств этих кремнеземов.

2. Подробно рассмотрена аддитивная модель дисперсного кремнезема, уточнены понятия остова (ядра), гидроксильной и водной оболочек. Показано, что к гидроксильной и водной оболочкам следует относить группы атомов, находящихся в непосредственной связи с он- группами и молекулами воды.

3. Предложен и обоснован разностно-корреляционный метод определения спектров компонентов сложной системы из ее экспериментальных спектров, базирующийся на введенном постулате некоррелированности спектров независимых систем.

4. Получены наборы базисных спектров компонентов (остова, водной и гидроксильной оболочек) изученных кремнеземов.

5. Установлено существенное различие в спектрах остовов изученных кремнеземов, отражающее различия в структуре последних; показано, что структура остова аэросила наиболее

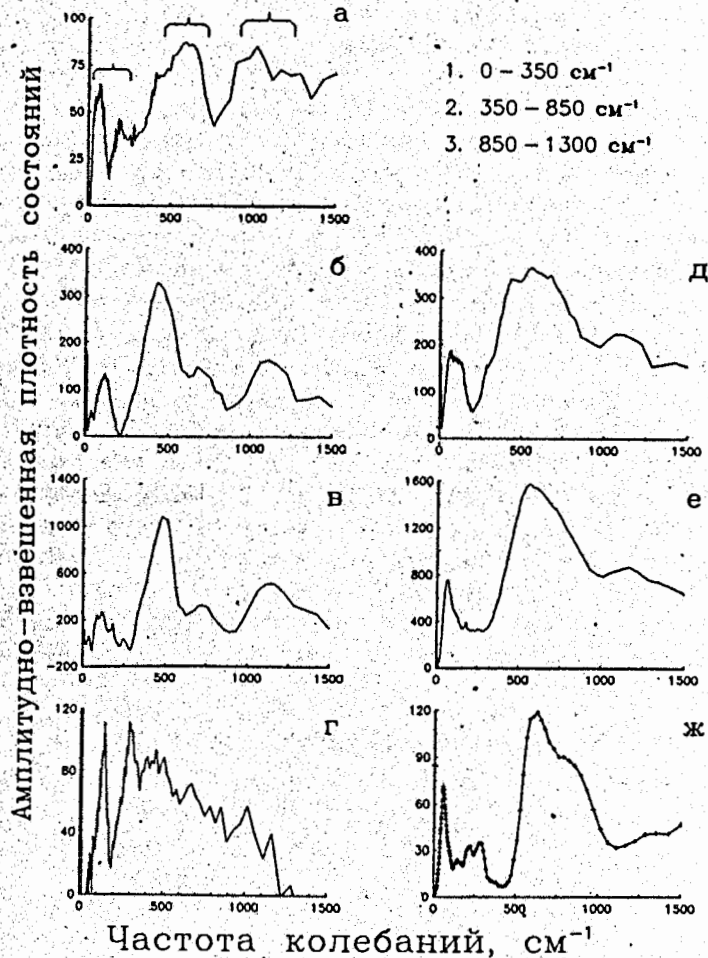


Рис.4. Базисные спектры колебаний водных компонентов воздушно-сухих образцов дисперсных кремнеземов, T=10K. а. Аэросил А380; б. и в. силикагели СГ100 и СГ20, соответственно; г. аэрогель АГ200; д, е. силикагели СГ100 и СГ20, соответственно; ж. быстро замороженная вода.



подобна структуре стекла; что структура остова силикагеля зависит от размера пор; что структура остова аэрогеля имеет "квазимолекулярный" характер. Сделано заключение о принадлежности исследованных кремнеземов к различным структурным модификациям.

6. Выявлены существенные различия в спектрах колебаний гидроксильных оболочек исследованных дисперсных кремнеземов, объясняемые различием структур этих оболочек; показано, что гидроксильные оболочки аэросила и аэрогеля состоят преимущественно из силанольных групп, а силикагелей - из силанольных, силандиольных и силантриольных групп.

7. Произведен анализ спектров водных компонентов кремнеземов; различие этих спектров связано с различной природой адсорбционных центров поверхности изученных кремнеземов.

8. Высказана и обоснована гипотеза о существовании в порах силикагелей двух типов воды - связанной с поверхностью и квазисвободной. Определено, что спектры связанной с поверхностью воды очень близки для силикагелей с различным диаметром пор, что говорит о том, что адсорбция воды в силикагелях происходит на центрах одинаковой структуры.

9. Обоснован постулат некоррелированности спектров независимых физических объектов, уточнено понятие независимости физических объектов.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Sheka E.F., Natkaniec I., Khavryutchenko V.D., Nechitailov P.B., Muzychka A.Yu., Ogenko V.M., Markichev I.V., Brankowski J., Krawczik J. Vibrational spectroscopy of dispersed silica: inelastic neutron scattering// Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. -1990. -Vol.54/55 -P.855-876.
2. Sheka E., Khavryutchenko V., Natkaniec I., Ogenko V., Markichev I., Muzychka A., Nechitailov P. Neutron spectroscopy of water adsorbed on silica// Physica B. -1991. -Vol.174. -P.182-186
3. I.Natkaniec, J.Fricke, V.Khavryutchenko, I.Markichev, A.Muzychka, V.Ogenko, G.Reichenauer and E.Sheka. Water on amorphous silicas: INS study// Physica B. -1992. -Vol.180&181. -P.522-524.

4. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф. Метод построения базисных спектров многокомпонентной системы: критерий нулевого коэффициента корреляции// Сообщения ОИЯИ. -PI4-92-85. -Дубна, 1992.
5. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф. Построение базисных спектров колебаний многокомпонентной системы. I. Аэросил// Сообщения ОИЯИ. -PI4-92-86. -Дубна, 1992.
6. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф. Построение базисных спектров колебаний многокомпонентной системы. 2. Силикагель// Сообщения ОИЯИ. -PI4-92-87. -Дубна, 1992.
7. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф., Нечитайлов П.Б., Хаврюченко В.Д., Муzychка А.Д. Колебательная спектроскопия воды, адсорбированной на аэросиле// Журнал структурной химии. -1992. -Т.33. -С.66
8. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф. Метод построения базисных спектров многокомпонентной системы: критерий нулевого коэффициента корреляции// Журнал структурной химии. -1993. -Т.34, №1.
9. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф. Построение базисных спектров колебаний многокомпонентной системы. I. Аэросил// Журнал структурной химии. -1993. -Т.34, №1.
10. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф. Построение базисных спектров колебаний многокомпонентной системы. 2. Силикагель// Журнал структурной химии. -1993. -Т.34; №1.
11. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф. Построение базисных спектров колебаний многокомпонентной системы. 3. Аэрогель// Журнал структурной химии. -1993. -Т.34, №4.
12. И.В.Маркичев, В.Д.Хаврюченко, И.Натканец, Е.Ф.Шека. Сравнительный анализ колебательных спектров дисперсных кремнеземов и их компонентов// Журнал структурной химии. -1993. -Т.34, №4.
13. Маркичев И.В., Натканец И., Шека Е.Ф., Нечитайлов П.Б., Хаврюченко В.Д., Муzychка А.Д. Колебательная спектроскопия дисперсных кремнеземов: неупругое рассеяние нейтронов// Журнал физической химии. -1993. -Т.67, №1
14. E.Sheka, V.Khavryutchenko, I.Natkaniec, I.Markichev, V.Ogenko. Inelastic neutron scattering study of the disperse silica surface vibrations// VII International Conference on Vibrations at Surfaces. -St.Margherita, Italy. -1993. -B28.

под. 6 пер. 15.11.93 г.

ТМН Зак. 8072 ТИР. 100