

УДК 539.196.3

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СТРУКТУРА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ ДИОКСИДА ТИТАНА**© 2008 Л.М. Бабков<sup>1\*</sup>, Т.В. Безродная<sup>2</sup>, Г.А. Пучковская<sup>2</sup>, К.Е. Успенский<sup>1</sup>, В.В. Шимановская<sup>2</sup><sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского<sup>2</sup>Институт физики НАН Украины, Киев

Статья поступила 19 июня 2007 г.

С доработки — 9 ноября 2007 г.

В работе теоретически обосновывается структурообразующая роль водородной связи, обнаруженной авторами ранее экспериментально при исследованиях ИК спектров двухкомпонентных твердых смесей нанокристаллитов диоксида титана с бензофеноном или 4-пентил-4'-цианобифенилом, в формировании приповерхностного слоя нанокристаллита. Методом функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31+G(d) проведено моделирование структуры и колебательных спектров свободных молекул воды, 4-пентил-4'-цианобифенила, бензофенона и их Н-комплексов, образующихся в приповерхностных слоях нанокристаллитов диоксида титана благодаря адсорбированной на их поверхности воде. На основе результатов моделирования и анализа полос ИК спектров, соответствующих валентным колебаниям полярных связей O—H, C=O, C≡N, теоретически обоснован механизм формирования приповерхностных слоев нанокристаллитов диоксида титана в рассмотренных двухкомпонентных гетерогенных системах: они сформированы комплексами с водородной связью компонент смеси друг с другом и с водой.

**Ключевые слова:** гетерогенная система, диоксид титана, нанокристаллит, бензофенон, 4-пентил-4'-цианобифенил, водородная связь, приповерхностный слой, структура, ИК спектр, молекулярное моделирование.

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследованиям электронных и оптических свойств материалов на основе диоксида титана (TiO<sub>2</sub>) в последнее время уделяется много внимания [1—12]. Эти материалы широко используются благодаря свойствам TiO<sub>2</sub>: это перспективный активный элемент в катализаторах и фотокатализаторах различных типов. По сравнению с другими полупроводниковыми катализаторами он биологически и химически инертен, стабилен по отношению к фотодеградации, а также относительно недорог [13—15]. Его роль в процессах деструкции большого числа органических веществ описана во многих работах. Установлено, что технология синтеза и условия обработки сильно влияют на микроструктуру и электрооптические свойства порошков TiO<sub>2</sub>. Электрооптические свойства материалов на основе TiO<sub>2</sub> модифицируются. Одним из многочисленных способов модификации является адсорбирование на поверхности TiO<sub>2</sub> или включение в его кристаллическую структуру примесных атомов, в частности, ионов металлов [4, 5]. Электронодонорные свойства поверхности TiO<sub>2</sub> и его фотокаталитическая активность при этом изменяются [6—9]. Большинство процессов, играющих ключевую роль в катализе и фотокатализе, идут на поверхности твердого тела или в приповерхностных слоях. В связи с этим важное значение имеет изучение состояния поверхности, влияния на нее поверхностных активных цен-

\* E-mail: babkov@sgu.ru

тров и дефектов, возможности целенаправленной модификации этого влияния для создания материалов с нужными свойствами.

С другой стороны, поверхность влияет на структуру и свойства молекул в приповерхностном слое. Для изучения ее влияния и выяснения особенностей межмолекулярного взаимодействия в приповерхностных слоях подходящими объектами являются гетерогенные системы типа неорганик—органика: они обладают большой границей соприкосновения. В некоторых случаях органические жидкости, состоящие из анизотропных молекул, могут образовывать около лиофильных поверхностей ориентационно упорядоченные тонкие слои, подобные нематическим жидким кристаллам [16]. Перечисленные проблемы изучались авторами с использованием экспериментальных методов колебательной спектроскопии и люминесценции и обсуждены в [7—11]. Результаты проведенных исследований двухкомпонентных гетерогенных наносистем на основе  $\text{TiO}_2$  указывают на то, что основным механизмом межмолекулярного взаимодействия в приповерхностных слоях нанокристаллитов  $\text{TiO}_2$  является водородная связь. Она образуется благодаря воде, которая из-за высокой гигроскопичности диоксида титана всегда имеется на его поверхности и гидроксилирует ее, изменяя структуру и состав приповерхностного слоя. В слое образуются различные Н-комплексы поверхности с водой и адсорбированными органическими полярными молекулами второй компоненты смеси, в частности, бензофенона (БФ) или 4-пентил-4'-цианобифенила (5ЦБ), которые становятся зондами. Н-связь легко обнаружить по изменению экспериментальных спектров в области проявления валентных колебаний связей  $\text{O—H}$ ,  $\text{C=O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  при переходе от чистого вещества к смеси. Обнаружив, можно изучить ее влияние на формирование структуры приповерхностного слоя. В работе [12] такая задача была решена для двухкомпонентной гетеросистемы БФ— $\text{TiO}_2$  на основе моделирования ИК спектров Н-комплексов, образующихся в приповерхностных слоях нанокристаллитов диоксида титана. Моделирование проводили методом фрагментов [17] с использованием пакета программ LEV-100. Сам метод базируется на известной теории колебательных спектров молекул [18, 19], разработанной отечественными учеными.

В настоящей работе аналогичная задача решена на основе единого квантово-механического подхода в рамках метода теории функционала плотности (ТФП) B3LYP, реализованного в комплексе программ Gaussian'03 для Windows [20] для двухкомпонентных гетерогенных систем БФ— $\text{TiO}_2$  и 5ЦБ— $\text{TiO}_2$ . Цель работы — теоретическое обоснование структурообразующей роли водородной связи в приповерхностных слоях нанокристаллитов диоксида титана в указанных гетерогенных двухкомпонентных системах. Авторами использованы некоторые данные по ИК спектрам из их работ [7—11], в которых также описана методика измерения спектров и технология приготовления образцов.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ

В работе методом ТФП B3LYP в базисе 6-31+G(d) построены структурно-динамические модели свободных молекул и Н-комплексов, которые по предположению авторов реализуются в приповерхностных слоях нанокристаллитов диоксида титана в двухкомпонентных гетеросмесях БФ— $\text{TiO}_2$  и 5ЦБ— $\text{TiO}_2$ : БФ, 5ЦБ,  $\equiv\text{Ti—OH}\cdots\text{БФ}$ ,  $\equiv\text{Ti—OH}\cdots\text{5ЦБ}$  (основные объекты),  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  и БФ $\cdots\text{НОН}$ , 5ЦБ $\cdots\text{НОН}$ ,  $\equiv\text{Ti—(OH)}\cdots\text{НОН}$  (вспомогательные).

В рамках использованного метода ТФП в гамильтониан Хартри—Фока—Рутана введены два дополнительных слагаемых: обменный и корреляционный функционалы, моделирующие соответствующие взаимодействия. При моделировании обменных взаимодействий использован функционал Беке, содержащий 3 параметра, которые оценены теоретически на основе большого числа результатов расчетов молекулярных систем. Для учета корреляции электронов использован функционал Ли—Янга—Парра. Решение уравнения Шредингера представляется в виде суперпозиции гауссовых функций. Для всех моделируемых молекулярных систем использован базис, содержащий поляризационную и диффузную функции.

Результатами моделирования стали минимизация энергии и оптимизация структур молекулярных систем, использованных при проведении исследований. Вычислены их электрооптические параметры, в гармоническом приближении рассчитаны колебательные спектры. В моде-

лях Н-комплексов  $\equiv\text{Ti}-(\text{OH})\cdots\text{НОН}$ ,  $\equiv\text{Ti}-\text{ОН}\cdots\text{БФ}$ ,  $\equiv\text{Ti}-\text{ОН}\cdots\text{5ЦБ}$  три валентности титана заполнялись гидроксильными группами. Частоты колебаний масштабировали по методу [ 21 ].

Энергию водородной связи оценивали по эмпирической формуле Иогансена [ 22 ]  $-\Delta H = 0,3(\Delta\nu - 40)^{1/2}$ , где  $\Delta\nu$  — сдвиг частоты валентного колебания связи О—Н при комплексообразовании ( $\Delta H$  задается в ккал/моль,  $\Delta\nu$  — в  $\text{см}^{-1}$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования, представляющие интерес с точки зрения заявленной цели проведенных исследований, приведены в таблице. В ней для каждой молекулярной системы содержатся основные рассчитанные параметры: полная энергия, дипольный момент, длины полярных связей О—Н, С=О, С $\equiv$ N, длины водородных мостиков в Н-комплексах, частоты валентных колебаний полярных связей, их интенсивности в ИК спектрах и отнесение, сдвиги частот при комплексообразовании, энергии водородных связей. На рис. 1 показано строение моделей Н-комплексов.

В тексте кратко перечислим результаты моделирования по строению молекулярных систем, которые не содержатся в таблице и на рисунке. Рассчитанная модель свободной молекулы БФ принадлежит к группе симметрии  $C_2$ , имеет вид "правого пропеллера", что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [ 23 ], угол между плоскостями фенильных колец — 64,2°. В 5ЦБ угол между плоскостями фенильных колец — 38,3°. Рассчитанная модель молекулы воды имеет симметрию  $C_{2v}$ , угол НОН 105,5°. Модель молекулы  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  плоская. Водородные мостики всех Н-комплексов имеют излом: протон не лежит на прямой, соединяющей атомы донора и акцептора протона. В водородных мостиках углы О—Н $\cdots$ О составляют 167,9° (БФ $\cdots$ НОН), 177,5° ( $\equiv\text{Ti}-\text{ОН}\cdots\text{БФ}$ ), 174,9° ( $\equiv\text{Ti}-(\text{OH})\cdots\text{НОН}$ ), N...Н—О — 176° (5ЦБ $\cdots$ НОН) и 178,7° ( $\equiv\text{Ti}-\text{ОН}\cdots\text{5ЦБ}$ ).

Результаты моделирования инфракрасных спектров свободных молекул и комплексов находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. В частности, частотные положения, интенсивности экспериментальных полос, соответствующих валентным колебаниям связей О—Н, С=О, и С $\equiv$ N в двухкомпонентных смесях, близки к рассчитанным, формы их контуров удовлетворительно объясняются на основе результатов расчетов ИК спектров молекулярных систем (рис. 2, 3).

Рассчитанные параметры молекул и их Н-комплексов

Молекулярная система	$E$ , Хартри	$\mu$ , D	$R_{\text{связи}}$ , Å	$R_{\text{А...НВ}}$ , Å	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$I_{\text{ИК}}$ , КМ/МОЛЬ	Отнесение	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta H$ , ккал/ моль
БФ	-576	3,24	$R_{\text{CO}}=1,228$		1658	188,9	$Q(\text{C}=\text{O})$		
5ЦБ	-752	6,38	$R_{\text{CN}}=1,164$		2226	90,6	$Q(\text{C}\equiv\text{N})$		
НОН	-76,4	2,25	$R_{\text{OH}}=0,969$		3668	52,9	$Q(\text{O}-\text{H})$		
$\text{Ti}-(\text{OH})_4$	-1152	1,93	$R_{\text{OH}}=0,968$		3651	148,7	$Q(\text{O}-\text{H})$		
БФ $\cdots$ НОН	-653	4,27	$R_{\text{CO}}=1,232$ $R_{\text{OH}}=0,978$	$R_{\text{O...HO}}=2,884$	1657 3583	231,6 510,7	$Q(\text{C}=\text{O})$ $Q(\text{O}-\text{H})$	-1 -85	2,01
$\equiv\text{Ti}-\text{ОН}\cdots\text{БФ}$	-1730	6,21	$R_{\text{CO}}=1,236$ $R_{\text{OH}}=0,987$	$R_{\text{O...HO}}=2,774$	1647 3385	314,2 2149	$Q(\text{C}=\text{O})$ $Q(\text{O}-\text{H})$	-11 -266	4,51
5ЦБ $\cdots$ НОН	-829	9,12	$R_{\text{CN}}=1,163$ $R_{\text{OH}}=0,975$	$R_{\text{N...HO}}=3,054$	2233 3518	173,7 510,7	$Q(\text{C}\equiv\text{N})$ $Q(\text{O}-\text{H})$	+7 -150	3,15
$\equiv\text{Ti}-\text{ОН}\cdots\text{5ЦБ}$	-1905	10,95	$R_{\text{CN}}=1,162$ $R_{\text{OH}}=0,981$	$R_{\text{N...HO}}=2,905$	2237 3420	225,1 2678,7	$Q(\text{C}\equiv\text{N})$ $Q(\text{O}-\text{H})$	+11 -231	4,15
$\equiv\text{Ti}-(\text{OH})\cdots\text{НОН}$	-1229	4,18	$R_{\text{OH}}=0,978$	$R_{\text{OH...O}}=2,882$	3548	442,2	$Q(\text{O}-\text{H})$	-120	2,67

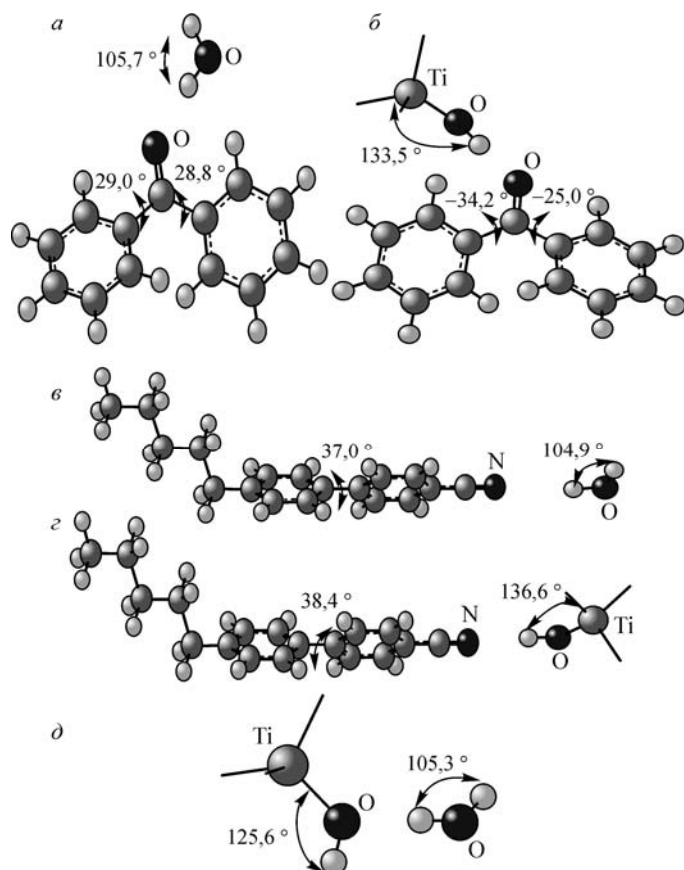


Рис. 1. Рассчитанные структуры Н-комплексов БФ...НОН (а),  $\equiv\text{Ti}-\text{OH}\cdots\text{БФ}$  (б), 5ЦБ...НОН (в),  $\equiv\text{Ti}-\text{OH}\cdots\text{5ЦБ}$  (г),  $\equiv\text{Ti}-(\text{OH})\cdots\text{НОН}$  (д)

Полученные результаты моделирования ИК спектров качественно согласуются с аналогичными результатами [12] и работы [24], в которой исследовано строение и конформационная подвижность 4'-пентил-4-цианобифенила на основе анализа его ИК спектров и данных моделирования по методу фрагментов [17] с использованием пакета программ LEV-100. Следует отметить, что в рамках использованного в данной работе единого квантово-механического подхода при решении прямой спектральной задачи значительно лучше воспроизводятся значения интенсивностей валентных колебаний полярных связей О—Н, С=О и С≡N в свободных молекулах и Н-комплексах.

Анализ данных таблицы позволяет описать структурообразующую роль водородной связи в приповерхностных

слоях нанокристаллитов диоксида титана и сделать заключение о влиянии комплексообразования на структуру и спектры молекул-зондов.

В двухкомпонентной смеси БФ— $\text{TiO}_2$  в приповерхностных слоях нанокристаллитов  $\text{TiO}_2$  образуются Н-комплексы БФ...НОН,  $\equiv\text{Ti}-(\text{OH})\cdots\text{НОН}$ ,  $\equiv\text{Ti}-\text{OH}\cdots\text{БФ}$  и воды. Согласно результатам моделирования при образовании Н-комплекса БФ...НОН связь С=О увеличивается на 0,006 Å, частота валентного колебания связи при этом уменьшается всего на  $1\text{ см}^{-1}$ , а интенсивность колебания возрастает в 1,23 раза. Длина связи О—Н увеличивается на 0,009 Å, частота ее валентного колебания уменьшается на  $85\text{ см}^{-1}$ , а интенсивность колебания возрастает на порядок. При образовании Н-комплекса  $\equiv\text{Ti}-(\text{OH})\cdots\text{НОН}$  связь О—Н в воде увеличивается на 0,009 Å. Частота ее валентного колебания понижается на  $119\text{ см}^{-1}$ , интенсивность возрастает почти на порядок. При образовании Н-комплекса  $\equiv\text{Ti}-\text{OH}\cdots\text{БФ}$  связь С=О увеличивается на 0,008 Å, частота валентного колебания связи при этом уменьшается на  $11\text{ см}^{-1}$ , а интенсивность колебания возрастает в 1,66 раза. Длина связи О—Н гидроксила увеличивается на 0,02 Å, частота ее валентного колебания уменьшается на  $266\text{ см}^{-1}$ , а интенсивность возрастает на порядок.

В двухкомпонентной смеси 5ЦБ— $\text{TiO}_2$  в приповерхностном слое образуются Н-комплексы 5ЦБ...НОН,  $\equiv\text{Ti}-(\text{OH})\cdots\text{НОН}$ ,  $\equiv\text{Ti}-\text{OH}\cdots\text{5ЦБ}$  и воды. Согласно результатам моделирования (см. таблицу) при образовании Н-комплекса 5ЦБ...НОН длина связи О—Н увеличивается на 0,006 Å, частота валентного колебания этой связи уменьшается на  $150\text{ см}^{-1}$ , интенсивность возрастает на порядок. Длина связи С≡N уменьшается на 0,001 Å, а частота валентного колебания этой связи увеличивается на  $7\text{ см}^{-1}$ , интенсивность возрастает приблизительно в 2 раза. При образовании комплекса  $\equiv\text{Ti}-\text{OH}\cdots\text{5ЦБ}$  длина связи С≡N уменьшается на 0,002 Å, частота ее валентного колебания возрастает на  $11\text{ см}^{-1}$ , интенсивность увеличивается в 2,5 раза. Длина связи О—Н увеличивается на 0,014 Å, а частота валентного колебания связи О—Н уменьшается на  $231\text{ см}^{-1}$ , интенсивность увеличивается на порядок.

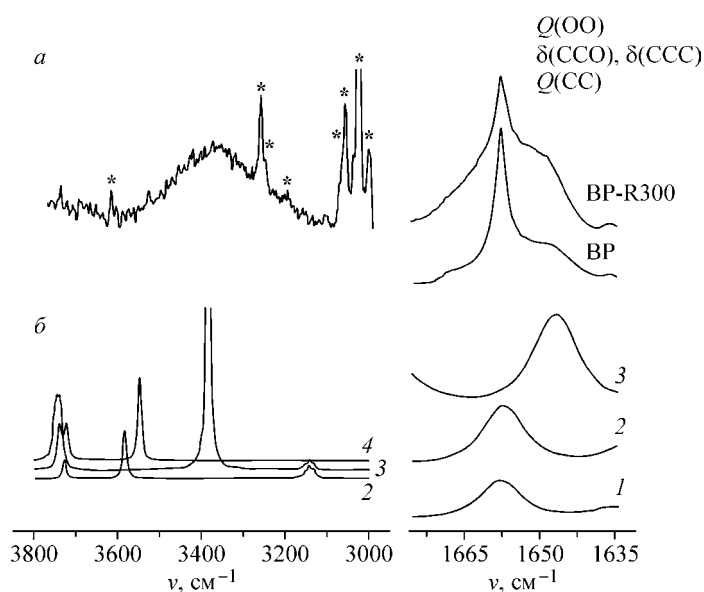


Рис. 2. Экспериментальный ИК спектр смеси БФ—TiO<sub>2</sub> — *a* и рассчитанные спектры БФ (1), БФ···НОН (2), ≡Ti—ОН···БФ (3), ≡Ti—(ОН)···НОН (4) — *б*

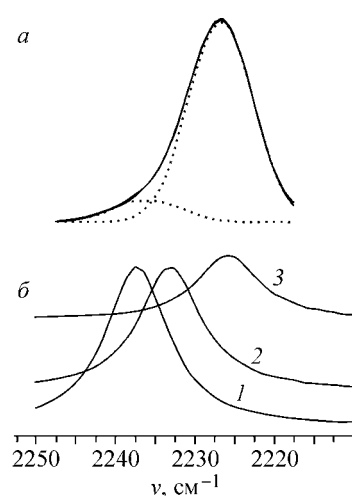


Рис. 3. Экспериментальный ИК спектр смеси 5ЦБ—TiO<sub>2</sub> — *a*, рассчитанные спектры ≡Ti—ОН···5ЦБ (1), 5ЦБ···НОН (2) и 5ЦБ (3) — *б*

Эффект уменьшения длины связи C≡N и увеличения частоты ее валентного колебания при комплексообразовании, полученный на основе моделирования и проявляющийся в ИК спектре смеси 5ЦБ—TiO<sub>2</sub>, согласуется с известными положениями о влиянии комплексообразования на геометрию и спектральные характеристики цианогруппы. Он противоположен эффекту, имеющему место при комплексообразовании для связей O—H и C=O, длины которых увеличиваются, а частоты валентных колебаний уменьшаются.

На рис. 2, *a* представлены измеренные ИК спектры двухкомпонентной смеси БФ—TiO<sub>2</sub> и БФ в областях проявления валентных колебаний связей O—H (3200—3800 см<sup>-1</sup>) и C=O (1635—1665 см<sup>-1</sup>). Спектры в этой области подробно проанализированы в работе [12], поэтому мы дадим лишь их краткий анализ. В области 3200—3600 см<sup>-1</sup> ИК спектров смеси БФ—TiO<sub>2</sub> проявляются колебания связей O—H Н-комплексов БФ···НОН, ≡Ti—(ОН)···НОН, ≡Ti—ОН···БФ и воды. В области 1640—1660 см<sup>-1</sup> проявляются валентные колебания карбонильной группы бензофенона и его Н-комплексов ≡Ti—ОН···БФ, БФ···НОН. Сравнивая спектры смеси БФ—TiO<sub>2</sub> с измеренным спектром БФ и рассчитанными спектрами БФ и Н-комплексов, можно сделать заключение по составу приповерхностного слоя и дать интерпретацию указанных полос, которая совпадает с данной в работе [12]. Н-комплексы БФ···НОН, ≡Ti—(ОН)···НОН, ≡Ti—ОН···БФ и воды содержатся в приповерхностном слое нанокристаллитов диоксида титана. В пределах широкой полосы в области 3200—3800 см<sup>-1</sup> проявляются валентные колебания их связей O—H (см. рис. 2, *б*). Интенсивный пик с максимумом 3320 см<sup>-1</sup> соответствует обертому валентному колебанию связи C=O. Существенное изменение формы полосы, соответствующей валентному колебанию связи C=O, также говорит о наличии в приповерхностном слое комплексов ≡Ti—ОН···БФ.

В области 2215—2245 см<sup>-1</sup> ИК спектров смеси 5ЦБ—TiO<sub>2</sub> проявляются валентные колебания цианогрупп C≡N молекулы 5ЦБ и Н-комплексов 5ЦБ···НОН, 5ЦБ···Ti—ОН≡ (см. рис. 3). Этот вывод становится еще более очевиден, если разложить контур экспериментальной кривой на две составляющие, одна из которых, меньшая по интенсивности и сдвинутая в коротковолновую сторону, соответствует валентным колебаниям связи C≡N в Н-комплексах.

Энергии водородных связей Н-комплексов приповерхностных слоев лежат в пределах 2,1—4,51 ккал/моль (см. таблицу), что позволяет отнести их к водородным связям средней силы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ измеренных ИК спектров гетерогенных наносистем БФ—TiO<sub>2</sub>, 5ЦБ—TiO<sub>2</sub> на основе результатов моделирования методом ТФП свободных молекул БФ, 5ЦБ, Ti(OH)<sub>4</sub>, воды и комплексов с водородной связью — БФ···НОН, 5ЦБ···НОН, ≡Ti—(ОН)···НОН, ≡Ti—ОН···БФ, ≡Ti—ОН···5ЦБ — подтверждает, что основным механизмом ММВ в приповерхностном слое нанокристаллитов TiO<sub>2</sub> двухкомпонентных систем на его основе, определяющим состав и структуру слоя, является водородная связь. Обнаруживаемая по характерной широкой полосе, соответствующей валентным колебаниям гидроксильных групп Н-комплексов, сдвинутой по отношению к ее положению в спектре свободной молекулы в длинноволновую сторону, водородная связь также трансформирует ИК спектр молекул зондов БФ и 5ЦБ в областях проявления валентных колебаний карбонильной группы С=О и цианогруппы С≡N. Теоретический анализ соответствующих полос ИК спектров указал на отличия в процессах комплексообразования в системах 5ЦБ—TiO<sub>2</sub> и БФ—TiO<sub>2</sub> в согласии с экспериментальными данными и существующей на этот счет точкой зрения: они состоят в уменьшении длины связи С≡N и увеличении частоты ее валентного колебания в ИК спектре системы 5ЦБ—TiO<sub>2</sub> в противоположность системе БФ—TiO<sub>2</sub>, в которой связь С=О при комплексообразовании удлиняется, а частота ее валентного колебания уменьшается. Водородные связи в Н-комплексах двухкомпонентных гетерогенных систем оценены как связи средней силы с энергиями, лежащими в интервале 2,1—4,51 ккал/моль. Измеренные спектры смесей БФ—TiO<sub>2</sub>, 5ЦБ—TiO<sub>2</sub> являются суперпозицией спектров чистых БФ, 5ЦБ, TiO<sub>2</sub> и Н-комплексов, образовавшихся в приповерхностном слое нанокристаллитов TiO<sub>2</sub>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moser J., Gratzel M., Gallay R., Howe R. // *Helv. Chim. Acta.* — 1987. — **70**. — P. 1596 — 2001.
2. Palmisano L., Augugliano V., Sclafani A., Schiavello M. // *J. Phys. Chem.* — 1988. — **92**. — P. 3 — 8.
3. Karakitson K.E., Veryrios X.E. // *Ibid.* — 1993. — **97**. — P. 1184 — 1188.
4. Soria J., Conese J., Augugliano V. et al. // *Ibid.* — 1991. — **95**. — P. 274 — 279.
5. Mostafa M.R., Yousset A., Hassan S. // *Matter. Lett.* — 1991. — **12**. — P. 207 — 210.
6. Schiavello M. // *Electrochim. Acta.* — 1993. — **38**. — P. 11 — 14.
7. Bezrodna T., Mel'nik V., Nelipovich K. // *J. Mol. Struct.* — 2001. — **596**. — P. 55 — 60.
8. Bezrodna T., Gavrilko T., Puchkovska G. et al. // *Ibid.* — 2002. — **1-3**. — P. 315 — 324.
9. Bezrodna T., Gavrilko T., Puchkovskaya G. et al. // *Funct. Mater.* — 2002. — **9**, N 4. — P. 732 — 737.
10. Bezrodna T., Puchkovskaya G., Melnik V. et al. // *Ukr. J. Phys.* — 2002. — **47**, N 11. — P. 1030 — 1034.
11. Bezrodna T., Puchkovska G., Shimanovska V. et al. // *J. Mol. Struct.* — 2004. — **700**. — P. 175 — 181.
12. Бабков Л.М., Безродная Т.В., Шимановская В.В. и др. // *Журн. структур. химии.* — 2006. — **47**, № 3. — С. 955 — 960.
13. Горошенко Я. Ю. Химия титана. — Киев: Наукова думка, 1970.
14. Преляев В.А., Келлерман Д.Г., Шейкин Г.П. Диоксиды титана. Эксперимент, теория и приложения // Особенности электронной структуры и свойства твердофазных соединений титана и ванадия. — М.: Энергия, 1982. — С. 13 — 42.
15. Rivera A.P., Tanaka K., Hisanaga T. // *Appl. Catal.* — 1993. — **B3**. — P. 37 — 44.
16. Derjaguin B.V., Popovskij Yu.M., Altoiz B.A. // *J. Colloid and Interface Sci.* — 1983. — **96**. — P. 492 — 498.
17. Грибов Л.А., Деметьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных молекул на ЭВМ. — М.: Наука, 1989.
18. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. — М.: Наука, 1970.
19. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. — М.: Наука, 1972.
20. Foresman J.B., Frisch A.E. Exploring Chemistry with electronic structure methods. Second Edition, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1996.
21. Березин К.В., Кривохижина Т.В., Нечаев В.В. // *Оптика и спектроскоп.* — 2003. — **94**. — С. 398 — 401.
22. Йогансен А.В. ИК спектроскопия и определение энергии водородной связи / Водородная связь. — М.: Наука, 1981. — С. 112 — 155.
23. Вул Е.Б., Лобанова Г.М. // *Кристаллография.* — 1967. — **12**, № 3. — С. 411 — 415.
24. Бабков Л.М., Гнатюк И.И., Пучковская Г.А., Трухачев С. В. // *Журн. структур. химии.* — 2002. — **43**, № 6. — С. 1106 — 1113.