

3. Dewar M. J. S. // Int. J. Quantum Chem. Symp.— 1988.— N 22.— P. 557—566.
4. Dewar M. J. S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc.— 1977.— 99, N 15.— P. 4899—4907.
5. Бурштейн К. Я., Исаев А. Н. // Журн. структур. химии.— 1986.— 27, № 3.— С. 3—7.
6. Dewar M. J. S., Zebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. // J. Amer. Chem. Soc.— 1985.— 107, N 13.— P. 3902—3909.
7. Горлов Ю. И., Заец В. А., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия.— 1986.— 22, № 5.— С. 533—945.
8. Грагеров И. П., Погорелый В. К., Франчук И. Ф. Водородная связь и быстрый протонный обмен.— Киев : Наук. думка, 1978.— 215 с.
9. Водородная связь / Под. ред. Н. Д. Соколова.— М. : Наука, 1981.— 286 с.
10. Hobza P., Zahradnik R. Intermolecular complexes.— Prague Academia, 1988.— 307 p.
11. Del Bene J. E. // J. Phys. Chem.— 1988.— 92, N 10.— P. 2874—2880.
12. Ugliengo P., Saunders V. P., Carrone E. // Surf. Sci.— 1989.— 224, N 2.— P. 498—514.
13. Давыдов В. Я., Киселев А. В., Кузнецов В. В. // Журн. физ. химии.— 1965.— 39, № 8.— С. 2058—2064.
14. Платонов В. В., Третьяков Н. Е., Филимонов В. Н. // Успехи фотоники.— 1971.— № 2.— С. 92—109.
15. Bunker B. C., Haaland D. M., Michalske T. A., Smith W. L. // Surf. Sci.— 1989.— 222, N 1.— P. 95—118.
16. Tsutsumi K., Emori H., Takahashi H. // Bull. Chem. Soc.— Jap.— 1975.— 48, N 10.— P. 2613—2617.
17. Киселев А. В., Кузнецов В. В., Лапин С. Н. // Коллоид. журн. 1976.— 38, № 1.— С. 158—162.
18. Адамсон А. Физическая химия поверхностей.— М. : Мир, 1979.— 568 с.
19. Jaussack M. J., Parfitt G. Chemistry of Interface.— Chichester : Ellis Howood, 1981.— 320 p.
20. Брей В. В., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия.— 1989.— 25, № 1.— С. 99—103.
21. Gordon A., Ford R. The Chemist's Companion.— New York : J. Wiley, 1972.— 490 p.
22. Никитин Е. Е. // Хим. физика.— 1987.— 6, № 12.— С. 1603—1616.
23. Freeman D. L., Doll J. D. // J. Chem. Phys.— 1983.— 78, N 10.— P. 6002—6009.
24. Жданов В. П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности.— Новосибирск : Наука, 1988.— 319 с.
25. Цирельсон В. Г., Антипин М. Ю. // Проблемы кристаллохимии.— М : Наука, 1989.— С. 119—160.
26. Miller W. H., Ruf B. A. // J. Chem. Phys.— 1988.— 89, N 10.— P. 6298—6304.
27. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Квантовая химия органических соединений, механизмы реакций.— М. : Химия, 1986.— 248 с.
28. Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Туннельные явления в химической физике.— М. : Наука, 1986.— 294 с.
29. Basilevsky M. V. // Chem. Phys.— 1977.— 24, N 1.— P. 81—89.
30. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции.— М. : Мир, 1975.— 380 с.
31. Пахлов Е. М., Воронин Е. Ф., Богилло В. И., Чуйко А. А. // Докл. АН УССР.— 1989.— № 8.— С. 50—52.
32. Берсукер И. Б. // Журн. физ. химии.— 1985.— 59, № 5.— С. 1099—1111.
33. Miller W. H. // J. Amer. Chem. Soc.— 1979.— 101, N 23.— P. 6810—6814.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 23.07.90

УДК 537.29:537.534

В. А. Назаренко, Г. Н. Мельниченко, В. А. Покровский

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В АДсорбЦИОННОМ СЛОЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛЕВОЙ ДЕСОРБЦИИ

На основании физической модели, включающей возможность миграции адсорбированных частиц вдоль поверхности полевого эмиттера, объяснены наблюдаемые в эксперименте зависимости концентрационной релаксации в адсорбционном слое (полевая ионизация) и температурные зависимости (полевая десорбция).

Явление полевой ионизации в сочетании с масс-спектрометрией широко используется в химии для аналитических целей. Между тем помимо ионизации на поверхности полевого эмиттера протекают химические превращения, процессы адсорбции, десорбции и миграции, являющиеся предметом изучения химии и физики поверхности. В работе [1] была предложена аналити-

© **В. А. Назаренко**, Г. Н. Мельниченко, В. А. Покровский, 1993

ческая модель, связывающая ионный ток в квазистационарном режиме с константами скоростей поверхностных процессов и внешними параметрами, такими как температура, давление, напряженность поля.

В настоящей работе в модель включаются релаксационные процессы, возникающие при ступенчатом изменении внешних параметров. Как и в [1], поверхность эмиттера условно разделим на зону ионизации площадью σ и зону подпитки площадью S , на которой ионизацию полагаем отсутствующей. Обе зоны связаны между собой потоком мигрирующих по поверхности и нейтральных частиц. Пусть длина границы раздела зон ионизации и подпитки L , концентрации адсорбированных в них частиц n и N , концентрация поверхностных вакансий n_0 , поток молекул из газовой фазы v , константы скоростей ионизации и десорбции соответственно k_i и k_d , константа скорости миграции, нормированная на единицу длины границы раздела, k_m . Зависимости поверхностных концентраций от времени даются системой дифференциальных уравнений:

$$-\frac{dN}{dt} = nk_i + nk_d + (n - N)k_m \frac{L}{\sigma} - v \left(1 - \frac{n_0}{n}\right), \quad (1)$$

$$-\frac{dn}{dt} = nk_d - (n - N)k_m \frac{L}{S} - v \left(1 - \frac{N}{n_0}\right). \quad (2)$$

Для всех известных типов полевых эмиттеров выполняется неравенство $S \gg \sigma$, что позволяет пренебречь миграционным потоком из зоны ионизации в зону подпитки. В таком приближении решение (2) имеет вид

$$N = ce^{-(k_0 + k_d)t} + \frac{v}{k_0 + k_d},$$

где $k_0 = \frac{v}{n_0}$. Введем начальные условия: $N = N_1$ при $t = 0$ и $N = N_2$ при $t \rightarrow \infty$; тогда

$$N_1 = v/k_0 + k_{d1}, \quad N_2 = v/k_0 + k_{d2}, \quad N = N_2 - \Delta N e^{-\Gamma t}, \quad (3)$$

где $\Delta N = N_2 - N_1$, $\Gamma = k_0 + k_d$.

Выражение (3) описывает динамику установления стационарного состояния в зоне подпитки полевого эмиттера после скачкообразного изменения условий (например, температуры или поля) на его поверхности при $t = 0$. Подставляя (3) в (1), получаем уравнение для n :

$$\frac{dn}{dt} = -An + k_m \frac{L}{\sigma} (N_2 - \Delta N e^{-\Gamma t}) - v = 0,$$

где $A = \Gamma + k_i + k_m \frac{L}{\sigma}$. Интегрируя его и вводя начальные условия аналогично тому, как это было сделано выше, т. е. $n = n_1$ при $t = 0$ и $n = n_2$ при $t \rightarrow \infty$, найдем для концентрации в зоне ионизации

$$n = n_2 + \left[-\Delta n + \Delta N \left(1 + k_i/k_m \frac{L}{\sigma}\right) \right] \exp(-At) - \left[\Delta N \left(1 + k_i/k_m \frac{L}{\sigma}\right) \right] \exp(-\Gamma t). \quad (4)$$

Очевидно, ионный ток $I = k_i n \sigma$. Характерной особенностью выражения (4) является наличие в нем характеристик двух переходных процессов, отличающихся параметрами A и Γ . Первый из них описывает релаксацию в зоне ионизации, второй — в зоне подпитки. В тех случаях, когда выполняется условие $A \gg \Gamma$, релаксация в зоне ионизации происходит значительно быстрее.

Удобнее всего наблюдать переходные процессы на нитевидных эмиттерах с развитой поверхностью, обладающей большой адсорбционной емкостью. Согласно существующим представлениям, при комнатной температуре для таких эмиттеров выполняется неравенство $A \gg \Gamma$. Численные оценки показывают, что время релаксации в зоне ионизации составляет доли секунды. Таким образом, если нагретый эмиттер охлаждается за то

же время до комнатной температуры, то этим процессом можно пренебречь и зависимость ионного тока от времени определяется суммой $k_0 + k_d$. Для полевой масс-спектрометрии типичной является ситуация, когда скорость испарения в нейтральном состоянии мала, так что $k_0 \gg k_d$ и кинетика релаксации определяется скоростью адсорбции из газовой фазы. Принято считать, что k_0 составляет величину порядка обратной секунды при давлении 10^{-4} Па. Однако истинная площадь нитевидного эмиттера с развитой поверхностью по меньшей мере на два порядка превосходит площадь цилиндра соответствующего радиуса. Соответственно возрастает адсорбционная емкость зоны подпитки и время ее заполнения, которое может составлять сотни секунд.

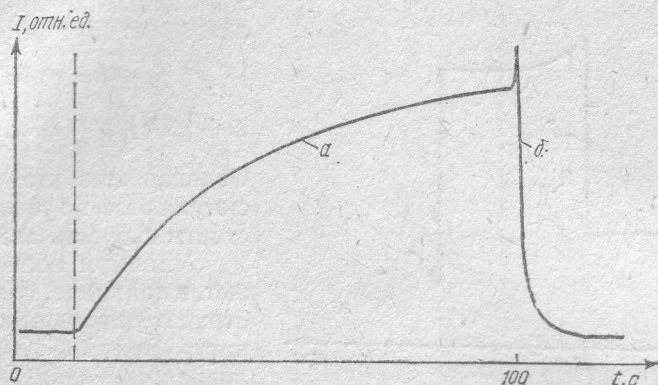


Рис. 1. Зависимость тока ионов холестерина от времени при резком охлаждении полевого эмиттера от 600 К до комнатной температуры (кривая а) и при нагреве до температуры 600 К (кривая б)

Сказанное подтверждается графиком зависимости тока ионов холестерина от времени при резком охлаждении эмиттера от температуры ~ 600 К до комнатной (рис. 1, кривая а). Видно, что релаксация характеризуется одним процессом и завершается за время ~ 80 с (постоянная времени регистрирующей системы составляла 10^{-1} с). Из условия $k_0 \gg k_d$ следует также, что при относительно низких температурах время релаксации от конечной температуры не зависит (k_0 определяется только давлением напускаемого газа). При резком нагреве эмиттера возрастают скорости поверхностной миграции (т. е., как и раньше, $A \gg \Gamma$) и десорбции, что ведет к ускорению релаксации, а сама скорость начинает зависеть от температуры. Это ускорение иллюстрируется кривой б на рис. 1.

Максимум тока, наблюдаемый для холестерина, характерен не для всех веществ. Для выяснения условий появления экстремума приравняем нулю первую производную функции (4):

$$t_{ex} = \ln \frac{A}{\Gamma} \left[1 - \frac{\Delta n}{\Delta N / (1 + k_i/k_m \frac{L}{\sigma})} \right] / A - \Gamma. \quad (5)$$

Поскольку $t_{ex} > 0$, выражение под знаком логарифма должно превышать единицу:

$$1 - \frac{\Gamma}{A} > \left(1 + k_i/k_m \frac{L}{\sigma} \right) \frac{\Delta n}{\Delta N}. \quad (6)$$

Рассмотрим предельный случай, когда $A \gg \Gamma$ и условие (6) имеет вид

$$\frac{\Delta n}{\Delta N} < \left(1 + k_i/k_m \frac{L}{\sigma} \right). \quad (7)$$

Нетрудно показать, что при этом знак второй производной функции (4) совпадает со знаком ΔN , т. е. для появления максимума необходимо $N_2 - N_1 > 0$, что возможно лишь при положительном скачке температуры, как это и имеет место в эксперименте. Если $\Delta n > 0$, то неравенство (7) выполняется всегда; однако, как следует из результатов [1], это возможно лишь при условии $k_d \ll k_0$, что маловероятно при высоких температурах.

Более реальной является ситуация, когда $\Delta n < 0$. Тогда (7) должно выполняться для абсолютных значений приращений концентраций, и для существования максимума скорости миграции и ионизации должны быть, по меньшей мере, одного порядка. Физически появление максимума можно объяснить следующим образом. Скачок температуры приводит к резкому росту тока за счет увеличения скорости поверхностной миграции. Одновременно, но с меньшей скоростью (поскольку всегда $k_m \frac{L}{\sigma} > k_d$), увеличивается десорбционный поток из зоны подпитки, т. е. снижается концентрация молекул в ней, что сопровождается уменьшением миграционного потока.

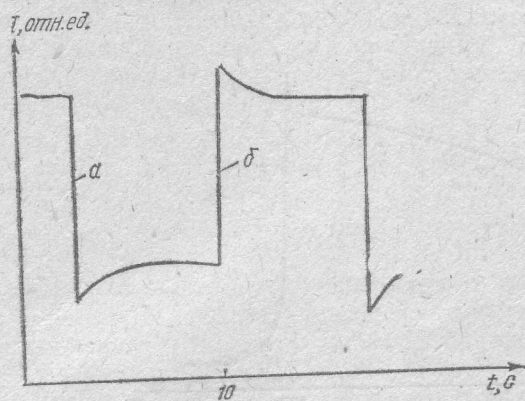


Рис. 2. Зависимость тока ионов бензола от времени при повышении температуры до 600 К (кривая а) и при снижении температуры до комнатной (кривая б)

Максимальную концентрацию в зоне ионизации найдем, подставляя t_{ex} из (5) в (4):

$$n_{max} = n_2 + |\Delta N| \left(1 + k_i/k_m \frac{L}{\sigma} \right). \quad (8)$$

Отсюда видно, что величина максимума растет с увеличением константы скорости миграции.

Минимум ионного тока может, в принципе, появляться при отрицательном перепаде температур при $\Delta n < 0$ (явно нефизичная ситуация) и при $\Delta n > 0$, если выполняется условие (7) (величина ΔN положительна). Это условие требует наличия значительного миграционного потока,

что мало вероятно при низких температурах; в нашей практике такие случаи не встречались.

В другом предельном случае, когда $A \simeq \Gamma$, (6) приводится к виду

$$\frac{\Delta n}{\Delta N} < S \left(1 + k_i/k_m \frac{L}{\sigma} \right)^{-1}, \quad (9)$$

где $S = (A - \Gamma)/A$. Нетрудно показать, что в этом приближении вторая производная пропорциональна $n_1 - n_2 = \Delta n$. Поскольку при положительном температурном перепаде $\Delta N < 0$, условие (9) всегда выполняется, если $\Delta n > 0$, т. е. возможно появление максимума. Однако, как указывалось выше, для этого необходимо $k_d \ll k$, т. е. перепад должен быть мал, а вместе с ним мала и величина максимума.

Более благоприятна ситуация для возникновения минимума ($\Delta n < 0$, $\Delta N < 0$), хотя для выполнения неравенства (9) требуется сильное условие

$$|\Delta N| \gg |\Delta n|. \quad (10)$$

При отрицательном скачке температуры ($\Delta n > 0$, $\Delta N > 0$) возможно появление максимума. Для этого необходимо выполнение условий (9) (для абсолютных величин) и (10). Их, очевидно, можно выполнить, если $k_m \frac{L}{\sigma} \gg k_i$, $N_1 \gg n_1$ (при подъеме температуры) и $N_2 \gg n_2$ (при снижении). Все эти условия выполняются, по-видимому, при полевой ионизации бензола, что иллюстрируется рис. 2 (соблюдение исходного условия $A \simeq \Gamma$ обеспечивается большим напуском).

Рассмотрим переходный процесс после включения ионизирующего поля при постоянной температуре. В этом случае, очевидно, $\Delta N = 0$, $n_1 = N_1$ и выражение (4) упрощается

$$n = n_2 + (n_1 - n_2) e^{-At}. \quad (11)$$

Поскольку $n_1 > n_2$, ток должен падать экспоненциально, что демонстрируется рис. 3. Если подобрать параметры эксперимента так, чтобы выпол-

нялось условие $A \simeq \Gamma = k_0 + k_d$, то кривые переходных процессов при включении поля можно использовать для нахождения константы скорости десорбции. Поскольку декремент затухания функции (11) равен в этом случае Γ , достаточно для этого найти его величину для двух измеренных давлений напускаемого газа.

Характерной особенностью метода полевой десорбции является нанесение пробы непосредственно на поверхность полевого эмиттера. Таким образом, способ доставки частиц в зону ионизации является основным отличием методов полевой ионизации от метода полевой десорбции: для последнего отсутствует поток молекул из объема. В этом случае система уравнений (1), (2) упрощается и приобретает вид

$$\frac{dn}{dt} + n(k_i + k_d) - k_m \frac{L}{\sigma} (N - n) = 0, \quad (12)$$

$$\frac{dN}{dt} + Nk_d + k_m \frac{L}{S} (N - n) = 0. \quad (13)$$

В качестве начальных условий примем существование монослоя изучаемых молекул на периферии эмиттера в зоне подпитки. Специфические условия нитевидного эмиттера, а именно, малые радиусы закругления дендритов и соответственно большие коэффициенты ионизации позволяют пренебречь величиной n в сравнении с N . В результате получаем дифференциальное уравнение для N в виде

$$\frac{dN}{dt} = - \left(k_d + k_m \frac{L}{S} \right) N. \quad (14)$$

Согласно сделанным ранее допущениям, следовало бы пренебречь величиной $k_m \frac{L}{S}$ в сравнении с величиной k_d в рамках предположения $S \gg \sigma$. Однако специфические условия полевой десорбции, оперирующей с нелетучими соединениями, т. е. такими, для которых k_d мало, могут привести к тому, что в некоторых особых случаях, при комнатной или азотной температурах, пренебрежение $k_m \frac{L}{S}$ по сравнению с k_d окажется некорректным. На этот случай сохраним этот член в решении уравнения (14), которое принимает вид

$$N = c \exp \left[- \left(k_d + k_m \frac{L}{S} \right) t \right].$$

Накладывая принятые ранее начальные условия $N = n_0$ при $t = 0$, получаем для поверхностной концентрации в зоне подпитки выражение

$$N = n_0 e^{- \left(k_d + k_m \frac{L}{S} \right) t}.$$

Как видно из этой формулы, убывание адсорбированных молекул в зоне подпитки идет по двум путям: десорбция в нейтральной форме, характеризуемая константой k_d , и миграция в зону ионизации. Необходимость сохранения миграционного члена относится к тому случаю, когда миграционный процесс является единственным путем ухода частиц из зоны подпитки.

Подставляя полученное выражение в уравнение для поверхностной концентрации в зоне ионизации, получаем

$$\frac{dn}{dt} + n(k_i + k_d) - k_m \frac{L}{\sigma} n_0 \exp \left[- \left(k_d + k_m \frac{L}{S} \right) t \right].$$

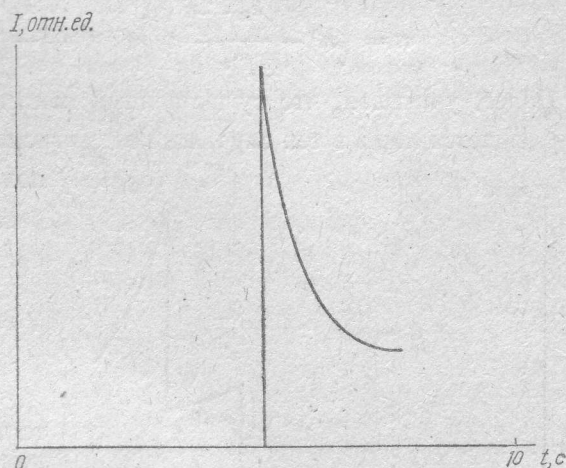


Рис. 3. Уменьшение ионного тока полевого эмиттера со временем

Решение этого уравнения имеет вид

$$n = c \exp [-(k_i + k_d)t] + k_m \frac{L}{\sigma} n_0 \exp \left[-\left(k_d + k_m \frac{L}{\sigma}\right)t \right] / \left(k_i - k_m \frac{L}{\sigma}\right).$$

Согласно принятым допущениям, $k_i \gg k_m \frac{L}{\sigma}$ и, миграционным членом в знаменателе можно пренебречь. Примем также для зоны ионизации $k_i \gg k_d$. Накладывая начальное условие $t = 0$, $n = n^0$, получаем

$$n = \left(n^0 - \frac{k_m \frac{L}{\sigma}}{k_i} n_0\right) e^{-k_i t} + \frac{k_m \frac{L}{\sigma}}{k_i} n_0 e^{-\left(k_d + k_m \frac{L}{\sigma}\right)t}.$$

Далее, учитывая, что существенный ионный ток с полевого эмиттера наблюдается лишь в тех случаях, когда отношение $k_m \frac{L}{\sigma} / k_i$ не слишком мало,

получаем при выполнении неравенства $k_m \frac{L}{\sigma} / k_i \gg n^0$ для внезапного изменения условий на эмиттере

$$I = k_i n \sigma = n_0 k_m L \left[e^{-\left(k_d + k_m \frac{L}{\sigma}\right)t} - e^{-k_i t} \right]. \quad (15)$$

Итак, временная зависимость тока полевой десорбции при внезапном изменении условий на поверхности содержит два существенно различных механизма. Первый из них, определяющий нарастающую часть ионного тока, определяется коэффициентом ионизации в зоне подпитки и соответственно происходит быстро, практически мгновенно с точки зрения регистрирующей системы масс-спектрометра. Второй процесс, определяемый убыванием



Рис. 4. Зависимость тока ионов холестерина от времени при ступенчатом росте температуры эмиттера с развитой поверхностью

числа частиц, происходит гораздо медленнее, так что ток достигает максимального значения, определяемого приближенной формулой $I = n_0 k_m \sigma$. Интересно отметить, что идентичный результат уже был получен ранее [1] для полевой ионизации при выполнении неравенств $k_d \gg k_m \frac{L}{\sigma} \gg k_0 \gg k_i$; в этом случае действительно в зоне ионизации создаются условия, аналогичные полевой десорбции. Рассмотрим, что дает анализ полученной формулы для практической работы масс-спектрометриста.

На рис. 4 представлена зависимость тока ионов холестерина от времени, полученная в режиме полевой десорбции при ступенчатом росте температуры эмиттера с развитой поверхностью. Восходящий участок зависимости отвечает описанной выше ситуации, когда первый член в скобках выражения (15) близок к единице. Ступенчатое возрастание ионного тока определяется временной зависимостью второго члена. Возрастание величины ионного тока определяется температурной зависимостью коэффициента миграции k_m ; принимая для него, как и в работе [1], выражение $k_m = \omega l \exp \left(-\frac{Q_m}{kT} \right)$, находим, что из экспериментальной зависимости может быть определена величина Q_m . Построение логарифма интенсивности в функции обратной температуры дает для холестерина на эмиттере с золотыми микродендритами $Q = 83$ кДж/моль. На спадающем участке зависимости характерное время спадания тока определяется первой экспонентой в скобках выражения (15). Оценка по температурной зависимости, подобно тому, как это сделано в работе [2], дает в этом случае для характерной энергии

процесса величину 135 кДж/моль, которую предположительно можно интерпретировать как теплоту десорбции.

Как следует из формулы (15) и рис. 4, максимальное значение ионного тока определяется, в первую очередь, коэффициентом миграции, который нетрудно увеличить, подымая температуру эмиттера. Второе требование эксперимента — удержать достигнутое большое значение тока в течение возможно большего времени сводится к уменьшению величин k_d и $k_m \frac{L}{S}$. Вторая из этих величин может быть легко снижена за счет увеличения площади S , т. е., фактически адсорбционной емкости зоны подпитки. Именно в этом кроется причина, обусловившая успех в применении эмиттеров с развитой поверхностью. Что касается уменьшения константы скорости десорбции k_0 , задача гораздо сложнее. Увеличение миграции, необходимое для получения достаточно большого ионного тока, увеличивает также и десорбцию; а поскольку всегда выполняется неравенство $Q_d > Q_m$, рост скорости k_0 с температурой происходит быстрее, чем рост $k_m \frac{L}{S}$. В результате складывается ситуация, когда требования достаточной интенсивности и сохранения стационарного значения тока становятся противоречивыми. К сожалению, такой случай является скорее правилом, чем исключением, что и ограничивает применимость полевой десорбции в качестве аналитического метода изучения труднолетучих и термонестойких молекул, несмотря на все его преимущества.

Полученная нами формула свидетельствует, однако, что ситуация, возможно, не является безвыходной. Если бы удалось найти метод изменения соотношения между Q_d и Q_m в сторону облегчения миграции и затруднения десорбции, область применения полевой десорбции могла бы быть существенно расширена. На наш взгляд, поиски следует направить на применение жидких нелетучих растворителей, которые оказывали бы необходимое влияние на взаимодействие изучаемой молекулы с поверхностью, снизив высоту потенциального барьера для облегчения миграции, оставив неизменной теплоту десорбции или даже увеличив ее.

1. Мельниченко Г. Н., Назаренко В. А., Покровский В. А. // Теорет. и эксперим. химия — 1988. — 24, № 4. — С. 434—439.
2. Покровский В. А., Король Э. Н., Головатый В. Г. // Кинетическая масспектрометрия и ее аналитические применения. М.: Ин-т хим. физики АН СССР. — 1979. — С. 236—245.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 27.07.90

УДК 541.183:537.534

Ю. И. Горлов, Г. Н. Мельниченко, В. А. Назаренко, В. А. Покровский

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ХЕМОСОРБИРОВАННОГО МЕТАНОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА

Показано, что хемосорбция метанола на поверхности кремнезема определяется состоянием его гидратного и гидроксильного покрова. Установлена существенная роль активных центров частично дегидроксилированного кремнезема в начальных стадиях хемосорбционного процесса. Идентифицированы продукты термической деструкции адсорбционных комплексов и предложены механизмы образования этих продуктов.

Молекулы метанола на поверхности кремнезема образуют прочные адсорбционные комплексы (АК) [1—3]. Образование таких комплексов по данным [4] предшествует эффективно протекающей в сравнительно жестких условиях хемосорбции CH_3OH , которая отождествляется, как правило, с метоксилированием поверхности SiO_2 по одному из трех возможных механизмов (нуклеофильного замещения групп OH у атома кремния, электро-

© Ю. И. Горлов, Г. Н. Мельниченко, В. А. Назаренко, В. А. Покровский, 1993