

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

На правах рукописи

Еуров Даниил Александрович

**НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ
МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ
КРЕМНЕЗЕМА ДЛЯ ФОТОНИКИ И ТЕРАНОСТИКИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д.ф.-м.н., профессор
Голубев Валерий Григорьевич

Санкт-Петербург – 2016

Содержание

Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1 Монодисперсные сферические частицы кремнезема (МСЧК)	12
1.1.1 Метод получения непористых МСЧК.....	12
1.1.2 Метод получения мезопористых МСЧК	14
1.2 Фотонные кристаллы на основе коллоидных сферических частиц	16
1.2.1 Пленки синтетических опалов	16
1.2.2 Методы получения пленок синтетических опалов.....	17
1.3 Фотонные стекла на основе субмикронных коллоидных сферических частиц	20
1.3.1 Структура и оптические свойства фотонных стекол.....	21
1.3.2 Метод получения фотонных стекол из монодисперсных полимерных частиц	23
1.4 Применение мезопористых сферических частиц кремнезема (СЧК) в онкологии	25
1.4.1 Системы адресной доставки лекарственных препаратов на основе мезопористых СЧК.....	26
1.4.2 Диагностика онкологических заболеваний с применением мезопористых СЧК.....	28
1.4.3 Многофункциональные материалы на основе мезопористых СЧК .	31
Глава 2. Экспериментальная часть	35
2.1 Синтез монодисперсных сферических частиц кремнезема	35
2.1.1 Синтез непористых МСЧК.....	35
2.1.2 Синтез мезопористых МСЧК	35
2.1.3 Синтез микро-мезопористых МСЧК.....	36
2.1.4 Синтез гибридных МСЧК со структурой типа непористое ядро – мезопористая оболочка.....	36
2.2 Получение пленок фотонных кристаллов из непористых и мезопористых МСЧК методом вертикального осаждения.....	37

2.3	Получение пленок фотонных кристаллов и фотонных стекол из непористых и мезопористых МСЧК методом седиментации.....	38
2.4	Заполнение Ni мезопористых МСЧК, формирующих пленки фотонных кристаллов и фотонных стекол.....	40
2.5	Метод получения нанокompозитных частиц из мезопористых МСЧК и оксидов гадолиния и европия.....	40
2.6	Методы исследования морфологии и оптических свойств синтезированных материалов и структур.....	42
Глава 3. Пленки фотонных кристаллов и фотонных стекол из МСЧК ..		45
3.1	Фотонные кристаллы и фотонные стекла из непористых МСЧК.....	45
3.1.1	Исследование механизмов коагуляции непористых МСЧК.....	45
3.1.2	Структура и оптические свойства пленочных фотонных кристаллов и фотонных стекол из непористых МСЧК.....	48
3.2	Фотонные кристаллы и фотонные стекла из мезопористых МСЧК, обладающие иерархической системой пор.....	56
3.2.1	Фотонные кристаллы и фотонные стекла из заполненных никелем мезопористых МСЧК.....	56
3.2.1.1	Исследование акустических свойств заполненных никелем мезопористых МСЧК.....	56
3.2.1.2	Структура и оптические свойства фотонных кристаллов и фотонных стекол из заполненных никелем мезопористых МСЧК.....	63
3.2.2	Структура и оптические свойства пленок фотонных кристаллов из гибридных МСЧК со структурой типа непористое ядро – мезопористая оболочка	69
Глава 4. Мезопористые МСЧК и нанокompозитные частицы на их основе для тераностики онкологических заболеваний		76
4.1	Гибридные нанокompозитные частицы типа ядро (мезопористые МСЧК с введенным в поры $Gd_2O_3:Eu^{3+}$) – мезопористая оболочка кремнезема.....	76
4.1.1	Исследование морфологии и состава гибридных нанокompозитных частиц из мезопористых МСЧК и $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	77
4.1.2	Свойства внешней поверхности и пористая структура гибридных нанокompозитных частиц из мезопористых МСЧК и $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	83

4.1.3 Исследование люминесцентных свойств гибридных нанокompозитных частиц из мезопористых МСЧК и $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	86
4.2 Безактиваторные люминесцентные мезопористые МСЧК	90
4.2.1 Характеризация пористой структуры и люминесцентные свойства безактиваторных люминесцентных мезопористых МСЧК.....	92
4.2.2 Исследование безактиваторных люминесцентных мезопористых МСЧК методом ИК-спектроскопии.....	93
4.3 Микро-мезопористые МСЧК.....	96
4.3.1 Исследование морфологии и внутренней структуры микро- мезопористых МСЧК.....	98
4.3.2 ИК-спектроскопия микро-мезопористых МСЧК на этапах формирования и функционализации	107
Заключение	117
Список публикаций автора по теме диссертации.....	120
Список литературы	122

Введение

В настоящее время во многих областях физики, химии, материаловедения находят применение частицы размером от единиц нанометров до микрона. Так, например, коллоидные частицы представляют большой интерес для научных исследований и позволяют решать ряд методологических задач – от калибровки электронных микроскопов до изучения биологических объектов [1]. В качестве важнейших примеров применения коллоидных частиц в нанотехнологиях можно привести следующие: квантовые точки для солнечных батарей и биовизуализации [2], магнитные частицы для катализа и магнитной гипертермии [3], частицы золота как контрастные средства для компьютерной томографии [4] и др.

За последние десятилетия наблюдается интенсивный рост областей науки и техники, связанных с получением и применением мезопористого кремнезема с развитой внутренней поверхностью. Разнообразное применение нашли эффективные кремнеземные адсорбенты и избирательные поглотители, носители активной фазы в катализе, наполнители, в том числе армирующие волокна, для полимерных систем, загустители дисперсионных сред, связующие для формовочных материалов, адсорбенты и носители для газовой хроматографии [5].

Коллоидные сферические частицы кремнезема находят широкое применение в информационных технологиях, медицине, биологии, контроле состояния окружающей среды [6,7]. Отдельный интерес представляют монодисперсные сферические частицы кремнезема (МСЧК), используемые для создания синтетических опалов [8]. Опалы представляют собой пористые среды, состоящие из плотноупакованных субмикронных МСЧК [8]. На основе опалов создаются трехмерные коллоидные фотонные кристаллы (ФК) [8,9]. Наиболее структурно совершенными являются пленочные опалы, получаемые методами, основанными на самосборке частиц [10,11].

В последние годы предложено получать из монодисперсных сферических частиц (полимерных сфер) неупорядоченные материалы, которые получили название – фотонные стекла (ФС) [12-14]. Усиление рассеяния света на длинах волн, соответствующих резонансам Ми в каждой рассеивающей сфере, обуславливает резонансную спектральную зависимость ключевых параметров материала, определяющих диффузное рассеяние света в ФС [13]. Данные материалы предложено использовать для создания миниатюрных безрезонаторных лазеров со спектральной селективностью эмиссионных спектров и низким порогом генерации [15]. МСЧК представляются перспективным материалом для получения на их основе ФС, поскольку обладают большей химической и термической стойкостью по сравнению с полимерными сферами.

Многообещающим представляется получение из мезопористых МСЧК упорядоченных и неупорядоченных фотонных структур, ФК и ФС, соответственно. В отличие от непористых МСЧК такие частицы обладают внутренней системой монодисперсных наноканалов (пор) строго определенного размера. Это позволяет функционализировать не только макропоры между частицами в структурах, но и внутреннюю поверхность мезопор самих частиц. Структуры, обладающие иерархической системой пор (макропоры между частицами и мезопоры самих частиц), могут быть использованы, например, для создания безрезонаторных лазеров [14], высокоэффективных оптических сенсоров влажности, сенсоров на летучие органические соединения, пары металлов и др. [16,17].

Мезопористые МСЧК перспективны также для применения в медицине, в частности в онкологии. На их основе разрабатываются системы адресной доставки лекарств в опухоль [18], флуоресцентные и магнитные метки для диагностики [18].

В последние годы в медицине активно развивается новый подход к лечению онкологических заболеваний, получивший название тераностика,

закрывающийся в создании препаратов, которые объединяют в себе как терапевтическую, так и диагностическую функции. Использование таких препаратов позволит значительно повысить эффективность лечения [19]. Мезопористые МСЧК, благодаря своим уникальным свойствам (большая удельная поверхность и объем пор, внутренняя подсистема наноканалов одинакового диаметра, возможность контролируемого варьирования размера частиц, возможность функционализации поверхности, биосовместимость), являются идеальной матрицей для создания многофункциональных нанокомпозитных частиц перспективных для применения в тераностике.

Основные цели и задачи работы

1. Создание из мезопористых МСЧК пленочных фотонных кристаллов и фотонных стекол с различной степенью разупорядочения частиц;
2. Создание на основе мезопористых МСЧК материалов с иерархической системой микро- и мезопор, а также пленочных фотонных структур, имеющих макро- и мезопоры;
3. Разработка методов функционализации внутренней поверхности мезопористых МСЧК и создание люминесцентных материалов за счет введения внутрь частиц люминофоров, а также получение безактиваторных люминесцентных частиц со свободными для заполнения порами;
4. Исследование структурных, оптических и физико-химических свойств полученных материалов и структур.

Научная новизна

1. Разработан метод получения пленочных фотонных структур из мезопористых МСЧК, отличающихся различной степенью разупорядоченности частиц и обладающих иерархической системой пор: макропорами между МСЧК и мезопорами внутри частиц;
2. Разработан метод получения микро-мезопористых МСЧК с рекордным для пористых кремнеземов значением удельной поверхности;

3. Разработан метод получения гибридных МСЧК со структурой типа непористое ядро – мезопористая оболочка с меньшей по сравнению с мезопористыми МСЧК дисперсией размеров;

4. Разработан метод получения монодисперсных сферических нанокompозитных частиц из мезопористых МСЧК и оксидов гадолиния и европия для тераностики онкологических заболеваний, способных выполнять одновременно четыре функции: диагностику заболевания методами спектроскопии фотолюминесценции и магнитно-резонансной томографии, а также лечение методами химиотерапии и гадолиний нейтрон-захватной терапии;

5. Разработан одностадийный метод получения излучающих в видимой области спектра мезопористых МСЧК, не содержащих активаторов люминесценции и обладающих доступными для заполнения мезопорами.

Научная и практическая значимость

Пленки ФС из мезопористых МСЧК, в поры которых может быть введена активная лазерная среда, могут служить основой для создания безрезонаторных микролазеров, которые благодаря монодисперсности структурных элементов будут обладать спектральной селективностью эмиссионных спектров и низким порогом генерации.

Пленки ФК из гибридных МСЧК типа непористое ядро - мезопористая оболочка перспективны для создания чувствительных и селективных сенсоров влажности, сенсоров на летучие органические соединения и пары металлов. Быстродействие сенсоров будет достигаться за счет высокой скорости диффузии молекул веществ через крупные транспортные макропоры между плотноупакованными сферическими частицами в мезопоры самих частиц.

Создание комбинированной микро-мезопористой структуры в частицах кремнезема приводит к увеличению (по сравнению с мезопористыми сферическими частицами кремнезема) удельной поверхности, что повышает

зависящие от величины удельной поверхности поглотительную способность и каталитическую активность адсорбентов на основе данных частиц.

Гибридные нанокompозитные частицы, состоящие из заполненных оксидами Gd и Eu мезопористых МСЧК, покрытых оболочкой мезопористого кремнезема, перспективны для тераностики онкологических заболеваний. Наличие свободных мезопор обуславливает применение в качестве систем адресной доставки химиотерапевтических препаратов, а наличие гадолиния обуславливает применение в качестве средства для гадолиний нейтрон-захватной терапии. Диагностика будет осуществляться методами спектроскопии фотолюминесценции и магнитно-резонансной томографии.

Безактиваторные мезопористые МСЧК, обладающие люминесценцией в видимой области спектра и имеющие развитую внутреннюю поверхность и доступный для заполнения лекарственными препаратами объем пор, перспективны для создания наноконтейнеров для токсичных химиотерапевтических препаратов, одновременно обладающих функцией люминесцентного маркера.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Степень разупорядоченности субмикронных мезопористых монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК) в пленке фотонного стекла, получаемой методом седиментации из водных суспензий, определяется влиянием заряда, состава поверхности и ионного окружения частиц на баланс электростатических сил отталкивания и молекулярных сил притяжения между ними;

2. Снижение среднеквадратичного отклонения размеров гибридных МСЧК со структурой типа «непористое ядро – мезопористая оболочка» по сравнению с мезопористыми МСЧК определяется механизмом гетерогенного зародышеобразования мезопористого кремнезема на поверхности непористых МСЧК;

3. Формирование микро-мезопористых МСЧК происходит посредством агрегации кластеров мезопористых трубок кремнезема, заполненных структурообразующим веществом. Образование микропор в кремний-кислородном каркасе достигается за счет удаления внедренных в него органосиланов;

4. Расплавный метод получения оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) внутри мезопористых МСЧК обуславливает реализацию близкого к полному заполнения объема пор мезопористых МСЧК оксидами РЗЭ за счет разложения расплава кристаллогидратов внутри пор в процессе капиллярной пропитки.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на научных конференциях: Всероссийская молодежная конференция «Опалоподобные структуры» (Санкт-Петербург, 2012); Международная зимняя школа по физике полупроводников «Сенсоры и детекторы» (Зеленогорск, 2013; работа отмечена призом за третье место на конкурсе лучших докладов среди молодых ученых); II Всероссийский конгресс молодых ученых (Санкт-Петербург, 2013); Российская молодежная конференция по физике и астрономии «Физика.СПб» (Санкт-Петербург, 2013 и 2014); The seminar of the DATIS Project (Espoo, Finland, 2014); XIII Международная конференция «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2014); IX Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, 2014); International school and conference «Saint-Petersburg Open 2015» (Санкт-Петербург, 2015); «Molecular and Cell Biology for Cancer Therapy» (Санкт-Петербург, 2015); VII Международный конгресс «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине» (Санкт-Петербург, 2015); XII Международная конференция «Advanced Carbon Nanostructures» (Санкт-Петербург, 2015); The 5th International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials «IWASOM'15» (Gdańsk, Poland, 2015),

Первая российская конференция «Физика – наукам о жизни» (Санкт-Петербург, 2016).

Публикации

Основные результаты проведенных исследований отражены в 9 научных статьях в ведущих реферируемых изданиях, входящих в перечень научных изданий ВАК [A1-A9].

Личный вклад автора

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Автором сформированы цели и задачи работы, выбраны методики исследования. Описанные в диссертации экспериментальные исследования проводились совместно с соавторами, обработка экспериментальных данных проведена автором. Вклад автора является определяющим при написании статей, раскрывающих содержание работы.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертации и списка цитированной литературы. Общий объем диссертации составляет 133 страницы, включая 50 рисунков и 6 таблиц. Список литературы включает 125 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Монодисперсные сферические частицы кремнезема (МСЧК)

При создании фотонно-кристаллических структур из сферических частиц кремнезема одним из основных требований, предъявляемых к частицам, является их монодисперсность. Установлено, что среднеквадратичное отклонение размеров частиц при выращивании пленочных фотонных кристаллов методом вертикального осаждения должно быть менее 6% [10].

Получение разупорядоченных фотонных стекол из монодисперсных сферических частиц открывает дополнительные возможности управления распространением света [13]

1.1.1 Метод получения непористых МСЧК

Способ получения суспензий монодисперсных частиц кремнезема был предложен В. Штобером и др. [20], осуществившими контролируемый рост субмикронных монодисперсных сферических частиц SiO_2 размером до 2 мкм.

Сферические частицы кремнезема получают при гидролизе эфира ортокремниевой кислоты – тетраэтоксисилана (ТЭОС) в органических растворителях, таких как метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый спирты. В качестве катализатора используется аммиак.

Вначале смешивается какой-либо из указанных спиртов, насыщенный аммиаком, с водой или чистый спирт с аммиаком и водой в необходимых соотношениях и с требуемой концентрацией реагентов. Затем добавляется тетраэтоксисилан и смесь перемешивается.

Уже через 1-5 минут раствор начинает опалесцировать, что свидетельствует о начале реакции конденсации, а через 15 минут частицы кремнезема достигают своих окончательных размеров [21].

В. Штобер и др.[20] исследовали влияние различных концентраций воды, аммиака и эфира на скорость реакции, морфологию получаемых частиц кремнезема, их размеры и однородность. Установлено, что увеличение концентрации аммиака при постоянных концентрациях других реагентов вызывает увеличение размера частиц кремнезема и влияет на их морфологию, способствуя образованию сфер. Также на размеры частиц прямое влияние оказывает концентрация воды в системе. На рисунке 1.1 приведена зависимость размера частиц от концентрации воды и аммиака при постоянной концентрации тетраэтоксисилана (0,28 моль/л). На рисунке 1.2 представлен электронный микроснимок образца одной из серий синтезов, проведенных В. Штобером и др.

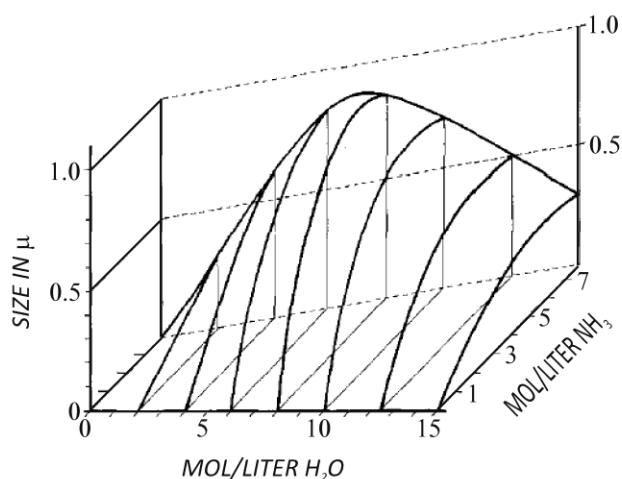


Рис. 1.1 Зависимость размеров частиц кремнезема от концентрации воды и аммиака при постоянной концентрации ТЭОС 0,28 моль/л в этиловом спирте [20]

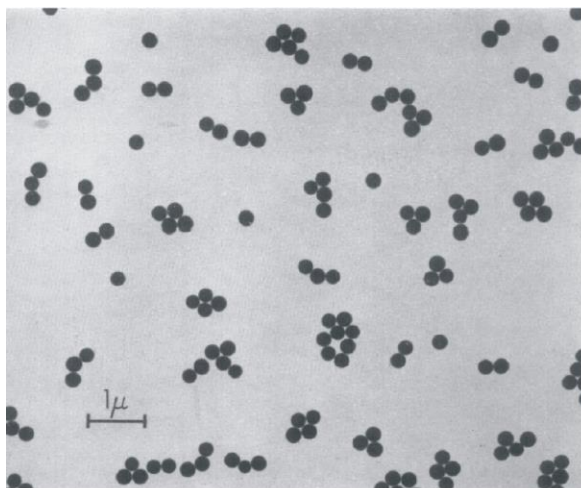


Рис. 1.2 Микрофотография образца шариков кремнезема, полученных в системе этанол – ТЭОС

Этими же авторами установлено, что в ходе реакции образуются монодисперсные частицы и в среднем только 5% частиц от общего числа отклоняется от среднего размера более чем на 8%.

Существуют и иные методы получения сферических частиц: метод А. Гаскина и П. Дарраха, метод Е. Аскера и М. Виньяла, описанные в работе [21]. Однако, в силу недостатков этих методов (необходимость высокой чистоты используемых компонентов и большая длительность процесса в случае метода Гаскина и Дарраха, труднодоступные реактивы в случае метода Аскера и Виньяла) метод В. Штобера представляется более перспективным, в первую очередь, ввиду его экспрессности.

1.1.2 Метод получения мезопористых МСЧК

Для синтеза мезопористых МСЧК используют темплатный метод, основанный на агрегативной модели формирования частиц [22]. На рисунке 1.3 схематично представлен процесс образования одной такой частицы.

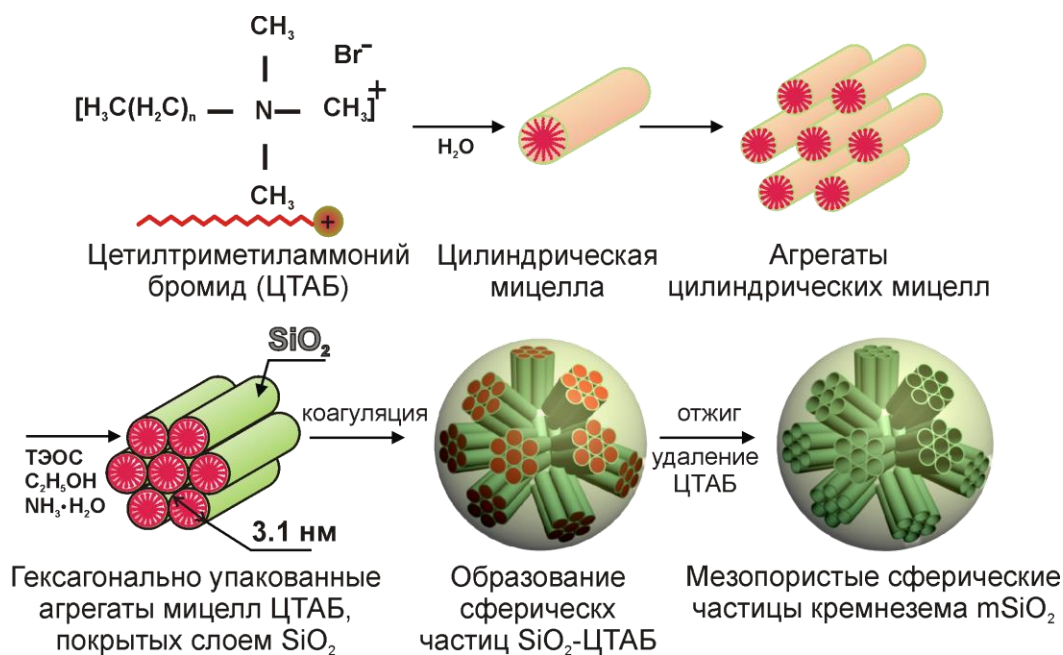


Рис. 1.3 Схема процесса формирования мезопористой сферической частицы кремнезема

Формирование частиц происходит в реакционной смеси, содержащей воду, аммиак, ТЭОС, этанол и поверхностно-активное структурообразующее вещество, в качестве которого используют цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). При определенной концентрации в реакционной смеси ЦТАБ образует цилиндрические мицеллы одинакового размера. После добавления ТЭОС и его последующего гидролиза цилиндрические мицеллы ЦТАБ покрываются слоем гидратированного SiO_2 . Затем, под действием сил Ван-дер-Ваальса мицеллы, покрытые слоем SiO_2 , организуются в кластеры одинакового размера (~15 нм). При большом количестве в реакционной смеси таких кластеров, система становится неустойчивой, и кластеры слипаются друг с другом, образуя частицу сферической формы. Далее, проводится отжиг полученных частиц с целью удаления органических веществ. В результате получают мезопористые МСЧК.

Методика синтеза позволяет управлять диаметром получаемых частиц за счет варьирования концентраций реагентов, а также температуры реакционной смеси. При этом можно получать мезопористые МСЧК с

размерами в диапазоне 100–1500 нм, а среднеквадратичное отклонение размеров не превышает 6%. Получаемые частицы обладают большой удельной поверхностью (до 1000 м²/г), объемом пор (до 0,7 см³/г), а также системой пор одинакового размера (3,1 нм) [22].

1.2 Фотонные кристаллы на основе коллоидных сферических частиц

1.2.1 Пленки синтетических опалов

Синтетические опалы перспективны для использования в оптике и оптоэлектронике. Особый интерес представляют пленочные опалы, которые в отличие от объемных опалов практически не содержат дефектов [11]. Как отмечалось ранее, синтетические опалы используются для создания трехмерных коллоидных ФК [9].

Фотонные кристаллы представляют собой объемные пространственно-периодические структуры, диэлектрическая проницаемость которых модулируется с периодом, сравнимым с длиной волны света. Взаимодействие фотонов с такими структурами приводит к существенной модификации пространственного распределения и энергетического спектра электромагнитного поля. В частности, возникают фотонные запрещенные зоны (ФЗЗ) – энергетические области, в пределах которых распространение света невозможно в определенных (псевдо-ФЗЗ) или во всех (полная ФЗЗ) направлениях внутри ФК [23].

Энергетическая ширина и размер телесного угла, соответствующие ФЗЗ, определяются глубиной модуляции диэлектрической проницаемости и поэтому зависят от оптического контраста $\eta = \max(\varepsilon_a / \varepsilon_b, \varepsilon_b / \varepsilon_a)$, где ε_a , ε_b – диэлектрические константы материалов, формирующих ФК.

Реализация полной ФЗЗ возможна только в трехмерных ФК с относительно большим значением η (в ФК со структурой инвертированного

опала n должно быть $\geq 8,5$ [9]). ФЗЗ формируются в результате брэгговской дифракции электромагнитных волн на системе кристаллографических плоскостей решетки ФК. Для образования ФЗЗ необходимо, чтобы в дифракционном процессе принимало достаточно большое число слоев решетки. Синтезировать ФК желательно из материалов, слабо поглощающих свет в соответствующем ФЗЗ спектральном диапазоне.

Сферические частицы кремнезема в опале образуют ГЦК кристаллическую решетку. Периодическая структура обуславливает фотонно-кристаллические свойства опалов [24]. Для того чтобы составить такую периодическую структуру, не содержащую дефектов, используемые частицы должны быть монодисперсными. Их среднеквадратичное отклонение размеров не должно превышать 6% [10].

1.2.2 Методы получения пленок синтетических опалов

Основными методами получения пленочных опалов из сферических коллоидных частиц являются электрофоретическое осаждение [25,26], метод Ленгмюра-Блоджетт [27,28] и метод вертикального осаждения.

Электрофоретическое осаждение проводят в водной (водно-спиртовой) суспензии частиц, погружая в нее электроды. Один из электродов представляет собой проводящую подложку – стеклянную пластину, покрытую смешанным оксидом индия-олова $((\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1})$. При приложении электрического поля заряженные в растворе частицы двигаются к противоположно заряженному электроду, осаждаясь на его поверхности. После этого подложку вынимают и высушивают пленку до полного испарения жидкости [26].

Метод Ленгмюра-Блоджетт для изготовления тонких пленок органических материалов может быть адаптирован для роста тонких слоев субмикронных частиц [27]. В этом случае монослой монодисперсных сферических частиц кремнезема, гидрофобизированных под действием

соответствующего реагента, может быть распределен на границе раздела воздух - вода в коллоидном растворе. Частицы, образующие монослой на границе раздела, можно сжать и нанести в качестве пленки на подложку по технологии Ленгмюра-Блоджетт для формирования упорядоченных слоев, проявляющих фотонно-кристаллические свойства. Сжатие ведет к плотной упаковке сфер на границе раздела воздух-вода, что требуется для создания плотноупакованного слоя на подложке. Процесс образования одного слоя можно повторять несколько раз для формирования объемных 3D-структур [28].

В отличие от метода Ленгмюра-Блоджетт, в котором в результате каждого цикла на подложку переносится монослой, метод вертикального осаждения позволяет выращивать более толстые пленки за счет упорядочения частиц на границе воздух-вода под действием капиллярных сил и сил поверхностного натяжения и последующего переноса пленки на поверхность подложки [29]. На рисунке 1.4 представлено схематическое изображение метода.

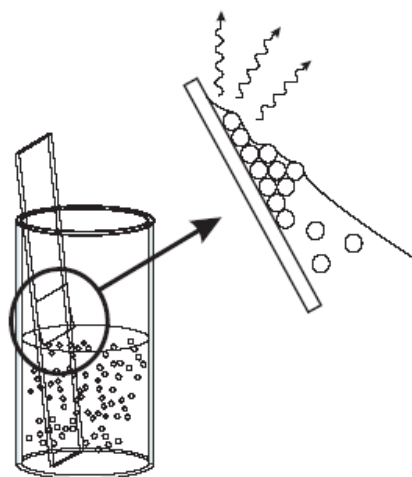


Рис. 1.4 Схема роста пленки методом вертикального осаждения [30]

Под действием капиллярных сил в подвижном (за счет испарения) мениске образуются упорядоченные слои коллоидных частиц [31]. Изначально такой метод был разработан для монослойных пленок, а позже

расширен для получения теоретически любого числа слоев [10]. Метод, очень похожий на метод Ленгмюра-Блоджетт для нанесения пленок, позволяет получать упорядоченные слои практически на любой вертикально установленной подложке. Процесс довольно прост и требует лишь сосуд, содержащий коллоидные частицы, с вертикально помещенной в него плоской подложкой. Образуется мениск, который посредством капиллярных сил перемещает частицы таким образом, что они оказываются в непосредственной близости друг к другу. Испарение двигает мениск вниз вдоль подложки, обогащая фронт роста частицами. Концентрация частиц и диаметр шаров определяют толщину нанесенного слоя. Последовательные процессы роста приводят к получению большого числа слоев [32]. Хотя скорость испарения можно легко контролировать через давление водяных паров в окружающей атмосфере, контроль скорости седиментации не так просто осуществить, поскольку она в значительной степени определяется размером шаров. Наибольшие трудности возникают, когда размер частиц большой (больше 700 нм). В этом случае скорость испарения не может уравновесить скорость седиментации и частицы покидают область мениска, при этом нарушая процесс формирования пленки. Эту проблему решают воздействием на коллоидный раствор температурного градиента [33].

Описанные методы применяются для получения пленочных опалоподобных ФК из непористых сферических коллоидных частиц. Для изменения параметров ФК и придания им новых функциональных свойств создаются нанокпозиционные фотонно-кристаллические материалы, для чего поры между соприкасающимися сферическими коллоидными частицами заполняются различными функциональными материалами.

Изготовление опалоподобных ФК из пористых частиц позволит создать структуры, обладающие двумя подсистемами пор: порами между частицами и порами в самих частицах. Это сделает возможным введение различных функциональных материалов как внутрь самих частиц, так и в поры между

ними, создавая нанокомпозиты с заданными оптическими и физическими свойствами. Однако, получение ФК структур из сферических частиц, обладающих пористой структурой является сложной технологической задачей. В случае метода вертикального осаждения при формировании пленок ФК из частиц, имеющих пористую структуру, капиллярные эффекты оказывают значительно большее влияние на их самоорганизацию в пленке по сравнению с частицами, не имеющими пор. Так, уже сформированная пленка из пористых частиц будет содержать большое количество жидкости, в том числе и в виде тонких прослоек между частицами. Это приведет к тому, что частицы будут перемещаться относительно друг друга, в результате чего возникнет разупорядочение частиц в пленке.

Таким образом, для получения пленочных ФК из частиц, обладающих пористой структурой, необходимо доработать метод вертикального осаждения и создать условия роста, которые позволят избежать перемещения частиц относительно друг друга, снизить величину капиллярного давления в порах и расклинивающего давления между частицами.

1.3 Фотонные стекла на основе субмикронных коллоидных сферических частиц

Наряду с упорядоченными структурами (фотонными кристаллами), позволяющими управлять распространением света за счет периодического изменения диэлектрической постоянной, разупорядоченные материалы также представляют большой интерес для фотоники. Отсутствие позиционного порядка в расположении и различие в форме структурных элементов сильно влияют на распространение света в таких материалах. Многократное рассеяние изменяет механизм транспорта света от баллистического, имеющего место в однородных и структурно упорядоченных материалах, к диффузному [34].

1.3.1 Структура и оптические свойства фотонных стекол

Используемые в фотонике разупорядоченные структуры, как правило, представляют собой белый непрозрачный материал и состоят из порошков оксидов [35,36], наноструктурированных полупроводников, например GaP [37], коллоидных полимерных сфер [38]. При взаимодействии света с такими разупорядоченными структурами электромагнитный отклик от каждой структурной единицы, составляющей материал, обычно не учитывают, и оптические свойства материала определяются не индивидуальными свойствами рассеивателей, а их ансамблем [39].

Подобные разупорядоченные системы представляют собой диэлектрические структуры с показателем преломления, который варьируется на расстояниях, сопоставимых с длиной волны. Распространение электромагнитных волн в таких системах довольно сложный процесс. К примеру, такие структуры сильно рассеивают свет. Световые волны подвергаются многократному рассеянию, которое в первом приближении может быть описано как диффузное распространение света [40]. При этом после многократного рассеяния сохраняются интерференционные эффекты. В качестве примера таких эффектов можно привести когерентное рассеяние назад или слабую локализацию света [41].

Интерференция света в разупорядоченных диэлектрических системах оказывает влияние на распространение света подобно интерференции электронов при движении в разупорядоченных проводящих материалах. В настоящее время становится очевидным, что различные явления, представляющиеся обычными для движения электронов, происходят и со световыми волнами. Важнейшие из них: фотонный эффект Холла [42], оптическое магнитное сопротивление [43], локализация Андерсона [44], флуктуации проводимости [45]. В случае локализации Андерсона интерференция настолько сильна, что движение останавливается и свет

становится локализованным в случайным образом распределенных модах внутри системы [40].

Важными приложениями многократного рассеяния света являются медицинская интроскопия [46] и диффузионно-волновая спектроскопия, где интерференция при многократном рассеянии используется для изучения динамики оптически плотных коллоидных систем [47].

В последние годы предложено создавать твердотельные фотонные материалы с разупорядоченным расположением в пространстве идентичных монодисперсных полимерных сфер, диаметр которых сравним с длиной волны света [12-14,48]. Такие материалы получили название – фотонные стекла (ФС). Важным свойством таких материалов является монодисперсность структурных единиц. На одной такой сфере размером, сопоставимом с длиной волны излучения, при рассеянии могут возникать резонансы Ми. В случае, когда сферы одинаковы, резонансы возникают на одной частоте и не размываются. Таким образом, в фотонном стекле Ми моды сильно влияют на диффузное распространение света. Усиление рассеяния света на длинах волн, соответствующих резонансам Ми в каждой рассеивающей сфере, обуславливает резонансную спектральную зависимость ключевых параметров материала, определяющих диффузное распространение света в ФС [13].

Если ввести в фотонное стекло активную среду, усиливающую оптический сигнал, можно добиться лазерного эффекта. Это возможно благодаря многократному рассеянию света, имеющему место в разупорядоченных фотонных материалах. Многократное рассеяние заменяет резонатор, используемый в традиционных конструкциях лазеров. Вместо многократного прохождения между зеркалами резонаторов свет распространяется от одного структурного элемента к другому, многократно рассеиваясь. При этом в спектральной области излучения активной среды достигается выполнение критерия, необходимого для реализации лазерного

эффекта, а именно, усиление спонтанной эмиссии становится больше суммарных потерь, испытываемых световой волной при прохождении через разупорядоченный материал. При этом ФС, благодаря монодисперсности рассеивателей, позволяет осуществлять контроль над лазерным излучением путем варьирования диаметра сфер и их показателя преломления [14,15].

Для практических применений важно получать ФС из материалов, обладающих термической и химической стойкостью. С этой точки зрения перспективным материалом являются МСЧК. При этом использование сферических частиц кремнезема, имеющих внутри поры, откроет дополнительные возможности модификации структуры (введение в поры различных функциональных материалов) с целью получения заданных оптических и физических свойств.

1.3.2 Методика получения фотонных стекол из монодисперсных полимерных частиц

Фотонные стекла получают из коллоидных суспензий частиц. Суспензия представляет собой дисперсную систему с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. Дисперсная фаза состоит из частиц размером от 1 нм до нескольких микрон. Размер частиц не самое важное свойство суспензий, в отличие от их очень большой удельной поверхности.

В работе [30] для получения ФС использовали золи, состоящие из полимерных шаров (полиметилметакрилат или полистирол), взвешенных в воде. На стабильность золя влияют два фактора: скорость седиментации частиц и агрегативная устойчивость.

В случае, когда частицы достаточно малы, их скорость осаждения в растворе мала. Характеристическое время, за которое частицы полностью седиментируют, становится ощутимо большим по сравнению со временем измерений. Существует критический размер частиц, меньше которого они не будут седиментировать в результате действия броуновского движения.

При столкновении двух частиц они слипаются, образуя при этом большую по размеру частицу, либо, в конечном итоге, флокулу. Флокулы становятся больше критического размера, при котором частицы еще могут поддерживаться во взвешенном состоянии под действием броуновского движения, и седиментируют. В большинстве лиофобных коллоидов частицы имеют одинаковый электрический заряд, что ведет к их взаимному отталкиванию. Добавление к такой суспензии индифферентного электролита обычно ведет к коагуляции дисперсной фазы.

Вернемся теперь непосредственно к методике получения ФС. Полистироловые шары, используемые в работе [30], имеют отрицательный заряд на поверхности частиц, также как и полиметилметакрилатные. В обоих случаях требуются электролиты, дающие положительно заряженные ионы, чтобы экранировать отрицательный заряд на поверхности частиц (который препятствует естественной агрегации). В качестве таких электролитов можно использовать соли, либо кислоты. Важным параметром является заряд ионов Z или количество протонов, образующихся в результате диссоциации кислоты. Концентрация соли или кислоты, необходимая, чтобы вызвать флокуляцию, обратно пропорциональна заряду иона. Снижение электростатического потенциала приводит к увеличению потенциала сил притяжения между шарами. В этом случае число соударений, приводящих к связыванию частиц, увеличивается, и в суспензии за счет флокуляции формируются агрегаты. Когда размер агрегатов больше некоторого критического, они седиментируют. Формирование агрегатов подавляет процесс самоорганизации, который имеет место при испарении жидкости, и, следовательно, получается случайное распределение разупорядоченных скоплений частиц.

Кварцевая трубка закреплялась с помощью клея на чистой гидрофильной стеклянной подложке. К водной суспензии полистироловых шаров добавляли раствор CaCl_2 . Полученный коллоидный раствор

перемешивался на ультразвуковой установке, чтобы вызвать коагуляцию частиц, после чего заливался в трубку. После полного испарения жидкости трубка удалялась со стеклянной подложки, а образец оставался прикрепленным к ней (рисунок 1.5).

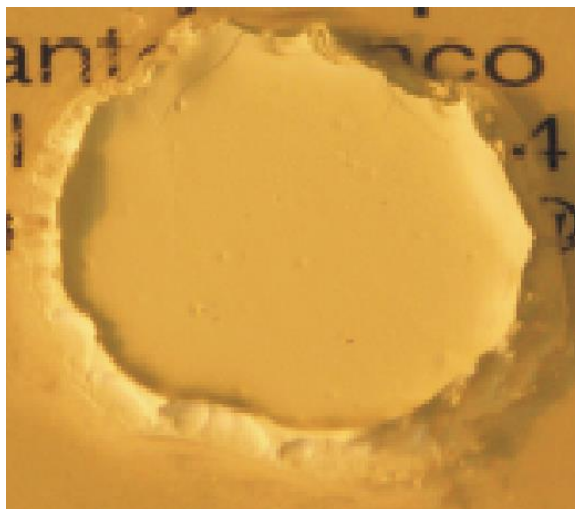


Рис. 1.5 Изображение пленки ФС, выращенного на стеклянной подложке [30]

Средняя толщина полученных таким способом образцов составила 31 ± 5 мкм. Значение толщины постоянно на расстоянии в несколько сантиметров.

При увеличении концентрации соли снижается электростатический потенциал, увеличивая тем самым размер агрегатов, образующихся в результате флокуляции. Также снижается и количество эффективных столкновений, необходимых для связывания двух частиц. Таким образом, добавление раствора CaCl_2 к суспензии подавляет процесс упорядочения получаемой структуры.

1.4 Применение мезопористых сферических частиц кремнезема (СЧК) в онкологии

Еще одной областью, помимо фотоники, где мезопористые сферические частицы кремнезема (СЧК) считаются перспективным материалом, является медицина, в частности онкология.

1.4.1 Системы адресной доставки лекарственных препаратов на основе мезопористых СЧК

Мезопористые СЧК размером в диапазоне 50–500 нм и с узким распределением пор по размерам в диапазоне 3–6 нм перспективны для создания на их основе систем доставки лекарств как *in vitro*, так и *in vivo* [49–53]. Такие частицы обладают уникальными характеристиками: возможностью контролируемо варьировать размер частиц, функционализировать поверхность кремнезема, биосовместимостью, растворимостью в физиологических средах, большими удельной поверхностью (до 1000 м²/г) и объемом пор (до 1 см³/г), что позволяет переносить большие количества вводимых веществ [50,51]. Кроме того, можно контролировать выход лекарственного препарата путем создания так называемых управляемых клапанов, которые предотвращают преждевременный выход лекарства из пор до того, как частицы достигли цели. При внутреннем или внешнем воздействии клапан открывается и лекарство высвобождается. Разрабатываются различные клапаны в зависимости от воздействия, при котором они открываются [49,50,54]. Среди таких воздействий могут быть как внутренние (рН, окислительно-восстановительный потенциал, температура, биомолекулы), так и внешние (излучение, магнитное поле), а также возможна комбинация различных воздействий [18]. Отметим, что такое управление выходом лекарственных препаратов особенно важно в лечении онкологических заболеваний. Обычно, лечение рака при помощи химиотерапии подразумевает использование больших доз токсичных препаратов из-за их низкой специфичности, в результате чего повреждаются здоровые ткани и органы. Ввиду этого одной из основных задач онкологии является создание системы адресной доставки лекарств, которая способна доставить необходимую дозу препарата непосредственно в опухоль. Для увеличения селективности проникновения в

опухоль внешняя поверхность частиц может быть функционализирована различными лигандами, такими как определенные белки, антитела или фолиевая кислота, которые связываются с рецепторами клетки-мишени [55-57]. Также на внешнюю поверхность могут быть присоединены биосовместимые полимеры, такие как полиэтиленгликоль, с тем, чтобы минимизировать адсорбцию протеинами (опсонизацию), что приводит к быстрому выведению частиц из организма [58].

Помимо химиотерапии существуют другие подходы к лечению рака. Так, например, в последнее десятилетие активно разрабатывается метод лечения рака, получивший название нейтрон-захватная терапия (НЗТ) [59]. Суть метода заключается в следующем. В опухоли накапливается препарат, содержащий бор. При его облучении тепловыми нейтронами возникает вторичное излучение (ядро лития и альфа частица с суммарной энергией $\sim 2,5$ МэВ), губительно воздействующее на опухолевые клетки (рисунок 1.6). Таким образом, если концентрация ^{10}B будет значительно выше в раковых клетках по сравнению со здоровыми, то это позволит осуществить избирательное поражение клеток злокачественной опухоли.

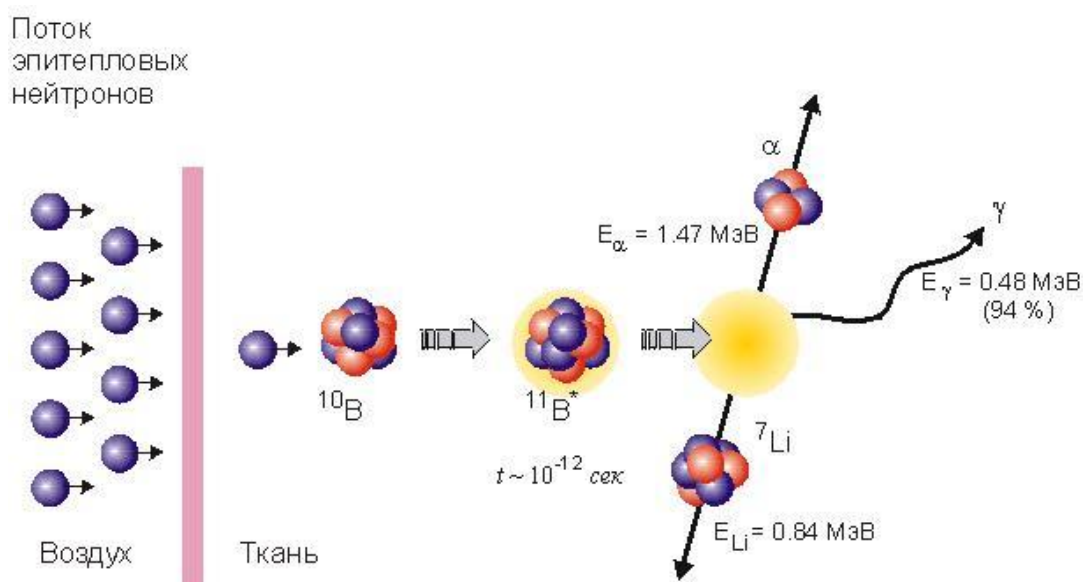


Рис. 1.6 Схема взаимодействия изотопа ^{10}B с тепловым нейтроном

В онкологических клиниках уже применяется терапия с использованием препаратов на основе бора – бор-нейтрон-захватная терапия. К числу недостатков метода следует отнести трудности, связанные с доставкой необходимого количества бора в опухоль и выведением из организма непрореагировавшего бора. Перспективными материалами для НЗТ считаются соединения гадолиния, сечение захвата нейтронов у которого в 100 раз больше, чем у бора. Однако на данный момент НЗТ с использованием препаратов на основе гадолиния находится в фазе экспериментов.

Инкапсуляция гадолиния внутрь мезопористых СЧК позволит адресно доставить его в пораженные клетки и осуществить избирательное воздействие на опухоль, не затрагивая здоровые клетки.

1.4.2 Диагностика онкологических заболеваний с применением мезопористых СЧК

В клинической диагностике очень важными являются неинвазивные методы визуализации, для чего разрабатываются контрастные средства на основе наночастиц. Такие контрастные средства должны обладать следующими свойствами: образовывать стабильный коллоидный раствор в различных средах *in vitro* и *in vivo*; обладать химической стойкостью в физиологических средах; отсутствием неспецифического связывания, чтобы избежать поглощения макрофагами; легко выводиться из организма; большой чувствительностью и селективностью к цели (антигену, клетке или ткани); длительным временем нахождения в кровотоке при внутривенном введении [60,61]. Контрастные средства на основе мезопористых СЧК способны в перспективе удовлетворить всем вышеупомянутым требованиям. В основном мезопористые СЧК применяются в оптической визуализации (люминесцентные метки) и в магнитно-резонансной томографии (МРТ контрастные средства).

Оптическая визуализация – это метод, в котором само средство возбуждается излучением, обычно в видимой или ближней ИК области, и испускает свет с меньшей энергией по сравнению с возбуждающим излучением. Поскольку излучение рассеивается и поглощается внутри тела довольно быстро, разрешение этого метода невысокое и ограничено 1-2 мм. Необходимость более глубокого проникновения переводят оптические методы в ИК область. Тем не менее, универсальность оптической визуализации с точки зрения доступности большого количества различных контрастных средств, отсутствия радиоактивных препаратов и относительно низкой стоимости необходимого оборудования делают этот метод важным в клинической диагностике.

Мезопористые СЧК выступают в качестве перспективного материала для создания новых контрастных средств для оптической визуализации. Обычно осуществляют введение молекул красителя внутрь мезопористых СЧК [62]. В работе [63] проводили функционализацию поверхности мезопористых СЧК флуоресцеин изотиоцианатом (ФИТЦ). Благодаря этому оказалось возможным наблюдать частицы при помощи флуоресцентного микроскопа. Наличие ФИТЦ позволило использовать проточную цитометрию для количественного определения среднего числа поглощенных клеткой частиц.

К проблемам оптической визуализации относятся поглощение фотонов живыми тканями в видимой области, а также влияние автофлуоресценции тканей [18]. Для преодоления этих недостатков в работе [64] были предложены люминесцентные частицы на основе мезопористых СЧК, излучающие в ближней ИК области. В частицы вводили индоцианин зеленый, обладающий характеристическими длинами волн возбуждения и излучения в окне прозрачности биологических тканей (ближняя ИК область). Авторы оценивали биораспределение таких частиц на моделях мышей и крыс. Оптические изображения показали, что после внутривенной инъекции

частицы быстро накапливаются в печени, а затем в почках, легких и селезенке. Это было первым упоминанием о мезопористых СЧК, функционализированных люминофором, излучающим в ближней ИК области, для оптической визуализации *in vivo*.

МРТ диагностика с использованием контрастных средств является неинвазивным диагностическим методом, который обеспечивает не только изображения мягких тканей высокого разрешения, но и позволяет количественно оценить развитие болезни по числу активированных биомаркеров [18]. МРТ контрастные средства обеспечивают контраст за счет изменяя времени релаксации протонов воды. Есть два основных механизма контрастирования, которые определяют соответствующие контрастные средства. T_1 контрастные средства способны сокращать время спин-решеточной релаксации (T_1) протонов, осуществляя позитивное контрастирование. В основном, в качестве T_1 контрастного средства используют хелатные комплексы Gd(III). T_2 контрастные средства способны сокращать время спин-спиновой релаксации (T_2) протонов, снижая, таким образом, интенсивность сигнала в той области, где они накапливаются, осуществляя негативное контрастирование. Чаще всего, в качестве T_2 контрастного средства используют суперпарамагнитные наночастицы оксида железа. Перспективным для использования в диагностике методом МРТ является гадолиний, благодаря наличию у него большого числа неспаренных электронов и относительно долгой электронной релаксации [65].

Разрабатываются МРТ контрастные средства в форме наночастиц на основе мезопористых СЧК, преимуществом которых является большая удельная поверхность [66,67]. После введения металла внутрь мезопористых СЧК в водных средах он будет контактировать с водой, которая будет легко проникать внутрь частиц и выходить обратно благодаря пористости самих частиц. Жесткость матрицы (самой частицы кремнезема) ограничит вращательное движение металла, что, в свою очередь, снизит время

релаксации воды. В работе [66] описано введение Gd(III) в мезопористые СЧК, путем добавления $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ в реакционную смесь при синтезе частиц. Продемонстрировано, что при использовании полученных частиц наблюдаются значительно большие скорости релаксации r_1 и r_2 ($r = 1/T$) по сравнению с коммерческим препаратом Magnevist $[Gd(DTPA)(H_2O)]^{2-}$ (DTPA – диэтиленetriаминпентаацетат). В работе [67] синтезировали кластеры Gd_2O_3 внутри мезопористых СЧК. Эффективность таких частиц в качестве МРТ контрастного средства проверялась на мышах *in vivo*. Использование таких частиц привело к значительному улучшению T_1 -взвешенных изображений опухоли у мышей.

1.4.3 Многофункциональные материалы на основе мезопористых СЧК

В последние годы развивается новое направление в медицине, в частности онкологии, получившее название – тераностика (*терапия и диагностика*). Целью тераностики является создание на основе наночастиц препаратов с объединением в них терапевтической и диагностической функций. Такие препараты позволят повысить эффективность лечения, снизить токсичность (негативное воздействие на здоровые ткани и органы) и повысить качество жизни онкобольных в целом [19]. В отличие от средств доставки отдельно визуализирующих средств или отдельно лекарств, средства для тераностики способны одновременно доставлять биомаркер и терапевтическое средство в конкретные органы или ткани, позволяя одновременно осуществлять и диагностику, и терапию.

Мезопористые частицы кремнезема перспективны для использования в тераностике. Они имеют большую плотность поверхностных силанольных групп, что позволяет присоединять к ним различные функциональные группы [68]. Поверхностные группы могут выполнять различные функции в наномедицине: усиливать взаимодействие поверхности кремнеземной

матрицы с введенным лекарством, когда лекарственный препарат адсорбируется в мезопорах, что снижает скорость высвобождения препарата; контролировать поверхностный заряд частиц; химически связывать функциональные молекулы (молекулы лекарственных препаратов, флуоресцентные молекулы, средства для МРТ контрастирования) в порах или на внешней поверхности частиц; присоединять наноклапаны для предотвращения преждевременного высвобождения введенного вещества. Уникальная топология мезопористых СЧК обуславливает наличие трех «областей», которые могут быть функционализированы отдельно друг от друга: непосредственно сам «каркас» SiO_2 , внутренняя поверхность мезопор и внешняя поверхность частиц. Эти важнейшие свойства позволяют создавать на основе мезопористых СЧК многофункциональные наночастицы для терапии и диагностики различных заболеваний [18]. Таким образом, мезопористые СЧК перспективны для создания на их основе препаратов для тераностики.

В работах [69,70] получали частицы на основе мезопористого SiO_2 и Gd_2O_3 . В данном случае авторы синтезировали люминесцентные частицы $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Er}$), которые затем покрывали оболочкой мезопористого кремнезема. Частицы синтезированы посредством покрытия сферических частиц $\text{Gd}_{1-x}\text{RE}_x(\text{OH})\text{CO}_3$ оболочкой кремнезема, содержащей поверхностно-активное вещество, и последующего отжига. При таком подходе трудно контролировать размер и форму получаемых частиц, вследствие значительного увеличения (более чем в 3 раза) плотности образующегося Gd_2O_3 в сравнении с исходным $\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3$, а также выделения большого количества газов в ходе отжига. Полученные частицы обладают как люминесцентными свойствами, так и свободными для заполнения мезопорами в оболочке, что позволяет использовать их как люминесцентные метки (диагностика) и носители для лекарств (терапия).

Отметим, что использование в медицине мезопористых СЧК строго одинакового размера (монодисперсных) может значительно улучшить эффективность лечения и/или диагностики. Монодисперсные частицы имеют одинаковые гидродинамические свойства в кровеносной системе. Такие частицы специально подобранного размера благодаря одинаковым гидродинамическим свойствам будут за строго определенное время и адресно доставляться в опухоль, равномерно распределяться в ней.

Размер частиц и состав поверхностных функциональных групп подбирается таким образом, чтобы частицы захватывались посредством эндоцитоза только раковыми клетками заданного типа и не захватывались по пути к больному органу макрофагами и органами ретикулоэндотелиальной системы, способными вывести их из организма [71]. Частицы будут накапливаться в опухоли, благодаря эффекту улучшенной проницаемости и удержания (Enhanced Permeability and Retention effect) [72]. Этот эффект обусловлен различием между кровеносными сосудами здоровых тканей и сосудами опухоли. В здоровых тканях размер пор между клетками эндотелия, выстилающего стенки капилляров, достаточно мал, что препятствует выходу частиц размером более 50 нм из кровотока и проникновению в ткани. Капилляры опухоли имеют повышенную (по сравнению со здоровыми капиллярами) проницаемость для частиц размером более 50 нм. Это вызвано тем, что клетки опухоли для быстрого роста стимулируют образование новых сосудов, происходит так называемый ангиогенез. Ускоренное производство сосудов ведет к тому, что они оказываются «поврежденными», что проявляется в увеличении расстояния между клетками эндотелия и, соответственно, увеличении проницаемости эндотелия для наночастиц (в ткани опухоли способны проникать наночастицы размером до 500 нм). К тому же в опухоли нарушен лимфатический отток, что ведет к накоплению в ней наночастиц. Со

временем концентрация частиц в опухоли увеличивается, в конечном итоге превышая концентрацию частиц в кровотоке на несколько порядков [73].

Таким образом, мезопористые МСЧК являются перспективным материалом для различных областей науки и техники, в частности для фотоники и наномедицины. Такие частицы представляют интерес сами по себе, обладая уникальными характеристиками, такими как большая удельная поверхность и объем пор, варьируемый средний диаметр пор и частиц, контролируемая морфология, растворимость в водных средах. Представляется актуальной задача исследования их свойств и поиска способов модификации структуры частиц с целью увеличения их внутренней поверхности и объема пор, снижения среднеквадратичного отклонения размеров. С целью уменьшения дисперсии размеров могут быть созданы гибридные частицы со структурой типа ядро-оболочка. В качестве ядра могут выступать непористые МСЧК со среднеквадратичным отклонением размеров меньше, чем в мезопористых МСЧК, которые будут покрываться оболочкой мезопористого кремнезема. В результате полученные гибридные частицы будут обладать меньшей по сравнению с мезопористыми МСЧК дисперсией размеров. Разработка методов функционализации внешней и внутренней поверхности мезопористых МСЧК откроет возможность создания на их основе многофункциональных нанокомпозитных материалов, что представляется особо актуальным для тераностики онкологических заболеваний. Перспективным является получение из мезопористых МСЧК фотонных структур с различной степенью структурного упорядочения частиц – фотонных кристаллов и фотонных стекол. Такие структуры будут обладать иерархической системой пор: макропорами между плотноупакованными частицами и мезопорами внутри частиц.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Синтез монодисперсных сферических частиц кремнезема

2.1.1 Синтез непористых МСЧК

Непористые МСЧК синтезированы путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЕОС) в этанолю-водно-аммиачной среде по методу Штобера [20]. Тетраэтоксисилан подвергался фракционной перегонке для удаления полисилоксанов, наличие которых приводит к зарождению различных по размеру первичных частиц SiO_2 и к увеличению разброса по размерам в процессе их роста [74]. После перегонки ТЕОС в течение 20 мин обрабатывался 0.5 масс.% водным раствором аммиака с массовым соотношением ТЕОС : водный раствор аммиака 5 : 1. Для синтезов использовался ТЕОС спустя сутки после его обработки аммиаком для того, чтобы в ТЕОС сформировались наночастицы SiO_2 , служащие центрами зародышеобразования [74]. Соотношение концентраций компонентов ТЕОС– NH_3 – H_2O – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в реакционной смеси, используемой для синтеза МСЧК, составляло 0,3 : 2,5 : 9 : 15 мол/л, соответственно. Продолжительность синтеза составляла 4 ч. После синтеза МСЧК отжигались при температуре 850°C в течение 20 мин, затем редиспергировались в дистиллированной воде под действием ультразвука.

2.1.2 Синтез мезопористых МСЧК

Мезопористые МСЧК синтезированы темплатным методом с использованием цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) в качестве структурообразующего вещества. Синтез проводился методом основного гидролиза ТЕОС в ЦТАБ-этаноло-водно-аммиачной среде. Реакционная смесь ЦТАБ– $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – NH_3 – H_2O готовилась при интенсивном перемешивании. ТЕОС добавлялся через 10 минут. Соотношение мольных

концентраций компонентов реакционной смеси ТЕОС–ЦТАБ–С₂Н₅ОН–NH₃–H₂O составляло 1 : 0,2 : 230 : 40 : 370, соответственно. Масса раствора составляла 1 кг. Продолжительность синтеза составляла 1 час. Полученные частицы отделялись центрифугированием, высушивали на воздухе при 80°С в течение 24 часов. Для удаления органических веществ синтезированные частицы отжигались на воздухе при 550°С в течение 5 часов.

2.1.3 Синтез микро-мезопористых МСЧК

Микро-мезопористые МСЧК синтезированы темплатным методом с использованием ЦТАБ в качестве структурообразующего вещества. Для этого осуществлялся гидролиз ТЕОС в ЦТАБ-этаноло-водно-аммиачной среде. Масса раствора для синтезов составляла 1 кг. Мольное соотношение реагентов ТЕОС–NH₃–H₂O–С₂Н₅ОН–ЦТАБ составило 1 : 60 : 370 : 230 : 0,2, соответственно. Для образования микропор в частицах 20 мол.% ТЕОС заменялось на метакрилоксипропилтриметоксисилан (МПТМОС). Смесь ТЕОС+МПТМОС вводилась спустя 10 минут после интенсивного перемешивания смеси остальных реагентов, температура реакционной смеси составляла 65°С. Продолжительность синтеза составляла 1 час. Полученные частицы отделялись центрифугированием. Для удаления органики синтезированные частицы отмывались в спиртовом растворе HCl (0,01 M), затем отжигались в потоке O₂ при температуре 400°С в течение 5 часов.

2.1.4 Синтез гибридных МСЧК со структурой типа непористое ядро – мезопористая оболочка

Для синтеза гибридных МСЧК типа ядро-оболочка была разработана методика покрытия непористых МСЧК оболочкой мезопористого кремнезема. Оболочка мезопористого кремнезема синтезирована путем основного гидролиза в ЦТАБ-этаноло-водно-аммиачной среде. В качестве центров нуклеации выступали синтезированные по описанной ранее

методике (смотри раздел 2.1.1) непористые МСЧК. Как и в случае синтеза мезопористых МСЧК, в реакционной смеси формируются нанометровые кластеры SiO_2 -ЦТАБ [22]. В присутствии субмикронных непористых МСЧК кластеры агрегативно неустойчивы и начинают коагулировать вблизи поверхности этих частиц, осуществляя, таким образом, механизм «дорастивания» [75]. Непористые МСЧК диспергировались в смеси, содержащей ЦТАБ, деионизованную воду, концентрированный водный раствор аммиака и этанол. К полученному раствору по каплям добавляли ТЕОС при перемешивании. После 6 часов дальнейшего перемешивания полученные частицы отделяли центрифугированием, затем сушили и отжигали в условиях, указанных в разделе 2.1.2.

2.2 Получение пленок фотонных кристаллов из непористых и мезопористых МСЧК методом вертикального осаждения

Для получения пленок ФК из непористых и мезопористых МСЧК использовался метод вертикального осаждения [10]. Подложки из полированного стекла (марки Teget) устанавливались вертикально в 50 мл стакан, заполненный суспензией частиц с концентрацией 1 масс.%. После этого стакан помещался в ростовую камеру при необходимых температуре и относительной влажности воздуха. Параметры процесса контролировались автоматически с помощью измерителя-регулятора АРГО-1. Процесс роста пленки проводился в течение 44 часов.

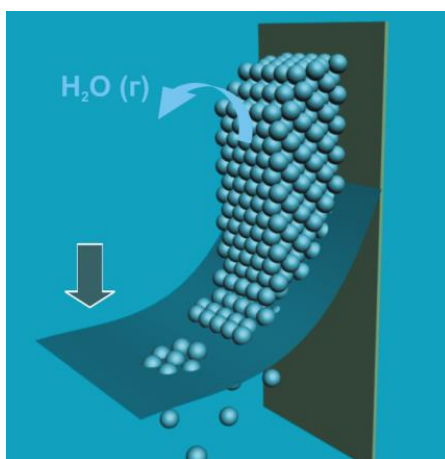


Рис. 2.1 Схематичное изображение получения пленки ФК из водной суспензии частиц кремнезема методом вертикального осаждения

Частицы кремнезема образуют упорядоченные слои с ГЦК структурой под действием капиллярных сил в подвижном (за счет испарения) мениске (рисунок 2.1). Количество слоев частиц в пленке (толщина), а также число дефектов определяются температурой, влажностью, концентрацией частиц и типом растворителя.

2.3 Получение пленок фотонных кристаллов и фотонных стекол из непористых и мезопористых МСЧК методом седиментации

Для получения неупорядоченных пленочных структур из непористых и мезопористых МСЧК – фотонных стекол, а также упорядоченных – фотонных кристаллов использовался метод седиментации. Частицы SiO_2 осаждались из суспензии на поверхность горизонтально расположенной стеклянной подложки (рисунок 2.2). Процесс седиментации происходил при нагревании (90°C) в кварцевом цилиндре, установленном на подложку. Цилиндр снимался с подложки после полного испарения дисперсионной среды.

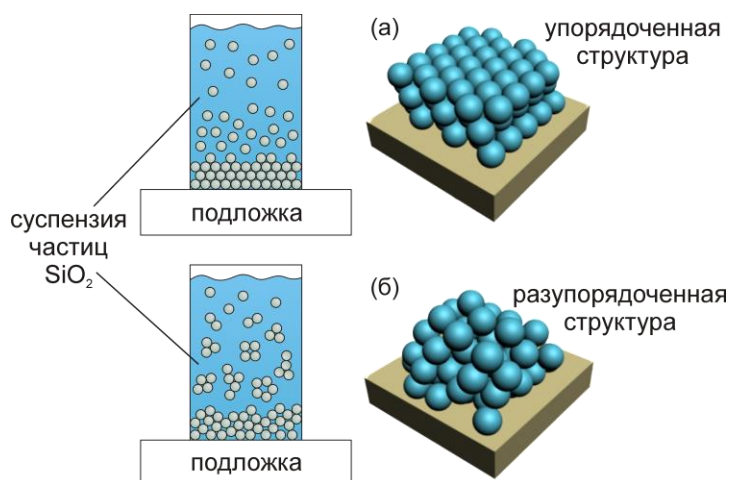


Рис. 2.2 Схемы получения ФК (а) и ФС (б) методом седиментации

Получение разупорядоченных структур из монодисперсных сферических частиц является сложной технологической задачей. Водная суспензия коллоидных монодисперсных частиц субмикронного размера, как правило, агрегативно устойчива. Когда концентрация частиц в ней повышается либо под действием гравитации, либо под действием сил поверхностного натяжения на границе воздух–вода, то под действием сил молекулярного притяжения и электростатических сил отталкивания частицы оказываются на определенном расстоянии друг от друга, образуя плотноупакованную упорядоченную структуру (рисунок 2.3).

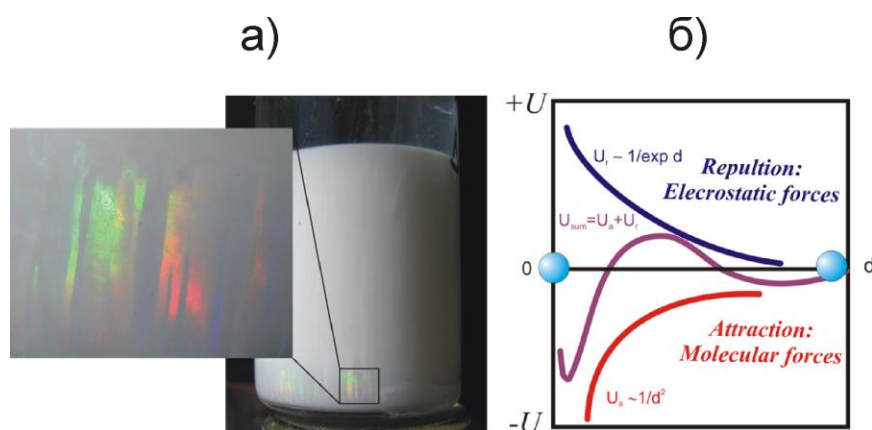


Рис. 2.3 Образование плоскоупакованной упорядоченной структуры трехмерного ФК на дне стакана с суспензией частиц кремнезема (а) под действием сил молекулярного притяжения и электростатических сил отталкивания (б) [76]

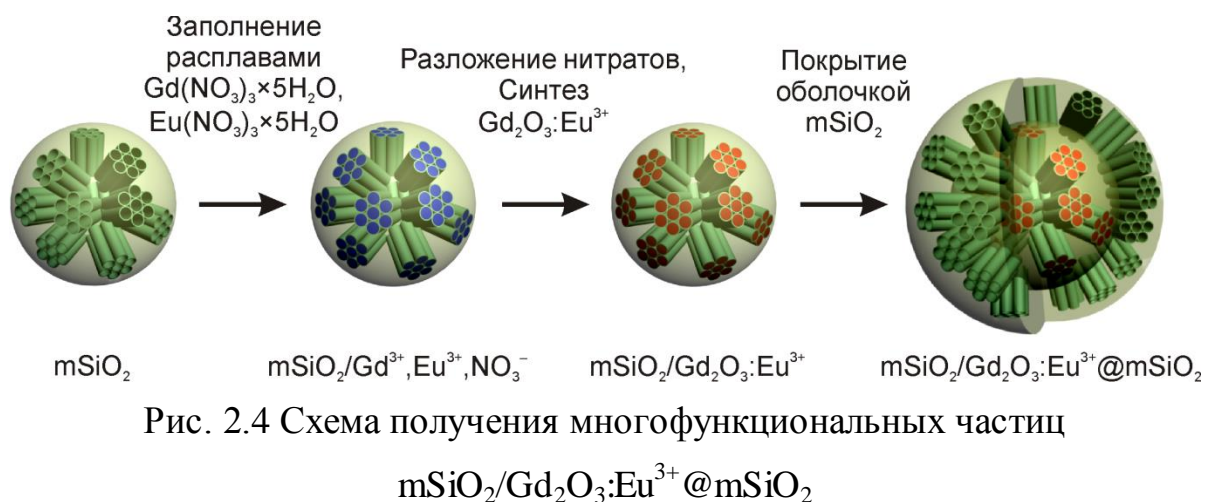
Такой процесс требует длительного времени (от одного до нескольких часов) и является равновесным и обратимым (частицы могут быть вновь диспергированы). Для формирования разупорядоченной структуры ФС (рисунок 2.2б) необходимо, чтобы процесс взаимодействия частиц протекал быстро и спонтанно. Для этого используют необратимую коагуляцию агрегативно неустойчивой суспензии с последующей седиментацией флокул на подложку [14].

2.4 Заполнение Ni мезопористых МСЧК, формирующих пленки фотонных кристаллов и фотонных стекол

После выращивания пленочных структур мезопористые МСЧК заполнялись никелем. Для этого на первом этапе в поры коллоидных пленок методом латерального заполнения [77] вводили 1 М раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После этого пленки отжигались при температуре 200°C , в результате чего нитрат никеля разлагался до оксида. Процедура повторялась циклически для достижения требуемой степени заполнения пор. Далее образцы, заполненные оксидом никеля отжигались при температуре 500°C в потоке водорода, в результате чего оксид никеля разлагался до элементарного Ni. Степень заполнения пор никелем определялась исходя из плотности частиц, рассчитанной по уравнению Стокса. Скорость седиментации частиц определялась экспериментально.

2.5 Метод получения нанокompозитных частиц из мезопористых МСЧК и оксидов гадолиния и европия

На рисунке 2.4 схематично представлен процесс получения нанокompозитных мезопористых МСЧК, содержащих $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.



Исходные мезопористые МСЧК ($mSiO_2$) синтезированы по методике, описанной в разделе 2.1.2. Оксид гадолиния Gd_2O_3 , легированный ионами европия Eu^{3+} ($Gd_2O_3:Eu^{3+}$), синтезировался в мезопорах полученных частиц посредством капиллярной пропитки расплавами нитратов Gd (III) и Eu (III) и их последующего разложения. Оксиды Gd_2O_3 (3 ммоль) и Eu_2O_3 (0,15 ммоль) растворялись в HNO_3 и деионизованной воде для получения 0,5 М раствора нитрата. Значение pH раствора доводилось до 5 (добавлением необходимого количества водного раствора аммиака). Полученный раствор упаривался при температуре $100^\circ C$ в течение 2 часов. В результате образовывался расплав кристаллогидратов нитратов Gd (III) и Eu (III). К полученному расплаву добавлялась навеска (300 мг) синтезированных мезопористых МСЧК. Затем температура доводилась до $600^\circ C$ (с шагом 1 град/мин) и проводился отжиг до полного разложения нитратов.

Далее осуществлялось покрытие полученных частиц оболочкой $mSiO_2$. Методика покрытия оболочкой аналогична процедуре описанной в разделе 2.1.4. В данном случае в качестве центров нуклеации выступали полученные мезопористые МСЧК, заполненные $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ ($mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$).

В результате получены гибридные нанокompозитные частицы, представляющие собой мезопористые МСЧК, заполненные $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ и покрытые оболочкой мезопористого кремнезема ($mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$).

2.6 Методы исследования морфологии и оптических свойств синтезированных частиц и материалов

Микроскопические методы

Определение диаметров и анализ морфологии синтезированных частиц, а также морфологии коллоидных пленок проводились с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения АСМ выполнялись на установке NT-MDT SMENA (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме. Частицы для анализа наносились на кремниевую подложку и высушивались при 100°C.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) и анализ морфологии синтезированных частиц осуществлялись с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-7001F, оборудованного энергодисперсионным спектрометром (EDX) Inca Energy с детектором PentaFETx3 (Oxford Instruments).

Исследования микроструктуры частиц проводились на просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) Philips EM400 и FEI Tecnai G2 instruments. Для ПЭМ измерений готовилась водная суспензия исследуемых частиц с концентрацией 0,05 масс.%, после чего методом аэрозольного распыления частицы из суспензии наносились на металлическую сетку.

Спектроскопические методы

Спектры пропускания суспензий, предназначенных для определения порога коагуляции, измерялись через 1–2 часа после приготовления на двухлучевом спектрометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 300–1200 нм. Измерения проводились в средней части оптических

полистироловых кювет размерами 10×10×40 мм, содержащих 4 мл суспензии.

Спектры отражения и пропускания выращенных коллоидных пленок были сняты при нормальном падении света с помощью спектрометров Ocean Optics USB4000 в диапазоне длин волн 500–900 нм и Ocean Optics NIR512 в спектральном диапазоне 900–1600 нм.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись при комнатной температуре с возбуждением He-Cd лазером на длине волны 325 нм и регистрировались с помощью управляемого компьютером монохроматора МДР-23, оснащенного фотоумножителем ФЭУ-79, работающим в режиме счета фотонов. Для неселективного возбуждения ионов Eu^{3+} использован светоизлучающий диод с длиной волны 460 нм. Спектры с одиночных частиц регистрировались с использованием спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000.

ИК-спектры пропускания измерялись на Фурье-спектрометре «IFS Bruker 113v». Спектры записывались в области частот 400-4000 см^{-1} при использовании DTGS детектора. Спектральное разрешение составляло 4 см^{-1} . Спектры регистрировались с участка образца размером 1,25×1,25 мм. Измерения спектров пропускания проводились в вакууме. Для проведения исследований частицы наносились на пластину кристаллического кремния марки КДБ-10.

Адсорбционный структурный анализ

Адсорбционный структурный анализ осуществлялся с использованием анализатора Micromeritics ASAP 2020 при температуре 77 К. В качестве адсорбата использовался азот. Удельная поверхность рассчитывалась по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) в интервале давлений $0.05 \leq p/p_0 \leq 0.20$, а распределение пор по размерам с использованием нелокальной теории функционала плотности. Расчеты выполнялись с помощью встроенного программного обеспечения анализатора ASAP 2020.

Измерение электрокинетического потенциала

Электрофоретическая подвижность синтезированных частиц определялась методом электрофоретического рассеяния света при температуре 25°C, используя анализатор Zetasizer Nano (Malvern, Англия). Расчет электрокинетического потенциала осуществлялся с помощью встроенного программного обеспечения анализатора.

Рентгеновская дифракция

Внутренняя структура синтезированных частиц исследовалась рентгенодифракционным методом в области малых углов на установке "Geigerflex" D/max-RC фирмы Rigaku (CuK α – излучение). Для измерения частицы наносились на кремниевую подложку и высушивались при 100°C.

Глава 3. Пленки фотонных кристаллов и фотонных стекол из МСЧК

3.1 Фотонные кристаллы и фотонные стекла из непористых МСЧК

3.1.1 Исследование механизмов коагуляции непористых МСЧК

Для исследования процесса коагуляции использовались непористые МСЧК. Средний размер сфер определялся из анализа электронных микрофотографий (200 частиц) путем построения гистограммы распределения их размеров с последующей ее аппроксимацией функцией Гаусса. Полученный средний диаметр МСЧК составил 380 ± 15 нм.

Измерения электрокинетического потенциала МСЧК при различных рН дисперсионной среды (рисунок 3.1) показали, что при уменьшении рН снижается поверхностный заряд частиц кремнезема. При $\text{pH} = 3$, что соответствует изоэлектрической точке (поверхностный заряд частиц равен нулю), электростатическое отталкивание отсутствует, происходит самопроизвольная коагуляция МСЧК под действием молекулярных сил притяжения. При увеличении рН среды поверхностный заряд частиц растет, что приводит к возрастанию электростатического отталкивания, вследствие чего суспензия становится агрегативно устойчивой.

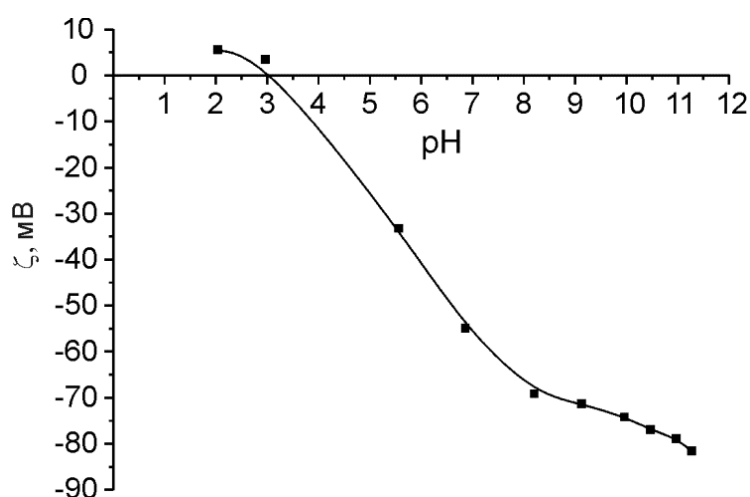


Рис. 3.1 Зависимость электрокинетического потенциала от рН среды для непористых частиц SiO_2

Для коагуляции суспензий МСЧК в процессе синтеза ФС использованы 3 коагулянта: NH_4Cl , HCl и ЦТАБ.

Для определения порога коагуляции МСЧК при изменении состава дисперсионной среды приготовлены 3 серии суспензий, содержащие 0,5 масс.% частиц SiO_2 , с добавлением: 1) NH_4Cl ($5 \cdot 10^{-2}$ – 3.0 моль/л); 2) HCl ($1 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л); 3) HCl ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и ЦТАБ ($1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

На рисунке 3.2 представлены данные спектроскопии пропускания образцов из всех серий суспензий, приготовленных для определения порога коагуляции. Точки на графике, имеющие коэффициент пропускания T выше 55%, соответствуют частично или полностью скоагулировавшим суспензиям (образовавшиеся флокулы в течение нескольких минут оседают на дно кюветы). Для NH_4Cl и HCl наблюдались области частичной коагуляции: $T = 55$ – 80% и $T = 80$ – 85% соответственно. В случае ЦТАБ происходит полная коагуляция суспензий ($T > 85\%$).

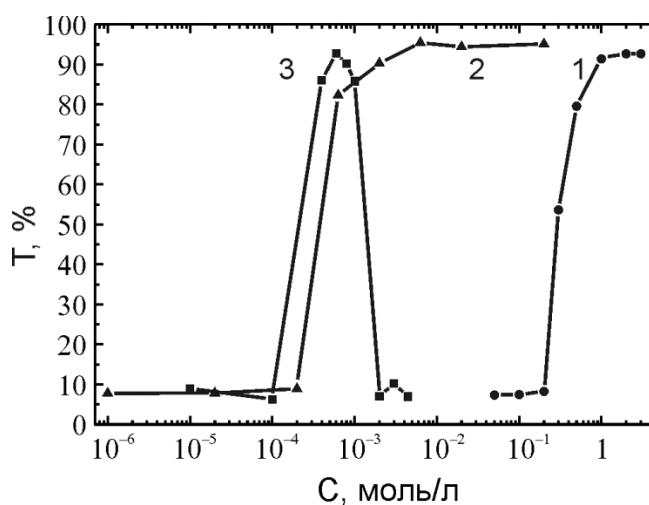


Рис. 3.2 Зависимость коэффициента пропускания ($\lambda = 700$ нм) суспензий МСЧК от концентраций добавок: (1) – NH_4Cl , (2) – HCl , (3) – ЦТАБ

По результатам измерений для 3 коагулянтов найдены концентрации, вызывающие быструю (в течение 10 мин после добавления) коагуляцию МСЧК. В процессе выращивания пленок необходимо осуществить именно быструю коагуляцию суспензий, поскольку для получения разупорядоченной

структуры МСЧК должны скоагулировать до полного испарения дисперсионной среды. Выбор используемых коагулянтов обусловлен тем, что агрегация суспензий под действием данных веществ проходит по различным механизмам, что обеспечивает дополнительные возможности варьирования размера и структуры образующихся агрегатов МСЧК, а, следовательно, и степени разупорядоченности получаемых пленочных образцов. Кроме того, все 3 коагулянта легко удаляются из конечного материала либо простой отмывкой, либо термическим отжигом.

При коагуляции под действием электролита, в качестве которого был выбран NH_4Cl , удерживание вместе частиц кремнезема происходит в точках их контакта посредством адсорбированных ионов NH_4^+ [5]. Катион соли-коагулянта вступает в обмен с протоном силанольной группы на поверхности. После адсорбции очередного катиона поверхность кремнезема теряет одну силанольную группу, способную образовывать водородную связь с водой, и в этом смысле поверхность оказывается «дегидратированной». Такое усиление «лиофобного» характера поверхности частиц превращает суспензию МСЧК в систему, чувствительную к коагуляции под действием электролита [5].

В случае с потенциалобразующим коагулянтом HCl добавление ионов H^+ препятствует диссоциации поверхностных гидроксильных групп $\text{SiO}-\text{H}$. Соответственно, снижается поверхностный потенциал (заряд) частиц (рисунок 3.1). Притяжение частиц за счет сил Ван-дер-Ваальса преобладает над электростатическим отталкиванием, что приводит к слипанию частиц при их столкновении.

Третий способ – коагуляция под действием катионного поверхностно-активного вещества, в качестве которого был выбран ЦТАБ. Механизм адсорбции ЦТАБ на частицах коллоидного кремнезема описан в [5]. Полярная поверхность частиц кремнезема покрывается адсорбированным поверхностно-активным веществом. Амфифильные молекулы ЦТАБ

полярной частью ориентированы к поверхности кремнезема, а неполярной – наружу, поэтому частицы становятся гидрофобными. Гидрофобные частицы сами по себе не в состоянии образовать стабилизирующую водную оболочку, поэтому они легко слипаются под действием молекулярных сил. Однако при более высокой концентрации ЦТАБ на первичном адсорбированном слое происходит дополнительная адсорбция, на поверхности формируется конденсированный двойной слой ЦТАБ. При этом полярные группы ЦТАБ ориентируются уже наружу, сообщая, тем самым, поверхности гидрофильные свойства и вновь увеличивают поверхностный заряд. Необходимо было подобрать концентрацию ЦТАБ, достаточную для образования адсорбированного монослоя на поверхности МСЧК, что способствовало бы коагуляции, но, в то же время, не достаточную для формирования двойного слоя, что затруднило бы коагуляцию. Обнаружено, что частицы коагулируют при концентрациях ЦТАБ в диапазоне $(0.4-1) \cdot 10^{-3}$ моль/л (рисунок 3.2 кривая 3).

В результате определены значения концентраций используемых коагулянтов, необходимые для быстрой (< 10 мин) коагуляции суспензий МСЧК. Соответствующие значения концентраций для NH_4Cl , HCl и ЦТАБ равны: $0,3-3$ моль/л, $6,3 \cdot 10^{-4}-2 \cdot 10^{-1}$ моль/л и $4 \cdot 10^{-4}-1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

3.1.2 Структура и оптические свойства пленочных фотонных кристаллов и фотонных стекол из непористых МСЧК

Для отработки технологии получения пленок ФК и ФС методом седиментации использовались непористые МСЧК. При выращивании пленочных структур из частиц, не обладающих мезопористой структурой, на процесс формирования пленки не оказывают влияния капиллярные эффекты, что значительно упрощает процесс получения пленок ФК и ФС.

Методом седиментации из непористых МСЧК ($d = 380 \pm 15$ нм) выращены 4 образца пленок различной степени разупорядоченности:

ФС(NH₄Cl) – пленка фотонного стекла, выращенная с добавлением NH₄Cl (1 моль/л); ФС(HCl) – пленка фотонного стекла, выращенная с добавлением HCl (1·10⁻² моль/л); ФК(HCl) – пленка ФК, выращенная с добавлением HCl (8·10⁻⁵ моль/л); ФС(ЦТАБ) – пленка ФС, выращенная с добавлением ЦТАБ (8·10⁻⁴ моль/л).

Для сравнения из синтезированных непористых МСЧК методом вертикального осаждения выращена структурно совершенная пленка толщиной 25 слоев. Выращенная пленка обладает ярко выраженными фотонно-кристаллическими свойствами (рисунок 3.3). Так, например, при исследовании брэгговского отражения (пропускания) света при малых углах падения в спектрах наблюдались экстремумы, соответствующие дифракции света на плоскостях (111) ГЦК-решетки, образованной сферами кремнезема. В области больших углов в спектрах появлялись ярко выраженные дополнительные экстремумы, обусловленные многоволновой дифракцией света в пленке [78]. Значение коэффициента брэгговского отражения R составило 85%, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве фотонно-кристаллической коллоидной пленки [48].

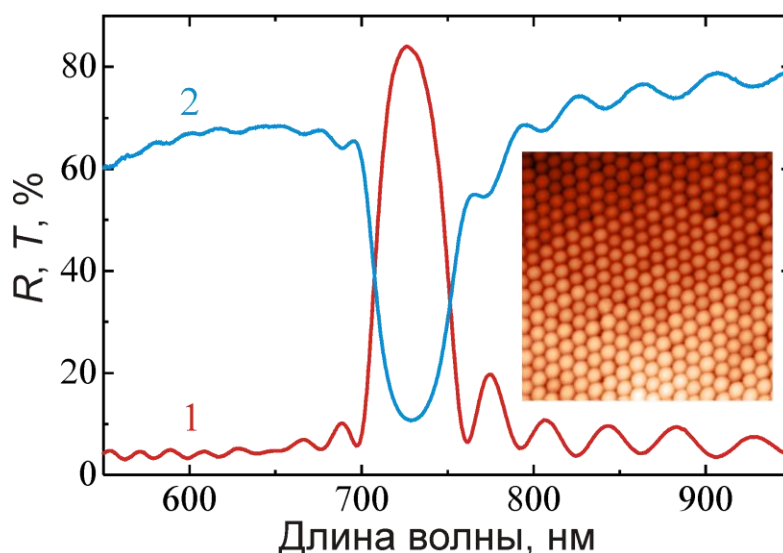


Рис. 3.3 Спектры отражения (1) и пропускания (2) пленки ФК, выращенной из МСЧК методом вертикального осаждения. На вставке АСМ-изображение поверхности данной пленки размером 6×6 мкм

Рост пленок осуществлялся с учетом данных по коагуляции. Концентрация добавок выбиралась таким образом, чтобы коагуляция суспензий проходила наиболее полно, что соответствует наибольшим коэффициентам пропускания на рисунке 3.2

На рисунке 3.4 приведены АСМ-изображения полученных образцов (размер изображений – 6×6 мкм): а – фотонный кристалл; б, в, г – фотонные стекла. Также приведены автокорреляционные функции (АКФ), полученные при обработке соответствующих АСМ-изображений, и их графики. Параметры изготовления образцов и их характеристики сведены в таблицу (таблица 3.1).

АКФ описывает корреляцию функции контраста и дает представление о трансляционной симметрии системы [12]:

$$F(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(\vec{r})c(\vec{r} + \tau)d\vec{r} \quad (3.1)$$

где \vec{r} – радиус-вектор, τ – смещение относительно точки отсчета.

В случае, когда частицы монодисперсны и упорядочены (одинаковое расстояние между соседями), АКФ имеет максимум на соответствующем расстоянии. Следовательно, если система состоит из монодисперсных частиц, но разупорядочена, то АКФ убывает. Для разупорядоченных систем в позиции, соответствующей расстоянию до ближайшего соседа ($\tau/d = 1$), наблюдается подобие максимума для любого направления на изображении (d – диаметр частиц). Это является следствием того, что не может быть ни одной частицы в высушенном образце, не соприкасающейся хотя бы с одной другой частицей.

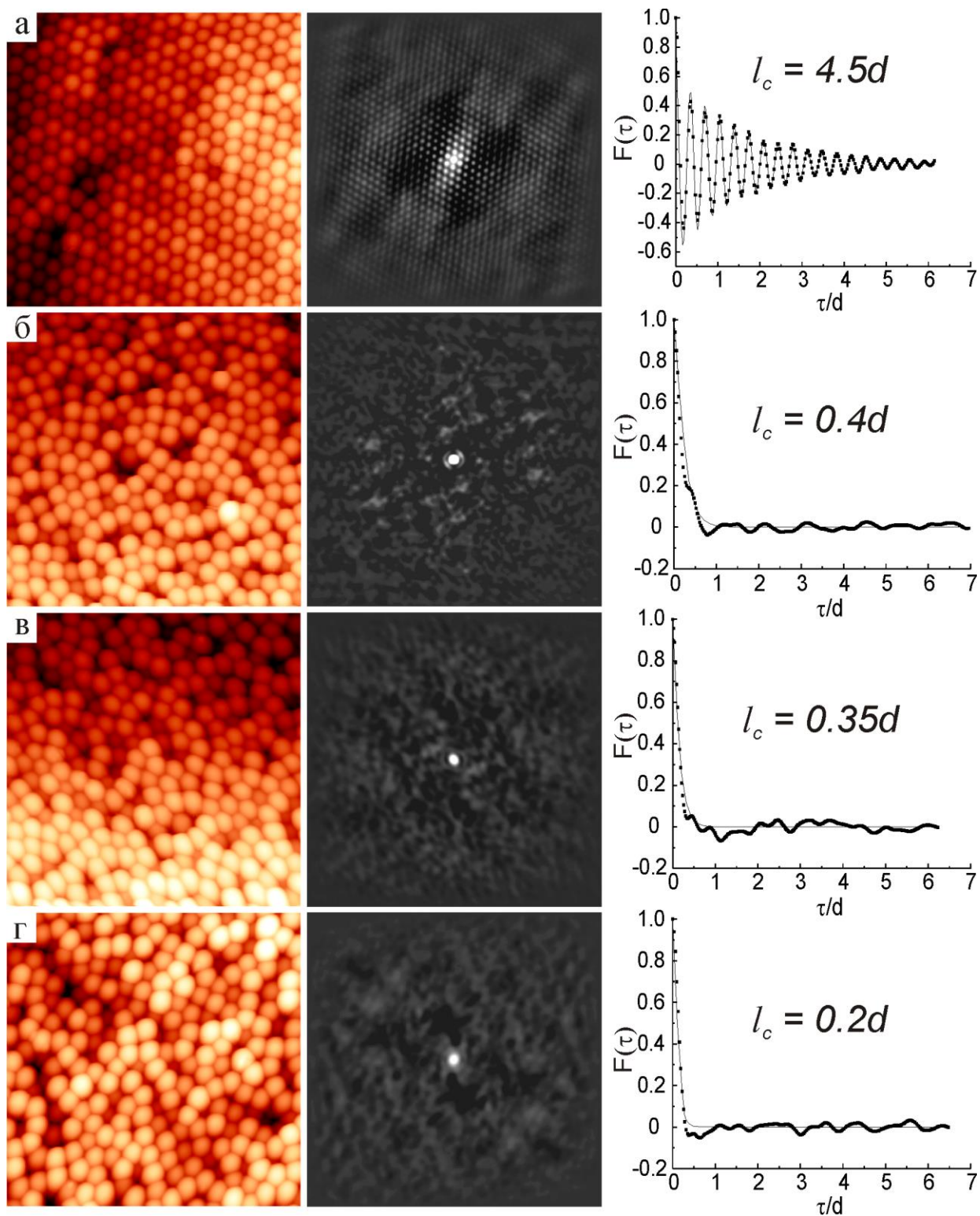


Рис. 3.4 АСМ изображения (6×6 мкм) коллоидных пленок, их автокорреляционные функции и соответствующие графики автокорреляционных функций: а – ФК(НСI), б – ФС(NH_4Cl), в – ФС(НСI), г – ФС(ЦТАБ)

АКФ упорядоченной структуры (ФК) проявляет периодическое распределение максимумов (рисунок 3.4а) из-за корреляции дальнего действия (трансляционная симметрия). В случае фотонных стекол АКФ убывает (рисунок 3.4б,в,г), что является признаком случайного распределения частиц. Убывание АКФ описывается с помощью корреляционной длины, а именно, $F(\tau) \sim \exp(-|\tau|/l_c)$, где l_c – корреляционная длина, т. е. расстояние, на котором еще существует порядок в расположении МСЧК. Чем меньше корреляционная длина, тем более разупорядоченным является материал. Соответствующие расчетные значения корреляционных длин для образцов ФК(НСI), ФС(NH₄Cl), ФС(НСI) и ФС(ЦТАБ) приведены в таблице.

Таблица 3.1

Параметры изготовления и характеристики фотонных кристаллов и фотонных стекол

	ФК(НСI)	ФС(NH ₄ Cl)	ФС(НСI)	ФС(ЦТАБ)
Концентрация коагулянта, моль/л	$8 \cdot 10^{-5}$	1	$1 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Концентрация МСЧК, масс. %	0,5	0,5	0,5	0,5
Температура, °С	90	90	90	90
Толщина*, мкм	250	300	300	350
Пористость, %	26	40	41	45
Корреляционная длина	$4,5d$	$0,4d$	$0,35d$	$0,2d$

*Толщины пленок измерялись микрометром

Как было отмечено ранее, для получения ФС из МСЧК использованы 3 коагулянта – солевой (NH₄Cl), потенциалобразующий (НСI) и амфифильный (ЦТАБ).

Использование NH₄Cl в качестве коагулянта позволило варьировать степень упорядоченности пленки, благодаря наличию области частичной коагуляции (рисунок 3.2 кривая 2). В результате удалось получить пленки со структурой промежуточной между фотонным кристаллом и фотонным

стеклом. На рисунке 3.4б представлены результаты АКФ-анализа для образца ФС, выращенного при добавлении NH_4Cl с концентрацией $C = 1$ моль/л, соответствующей полной коагуляции МСЧК (рисунок 3.2 кривая 2).

В случае потенциалобразующего коагулянта (НСІ) также наблюдается область частичной коагуляции (рисунок 3.2 кривая 1), которая, в отличие от случая NH_4Cl , значительно меньше, что не позволяет плавно варьировать степень разупорядоченности конечного образца в широких пределах. Однако использование НСІ позволило на 2 порядка снизить концентрацию добавляемого коагулянта, необходимую для полной коагуляции МСЧК, что облегчает удаление коагулянта из образца. Соответствующее значение концентрации для НСІ составило $C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При этом НСІ удаляется простой отмывкой. Для НСІ также представлен образец ФС, синтезированный при полной коагуляции МСЧК. Из результатов АКФ анализа следует, что использование НСІ позволило получить более разупорядоченный материал по сравнению с NH_4Cl (корреляционные длины $l_c = 0,35d$ для НСІ и $l_c = 0,4d$ для NH_4Cl , где d – диаметр МСЧК). Показано также, что добавление НСІ при синтезе ФС улучшает адгезию образца к подложке. Кроме того, методом седиментации с добавлением НСІ получены упорядоченные материалы – ФК (рисунок 3.4а) с расчетным значением корреляционной длины $l_c = 4,5d$. Толщина полученного образца ФК(НСІ) составила 250 мкм, что приблизительно на 2 порядка превышает толщины пленок ФК пленок, получаемых методом вертикального осаждения [10].

С использованием амфифильного коагулянта ЦТАБ получен значительно более разупорядоченный материал ($l_c = 0,2d$). Это объясняется, по-видимому, тем, что образующиеся агрегаты МСЧК при использовании ЦТАБ значительно больше, чем при коагуляции солью или кислотой, что является следствием большего размера молекул ЦТАБ, и особенностями механизма коагуляции. Кроме того, коагуляция под действием ЦТАБ происходит наиболее быстро, в сравнении с остальными коагулянтами,

вследствие чего МСЧК не успевают упорядочиваться внутри флокул. Все вышесказанное и обуславливает наиболее разупорядоченную структуру пленки ФС(ЦТАБ). Отметим, что значение концентрации ЦТАБ ($C = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л), вызывающее коагуляцию МСЧК, на 3 порядка ниже критической концентрации солевого коагулянта.

Для того чтобы иметь полное представление о структуре образцов ФС(NH_4Cl), ФС(HCl) и ФС(ЦТАБ), необходимо провести более подробную характеристику. В частности, выполнить оптические эксперименты по исследованию диффузного транспорта света в этих образцах. Однако результаты, полученные в ходе анализа поверхностей пленок, позволяют сделать вывод о том, что образцы ФС(NH_4Cl), ФС(HCl) и ФС(ЦТАБ) являются разупорядоченными во всем объеме. Правомерность такого вывода обусловлена условиями синтеза. Поскольку в ходе роста происходила коагуляция суспензий, большие агрегаты МСЧК произвольной формы в первую очередь оседали на подложку, формируя «объем» пленки. Поверхность в свою очередь формировалась из агрегатов меньших по размеру или отдельных частиц (если таковые оставались после коагуляции). Таким образом, поверхность оказывается более упорядоченной по сравнению с объемом образца. Поскольку поверхности образцов разупорядочены, то и все образцы в целом являются разупорядоченными.

Как было отмечено ранее, в результате различных механизмов коагуляции при использовании NH_4Cl , HCl и ЦТАБ образуются различные по размеру флокулы с различной упорядоченностью составляющих их МСЧК. Размер флокул и разупорядоченность частиц внутри флокулы сильно влияют на пористость получаемого материала. ФС, сформированные большими по размеру флокулами с большей разупорядоченностью составляющих их МСЧК, имеют большее значение пористости. Варьируя тип и концентрацию коагулянта, можно изменять пористость материала.

Значения пористости и толщины синтезированных образцов приведены в таблице 3.1. Определение пористости осуществлялось гравиметрическим методом, погрешность измерений составила 0,5%.

Полученные значения пористости для образцов $\text{ФС}(\text{NH}_4\text{Cl})$, $\text{ФС}(\text{HCl})$ и $\text{ФС}(\text{ЦТАБ})$ соответствуют значениям, характерным для ФС [13]. Пористость 26%, полученная для пленки ФК , соответствует объему пор между плотно упакованными в ГЦК-решетку монодисперсными сферическими частицами [14].

Наличие системы взаимосвязанных пор делает возможным модификацию диффузного транспорта света за счет введения в поры ФС дополнительных рассеивателей – нанокристаллитов из оптически прозрачных веществ с большим показателем преломления. Высокая термическая стойкость ФС из кремнезема (до $\sim 1000^\circ\text{C}$) позволяет синтезировать целевые вещества из прекурсоров непосредственно в порах ФС , проводя гетерогенные химические реакции. Так, например, можно реализовать управление транспортом света в ближней ИК-области спектра, масштабируя размер МСЧК до нескольких микрон [79] и вводя в поры прекурсор V_2O_5 , с последующим восстановлением V_2O_5 до VO_2 водородом при 470°C [80]. При этом появляется дополнительная опция, заключающаяся в контролируемом управлении показателем преломления VO_2 за счет фазового перехода полупроводник-металл, происходящего при изменении температуры [81], либо фотоиндуцированного лазерными импульсами [82].

Перспективным направлением является получение ФС из содержащих краситель флуоресцентных мезопористых МСЧК, имеющих большой объем и регулярную упаковку мезопор [22,83]. Такие частицы могут быть покрыты оболочками $\alpha\text{-SiO}_2$ или $\alpha\text{-SiO}_2\text{-ЦТАБ}$ [84] для предотвращения выхода красителя из пор и защиты его от выжигания под воздействием лазерного излучения накачки. Показано, что флуоресцентные МСЧК с красителем фотостабильны [85] и светят на порядки ярче исходного красителя, а также

полимерных частиц с внедренными полупроводниковыми квантовыми точками [85]. Достигнутый высокий уровень яркости излучения обусловлен специфическим пространственным распределением молекул красителя в мезопорах, уменьшающим их димеризацию [85], обычно приводящую к гашению флюоресценции при увеличении концентрации красителя.

Заполнение мезопористых МСЧК металлами, например, с помощью методик описанных в работах [86,87], открывает перспективу реализации модуляции спектрального положения резонансов Ми на частотах лэмбовских мод колебаний синтезированных частиц, возбуждаемых лазерными импульсами. Данный подход является аналогом гиперзвуковой модуляции спектрального положения фотонной запрещенной зоны с помощью импульсов деформации, приводящих к изменению периода решетки в трехмерных фотонно-фононных кристаллах на основе пленок синтетического опала [88].

3.2 Фотонные кристаллы и фотонные стекла из мезопористых МСЧК, обладающие иерархической системой пор

3.2.1 Фотонные кристаллы и фотонные стекла из заполненных никелем мезопористых МСЧК

3.2.1.1 Исследование акустических свойств заполненных никелем мезопористых МСЧК,

Для исследования акустических свойств мезопористых МСЧК синтезированы частицы с диаметрами 620 и 1050 нм. Среднеквадратичное отклонение размеров частиц не превышает 4%. Диаметр мезопор и удельная поверхность составили $3,1 \pm 0,15$ нм и ~ 800 м²/г для частиц обоих диаметров. Объем пор для частиц диаметрами 620 и 1050 нм составил 0,56 см³/г (54% от объема частиц) и 0,63 см³/г (57 об.%), соответственно (по данным адсорбционного структурного анализа). Значение истинной плотности

материала частиц – аморфного SiO_2 , измеренное с помощью гелиевого ультрапикнометра, составило $2,1 \text{ г/см}^3$.

При использовании метода пикосекундной акустики «накачки-зондирования» исследуемые материалы должны обладать минимальным рассеянием. Поэтому для проведения исследований из частиц были выращены пленки ФК. Пленки толщиной 7 монослоев мезопористых МСЧК выращены из водной суспензии частиц с концентрацией 1 масс.% методом вертикального осаждения. После выращивания пленок мезопоры частиц заполнялись никелем. Исследовались 5 образцов с содержанием никеля от 3 до 25% от объема пор, параметры которых сведены в таблицу (таблица 3.2). Варьировались диаметр частиц (образец 1 или 2) и степень заполнения пор никелем (А, В или С). Эксперименты проводились при комнатной температуре. На рисунке 3.5 приведена схема эксперимента. Упругие колебания мезопористых МСЧК возбуждались фемтосекундными лазерными импульсами (длина волны – 800 нм, длительность – 200 фс, частота повторения – 100 кГц, энергия в импульсе до 2 мкДж). Фокусируемые пятна возбуждающего и зондирующего лучей составили 150 и 50 мкм, соответственно. Угол падения возбуждающего излучения составил 40° относительно поверхности образца. Зондирующий луч, прошедший через генератор второй гармоники (длина волны 400 нм), фокусировался по нормали к поверхности образца в области возбуждения упругих колебаний. Максимальная плотность энергии излучения не превышала 10 мДж/см^2 . Экспериментальные сигналы измерялись как временная зависимость относительных изменений интенсивности $I(t)$ зондирующего луча при прохождении через исследуемую структуру. Временное разрешение обеспечивалось изменением задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами.

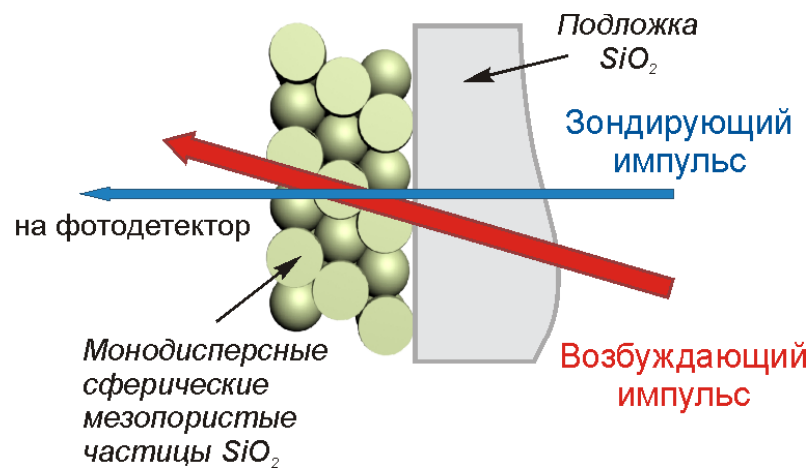


Рис. 3.5 Схема эксперимента по исследованию акустических свойств мезопористых МСЧК

На рисунке 3.6а и 3.7а представлена временная зависимость $T(t)$, измеренная для образцов из мезопористых МСЧК диаметрами 1050 и 620 нм, соответственно. Отчетливо видно, что экспериментальные сигналы имеют вид затухающих осцилляций. Различные кривые соответствуют частицам с различным содержанием Ni. Наибольшая амплитуда сигнала $T(t)$ наблюдается для образца 1С, который имеет наибольшую степень заполнения Ni среди образцов из частиц диаметром 1050 нм. Фурье-анализ сигналов показал (рисунок 3.6б и 3.7б), что в структурах с диаметром частиц 620 и 1050 нм частота осцилляций составляет ~ 6 ГГц и $\sim 3,4$ ГГц. Частота, соответствующая максимуму в спектре немного снижается с увеличением содержания Ni (с 3.5 до 3.3 ГГц для структур с диаметром частиц 1050 нм). Ширина спектра для частиц диаметром 1050 нм составляет 0,6 ГГц для малого содержания Ni, однако она удваивается для образца с максимальным содержанием. Более того, спектр, соответствующий образцу 1С, становится несимметричным, появляется крыло, затягивающееся в сторону низких частот. В спектрах образцов 2А и 2В (рисунок 3.7б) с диаметром частиц 620 нм также наблюдается один максимум на частоте ~ 6 ГГц.

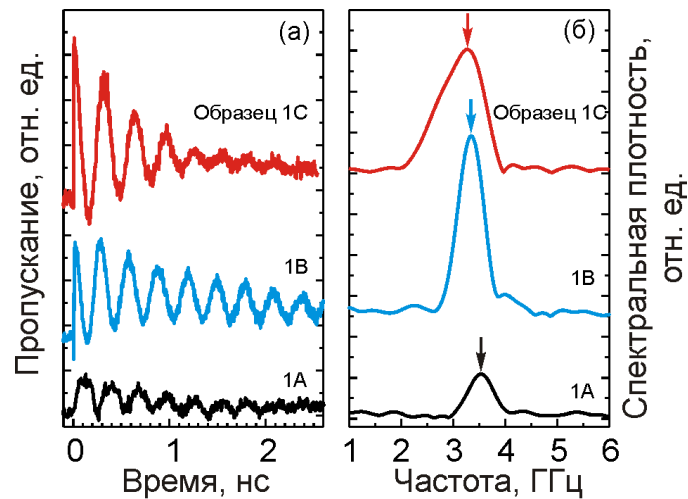


Рис. 3.6 (а) Пропускание зондирующего луча как функция времени задержки между импульсами накачки и зондирования, измеренное для структур из мезопористых МСЧК диаметром 1050 нм. Различные кривые соответствуют различному содержанию Ni в порах частиц (таблица 3.2); (б) Спектры быстрого преобразования Фурье (БПФ) полученных сигналов (а). Вертикальные стрелки указывают положения максимумов в спектрах.

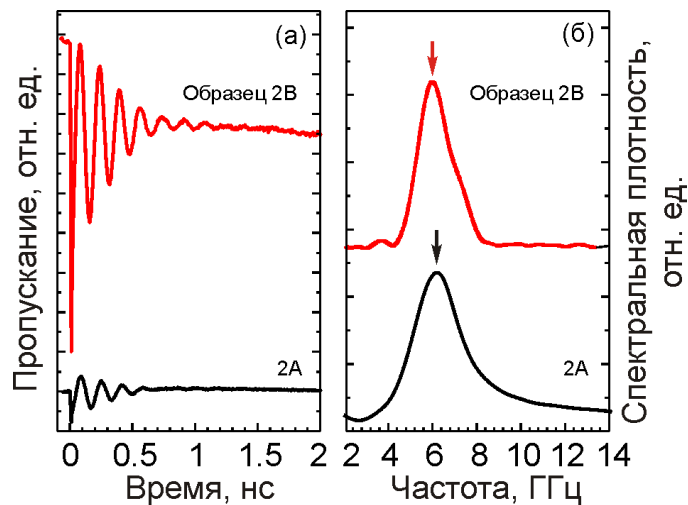


Рис. 3.7 (а) Пропускание зондирующего луча как функция времени задержки между импульсами накачки и зондирования, измеренное для структур из мезопористых МСЧК диаметром 620 нм. Различные кривые соответствуют различному содержанию Ni в порах частиц (таблица 3.2); (б) Спектры БПФ полученных сигналов (а). Вертикальные стрелки указывают положения максимумов в спектрах.

Таблица 3.2

Структурные и акустические параметры мезопористых МСЧК (коэффициент Пуассона принят постоянным и равным величине для плавленого кварца $\nu = 0.17$). Значения в скобках рассчитаны по уравнению 3.4

Образец	Диаметр частиц, нм	Пористость p , об. %	Содержание Ni, % от объема пор	Плотность одиночной частицы ρ , г/см ³	Частота Лэмбовской моды f_0 , ГГц	Скорости звука		Объемный модуль упругости B , ГПа	Сдвиговый модуль упругости G , ГПа	$Q = f_0 \tau$
						s_L , км/с	s_T , км/с			
1A	1050	57	3	1,05	3,53	4,85	3,06	11,6	9,83	4,8
1B	1050	57	7	1,25	3,35	4,60	2,90	12,4	10,5	4,7
1C	1050	57	25	2,15	3,28	4,51	2,85	20,7	17,5	1,5
Частицы без Ni	1050	57	0	0,90	3,68 ^a	5,0 ^b	3,2 ^b	11,0 (10,6)	9,2	~5
2A	620	54	3	1,10	6,24	5,06	3,19	13,2	11,2	1,6
2B	620	54	9	1,41	6,01	4,88	3,08	15,8	13,4	1,7
Частицы без Ni	620	54	0	0,95	6,35 ^a	5,2 ^b	3,3 ^b	12,0 (11,5)	10,0	<2
Непористый кремнезем	1050 620	—	—	2,20	4,89 ^a 8,28 ^a	5,97	3,75	36,9	31,0	N/A

^a Рассчитаны с использованием значений s_L .

^b Экстраполированы из зависимости $s_{L,T}$ от содержания Ni.

Наблюдаемые осцилляции $T(t)$ обусловлены когерентными колебаниями мезопористых МСЧК. Оптический импульс накачки поглощается нанокристаллами Ni, находящимися в порах, что приводит к термическому расширению сфер и возбуждению когерентных упругих колебаний. Равномерное распределение Ni в мезопорах частиц приводит к сферической симметрии колебательных возбуждений и, таким образом, возбуждению только полносимметричной радиальной колебательной моды в каждой частице. Это утверждение подтверждается наличием только одного максимума в Фурье спектрах от измеренных сигналов для образцов с малым содержанием Ni в порах. Измеренные значения частоты колебаний f_0 , представленные в таблице 3.2, использованы для определения упругих параметров мезопористых МСЧК. В общем случае сферический модуль упругости изолированной частицы (сферы) определяется двумя числами $l \geq 0$

и $n \geq 0$ и для заданного коэффициента Пуассона, ν , частота колебательной моды $f_{l,n}$ пропорциональна обратному диаметру сферы. Уравнения для расчета $f_{l,n}$ впервые были получены в [89], а частота f_0 для симметричной радиальной моды с наименьшей энергией ($l = 0$ и $n = 0$) получается из трансцендентного уравнения, которое включает в себя сферические функции Бесселя нулевого и первого порядков j_0 и j_1 :

$$k_T^2 j_0(k_L) - 4k_L j_1(k_L) = 0 \quad (3.2)$$

где $k_L = \pi f_0 D / s_L$, а $k_T = \pi f_0 D / s_T$ (s_L и s_T – продольная и поперечная скорости звука в мезопористых МСЧК, соответственно). Уравнение 3.2 позволяет получить значения s_L и s_T для известного коэффициента Пуассона и измеренного значения f_0 . Полученные значения скоростей звука использованы для расчета объемного и сдвигового модулей упругости, B и G :

$$s_L = \sqrt{\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad \text{и} \quad s_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.3)$$

где ρ – плотность одной частицы. Далее принимаем, что коэффициент Пуассона не зависит от пористости и равен значению для плавленого кварца, $\nu = 0,17$. Такое предположение правомерно для изотропных пористых твердых тел [90]. Тогда, независимо от пористости, p , решение уравнения 3.2 дает $k_L = 2,4$ и $k_T = 3,8$. Результаты расчета s_L , s_T , B и G представлены в таблице 3.2 (для исследуемых пяти образцов). Видно, что скорости звука s_L и s_T в мезопористых МСЧК меньше, чем в объемном кремнеземе, однако их зависимость от содержания никеля незначительна.

Для практических применений важно знать параметры мезопористых МСЧК без Ni. Допустим, что для низких степеней заполнения Ni (<10%), зависимость скорости звука от содержания Ni носит линейный характер. Тогда, значения скоростей для незаполненных частиц могут быть получены интерполяцией измеренных s_L и s_T , а значения B и G получаются, используя

уравнение 3.3. Соответствующие значения приведены в таблице 3.2. Сравним экспериментально полученные значения объемного модуля упругости B_p в мезопористых МСЧК с теоретическими расчетами при использовании уравнения 3.2 в [91], полученного, используя принцип Хашина-Штрикмана [92]:

$$B_p = \frac{(1-p)B_0}{1+p(3B_0/4G_0)} \quad (3.4)$$

где B_0 и G_0 – объемный и сдвиговый модули упругости непористого кремнезема (таблица 3.2). Значения, рассчитанные с использованием уравнения 3.4 и представленные в таблице 3.2 в скобках, отлично согласуются со значениями B_p , полученными экспериментально. Точное сравнение G_p с теорией не совсем корректно, поскольку экспериментальные значения были получены с использованием уравнения 3.3 совместно с допущением постоянного коэффициента Пуассона, ν , что не представляется подходящим для рассмотрения теоретической модели в случае, когда поры имеют определенную форму.

Вернемся к обсуждению затухания осцилляций $T(t)$. Для получения времени затухания, τ , из измеренного сигнала $T(t)$ «вычитался» шум, и временные зависимости аппроксимировались функцией $\sim \exp(-t/\tau)\cos(2\pi f_0 t)$. Значения добротности, заданной как $Q = f_0 \tau$, для исследуемых мезопористых МСЧК представлены в последней колонке в таблице 3.2. Видно, что максимальное значение $Q \approx 5$ получено для частиц диаметром 1050 нм с низким содержанием Ni.

Для частиц диаметром 1050 нм с увеличением содержания Ni наблюдается снижение значения Q . Существует два основных механизма, которые управляют затуханием когерентных колебаний в структуре из мезопористых МСЧК. Первый связан с разбросом частиц по размерам. Второй связан с потерей когерентности на сильно неоднородных упругих

связях между сферическими частицами [93]. Наблюдаемое снижение Q с увеличением содержания Ni может быть связано с тем, что в процессе заполнения мезопористых МСЧК некоторое количество Ni может образовываться не в порах частиц, а в местах, где частицы касаются друг друга. Это приводит к увеличению прочности связи между частицами. Такое увеличение прочности упругих связей между частицами с большим содержанием Ni ведет к увеличению роли колебательных мод группы частиц, имеющих меньшую частоту по сравнению с одиночными частицами. Это является наиболее подходящим объяснением появления крыла в коротковолновой области в Фурье спектре (рисунок 3.6б образец 1С). Можно предположить, что для незаполненных частиц большого диаметра значение добротности, Q , не будет ниже значений, наблюдаемых для частиц с низким содержанием Ni. Значение добротности ($Q \approx 2$) меньше для частиц диаметром 620 нм и Q не зависит от содержания Ni. По-видимому, затухание колебаний в данном случае вызвано разбросом частиц по размерам.

3.2.1.2 Структура и оптические свойства фотонных кристаллов и фотонных стекол из заполненных никелем мезопористых МСЧК

Для исследования структуры и оптических свойств использовалась пленка ФК из мезопористых МСЧК ($mSiO_2$) диаметром 620 нм, выращенная методом вертикального осаждения. Как уже отмечалось ранее, диаметр мезопор в частицах равен $3,10 \pm 0,15$ нм, удельная поверхность и объем пор составили $830 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,63 \text{ см}^3/\text{г}$ (57%), соответственно.

Кроме того из этих же частиц была выращена пленка ФС методом седиментации из водной суспензии мезопористых МСЧК с массовой концентрацией 1 масс.%. Для получения разупорядоченной структуры ФС проводилась принудительная коагуляция мезопористых МСЧК, для чего в суспензию добавлялись HCl ($1 \cdot 10^{-4}$ мол/л) и ЦТАБ ($1 \cdot 10^{-3}$ мол/л).

Никель синтезировался в мезопорах частиц согласно методике, описанной в разделе 2.4.

Для приготовления образца для микроскопии пленка ФС, заполненная Ni, редиспергировалась в воде под действием ультразвука, затем полученная суспензия наносилась на поддерживающую пленку из ультратонкой графеновой бумаги.

На рисунке 3.8 представлены АСМ-изображения поверхности ФК и ФС после заполнения Ni. В ФК частицы на поверхности образуют плотноупакованный слой (плоскость (111) ГЦК структуры), а в случае ФС частицы полностью разупорядочены. На вставках приведены автокорреляционные функции, полученные с помощью встроенного программного обеспечения атомно-силового микроскопа, которые характеризуют трансляционную симметрию в исследованной структуре. Расчетные значения корреляционных длин для образцов ФК и ФС составили $2,6d$ и $0,3d$, соответственно ($d = 620$ нм – диаметр мезопористых МСЧК)

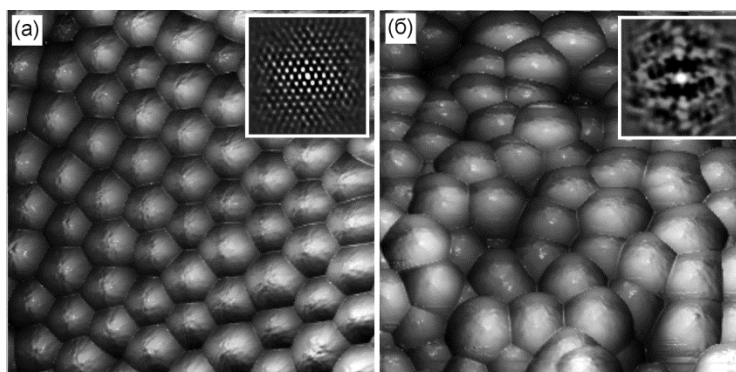


Рис. 3.8 АСМ изображения поверхности ФК (а) и ФС (б), полученных из мезопористых МСЧК, после заполнения Ni. Размер изображений 5×5 мкм.

На вставках — автокорреляционные функции, полученные при обработке АСМ-изображений

Несмотря на то, что пленки выращены из одних и тех же МСМЧК, на изображении ФС (рисунок 3.8б) частицы выглядят крупнее. Это вызвано методическими особенностями АСМ. Поскольку в ФС частицы не образуют

плотнупакованной структуры, как это наблюдается в ФК, между частицами имеются более крупные поры, размер которых неодинаков. Кантилевер атомно-силового микроскопа, имеющий конусообразную форму, проникает глубже в поры большего размера, поэтому частицы в ФС выглядят более крупными и вытянутыми в направлении пор.

Пористость ФК и ФС, измеренная гравиметрическим методом, составила 68 и 76% от общего объема коллоидных пленок соответственно. При расчете использовалось значение истинной плотности кремнезема, равное $2,1 \text{ г/см}^3$, которое было определено с помощью гелиевого ультрапикнометра. С учетом пористости частиц (мезопоры занимают 57% от объема частиц) объемная доля макропор между частицами в ФК и ФС составляет 26 и 45% от общего объема.

На АСМ-изображениях поверхности пленок не видно массивного никеля. Это достигнуто за счет того, что для введения раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ использован способ заполнения вертикально установленных опаловых пленок водными растворами солей под действием капиллярных сил в латеральном направлении (снизу вверх), который практически исключает присутствие раствора на внешней поверхности пленки [77]. Для того чтобы раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ оставался внутри пор пленки ФК или ФС, скорости процессов капиллярной конденсации и испарения растворителя (воды) должны быть равны. Если скорость испарения будет выше, то будет происходить неконтролируемое высыхание верхней части пленки. Если скорость конденсации будет выше, то на внешней поверхности пленки появятся макроскопические капли жидкости. Поэтому для поддержания динамического равновесия между процессами испарения и капиллярной конденсации растворителя в порах опаловой пленки относительная влажность в установке составляла $98 \pm 1\%$. Расчет равновесного значения давления водяного пара выполнен по уравнению Кельвина [77].

Результаты исследований методом ПЭМ (рисунок 3.9) подтверждают отсутствие массивного Ni в образцах. На рисунке 3.9а видно, что частицы являются монодисперсными. По результатам EDX-исследований (рисунок 3.10) внутри частиц содержится никель.

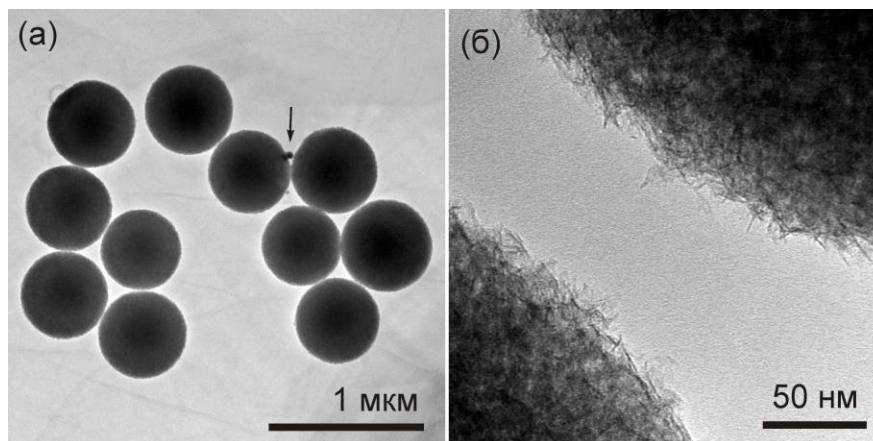


Рис. 3.9 ПЭМ изображения частиц $mSiO_2$, содержащих Ni: (а) изображение нескольких частиц, (б) увеличенное изображение фрагментов поверхности двух частиц

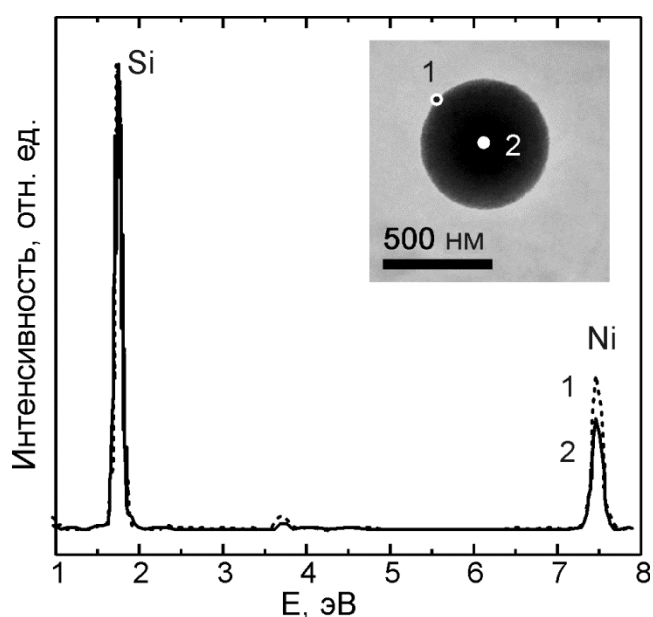


Рис. 3.10 EDX-спектры, измеренные вблизи поверхности (1) и с центральной области (2) частицы $mSiO_2$, содержащей Ni. На вставке приведено ПЭМ изображение частицы

На поверхности частиц $m\text{SiO}_2$ практически отсутствуют частицы Ni , диаметр которых превышает диаметр мезопор. На рисунке 3.9а показана одна такая частица (отмечена стрелкой). Крупные частицы Ni могли бы потенциально образовываться, если бы процесс разложения нитрата никеля до оксида проходил бы не только в мезопорах, но и в макропорах между мезопористыми МСЧК. Действительно, при латеральном заполнении пор коллоидной пленки раствор соли находится и в мезо- и в макропорах. Однако в течение нескольких минут ионы Ni^{2+} и NO_3^- диффундируют внутрь частиц и адсорбируются поверхностью мезопор. Кинетика адсорбционных процессов в мезопорах была исследована нами ранее на примере водного раствора родамина 6Ж [84]. Некоторое количество ионов будет также адсорбироваться внешней поверхностью мезопористых МСЧК, но это количество будет незначительным, т. к. удельная внешняя поверхность частиц составляет $< 10 \text{ м}^2/\text{г}$, а удельная поверхность мезопор – $830 \text{ м}^2/\text{г}$. Поскольку процесс адсорбции является равновесным, часть ионов останется в растворе, находящемся в макропорах. Равновесная концентрация адсорбата внутри мезопористых МСЧК значительно больше (для родамина 6Ж — на 3 порядка [84]) его концентрации в растворе.

Оставшийся в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при высушивании образует 6-водный кристаллогидрат $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который плавится при температуре 56°C и разлагается, образуя твердый 3-водный кристаллогидрат $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [94]. Дальнейшее терморазложение идет в твердом состоянии, в результате образуются основные нитраты и оксонитраты, а затем при 320°C образуется оксид никеля NiO [95]. Расплав $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ смачивает поверхность гидратированного SiO_2 . Смачивающая жидкость может заполнять мезо- и макропоры под действием капиллярного давления, которое, согласно формуле Лапласа, обратно пропорционально диаметру пор. Максимальное значение капиллярного давления в плотноупакованной ГЦК структуре из мезопористых МСЧК имеет место в каналах, соединяющих октаэдрические и

тетраэдрические поры, диаметр которых составляет приблизительно $0,15D$, где D – диаметр шара [96]. Для мезопористых МСЧК диаметром 620 нм диаметр каналов составит ~ 90 нм. Эта величина приблизительно в 30 раз больше диаметра мезопор (3,1 нм), и, по крайней мере, во столько же раз капиллярное давление в мезопорах превышает давление в порах между частицами. Поэтому расплав кристаллогидрата нитрата никеля будет преимущественно находиться и разлагаться в мезопорах. Таким образом, благодаря адсорбционным и капиллярным свойствам мезопор Ni в пленках ФК и ФС находится преимущественно внутри частиц.

На увеличенном ПЭМ изображении мезопористых МСЧК, заполненных Ni (рисунок 3.9б), видно, что поверхность частиц покрыта нанонитями диаметром ~ 2 нм, вероятно, состоящими из никеля, поскольку по данным EDX (рисунок 3.10) содержание Ni у поверхности частицы заметно выше (спектр 1), чем в среднем по ее объему (спектр 2). Известно, что оксиды типа MeO могут переноситься посредством химических газотранспортных реакций, реагируя с парами воды с образованием летучих гидроксидов $Me(OH)_2$ [97]. Выделяющийся при разложении гидроксида оксид часто образует именно нитевидные кристаллы [97]. По-видимому, образующиеся в процессе восстановления NiO пары воды выступают в качестве транспортирующего агента: большая часть оксида восстанавливается, а меньшая улетает. На поверхности частиц газообразный $Ni(OH)_2$ разлагается, вновь образуя кристаллы NiO нитевидной формы, затем этот оксид восстанавливается в водороде до элементарного Ni. Мольные объемы NiO и Ni при 20°C равны соответственно 10,0 и $6,6 \text{ см}^3/\text{мол}$, поэтому диаметр нанонитей уменьшается до ~ 2 нм (нанонити NiO, скорее всего, имеют диаметр, равный диаметру мезопор).

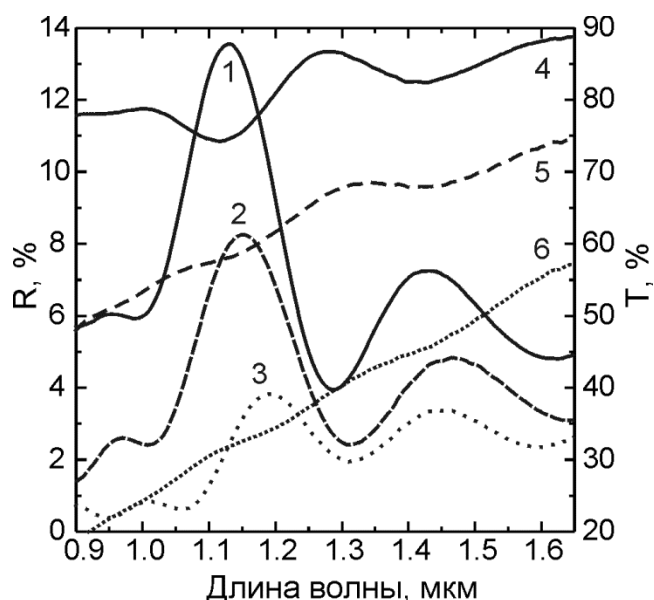


Рис. 3.11 Спектры отражения (1–3) и пропускания (4–6) пленок ФК, состоящих из 7 слоев $m\text{SiO}_2$, содержащих в мезопорах 0 (1, 4), 10 (2, 5) и 25 об.%. (3, 6) металлического Ni

Спектры отражения и пропускания незаполненной пленки ФК из 7 слоев мезопористых МСЧК, а также пленок той же толщины с различным содержанием Ni в мезопорах, имеют брэгговскую дифракционную полосу в диапазоне 1,1–1,2 мкм (рисунок 3.11). Наблюдаемый длинноволновый сдвиг экстремума дифракционной линии по мере увеличения содержания Ni с 0 до 25 об.% в частицах обусловлен изменением средней диэлектрической проницаемости ФК [77]. Кроме брэгговской дифракционной линии в спектрах наблюдаются интерференционные пики, обусловленные отражением света от двух плоскопараллельных поверхностей пленки.

3.2.2 Структура и оптические свойства пленок фотонных кристаллов из гибридных МСЧК со структурой типа непористое ядро – мезопористая оболочка

Получение методом вертикального осаждения пленочных ФК из сферических частиц кремнезема с мезопористой структурой является сложной технологической задачей. Во-первых, частицы должны быть

монодисперсными (среднеквадратичное отклонение диаметров $\sigma < 6\%$ [10]). Даже незначительное уменьшение σ , например, с 5 до 4%, ведет к значительному улучшению структурного совершенства ФК [10]. В отличие от частиц кремнезема, синтезируемых по методу Штобера [20,74] и имеющих $\sigma \sim 3-4\%$, получаемые на сегодняшний день мезопористые МСЧК имеют σ от 5–6 до десятков процентов [22]. Во-вторых, ключевую роль в процессе роста пленочных ФК из сферических частиц SiO_2 с мезопористой структурой играют капиллярные эффекты.

С целью снижения среднеквадратичного отклонения диаметров частиц кремнезема с мезопористой структурой была разработана методика покрытия непористых частиц кремнезема мезопористой оболочкой (рисунок 3.12), которая представляет собой усовершенствованную методику «доразивания» [75,79].

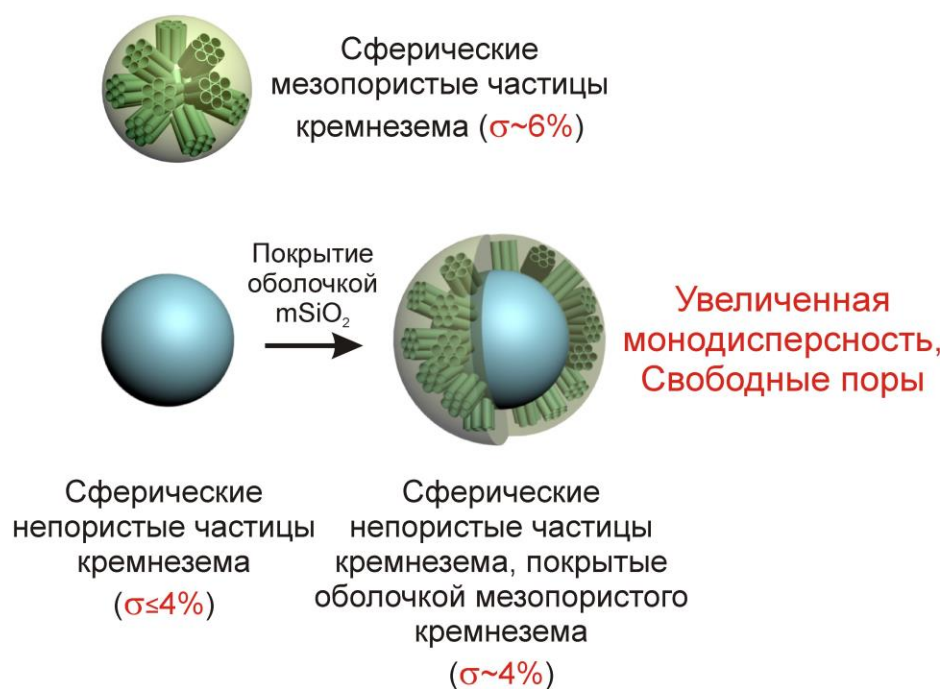


Рис. 3.12 Схема получения МСЧК, имеющих мезопоры и обладающих увеличенной по сравнению с мезопористыми МСЧК монодисперсностью

Были синтезированы три типа частиц: непористые МСЧК, обозначим их $n\text{SiO}_2$; мезопористые МСЧК, обозначим их $m\text{SiO}_2$ и частицы,

представляющие собой непористые МСЧК, покрытые мезопористой оболочкой, обозначим их $n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$. Частицы $n\text{SiO}_2$ и $m\text{SiO}_2$ синтезированы по методикам, описанным в разделах 2.1.1 и 2.1.2, соответственно.

Исследование внутренней структуры и пористости частиц проводилось методом адсорбционно-структурного анализа. На рисунке 3.13а представлены изотермы адсорбции азота при 77К для отожженных частиц $m\text{SiO}_2$ (1), $n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ (2) и $n\text{SiO}_2$ (3). Изотермы (1) и (2) имеют ступенчатую форму, характерную для мезопористых материалов. Изотерма (3) для $n\text{SiO}_2$ имеет форму (тип II [98]), характерную для адсорбции непористыми и макропористыми телами. Удельная поверхность материалов рассчитывалась в интервале давлений $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,15$ по методу Брунауэра–Эммета–Теллера [98], объемы пор вычислялись из изотерм адсорбции при относительном давлении $p/p_0 \rightarrow 1$, где $p_0 = 1$ бар – давление насыщенного пара азота над плоской поверхностью при 77К. Распределение пор по размерам для частиц $m\text{SiO}_2$ и $n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ рассчитывалось с использованием нелокальной теории функционала плотности (НТФП) для оксидных поверхностей в предположении применимости модели цилиндрических пор (рисунок 3.13б) [99]. Значения удельной поверхности, объема и диаметра пор для всех типов частиц сведены в таблицу (таблица 3.3). Отметим, что частицы $n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ и $m\text{SiO}_2$ имеют одинаковый средний диаметр пор $3,1 \pm 0,15$ нм, что согласуется с ранее полученными данными [22]. Для $n\text{SiO}_2$ распределение пор по размерам не приводится, так как суммарный объем пор в этих частицах мал ($0,028 \text{ см}^3/\text{г}$), что делает невозможным достоверную обработку данных методом НТФП.

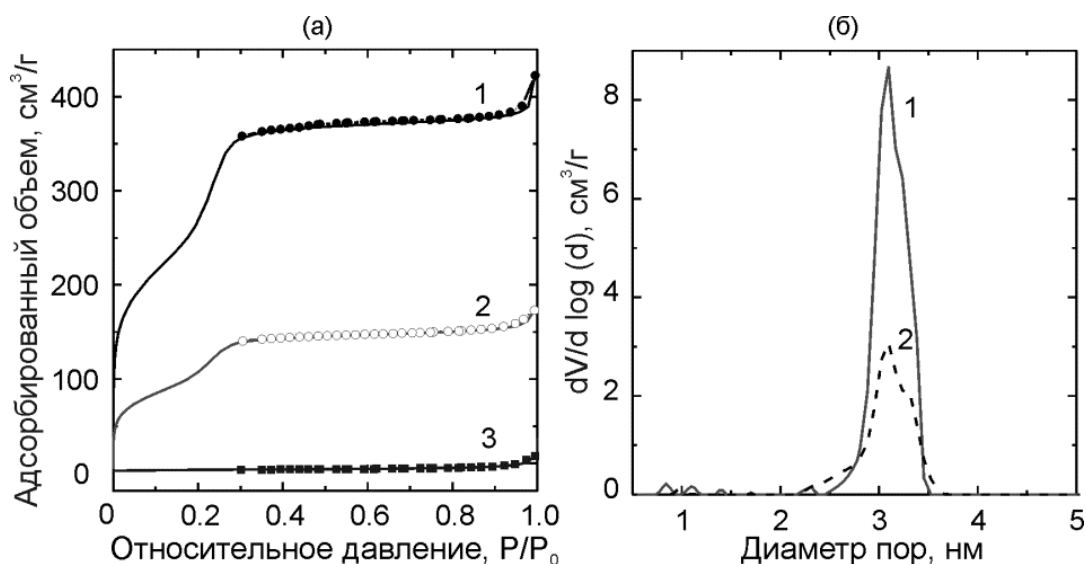


Рис. 3.13 (а) изотермы адсорбции азота при 77К на синтезированном кремнеземе после отжига при 550°C: 1 — мезопористые частицы кремнезема, 2 — непористые частицы кремнезема, покрытые оболочкой мезопористого кремнезема, 3 — непористые частицы кремнезема. Сплошные линии — адсорбционные ветви, символы — десорбционные ветви; (б) распределение пор по размерам, рассчитанное с использованием НТФП: 1 — мезопористые частицы кремнезема, 2 — непористые частицы кремнезема, покрытые оболочкой мезопористого кремнезема

При выращивании пленок ФК методом вертикального осаждения самоорганизация частиц $n\text{SiO}_2$ происходит в мениске коллоидного раствора, смачивающего поверхность вертикально установленной подложки. Формирование упорядоченной структуры в мениске осуществляется под действием сил поверхностного натяжения, гравитации, молекулярных (Ван-дер-Ваальсовых) сил притяжения частиц, электростатических сил отталкивания их двойных электрических слоев, капиллярных сил (расклинивающего давления – *disjoining pressure*) между частицами.

Параметры синтезированных частиц и пленочных структур на их основе

Образец	Диаметр частиц, нм	σ , %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм	Максимальное значение коэффициента брэгговского отражения, %	Толщина пленок ФК (число монослоев частиц)
nSiO_2	320	4	10	0,028	—	39	10
mSiO_2	450	6	820	0,63	3.1	22	8
$\text{nSiO}_2 @ \text{mSiO}_2$	440	4	374	0,27	3.1	54	13

При формировании пленок ФК из частиц $\text{nSiO}_2 @ \text{mSiO}_2$ (рисунок 3.14), имеющих мезопоры, на их самоорганизацию в пленке в большей степени, по сравнению с «непористыми» частицами, влияют капиллярные эффекты, обусловленные развитой мезопористой структурой. В мезопорах (диаметром 3,1 нм) частиц, образующих пленку, капиллярное давление воды составляет ~ 1000 атм и давление насыщенного водяного пара по отношению к давлению над плоской поверхностью $p/p_s = 0,17$. Сформированная пленка из мезопористых частиц содержит большое количество жидкости, в том числе и в виде тонких прослоек между частицами. Вследствие этого частицы перемещаются относительно друг друга, что приводит к их разупорядочению в пленке, а, следовательно, к ее дефектности.

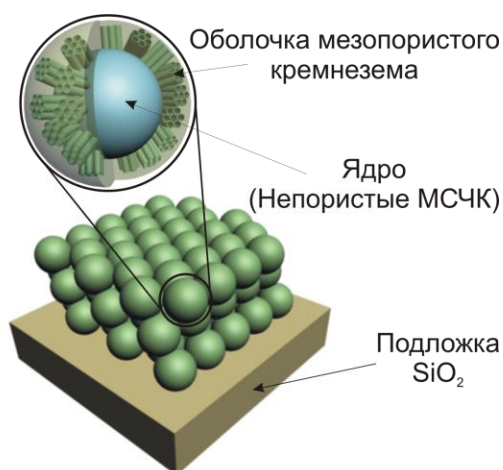


Рис. 3.14 Пленка ФК из непористых частиц кремнезема, покрытых оболочкой мезопористого кремнезема

В усовершенствованном нами методе вертикального осаждения для удаления жидкости из мезопор частиц, формирующих пленку, был создан резкий градиент относительной влажности в ростовой камере вдоль направления роста, что позволило ускорить испарение дисперсионной среды в верхней части пленки и избежать перемещения частиц относительно друг друга. Кроме того, в суспензию частиц были введены добавки (диметилсульфоксид, этиленгликоль), снижающие поверхностное натяжение вблизи границы раздела газ–жидкость, что позволило снизить величину капиллярного давления в мезопорах и расклинивающего давления между частицами $n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$. В результате были синтезированы структурно-совершенные пленки ФК, что было подтверждено микроскопическими и спектроскопическими исследованиями.

На рисунке 3.15а приведены спектры отражения и пропускания пленок ФК, выращенных из всех типов синтезированных частиц. Спектральные положения фотонной запрещенной зоны, проявляющейся в виде максимумов в спектрах отражения и минимумов в спектрах пропускания, описываются уравнением Вульфа–Брэгга. Значение коэффициента брэгговского отражения пленки ФК из частиц $n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ выше, чем пленки из частиц $m\text{SiO}_2$, что обусловлено меньшим среднеквадратичным отклонением диаметров частиц $n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ по сравнению с мезопористыми МСЧК (таблица 3.3).

Данные АСМ также подтверждают высокое структурное совершенство пленки из частиц $n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ (рисунок 3.15б). Для сравнения приведено АСМ-изображение пленки ФК из частиц $n\text{SiO}_2$, которые выступали в качестве зародышей для синтеза частиц $n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$. Видно, что пленка из частиц $n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ не уступает по своим структурным характеристикам пленке из частиц $n\text{SiO}_2$.

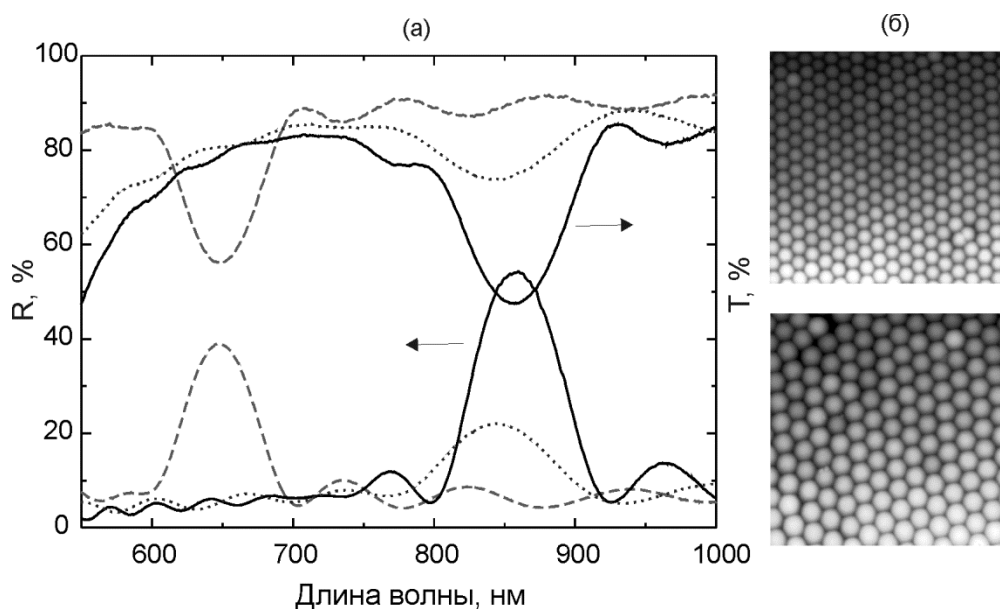


Рис. 3.15 (а) спектры отражения и пропускания пленок ФК, выращенных из: непористых частиц кремнезема (пунктирные линии), непористых частиц кремнезема, покрытых оболочкой мезопористого кремнезема (сплошные линии), мезопористых частиц кремнезема (точки); (б) АСМ изображения пленок из непористых частиц кремнезема (верхняя панель) и непористых частиц кремнезема, покрытых оболочкой мезопористого кремнезема (нижняя панель) размером 5×5 мкм

Полученные пленки ФК могут стать основой для создания высокоэффективных оптических сенсоров влажности, сенсоров на летучие органические соединения, пары металлов (например, ртути) и др. [100,101]

Глава 4. Мезопористые МСЧК и нанокompозитные частицы на их основе для тераностики онкологических заболеваний

4.1 Гибридные нанокompозитные частицы типа ядро (мезопористые МСЧК с введенным в поры $Gd_2O_3:Eu^{3+}$) – мезопористая оболочка кремнезема

Данный раздел посвящен многофункциональным гибридным нанокompозитным частицам, представляющим собой мезопористые МСЧК ($mSiO_2$), заполненные оксидами гадолиния и европия ($mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$) и покрытые оболочкой мезопористого кремнезема ($mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$). Такие частицы являются перспективным материалом для создания многофункциональной системы для тераностики опухолевых заболеваний. На рисунке 4.1 схематично проиллюстрированы функциональные возможности полученных гибридных нанокompозитных частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$.

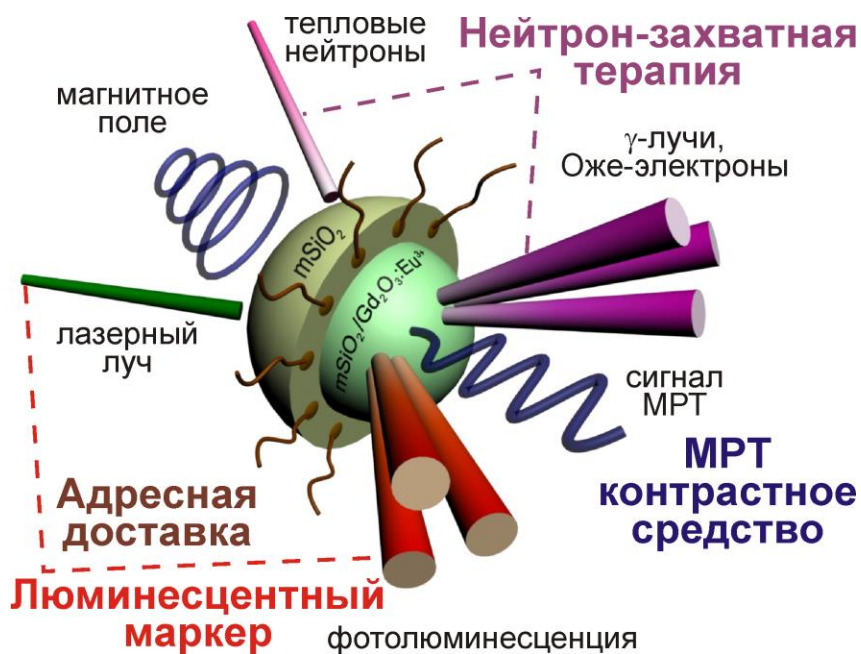


Рис. 4.1 Многофункциональные частицы $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}@mSiO_2$

Инкапсуляция $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ в частицы $mSiO_2$ обеспечивает возможность их использования в диагностике опухолей методом магнитно-резонансной томографии (МРТ) с контрастом [102], а также в нейтрон-захватной терапии опухолей [103,104]. Благодаря наличию ионов европия частицы могут применяться в спектроскопической диагностике как твердотельные люминесцентные биомаркеры ($Gd_2O_3:Eu^{3+}$ является одним из самых ярких красных люминофоров [69]). Мезопористая оболочка позволит применить получаемые частицы в качестве контейнеров для токсичных химиотерапевтических препаратов.

4.1.1 Исследование морфологии и состава гибридных нанокompозитных частиц из мезопористых МСЧК и $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

На первом этапе синтезированы мезопористые МСЧК, диаметр которых контролируемо варьировался в диапазоне 100-500 нм. Частицы не коагулируют, имеют сферическую форму, среднеквадратичное отклонение размеров частиц (для обоих диаметров) не более 10%. Внутри частиц имеется система плотноупакованных пор диаметром 3,1 нм. Объемная доля пор составляет 50 об.% от объема частиц.

На втором этапе в мезопорах полученных частиц $mSiO_2$ синтезировали $Gd_2O_3:Eu^{3+}$. Содержание Eu в Gd_2O_3 составило 5 мол.%. На рисунке 4.2 представлено СЭМ изображение полученных частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$ ($d = 450$ нм). Видно, что после заполнения оксидами частицы сохраняют сферическую форму. По результатам статистической обработки SEM изображений частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$ среднеквадратичное отклонение их размеров не превышает 10%. Это подтверждает тот факт, что разработанная нами методика введения $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ в поры позволяет осуществлять заполнение, не влияя на форму и размер исходных частиц.

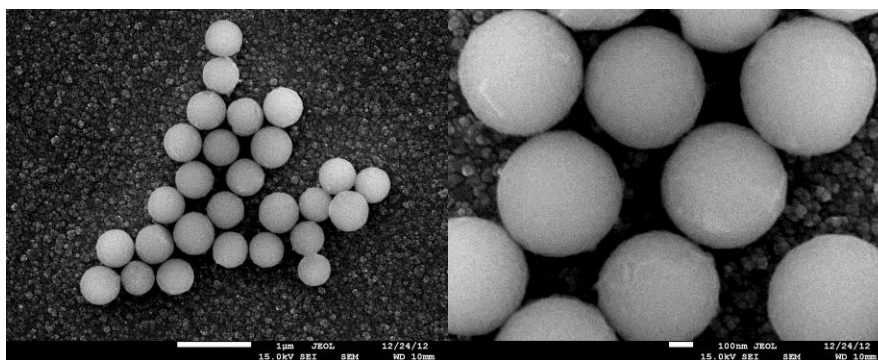


Рис. 4.2 СЭМ изображение частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Для определения качественного состава полученных частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ проводился рентгеновский энергодисперсионный анализ (EDX). Частицы наносились на кремниевую подложку, которая предварительно покрывалась слоем сплава железа с никелем (толщиной 1 мкм), чтобы исключить возможный вклад Si-подложки при определении количественного состава частиц. EDX спектры (рисунок 4.3) измерялись с двух областей: с области подложки без частиц (область 1 на вставке рисунка 4.3) и непосредственно с частицы (область 2 на вставке рисунка 4.3). В EDX спектре, измеренном с области подложки, на которой нет частиц, отсутствует пик, соответствующий Si. Это подтверждает тот факт, что слой железа с никелем «экранирует» кремниевую подложку, и она не вносит вклад при количественном определении Si в частицах.

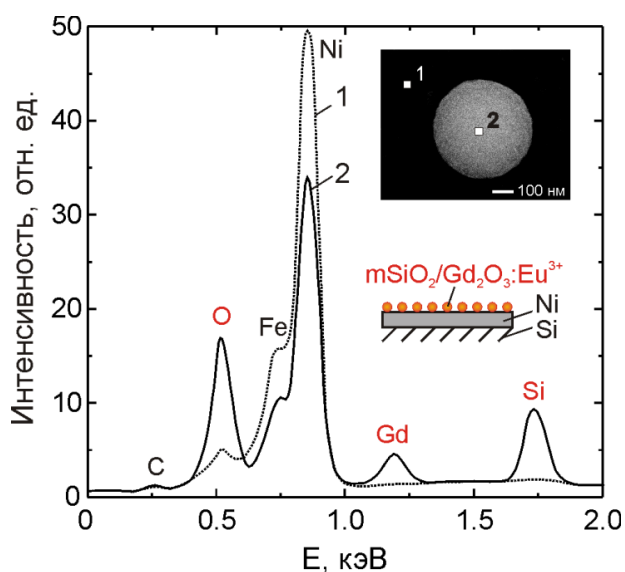


Рис. 4.3 EDX-спектр частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Наиболее распространенным и простым методом введения различных веществ в пористые материалы является их капиллярная пропитка растворами соответствующих солей [77,105]. Недостатком метода является низкая степень заполнения пор веществом за один цикл пропитки, поскольку в поры попадают не только ионы растворенного вещества, но и большое количество молекул растворителя. В результате степень заполнения пор веществом за один цикл составляет единицы процентов, и для максимального заполнения необходимо проводить множество циклов пропитки.

В настоящей работе оксид гадолиния, легированный ионами европия, вводился в мезопоры частиц $m\text{SiO}_2$ из расплавов соответствующих нитратов. Такой подход позволил достичь практически полного заполнения пор за один цикл пропитки за счет того, что, во-первых, в расплаве содержится значительно больше целевого вещества в сравнении с раствором, а, во-вторых, заполнение осуществлялось таким образом, чтобы во время разложения расплава продолжался процесс капиллярной пропитки пор расплавом [106].

Содержание $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ в частицах $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ определялось двумя методами: методом количественного EDX анализа и пикнометрическим методом. По результатам количественного EDX анализа объемная доля $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ в частицах составила 43 об.% от объема частиц. Пикнометрическим методом измерена истинная плотность частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, которая составила $4,63 \text{ г/см}^3$. Исходя из полученного значения истинной плотности рассчитана объемная доля $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ в частицах, которая составила 47 об.% (Плотности Gd_2O_3 и SiO_2 приняты $7,41 \text{ г/см}^3$ и $2,1 \text{ г/см}^3$, соответственно). Полученные двумя методами значения хорошо согласуются между собой. Таким образом, поскольку объемная доля пор в исходных монодисперсных сферических частицах $m\text{SiO}_2$ составляет 50 об.%, разработанная методика введения оксидов Gd и Eu из расплавов

солей позволила осуществить практически полное заполнение пор в один этап.

На рисунке 4.4 приведены ПЭМ изображения частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($d = 450$ нм), которые подтверждают, что частицы $m\text{SiO}_2$ после заполнения $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ сохраняют сферическую форму. На увеличенном изображении одной частицы (рисунок 4.4б) видна шероховатость поверхности, обусловленная кластерной структурой частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [22]. На рисунке 4.4а видно, что $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ находится внутри частиц, не образуя крупных агрегатов (превышающих размер пор 3,1 нм) на поверхности частиц. При наличии таких агрегатов на поверхности частиц соответствующие области на ПЭМ изображении имели бы значительно более темный оттенок в сравнении с остальной частицей, поскольку тяжелый элемент Gd имеет больший коэффициент поглощения электронов в сравнении с Si. То, что частицы на изображении однотонные, свидетельствует о равномерном распределении оксидов в порах частиц $m\text{SiO}_2$. Данный факт также подтверждают карты интенсивностей соответствующих линий характеристического рентгеновского излучения O ($K\alpha 1$), Si ($K\alpha 1$), Gd ($L\alpha 1$) частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (рисунок 4.4в). Размеры всех трех областей одинаковы и равны диаметру сферы.

На поверхности $m\text{SiO}_2$ не образуются крупные ($>3,1$ нм) частицы $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, поскольку процесс разложения нитрата Gd (III) проходит непосредственно в мезопорах кремнезема, а не в пространстве между частицами $m\text{SiO}_2$. Расплав $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ смачивает поверхность гидратированного $m\text{SiO}_2$. Смачивающая жидкость заполняет мезопоры и пространство между частицами под действием капиллярного давления, которое согласно формуле Лапласа, обратно пропорционально диаметру пор. Расстояние между частицами $m\text{SiO}_2$ по меньшей мере на порядок превышает диаметр мезопор (3,1 нм). Следовательно, капиллярное давление в мезопорах также будет в десять раз больше давления между частицами. Поэтому

расплав кристаллогидрата нитрата Gd (III) преимущественно разлагается в мезопорах, и образующийся оксид гадолиния находится, в основном, внутри частиц $mSiO_2$.

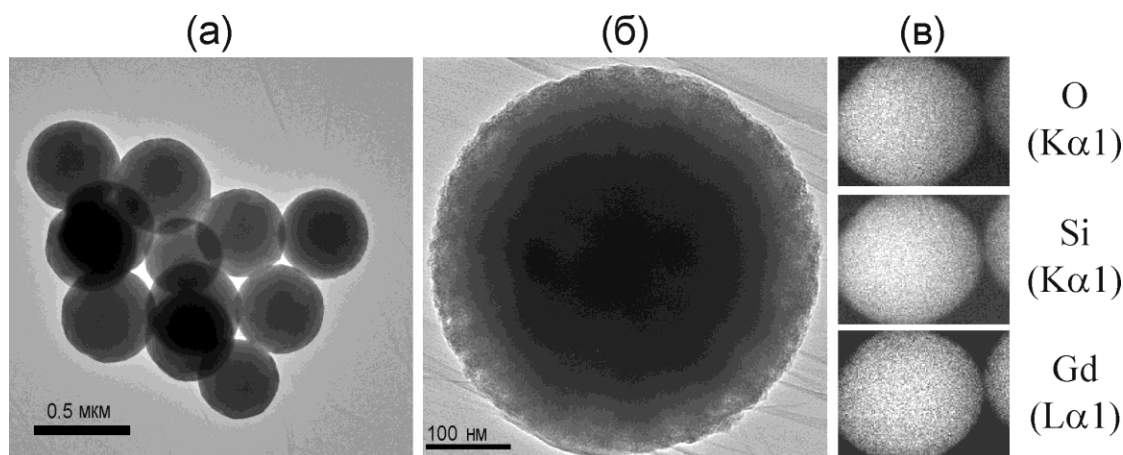


Рис. 4.4 ПЭМ изображения (а) группы частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$, (б) одной частицы $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$, (в) карты интенсивностей соответствующих линий характеристического рентгеновского излучения для $O(K\alpha 1)$, $Si(K\alpha 1)$, $Gd(L\alpha 1)$

На рисунке 4.5 представлены ПЭМ изображения частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$, покрытых оболочкой $mSiO_2$ в один этап (рисунок 4.5а,б) и в два этапа (рисунок 4.5г,д). После покрытия оболочкой частицы сохраняют сферическую форму, монодисперсность ($\sigma < 10\%$) и не коагулируют. Покрытие частиц оболочкой в несколько этапов позволяет, при необходимости, контролируемо варьировать толщину оболочки в широких пределах от 5 до 100% от диаметра ядра. Отметим, что при получении оболочки толщиной свыше 50 нм в один этап необходимо использовать большее количество реагентов. В частности требуется большая концентрация поверхностно-активного вещества, что приводит к срастанию частиц. Покрытие частиц оболочкой в несколько этапов проведено с использованием реагентов меньшей концентрации на каждом этапе, что позволило избежать срастания частиц.

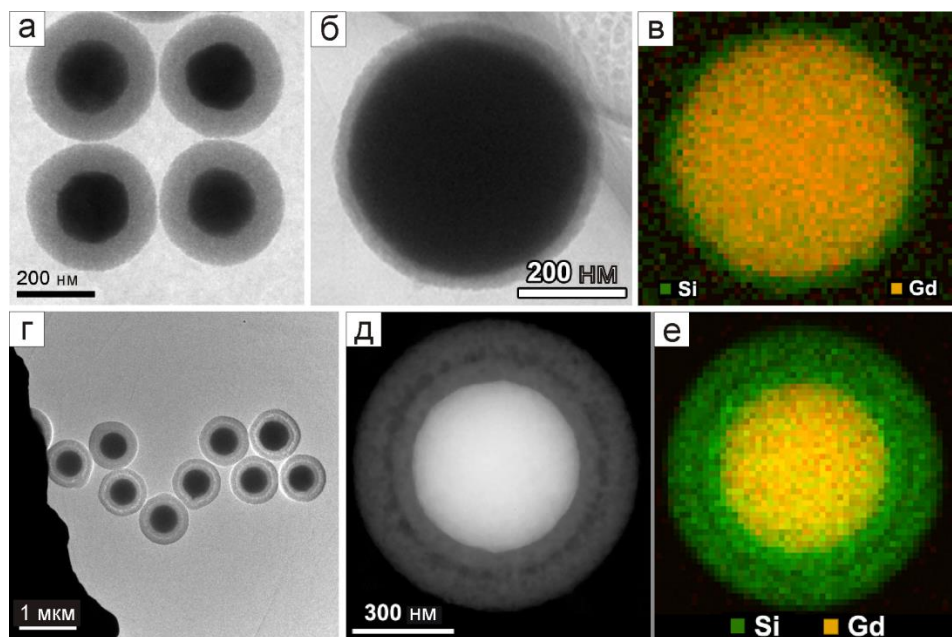


Рис. 4.5 ПЭМ изображения частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@m\text{SiO}_2$: а – диаметр «ядра» 150 нм, покрытие оболочкой (толщина 100 нм) в один этап; б – диаметр «ядра» 500 нм, покрытие оболочкой (толщина 40 нм) в один этап; г, д – диаметр «ядра» 500 нм, покрытие оболочкой (толщина 200 нм) в два этапа; в, е – карты интенсивностей соответствующих линий характеристического рентгеновского излучения для частиц диаметром 500 нм, покрытых оболочкой в один и два этапа, соответственно.

Ядро частиц на изображениях темнее оболочки вследствие того, что в нем содержится Gd, имеющий большее значение коэффициента поглощения электронов в сравнении с SiO_2 , из которого состоит оболочка частиц. На рисунке 4.5в,е изображены карты состава частиц, покрытых оболочкой в один и в два этапа, соответственно. Видно, что $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ по-прежнему равномерно распределен в ядре частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@m\text{SiO}_2$, а оболочка полностью состоит из SiO_2 .

4.1.2 Свойства внешней поверхности и пористая структура гибридных нанокompозитных частиц из мезопористых МСЧК и $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Исследования поверхностных свойств частиц $\text{mSiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ показали, что они имеют поверхностный заряд отличный от такового у исходных mSiO_2 . На рисунке 4.6 представлены зависимости дзета-потенциала от pH среды для исходных частиц mSiO_2 и частиц mSiO_2 , заполненных $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. В щелочной области частицы $\text{mSiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ имеют меньший (по абсолютному значению) дзета-потенциал в сравнении с исходными частицами. Исходные частицы в щелочной среде имеют отрицательный заряд вследствие диссоциации $\text{SiO}-\text{H}$ связи, образуя на поверхности $\text{Si}-\text{O}^-$. По мере снижения pH количество диссоциировавших групп уменьшается и, в конце концов, в кислой среде диссоциация полностью подавлена, что и наблюдается на графике (рисунок 4.6 кривая 1). Отличие частиц mSiO_2 , заполненных $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, обусловлено, по-видимому, тем, что в порах частиц гадолиний, находящийся вблизи поверхности, ведет себя как основание, образуя в водной среде $\text{Gd}-\text{OH}$. При этом в щелочной среде такое основание не диссоциирует, однако, его наличие на поверхности частиц снижает плотность $\text{SiO}-\text{H}$ групп. В результате отрицательный заряд частиц уменьшается по абсолютному значению в сравнении с исходными частицами mSiO_2 (рисунок 4.6 кривая 2). По мере снижения pH уменьшается диссоциация $\text{SiO}-\text{H}$. В нейтральной области $\text{Gd}-\text{OH}$ начинает диссоциировать с отщеплением OH -группы, в результате образуется положительный заряд. При $\text{pH}\sim 8$ отрицательный заряд на SiO^- компенсируется положительным зарядом на Gd^{n+} и поверхностный заряд частиц становится равен нулю (кривая проходит изоэлектрическую точку). При $\text{pH}\sim 6-7$ наблюдается положительный заряд на поверхности частиц (рисунок 4.6 кривая 2). Дальнейшее снижение заряда при уменьшении pH (в

кислой области) объясняется связыванием Gd^{n+} с противоионами, находящимися в растворе (в данном случае ионами Cl^- , поскольку кислая среда создавалась добавлением к суспензии частиц хлороводородной кислоты).

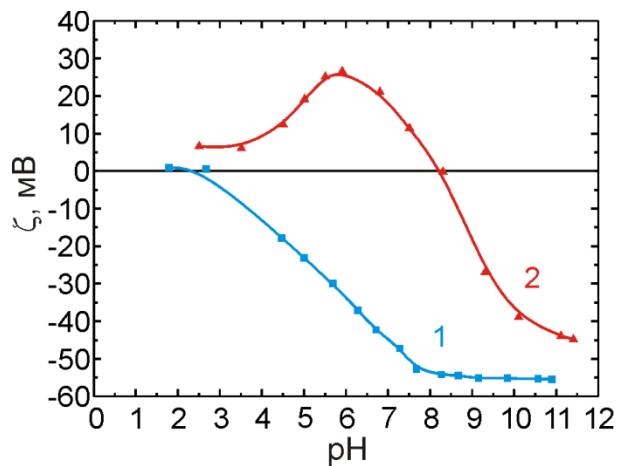


Рис. 4.6 Зависимость электрокинетического потенциала от величины pH среды для частиц $mSiO_2$ (1) и частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$ (2)

На рисунке 4.7а представлены изотермы адсорбции для исходных частиц $mSiO_2$ ($d = 450$ нм), частиц $mSiO_2$, заполненных оксидами гадолиния и европия ($mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$) и частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$, покрытых оболочкой $mSiO_2$ в один и в два этапа. Исходные частицы $mSiO_2$ имеют высокую удельную поверхность (600 м²/г), объем пор ($0,50$ см³/г) и узкое распределение пор по размерам (рисунок 4.7б кривая 1). Диаметр пор составляет $3,10 \pm 0,15$ нм. После заполнения частиц оксидами (рисунок 4.7а кривая 2) резко падает значение удельной поверхности (30 м²/г) и объема пор ($0,03$ см³/г). Поры оказываются полностью закрытыми (что косвенно подтверждает их заполнение близкое к максимальному). Поэтому распределение пор для этих частиц не приведено. После покрытия частиц $mSiO_2/Gd_2O_3:Eu^{3+}$ мезопористой оболочкой кремнезема в один этап (рисунок 4.7а кривая 3) их удельная поверхность и объем пор составили 300 м²/г и $0,28$ см³/г, соответственно. Однако наблюдается довольно большой разброс пор по размерам (рисунок 4.7б кривая 3) с максимумом в районе

4 нм. Для частиц, покрытых оболочкой в два этапа (рисунок 4.7а кривая 4), наблюдается похожая ситуация. Удельная поверхность и объем пор равны $270 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0,34 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно. В данном случае распределение пор по размерам хоть и широкое (рисунок 4.7б кривая 4), но имеется ярко выраженный максимум, соответствующий диаметру 3.1 нм, как и для исходных частиц mSiO_2 частиц. Это объясняется поверхностными свойствами частиц $\text{mSiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (рисунок 4.6 кривая 2).

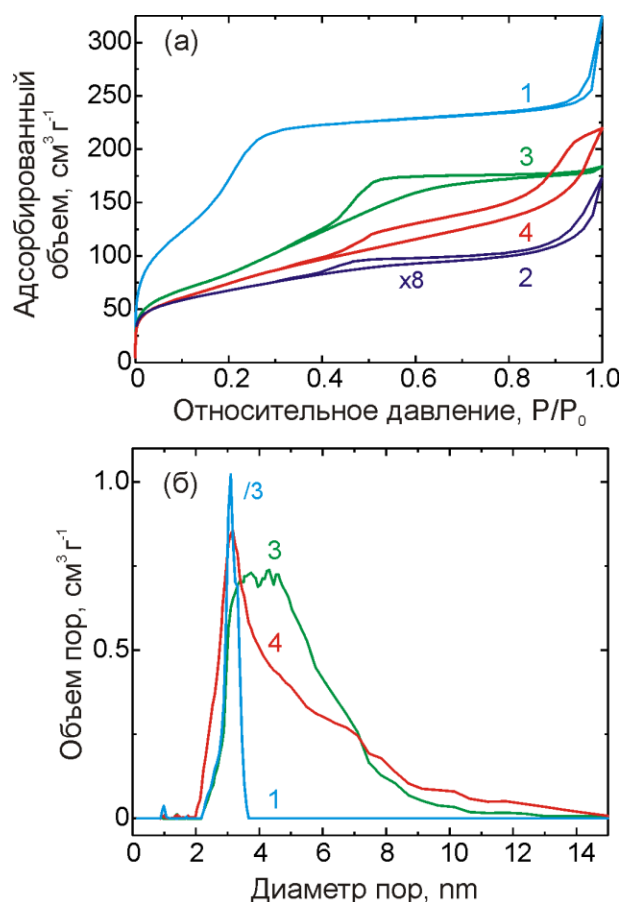


Рис. 4.7 (а) Изотермы адсорбции азота для частиц: 1 – mSiO_2 , 2 – $\text{mSiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, 3 – $\text{mSiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{mSiO}_2$ (покрытие оболочкой в один этап), 4 – $\text{mSiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{mSiO}_2$ (покрытие оболочкой в два этапа), (б) распределение пор по размерам для образцов: 1 – mSiO_2 , 3 – $\text{mSiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{mSiO}_2$ (покрытие оболочкой в один этап), 4 – $\text{mSiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{mSiO}_2$ (покрытие оболочкой в два этапа). Для частиц $\text{mSiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ распределение пор по размерам не приведено, поскольку поры практически полностью закрыты

Отметим, что при обращении непористых МСЧК оболочкой $m\text{SiO}_2$ наблюдается распределение пор по размерам с характерно выраженным максимумом на 3,1 нм, как и для исходных частиц $m\text{SiO}_2$. При покрытии частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ оболочкой $m\text{SiO}_2$ на поверхности вблизи положительно заряженного гадолиния (рисунок 4.6 кривая 2) (рН реакционной смеси при синтезе оболочки ~ 10) и отрицательно заряженных $\text{Si}-\text{O}^-$ -групп молекулы ЦТАБ ориентируются противоположными концами, образуя не цилиндрические мицеллы, как в случае обычного синтеза, а, так называемые, пластинчатые мицеллы [107]. В результате обращения таких мицелл SiO_2 и последующего удаления органики образуются поры различного диаметра (значительно больше 3,1 нм – характерного размера цилиндрических пор), что и дает затяжку в область больших значений на графике распределения пор по размерам (рисунок 4.7б кривая 3). Дальнейший рост оболочки осуществляется в результате присоединения к поверхности агрегатов цилиндрических мицелл ЦТАБ, покрытых SiO_2 [22]. Этим и объясняется появление характерного ярко выраженного максимума на 3.1 нм для частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@m\text{SiO}_2$, покрытых оболочкой $m\text{SiO}_2$ в два этапа, поскольку мезопористая оболочка, синтезированная на первом этапе, «экранирует» поверхностный заряд, создаваемый гадолинием. На общем распределении пор по размерам (рисунок 4.7б кривая 4) по-прежнему видна затяжка в область больших значений ($>3,1$ нм) поскольку при измерении учитываются все имеющиеся поры.

4.1.3 Исследование люминесцентных свойств гибридных нанокompозитных частиц из мезопористых МСЧК и $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

На рисунке 4.8 представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, отожженных при различных температурах. В спектрах ФЛ наблюдается группа линий [69], соответствующих внутрицентровым переходам в Eu^{3+} (соответствующие переходы отмечены на спектре), с ярко

выраженным максимумом на длине волны 612 нм. Видно, что изменение температуры отжига в пределах 600-800°C не влияет на форму спектра и интенсивность линий. Увеличение температуры отжига до 1000°C приводит к тому, что линии в спектрах сужаются, а их интенсивность возрастает.

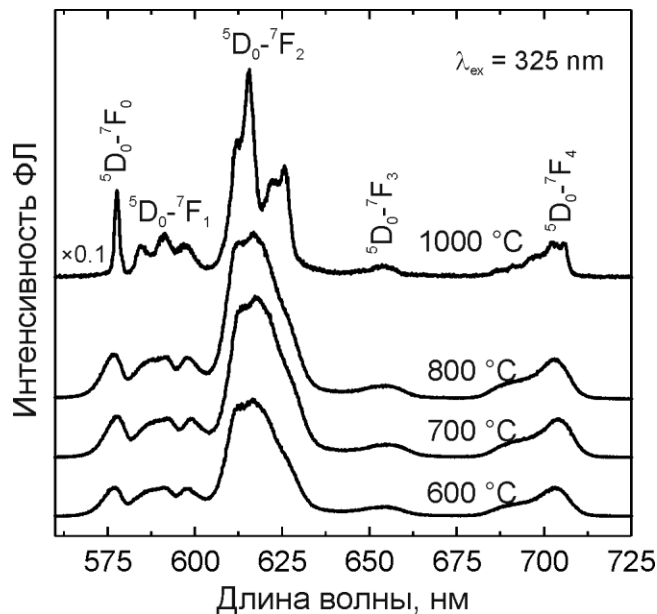


Рис. 4.8 Спектры ФЛ частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, отожженных при различных температурах

Результаты рентгенофазового анализа ($\text{CuK}\alpha$ излучение) показывают, что частицы $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ отожженные при температуре 600°C являются аморфными, после дополнительного отжига при 1000°C происходит кристаллизация и отожженные частицы содержат фазу с гексагональной кристаллической структурой, имеющей пространственную группу $\text{P}63/\text{m}$ (рисунок 4.9). Это обусловлено образованием фазы со структурой оксиапатита: $\text{Gd}_{9.33}\square_{0.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (\square — вакансия). Образование подобной фазы типично для семейства силикатов лантаноидов.

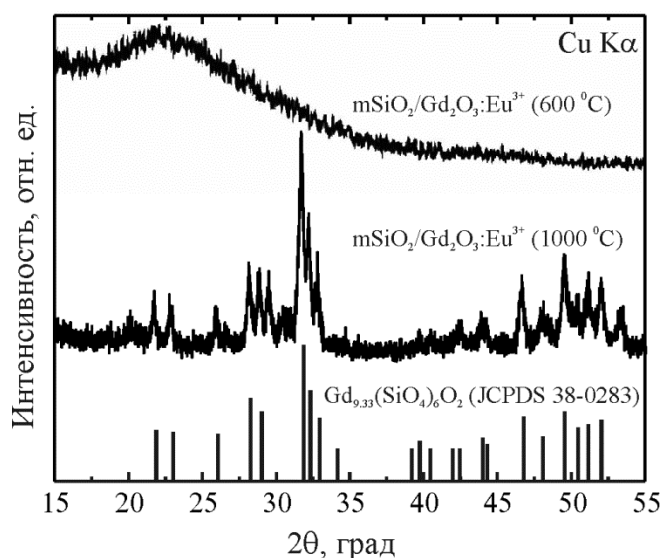


Рис. 4.9 Рентгенограммы частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, отожженных при различных температурах

На рисунке 4.10 приведены спектры ФЛ частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ диаметром 150 и 450 нм. Длина волны возбуждающего излучения 532 нм. Спектры 1 и 2 соответствуют частицам диаметром 450 нм и измерены с группы частиц и с одной частицы, соответственно. Спектр 3 измерен с группы частиц диаметром 150 нм. На вставках (рисунок 4.10) приведены оптические микрофотографии частиц. Измерить спектр с одной частицы диаметром 150 нм не удалось, поскольку данный размер ниже дифракционного предела используемого оптического микроскопа. Идентичность спектров свидетельствует о том, что состав и люминесцентные свойства каждой частицы одинаковы. Перед проведением спектроскопии фотолюминесценции синтезированные частицы $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ хранились в водной суспензии в течение недели, после чего они наносились на кремниевую подложку и осуществлялось измерение. Это свидетельствует о том, что полученный люминесцентный материал не подвержен деградации в водных средах.

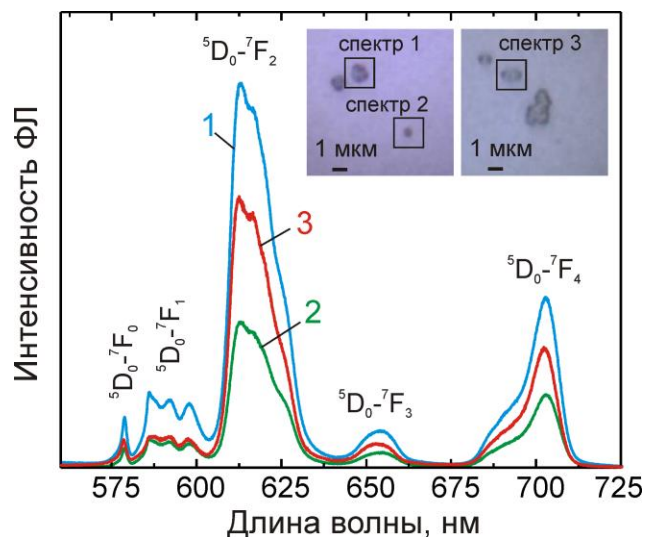


Рис. 4.10 Спектры ФЛ частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ различного диаметра при возбуждении Nd:YAG лазером с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм: 1 – 450 нм (группа частиц), 2 – 450 нм (одна частица), 3 – 150 нм (группа частиц)

Спектры ФЛ неселективно возбужденного Eu^{3+} в образцах при 77 К и 295 К приведены на рисунке 4.11

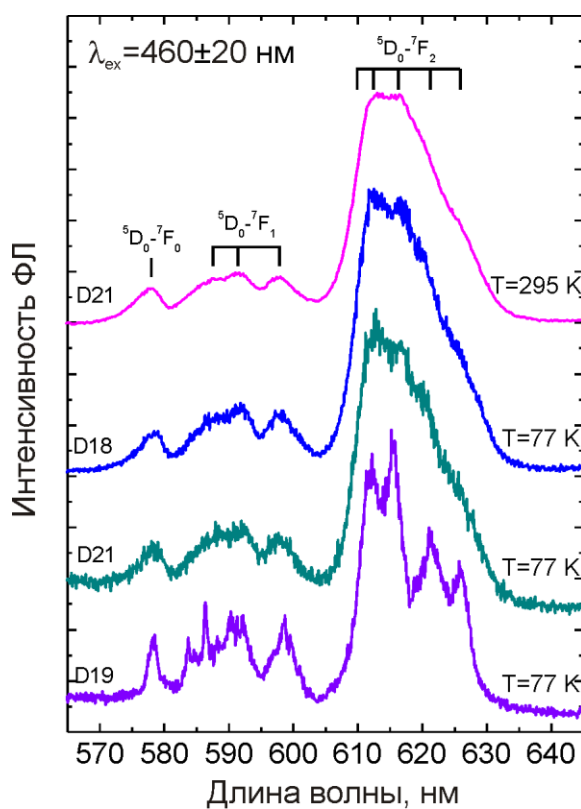


Рис. 4.11 Спектры ФЛ частиц $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Спектры образцов D18 и D21 (частицы $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ диаметром 450 нм и 150 нм, отожженные при 600°C, соответственно) практически идентичны; наблюдается значительное неоднородное уширение (150 см^{-1}) линии, соответствующей переходу ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$, похожее на наблюдаемое уширение в стеклах [108] или сильно разупорядоченных кристаллах [109]. С изменением температуры в пределах 77-295 К форма спектров и интенсивность линий для образцов D18 и D21 не изменяются. Спектр образца D19 (частицы $m\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ диаметром 450 нм дополнительно отожженные при 1000°C) проявляет более сложную структуру. Наблюдаются более узкие линии (неоднородное уширение перехода ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ величиной 50 см^{-1}), что свидетельствует о более упорядоченной кристаллической структуре материала, содержащего Eu^{3+} .

4.2 Безактиваторные люминесцентные мезопористые МСЧК

Разработан метод синтеза субмикронных мезопористых МСЧК, обладающих широкополосной люминесценцией в видимой области спектра.

Для придания мезопористым частицам люминесцентных свойств, как правило, в поры вводят органические или неорганические активаторы (рисунок 4.12), такие как флуоресцентные красители [85], редкоземельные элементы [70], полупроводниковые квантовые точки [110]. Большинство методик позволяют достичь интенсивной люминесценции, однако требуют использования дорогих и токсичных люминофоров, а также дополнительных технологических операций для введения люминофора. Кроме того, введение активаторов люминесценции существенно уменьшает доступный для дальнейшего заполнения объем мезопор и их удельную поверхность, что уменьшает эффективность использования частиц в качестве наноконтейнеров для токсичных химиотерапевтических препаратов.

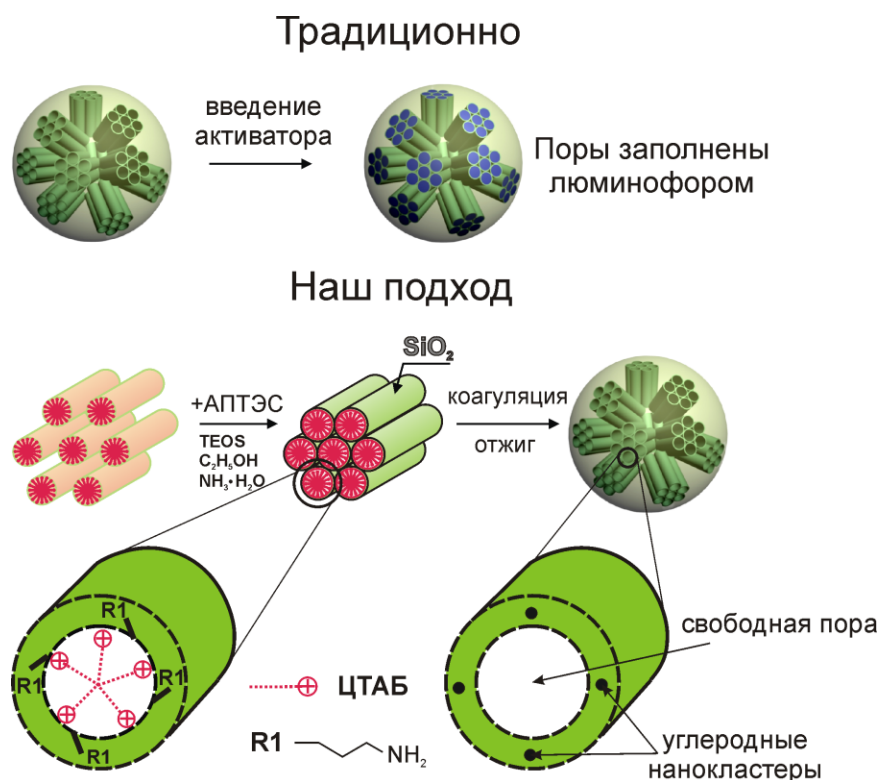


Рис. 4.12 Схема получения безактиваторных люминесцентных мезопористых МСЧК

В нашем случае получение осуществлялось в одну стадию без введения в мезопоры частиц излучающих центров (активаторов). Частицы синтезированы гидролизом тетраэтоксисилана (ТЕОС) в спирто-водно-аммиачной среде, содержащей поверхностно-активное структурообразующее вещество (раздел 2.1.2). Для придания частицам люминесцентных свойств в реакцию смесь добавлялся аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС), соотношение ТЕОС:АПТЭС составило 9:1. Образование частиц проходит по кластерному механизму [22]. При этом на механизм образования мезопористых МСЧК не влияет добавление АПТЭС, который схож по структуре с ТЕОС и, гидролизуясь, встраивается в формирующийся мезопористый SiO_2 (рисунок 4.12), не нарушая монодисперсности частиц.

4.2.1 Характеризация пористой структуры и люминесцентные свойства безактиваторных люминесцентных мезопористых МСЧК

Полученные люминесцентные мезопористые МСЧК (Л-ММСЧК) и синтезированные в тех же условиях без добавления АПТЭС мезопористые МСЧК (ММСЧК) отжигались на воздухе при температуре 550°C в течение 8 часов. Диаметр синтезируемых частиц варьировался в диапазоне 100 – 500 нм посредством изменения параметров процесса синтеза (концентрация реагентов, температура). Представлены результаты для частиц диаметром 500 нм. На вставке рисунка 4.13 приведено изображение частиц, нанесенных на кремниевую подложку, полученное с помощью АСМ. Средний размер частиц определен по АСМ изображениям 200 частиц путем построения гистограммы распределения размеров с последующей аппроксимацией функцией Гаусса. Среднеквадратичное отклонение диаметров Л-ММСЧК не превышает 10%. Методом адсорбционного структурного анализа (рисунок 4.14) показано, что частицы обладают большой удельной поверхностью (550 м²/г), большим объемом пор (0,36 см³/г), и средний диаметр пор составил 3,1 нм.

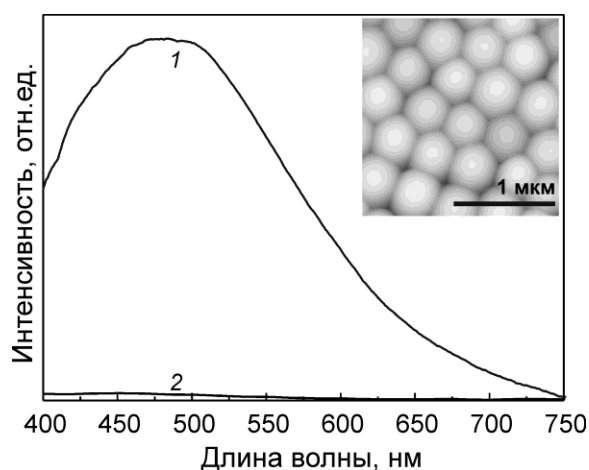


Рис. 4.13 Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{ex} = 325$ нм) Л-ММСЧК (1) и ММСЧК (2), синтезированных, соответственно, с добавлением и без добавления в реакционную смесь АПТЭС. На вставке приведено АСМ изображение Л-ММСЧК

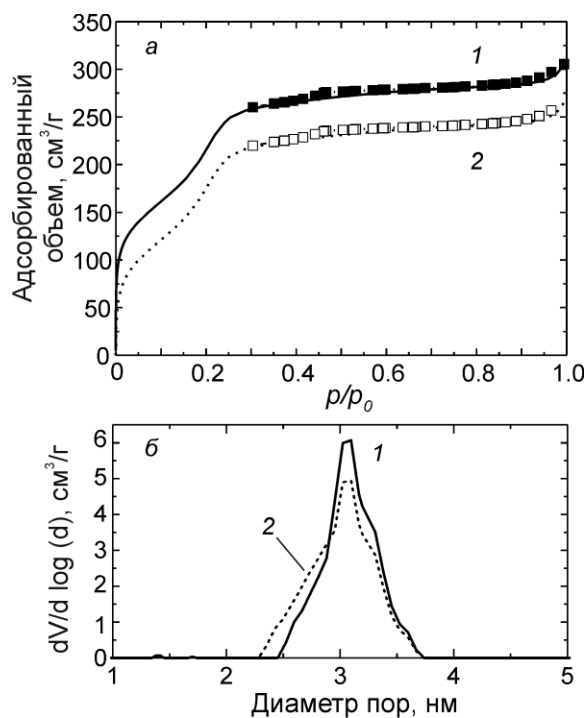


Рис. 4.14 Изотермы адсорбции азота при 77 К (а) и распределение пор по размерам (б) для пористого кремнезема, синтезированного без добавления (1) и с добавлением в реакционную смесь АПТЭС(2)

Спектры ФЛ полученных Л-ММСЧК (рисунок 4.13 кривая 1) и ММСЧК (рисунок 4.13 кривая 2) измерялись при возбуждении He-Cd лазером с длиной волны 325 нм при комнатной температуре. В спектре ФЛ Л-ММСЧК (кривая 1 на рисунке 4.13) наблюдается широкая полоса с максимумом на длине волны 480 нм и шириной на полувысоте приблизительно 180 нм. Наблюдаемая ФЛ может быть обусловлена излучением оксикарбидов кремния [111], формирующихся в результате терморазложения углеродсодержащих полисилоксанов, образованных в процессе совместного гидролиза ТЭОС и АПТЭС.

4.2.2 Исследование безактиваторных люминесцентных мезопористых МСЧК методом ИК-спектроскопии

Для того, чтобы мезопористые МСЧК могли использоваться в качестве наноконтейнеров в системах адресной доставки лекарств, они должны иметь

химически активную внутреннюю поверхность для связывания и удержания лекарственных препаратов. На поверхности кремнезема активными центрами являются силанольные группы. Вводимые в поры молекулы лекарственного препарата удерживаются внутри частиц либо ковалентным связыванием, либо электростатическим взаимодействием. Так, например, при введении ибупрофена его удержание в порах обусловлено, главным образом, ковалентным взаимодействием карбоксильных групп молекул ибупрофена с силанолами кремнезема [112]. В случае гидрохлорида доксорубина (DOX) его удержание в порах осуществляется за счет электростатического взаимодействия между молекулами лекарства, имеющими в растворе положительный заряд, и отрицательно заряженными Si-O⁻ поверхностными группами кремнезема [113].

Химическая активность поверхности синтезированных частиц анализировалась методом ИК-спектроскопии. Спектры пропускания ММСЧК и Л-ММСЧК в области 3000 – 3800 см⁻¹ (кривые 1 и 2 на рисунке 4.15) состоят из нескольких перекрывающихся полос, обусловленных колебаниями ОН в молекулах физически адсорбированной воды, связанных водородными связями, и цепочками силанольных групп, также связанных между собой водородными связями (содержат более двух попарно связанных ОН групп) [114]. Кроме того, имеется еще две группы полос. К первой относится узкая спектральная полоса 3745 см⁻¹, соответствующая колебаниям ОН в одиночных силанольных группах, ко второй - спектральные полосы в области 3650-3700 см⁻¹ (спектры 1 и 2), соответствующие колебаниям терминальных силанольных групп [114].

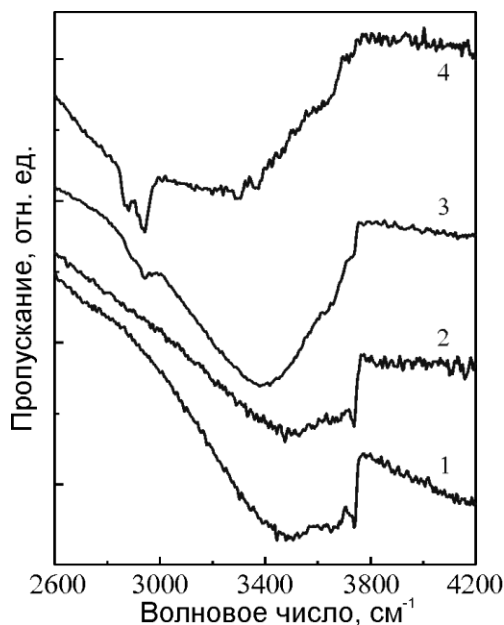


Рис. 4.15 ИК-спектры мезопористых МСЧК, синтезированных без добавления (1) и с добавлением в реакционную смесь АПТЭС (2), а также монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема, поверхность которых функционализована АПТЭС адсорбцией (3) и капиллярной пропиткой (4)

С целью подтверждения химической активности свободных силанольных групп проведена функционализация внутренней поверхности Л-ММСЧК за счет взаимодействия поверхностных групп со связывающим агентом, в качестве которого был выбран АПТЭС. Отметим, что АПТЭС применяется для модифицирования поверхности кремнезема с целью обеспечения последующей иммобилизации биологических молекул, например, протеинов [115].

Для функционализации внутренней поверхности Л-ММСЧК было использовано два подхода: адсорбция и капиллярная пропитка АПТЭС. В первом случае навеска Л-ММСЧК заливалась раствором АПТЭС в толуоле (концентрация АПТЭС 3 об.%). Процесс адсорбции продолжался в течение суток, после чего полученные частицы (Л-ММСЧК-ад) отделялись центрифугированием. Во втором случае для получения частиц капиллярной

пропиткой (Л-ММСЧК-кап) навеска Л-ММСЧК пропитывалась раствором АПТЭС в этаноле (концентрация АПТЭС 33 об.%). После этого раствор упаривался. В обоих случаях частицы отжигались при температуре 250 °С в течение 2 часов.

ИК-спектры образцов Л-ММСЧК-ад и Л-ММСЧК-кап представлены на рисунке 4.15 (кривые 3 и 4, соответственно). В области 3000 – 3800 см⁻¹ происходит перераспределение (по сравнению со спектрами 1 и 2) интенсивностей различных полос, соответствующих колебаниям ОН. Как для Л-ММСЧК-ад, так и для Л-ММСЧК-кап (кривые 3 и 4 на рисунке 4.15) значительно снижается интенсивность узкой полосы 3745 см⁻¹ (одиночные силанольные группы). Кроме того, появляются полосы в области 2850 – 3000 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям –СН пропильной группы. Это подтверждает, что независимо от метода введения происходит связывание молекул АПТЭС с поверхностными силанольными группами кремнезема, что свидетельствует о высокой химической активности поверхности Л-ММСЧК.

4.3 Микро-мезопористые МСЧК

Мезопористые сферические частицы кремнезема с развитой внутренней поверхностью, как отмечалось ранее, нашли разнообразное применение в качестве адсорбентов, носителей активной фазы в катализе, неподвижной фазы в хроматографии [5]. Одной из основных характеристик таких частиц является их большая удельная поверхность. К настоящему моменту достигнуто максимальное значение удельной поверхности ~1250 см³/г [116]. До сих пор исследователи ищут способы модификации мезоструктуры, что позволило бы увеличить удельную поверхность частиц и улучшить характеристики (проницаемость, каталитическая активность и др.) адсорбентов и катализаторов на их основе. Мезопористые сферические частицы кремнезема с большой удельной поверхностью перспективны в

онкологии. Такие частицы применяют в качестве наноконтейнеров для токсичных химиотерапевтических препаратов [18]. Большая внутренняя поверхность позволяет обеспечить большую удельную массу переносимого препарата.

Важными характеристиками мезопористых кремнеземов являются форма частиц и их распределение по размерам. Например, при использовании мезопористых МСЧК в качестве носителей катализаторов или неподвижной фазы в хроматографии сферическая форма и монодисперсность частиц обеспечивают одинаковую скорость массопереноса веществ (внутри пор и вне частиц). В биомедицине мезопористые МСЧК с большой удельной поверхностью используют в качестве носителей токсичных лекарственных препаратов в системах доставки лекарств в раковые опухоли. Низкая дисперсия размеров и сферическая форма частиц обуславливают их одинаковые гидродинамические свойства в кровеносной системе, а, следовательно, контролируемое время доставки. Большая удельная поверхность, содержащая свободные силанольные группы, обеспечивает формирование активной внутренней поверхности, что позволяет осуществить связывание и удержание лекарственных препаратов при их введении внутрь частиц. Кроме того, большая удельная поверхность обеспечивает высокую удельную массу переносимого препарата.

Далее будут приведены результаты исследований по получению микро-мезопористых МСЧК, обладающих рекордно большим значением удельной поверхности пор до $1600 \text{ м}^2/\text{г}$, сравнимым со значением удельной поверхности для нанопористых углеродных материалов. Частицы состоят из плотноупакованных трубок SiO_2 и имеют две подсистемы пор: цилиндрические мезопоры с контролируемо варьируемым средним диаметром (2,5-4 нм) и микропоры (<2 нм), предположительно расположенные в стенках трубок SiO_2 .

4.3.1 Исследование морфологии и внутренней структуры микро-мезопористых МСЧК

Предложенный подход для синтеза микро-мезопористых МСЧК типа МСМ-41 с низкой дисперсией размеров базируется на агрегативной модели формирования частиц [22]. В реакционной смеси при концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) большей критической концентрации мицеллообразования формируются достаточно короткие (~15 нм [22]) стержнеобразные мицеллы ПАВ. Отрицательно заряженные продукты гидролиза ТЕОС конденсируются вблизи положительно заряженных аминогрупп, расположенных на поверхности мицелл. В результате, поверхность мицелл покрывается слоем гидратированного аморфного SiO_2 толщиной 0,6-0,7 нм [22]. За счет Ван-дер-Ваальсовых сил эти мицеллы, покрытые слоем SiO_2 , организуются в кластеры ПАВ- SiO_2 размером ~15 нм. Когда в реакционной смеси присутствует большое количество таких кластеров, система становится агрегативно неустойчивой, что приводит к их коагуляции в одинаковые агрегаты сферической формы [22]. Синтезированные с добавлением МПТМОС частицы SiO_2 также имеют форму, близкую к сферической, и низкое (<10%) среднеквадратичное отклонение размеров (рисунок 4.16).

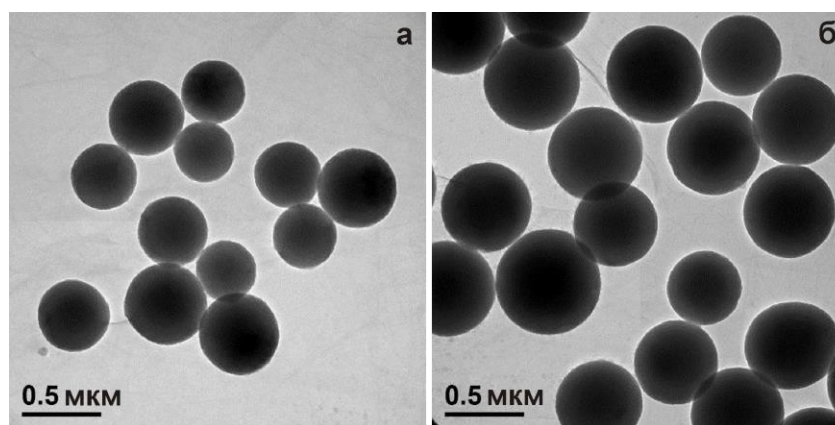


Рис. 4.16 ПЭМ изображения пористых частиц кремнезема, синтезированных из смеси ТЕОС+МПТМОС при использовании ЦТАБ (а) или ЦТАБ+ТМБ (б) в качестве поверхностноактивных веществ

При совместном гидролизе смеси ТЕОС + 20 мол.% МПТМОС пятая часть молекул эфиров ортокремниевой кислоты содержит метакрилоксипропил (МП) группу, которая не гидролизуется. Поэтому цилиндрические мицеллы будут покрываться слоем SiO_2 , содержащим внутри гидрофильные группы МП (рисунок 4.17). Авторы работы [117] показали, что при гидролизе ТЕОС+МПТМОС образуется SiO_2 , содержащий органические (МП) лиганды, а при отжиге такого материала получается микропористый кремнезем. Часть групп МП располагается на обеих поверхностях слоя SiO_2 (рисунок 4.17). Поэтому возможно формирование микропор между внешними поверхностями трубок кремнезема (рисунок 4.17 тип 2) и электростатическое взаимодействие групп МП со стержнеобразными мицеллами ПАВ.

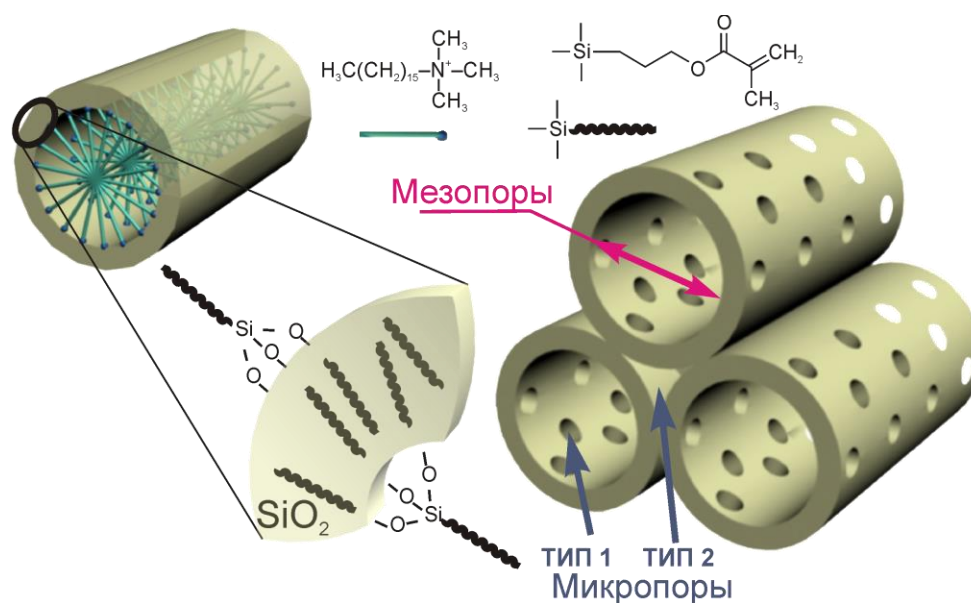


Рис. 4.17 Схематические изображения трубок SiO_2 , образовавшихся в результате гидролиза ТЕОС-МПТМОС в реакционной смеси, содержащей ЦТАБ, до (слева) и после (справа) удаления органических веществ

Изотермы адсорбции азота для синтезированных частиц приведены на рисунок 4.18а. Изотермы имеют характерную для материалов М41S ступенчатую форму и относятся к IV типу [98]. Удельная поверхность материалов рассчитывалась в интервале давлений $0.05 \leq p/p_0 \leq 0.20$ по методу

Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Из графиков БЭТ для синтезированных частиц кремнезема определены коэффициенты корреляции линейной регрессии, значения которых превышают 0,999, а полученные по БЭТ константы C находятся в диапазоне 22-103 (таблица 4.1). Эти значения позволяют принять удельную поверхность, рассчитанную по методу БЭТ, за удельную поверхность синтезированных материалов [118]. Объем пор $V_{\text{полн}}$ вычислялся из изотерм адсорбции при относительном давлении $p/p_0 = 0,994$. Значения удельной поверхности и объема пор микро-мезопористых МСЧК сведены в таблицу (таблица 4.2). Видно, что замена 20 мол.% ТЕОС на МПТМОС приводит к увеличению объема пор и к двукратному увеличению удельной поверхности.

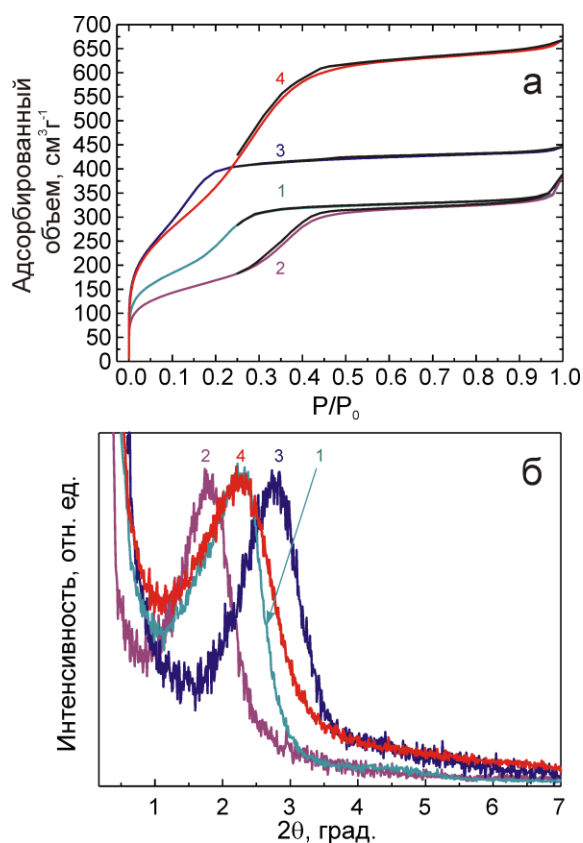


Рис. 4.18 Изотермы адсорбции/десорбции азота при 77 К (а) и рентгеновские дифракционные кривые (излучение $\text{CuK}\alpha$) (б) пористыми частицами кремнезема, синтезированными из смеси ТЕОС (1,2) или ТЕОС+МПТМОС (3,4) с использованием ЦТАБ (1,3) или ЦТАБ+ТМБ (2,4) в качестве поверхностноактивных веществ

На дифракционных кривых (рисунок 4.18б) наблюдается интенсивный пик отражения, соответствующий отражению от плоскостей (100) плотноупакованных трубок кремнезема в материалах типа MCM-41 [119]. Высокоиндексные дифракционные рефлексы не наблюдаются вследствие малого размера кластеров, из которых состоят микро-мезопористые МСЧК. Из положений дифракционных максимумов определены межплоскостные расстояния (d_{100}), по которым рассчитаны внешние диаметры трубок SiO_2 в кластерах (a_0) по формуле [119]:

$$a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3} \quad (4.1)$$

и толщина стенок трубок кремнезема h :

$$h = a_0 - d_{\text{мезопор}} \quad (4.2)$$

Результаты расчетов приведены в таблице 4.2. Отметим, что частицы, синтезированные с добавлением МПТМОС, также состоят из плотноупакованных трубок SiO_2 , но значения d_{100} несколько меньше межплоскостных расстояний в реперных частицах, для синтеза которых использовался только ТЕОС.

Таблица 4.1

Параметры, полученные из графиков БЭТ

Кремниевый прекурсор	Поверхностно-активное вещество	Удельная поверхность, м ² /г	C	Коэффициент корреляции
ТЕОС	ЦТАБ	824	66,2	0,99945
ТЕОС	ЦТАБ+ТМБ	631	103,6	0,99998
ТЕОС+МПТМОС	ЦТАБ	1621	22,8	0,99906
ТЕОС+МПТМОС	ЦТАБ+ТМБ	1308	47,7	0,99938

Поскольку соотношения концентраций остальных компонентов и условия синтеза не изменялись, количество мезопористых трубок кремнезема на единицу массы синтезированных микро-мезопористых МСЧК не должно

значительно измениться. Однако в изотермах адсорбции частиц, синтезированных с добавлением МПТМОС, по сравнению с изотермами реперных частиц, наблюдается увеличение объема адсорбированного азота в области $p/p_0 = 10^{-6} - 10^{-2}$, что, по-видимому, обусловлено увеличением удельной поверхности и объема пор благодаря образованию микропор. Предположим, что в частицах есть микропоры только между внешними поверхностями плотноупакованных трубок SiO_2 (рисунок 4.17 тип 2). Если аппроксимировать эти микропоры цилиндрами, их диаметр составит 0,8 нм при внешнем диаметре трубки SiO_2 , равном 4,3 нм [22]. Внутренний диаметр трубок SiO_2 , получаемых с использованием ЦТАБ, составляет 3,1 нм [22]. Так как длины гипотетического цилиндра диаметром 0,8 нм и цилиндрических мезопор диаметром 3,1 нм равны (соответствует размеру ~ 15 нм), то удельная поверхность гипотетических цилиндров будет в ~ 4 раза меньше поверхности мезопор. При удельной поверхности мезопор, равной $800 \text{ м}^2/\text{г}$, полностью открытые микропоры между трубками SiO_2 дадут добавочную удельную поверхность $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$. Мы зарегистрировали увеличение удельной поверхности частиц на $150 \text{ м}^2/\text{г}$ (до $950 \text{ м}^2/\text{г}$ [120]) при добавлении в реакционную смесь родамина 6Ж, который, по нашему предположению, встраивается именно между трубками SiO_2 . Увеличение удельной поверхности до $1600 \text{ м}^2/\text{г}$ можно объяснить, только если предположить наличие микропор в стенках трубок SiO_2 (рисунок 4.17 тип 1).

Распределение пор по размерам для синтезированных микро-мезопористых МСЧК рассчитывалось с использованием нелокальной теории функционала плотности для оксидных поверхностей в предположении применимости модели цилиндрических пор (рисунок 4.20, таблица 4.2). При использовании ТЕОС и ЦТАБ в качестве кремний-содержащего прекурсора и ПАВ, соответственно, средний диаметр мезопор составляет 3,1 нм. При добавлении ТМБ в реакционную смесь, молекулы которого встраиваются внутрь мицелл ЦТАБ (рисунок 4.21), средний диаметр мезопор увеличится

до 4,1 нм [120]. Отметим, что модель цилиндрических пор хорошо подходит для расчета распределения пор по размерам и изотерм частиц, синтезированных с использованием ТЕОС, во всем диапазоне относительных давлений.

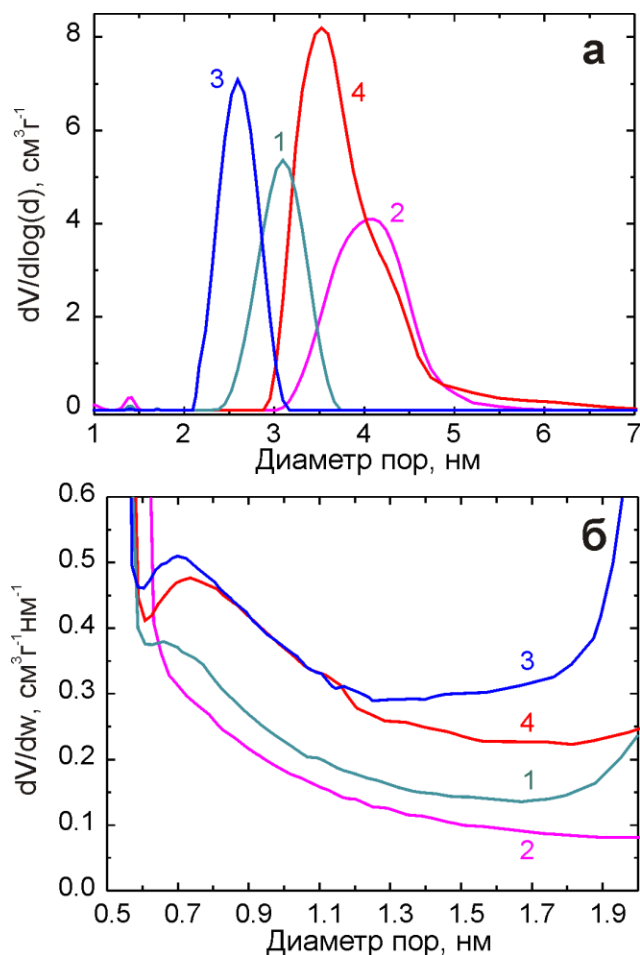


Рис. 4.20 Распределение пор по размерам, рассчитанное с использованием нелокальной теории функционала плотности (для цилиндрических пор в оксидных системах) (а) и дифференциальный объем пор, рассчитанный по методу Horvath-Kawazoe (модель цилиндрических пор (Saito-Foley) с учетом щелевидных пор (Cheng-Yang)) (б) для пористых частиц SiO_2 , синтезированных из смеси ТЕОС (1,2) или ТЕОС+МПТМОС (3,4) с использованием ЦТАБ (1,3) или ЦТАБ+ТМБ (2,4) в качестве поверхностноактивных веществ

В то же время для частиц, синтезированных из ТЕОС+МПТМОС, наблюдается расхождение расчетной изотермы адсорбции азота с экспериментальными данными, особенно значительное (до 30%) в области $p/p_0=10^{-6}$ - 10^{-2} . Именно в этой области в адсорбцию азота вносят вклад микропоры. С использованием вышеупомянутой модели хорошо обрабатываются изотермы для материалов SBA-15, где размеры микропор и диаметры цилиндрических мезопор отличаются на несколько нанометров [116]. По-видимому, синтезированные микро-мезопористые МСЧК, имеющие мезопоры размерами от 2 нм и сопоставимые с размером мезопор микропоры, недостаточно адекватно описываются моделью цилиндрических пор. Эквивалентный диаметр МП группы составляет 0,52 нм [117], но можно допустить некоторую взаимную ассоциацию МП групп между собой, тогда после отжига формируются микропоры большего размера.

Диаметр мезопор, рассчитанный с использованием НЛТФП, в микро-мезопористых частицах несколько меньше (на ~0,5 нм), чем в частицах, синтезированных с использованием ТЕОС. Различие диаметров мезопор не является ошибкой расчета, поскольку ступеньки на изотермах адсорбции, соответствующие капиллярной конденсации азота в мезопорах, смещены в область меньших относительных давлений адсорбата, по сравнению с изотермами реперных образцов. Это указывает, что диаметр мезопор в микро-мезопористых МСЧК объективно меньше. Известно, что диаметр мицелл ЦТАБ может изменяться под влиянием различных факторов, например pH [121] Можно предположить, что МП группы, расположенные на внутренней поверхности трубок SiO_2 (рисунок 4.17), могут электростатически взаимодействовать с аминогруппами и, тем самым, оказывать влияние на диаметр мицелл ЦТАБ и ЦТАБ+ТМБ. Уменьшение диаметра мезопор также могло произойти в процессе отжига, поскольку микро-мезопористые частицы могут иметь меньшую температурную стойкость, чем мезопористые.

Таблица 4.2

Параметры синтезированных частиц

Кремниевый прекурсор	ПАВ	D, нм (TEM)	d _{мезо} , нм (DFT)	d ₁₀₀ , нм (XRD)	a ₀ , нм	h, нм	S, м ² /г (БЭТ)	V _{полн.} (ρ/ρ ₀ = 0.994), см ³ /г	V _{микро} (d < 1 нм), см ³ /г (SF)	V _{микро} (d < 1.5 нм), см ³ /г (SF)	V _{микро} (d < 2 нм), см ³ /г (SF)
ТЕОС	ЦТАБ	292±18	3.1	3.7	4.3	0.6	824	0.58	0.15	0.23	0.32*
ТЕОС	ЦТАБ+ТМБ	367±32	4.1	4.7	5.4	0.6	631	0.63	0.13	0.20	0.23
ТЕОС+МПТМОС	ЦТАБ	467±49	2.6	3.1	3.5	0.5	1621	0.69	0.22	0.36	0.66*
ТЕОС+МПТМОС	ЦТАБ+ТМБ	600±56	3.5	3.8	4.4	0.5	1308	1.03	0.21	0.35	0.45

* – значение включает в себя часть цилиндрических пор внутри трубок SiO₂

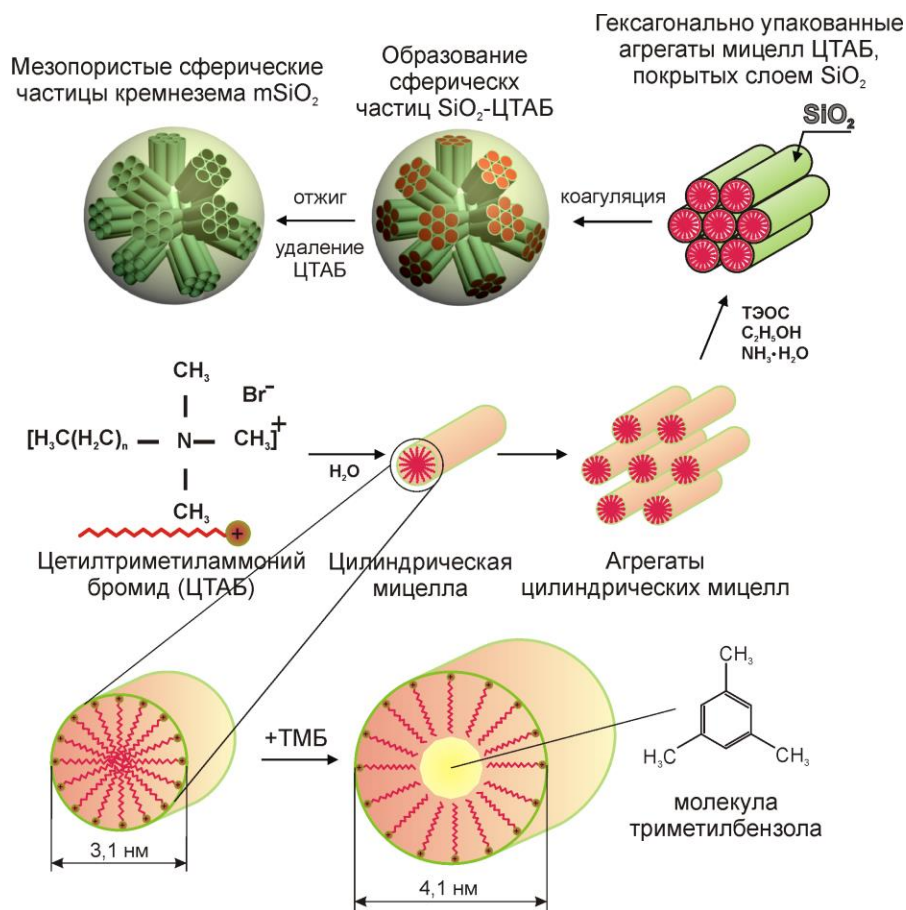


Рис. 4.21 Схематическое изображение механизма увеличения диаметра мезопор за счет встраивания молекул ТМБ между молекулами ЦТАБ

Область микропор на изотермах адсорбции анализировалась с использованием модели Saito-Foley (SF) для цилиндрических пор с учетом щелевидных пор (Cheng-Yang). На рисунке 4.20б приведено распределение микропор по размерам, которое для частиц, синтезированных с добавлением МПТМОС, имеет максимум при $\sim 0,7$ нм. Это может быть связано с формированием микропор после отжига одиночных МП-групп внутри стенок трубок кремнезема и между их внешними поверхностями. Расчеты объема пор по SF модели показывают наличие микропор во всех частицах, синтезированных с добавлением и без добавления МПТМОС (таблица 4.2). В частицах, полученных из ТЭОС+МПТМОС, объем микропор размерами $<1,5$ нм приблизительно на $0,15 \text{ см}^3/\text{г}$ (почти в 2 раза) больше объема микропор реперных частиц. Объем микропор размерами <2 нм, рассчитанный по модели SF, для ряда образцов (в таблице 4.2 значения

помечены звездочкой) включает в себя микропоры как в стенках трубок кремнезема и между ними (рисунок 4.17 типы 1 и 2), так и часть цилиндрических пор внутри трубок SiO₂ (на рисунке 4.20б, кривые 1,3 виден резкий подъем в области 1,5-2,0 нм).

Отметим, что цилиндрические мезопоры (3-4 нм) и мезопоры между кластерами трубок SiO₂ (исходя из размера кластеров ~15 нм, размеры пор между ними составляют приблизительно 3-7 нм) выполняют роль транспортных пор, обеспечивая эффективное удаление газообразных продуктов сгорания МП-групп в стенках трубок кремнезема и между ними. Эти же поры обеспечивают легкий доступ адсорбционного газа к микропорам. Если бы кремнезем содержал только микропоры, то массоперенос в таком материале проходил бы гораздо медленнее [117]. Синтезированные частицы благодаря наличию транспортных мезопор перспективны для практического применения, например, в катализе и биомедицине.

4.3.2 ИК-спектроскопия микро-мезопористых МСЧК на этапах формирования и функционализации

Удаление органики из синтезированных частиц (МСЧК-s, рисунок 4.22а) осуществлялось в два этапа. На первом этапе частицы отмывались в спиртовом растворе HCl (0,01 M) в течение 10 часов. Затем отмытые частицы (МСЧК-w, рисунок 4.22б) отжигались в потоке O₂ при температуре 400°C в течение 5 часов.

Функционализация внутренней поверхности отожденных частиц (МСЧК-а, рисунок 4.22в) проводилась посредством адсорбции аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) из его раствора в толуоле, аналогично процедуре, описанной в разделе 4.2.2. Затем частицы ММСЧК-АПТЭС (рисунок 4.22г) отжигались при температуре 100°C в течение 2 часов. Сорбция молекул ФИТЦ частицами МСЧК-АПТЭС осуществлялась

из его спиртового раствора (концентрация 10 mM) в течение 2 суток. После этого частицы МСЧК-ФИТЦ (рисунок 4.22д) отделялись центрифугированием и промывались деионизованной водой (с сопротивлением 10MΩ) для удаления неспецифически связанного ФИТЦ.

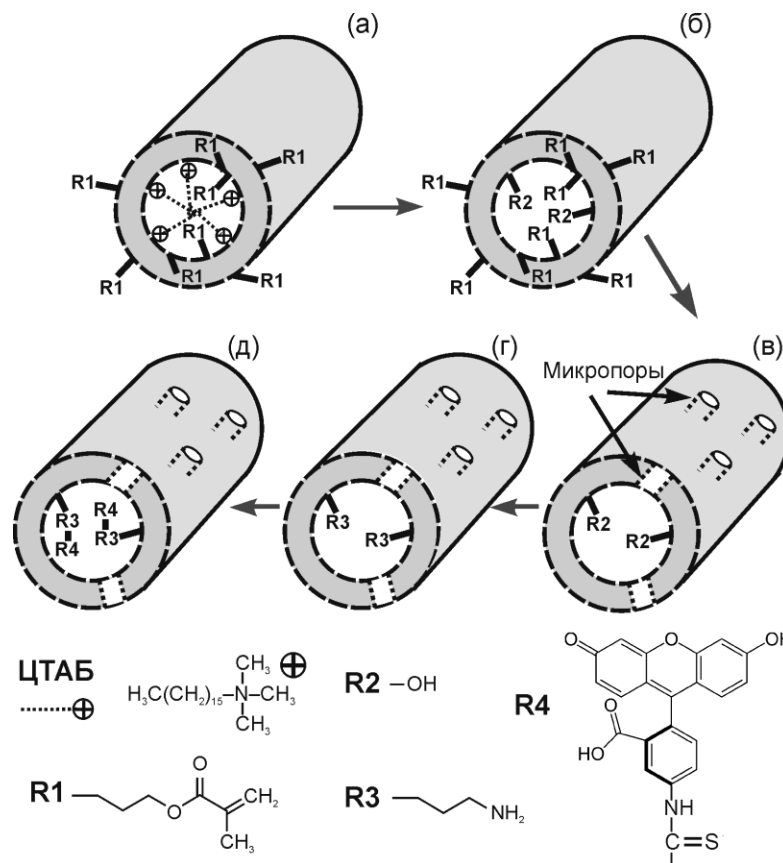


Рис. 4.22 Схематическое изображение этапов процесса получения функционализированных микро-мезопористых частиц SiO₂: (а) – частицы после синтеза, (б) – частицы после отмывки, (в) – частицы после отжига, (г) – частицы после функционализации АПТЭС, (д) – частицы после функционализации ФИТЦ

Средний диаметр частиц определялся по микроскопическим изображениям 200 частиц путем построения гистограммы распределения размеров с последующей аппроксимацией функцией Гаусса и составил 470±50 нм.

На первом этапе (рисунок 4.22а) в синтезированных частицах МСЧК-s обе подсистемы пор заполнены органическими соединениями: микропоры –

МП-группами, мезопоры – мицеллами ЦТАБ. Это подтверждают результаты ИК-спектроскопии. Полученные результаты сведены в таблицу (таблица 4.3). Идентификация полос в спектрах проводилась на основе данных, приведенных в [122,123]. Обозначение ν соответствует валентным колебаниям, δ – деформационным колебаниям (индекс *sym* или *as* указывает на симметричность или асимметричность колебаний, соответственно). В спектрах пропускания МСЧК-с (кривая 1 на рисунках 4.23–4.25) наблюдается набор полос поглощения, характерных как для молекул ЦТАБ, так и для МП-групп. Рассмотрим вначале колебания, соответствующие молекулам ЦТАБ. Полоса 1359 см^{-1} соответствует валентным колебаниям CH_2 группы (рисунок 4.23 кривая 1). Кроме того, колебательная мода $\delta(\text{CH}_2)$ наблюдается на частоте 1467 см^{-1} . В приведенном для сопоставления спектре пленки ЦТАБ, нанесенной на кремниевую подложку (рисунок 4.23 кривая 4), данная полоса расщепляется на две, что обусловлено взаимодействием CH_2 групп различных молекул ЦТАБ между собой вследствие большей плотности упаковки молекул [124]. В частицах МСЧК-с ЦТАБ находится в виде отдельных молекул, образующих цилиндрические мицеллы и отделенных друг от друга слоем SiO_2 , поэтому взаимодействие CH_2 групп разных молекул между собой практически отсутствует. В случае пленки ЦТАБ молекулы расположены хаотично в непосредственной близости друг от друга, из-за чего возможно взаимодействие CH_2 групп соседних молекул ЦТАБ. В этой же области на частотах 1479 см^{-1} и 1488 см^{-1} наблюдаются полосы, соответствующие $\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$ колебаниям. В спектральной области $2750\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ (рисунок 4.24 кривая 1) также наблюдается набор полос, характерных для колебаний атомов в молекуле ЦТАБ. Полоса 2956 см^{-1} соответствует $\nu_{\text{sym}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ колебаниям. $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ и $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ колебательные моды наблюдаются на частотах 2854 см^{-1} и 2924 см^{-1} , соответственно. Отметим, что аналогичные полосы в спектре пленки ЦТАБ (рисунок 4.24 кривая 4) смещены в область меньших частот, что обусловлено большей

плотностью упаковки молекул ЦТАБ [124]. Кроме того, в спектрах неотожженных частиц и пленки ЦТАБ имеются полосы, характерные для колебаний С–Н. Так, колебательные моды $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ и $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ наблюдаются на частотах 1378 см^{-1} и 1454 см^{-1} (рисунок 4.23 кривая 1), а $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ и $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ – на частотах 2866 см^{-1} и 2961 см^{-1} , 2985 см^{-1} (рисунок 4.24 кривая 1), соответственно. Полосы 1406 см^{-1} (рисунок 4.23 кривая 1), 2896 см^{-1} и 2935 см^{-1} (рисунок 4.24 кривая 1) соответствуют колебаниям $\delta(\text{C-H})$, $\nu_{\text{sym}}(\text{C-H})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$.

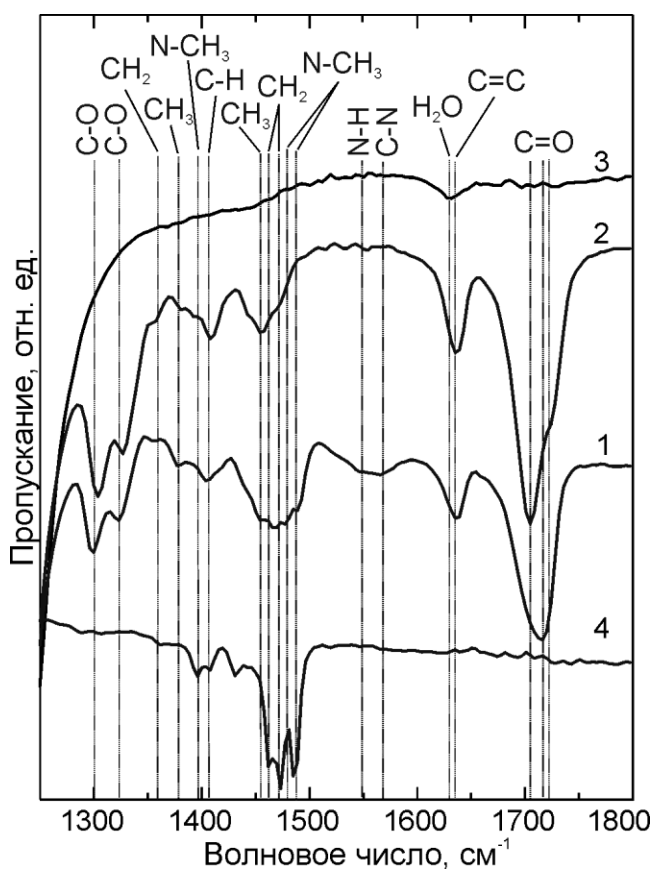


Рис. 4.23 ИК-спектры пропускания: 1-3 – микро-мезопористые МСЧК после синтеза (1), отмывки в этаноле (2), отжига при 400°C в потоке кислорода (3) и 4 – цетилтриметиламмоний бромид (4)

В спектре пропускания МСЧК-с также имеются полосы поглощения, характерные для метакрилоксипропила [122] на частотах 1300 см^{-1} и 1323 см^{-1} (рисунок 4.23 кривая 1), которые соответствуют колебаниям С–О группы [122]; также наблюдается полоса 1636 см^{-1} и широкая полоса в

области $1700\text{--}1740\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ групп [122]. Помимо этого в спектре МСЧК-s наблюдается широкая полоса 3450 см^{-1} (рисунок 4.25 кривая 1), основной вклад в которую вносят валентные колебания OH в молекулах физически адсорбированной воды, связанных водородными связями [114]. Полоса в области $1540\text{--}1570\text{ см}^{-1}$ возникает, по-видимому, в результате совместных колебаний N-H и C-N . Группы C-N содержатся в молекулах ЦТАБ, находящихся в мезопорах МСЧК-s. Колебания N-H обусловлены наличием в частицах молекул аммиака, адсорбированных из реакционной смеси.

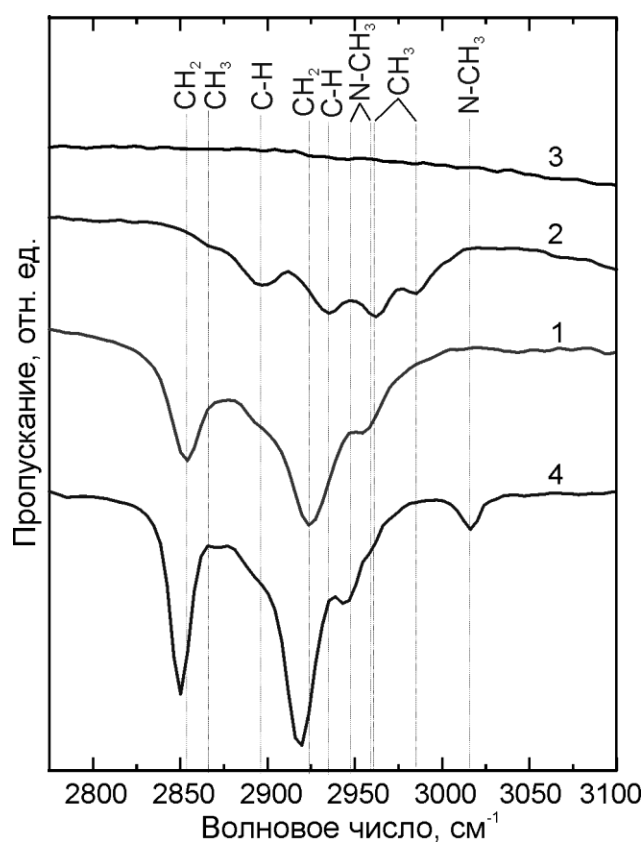


Рис. 4.24 ИК-спектры пропускания: 1-3 – микро-мезопористые МСЧК после синтеза (1), отмывки в этаноле (2), отжига при 400°C в потоке кислорода (3) и 4 – цетилтриметиламмоний бромид (4)

На втором этапе проводилась отмывка частиц в спирте (рисунок 4.22б). В спектрах пропускания МСЧК-w (рисунок 4.23 и 4.24 кривая 2) исчезают полосы, соответствующие колебаниям N-CH_3 группы в молекуле ЦТАБ.

Кроме того, значительно снижаются интенсивности колебательных мод метиленовых CH_2 групп, преобладающих в ЦТАБ. Это свидетельствует о том, что после отмывки молекулы ЦТАБ полностью удаляются из мезопор МСЧК-w (рисунок 4.22б). Наличие полос 1359 см^{-1} и 1471 см^{-1} ($\delta(\text{CH}_2)$) обусловлено содержанием этих групп в метакрилоксипропила, который после отмывки ЦТАБ остается внутри частиц (рисунок 4.22б).

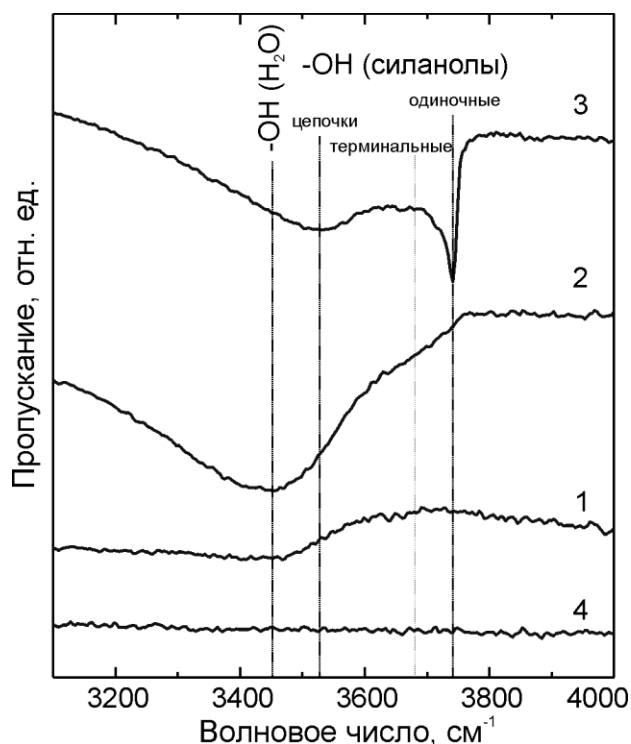


Рис. 4.25 ИК-спектры пропускания: 1-3 – микро-мезопористые МСЧК после синтеза (1), отмывки в этаноле (2), отжига при 400°C в потоке кислорода (3) и 4 – цетилтриметиламмоний бромид (4)

Отметим также, что в спектре МСЧК-s по сравнению со спектром МСЧК-w (рисунок 4.23 кривые 1,2) наблюдается сдвиг колебаний, соответствующих $\text{C}-\text{O}$ группам метакрилоксипропила в сторону больших частот (1303 см^{-1} и 1326 см^{-1}). В работе [123] показано, что положение полос, соответствующих колебаниям $\text{C}-\text{O}$ групп, может смещаться в низкочастотную область вследствие образования водородных связей с соседними молекулами. В нашем случае, по-видимому, низкочастотное смещение этих полос обусловлено электростатическим взаимодействием

эффективного отрицательного заряда С–О группы с положительным зарядом группы триметиламмония в молекуле ЦТАБ.

В области 1700–1740 см⁻¹ полоса, соответствующая колебаниям С=О группы, расщепляется на две. При этом интенсивность полосы 1723 см⁻¹ значительно снижается. Поскольку часть МП-групп находится на внутренней поверхности слоя SiO₂ (рисунок 4.22б), то возможно взаимодействие этих групп с молекулами ЦТАБ (в частицах МСЧК-*s*), образующими цилиндрические мицеллы внутри частиц. После отмывки ЦТАБ МП-группы, расположенные на поверхности мезопор, ни с чем не взаимодействуют, поэтому, вероятно, и происходит изменение интенсивности колебаний С=О группы на частоте 1723 см⁻¹ (рисунок 4.23 кривая 2).

В области 3650–3700 см⁻¹ появляется слабая полоса, соответствующая колебаниям терминальных силанольных групп (рисунок 4.25 кривая 2). Это обусловлено тем, что после удаления ЦТАБ мезопоры становятся доступными для проникновения воды. Отсутствие этой полосы в спектре МСЧК-*s* (рисунок 4.25 кривая 1) объясняется тем, что поры частиц заполнены молекулами ЦТАБ, которые препятствуют проникновению воды в поры.

На третьем этапе частицы отжигались (рисунок 4.22в). После отжига в спектрах пропускания МСЧК-а полностью исчезают полосы, соответствующие колебаниям атомов в органических молекулах, что свидетельствует о полном удалении органических веществ из частиц. При этом открываются как мезопоры, так и микропоры, и практически полностью удаляется физически адсорбированная вода. Сохраняется полоса 1630 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям Н–О–Н (рисунок 4.23 кривая 3), а также происходит перераспределение интенсивностей различных полос, соответствующих валентным колебаниям ОН (рисунок 4.25 кривая 3). В спектре пропускания появляется интенсивная узкая полоса 3745 см⁻¹, соответствующая колебаниям одиночных силанольных групп, а также

сохраняются колебательные моды терминальных силанольных групп (3680 см^{-1}) и цепочек силанольных групп (3530 см^{-1}), связанных водородными связями. После удаления структурообразующих веществ сильно возрастают значения удельной поверхности и объема пор частиц. Внутренняя поверхность частиц становится химически активной, что позволяет осуществлять дальнейшую функционализацию за счет наличия свободных силанольных групп.

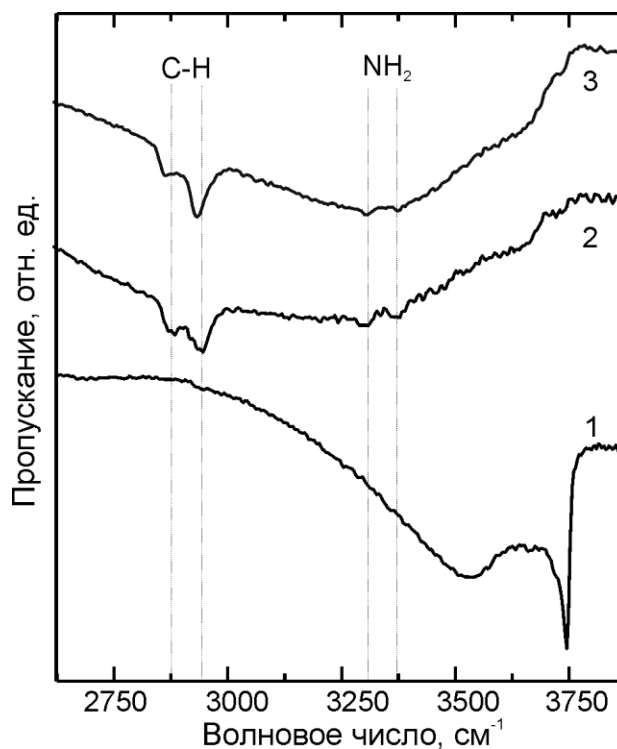


Рис. 4.26 ИК-спектры пропускания микро-мезопористых МСЧК после отжига при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке кислорода (1), функционализации поверхности пор АПТЭС (2) и ФИТЦ (3)

На четвертом этапе проводилась функционализация МСЧК-а аминопропилтриэтоксисиланом (рисунок 4.22г). В спектрах пропускания МСЧК-АПТЭС появляются полосы, соответствующие валентным колебаниям аминогруппы NH_2 ($3280\text{--}3400\text{ см}^{-1}$) и С-Н группы ($2840\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) (рисунок 4.26 кривая 2). Также появляется широкая полоса, соответствующая колебаниям ОН групп в физически адсорбированной воде, и исчезает узкая полоса 3745 см^{-1} (одиночные силанолы). Это

свидетельствует об успешной функционализации частиц и связывании молекул АПТЭС со свободными силанольными группами на поверхности МСЧК-а.

На заключительном этапе была проведена сорбция ФИТЦ (рисунок 4.22д), после которой в спектрах пропускания МСЧК-ФИТЦ (рисунок 4.26 кривая 3) наблюдается снижение интенсивности полос, соответствующих колебаниям аминогрупп. Кроме того, увеличивается интенсивность полос, соответствующих колебаниям С–Н групп, которые в значительном количестве содержатся в ФИТЦ. Это свидетельствует об образовании химической связи между молекулами ФИТЦ и аминогруппами на поверхности МСЧК-АПТЭС за счет взаимодействия изотиоцианогруппы молекул ФИТЦ с аминогруппами [125]. Данный эксперимент свидетельствует, что МСЧК, функционализированные АПТЭС, имеют химически активные аминогруппы на поверхности пор. Отметим, что аминифункционализированные материалы используются в биомедицине, например, для хемосорбции протеинов [115]. Сферические частицы с низкой дисперсией размеров, содержащие внутри изолированные химически связанные молекулы ФИТЦ, могут применяться в качестве фотостабильных флуоресцентных биомаркеров [125].

Таблица 4.3

Частоты соответствующих колебаний в ИК-спектрах частиц на этапах формирования и функционализации

Этап	ТИП колебаний	CH	CH ₂	CH ₃	N-CH ₃	C-O	C=O	C=C	N-H, C-N (совм. кол- я)	-OH (H ₂ O)	-OH (цепочки силанолов)	-OH (терминал ьные силанолы)	-OH (одиночны е силанолы)	NH ₂
		(см ⁻¹)	(см ⁻¹)	(см ⁻¹)	(см ⁻¹)	(см ⁻¹)	(см ⁻¹)	(см ⁻¹)	(см ⁻¹)	(см ⁻¹)	(см ⁻¹)	(см ⁻¹)	(см ⁻¹)	(см ⁻¹)
Синтез	ν	ν _{sym} : 2896	ν _{sym} : 2854	ν _{sym} : 2866	ν _{sym} : 2956					ν: 3450				
		ν _{as} : 2935	ν _{as} : 2924	ν _{as} : 2985, 2961										
	δ	δ: 1406	δ: 1359 δ: 1467	δ _{sym} : 1378 δ _{as} : 1454	δ: 1479 δ: 1488	δ: 1300 δ: 1323	δ: 1700- 1740	δ: 1636	δ: 1540- 1570					
Отмывка	ν	ν _{sym} : 2896		ν _{sym} : 2866						ν: 3450		ν: 3650- 3700		
		ν _{as} : 2935		ν _{as} : 2985, 2961										
	δ	δ: 1406	δ: 1359 δ: 1471	δ _{sym} : 1378 δ _{as} : 1454		δ: 1303 δ: 1326	δ: 1705, 1723	δ: 1636						
Отжиг	ν										ν: 3530	ν: 3680	ν: 3745	
	δ									δ: 1630				
Функционализация АПТЭС	ν	ν: 2840- 3000												ν: 3280- 3400
	δ													
Функционализация ФИТЦ	ν	ν: 2840- 3000												ν: 3280- 3400
	δ													

Заключение

Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационного исследования, заключаются в следующем:

1. Методом седиментации выращены пленки трехмерных фотонных кристаллов (ФК) и фотонных стекол (ФС) из субмикронных монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК) с дисперсией размеров менее 5%. Значения корреляционных длин, определяющих степень структурной разупорядоченности пленок из частиц диаметром d , варьируются в диапазоне от $4,5d$ для ФК до $0,2d$ для ФС;
2. Получены гибридные МСЧК со структурой типа «непористое ядро – мезопористая оболочка» с дисперсией размеров не более 4%, удельной поверхностью до $400 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом мезопор до $0,3 \text{ см}^3/\text{г}$ (диаметр пор – $3,1 \pm 0,15 \text{ нм}$). Из частиц получены пленки ФК с иерархической структурой пор: макропорами между плотноупакованными сферическими частицами и мезопорами внутри частиц;
3. Разработан метод заполнения мезопор частиц кремнезема, формирующих пленки ФК и ФС, никелем и оксидом никеля. Образцы пленочных ФК из заполненных Ni мезопористых МСЧК использованы для постановки экспериментов по возбуждению гиперзвуковых колебаний частиц и исследованию их акустических свойств. Определены такие акустические параметры как скорость звука, модули упругости, акустическая добротность;
4. Получены нанокompозитные частицы из мезопористых МСЧК и оксидов гадолиния и европия с дисперсией размеров не более 10%. Разработан расплавный метод получения оксидов редкоземельных элементов в мезопорах частиц. Степень заполнения мезопор веществом за один цикл достигает 90% от объема пор. Частицы излучают в красно-оранжевой

- области спектра с максимумом на длине волны 612 нм, имеют удельную поверхность до 300 м²/г и объем пор до 0,35 см³/г;
5. Получены безактиваторные люминесцентные мезопористые МСЧК, обладающие широкополосной люминесценцией в видимой области спектра. Значения удельной поверхности и объема пор частиц достигают 550 м²/г и 0,36 см³/г, соответственно. Средний диаметр пор составляет 3,1±0,15 нм;
 6. Получены микро-мезопористые МСЧК с управляемым диаметром цилиндрических мезопор и подсистемой микропор. Дисперсия размеров частиц не превышает 10%. Частицы состоят из плотноупакованных трубок кремнезема, формирующих цилиндрические мезопоры с внутренним диаметром 2,5-3,5 нм, и имеют два типа микропор (диаметром 0,7-2 нм): микропоры в стенках трубок кремнезема и микропоры между трубками кремнезема. Удельная поверхность и объем пор достигают 1600 м²/г и 1 см³/г, соответственно;
 7. Методами атомно-силовой и электронной микроскопии, а также адсорбционно-структурного анализа и рентгеновской дифракции проведена характеристика морфологии и микроструктуры полученных частиц. Спектроскопическими методами исследованы излучательные свойства частиц и оптические свойства ФК и ФС;
 8. Методом ИК-спектроскопии исследованы изменения состава поверхности микро-мезопористых МСЧК на этапах процесса формирования и модификации путем присоединения функциональных групп, применяемых для иммобилизации биологических молекул.

Благодарности

В заключение я хочу выразить благодарность своему научному руководителю **В.Г. Голубеву** за внимательное отношение к проводимым исследованиям, плодотворные дискуссии о результатах и тщательную редактуру. Я благодарен **Д.А. Курдюкову** и **Е.Ю. Стовпяга** за постоянную помощь и поддержку в течение всей диссертационной работы. Я выражаю признательность сотрудникам лаборатории Физики аморфных полупроводников **С.А. Грудинкину, Н.А. Феоктистову, Б.Т. Мелеху, А.Б. Певцову, А.В. Медведеву, А.А. Дукину, А.Я. Виноградову.**

Отдельная благодарность сотрудникам ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» **А.В. Нащекину, А.А. Ситниковой, Д.А. Кириленко** и **М.А. Яговкиной** за помощь в исследовании образцов методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния.

Благодарю сотрудников лаборатории Новых неорганических материалов **В.В. Гусарова, Ю.А. Кукушкину** и **В.В. Соколова** за помощь в исследовании образцов методом адсорбционного структурного анализа.

Также хочу выразить благодарность **А.Я. Вулю, А.Е. Алексенскому, А.В. Швидченко** и **Л.В. Шароновой** за помощь в исследовании образцов методом динамического светорассеяния и спектроскопии пропускания.

Я признателен **А.А. Щербакову** и **А.С. Саласюку** за помощь в исследовании образцов акустооптическими методами.

Отдельная благодарность **С.П. Феофилову, А.Б. Кулинкину, Д.К. Нельсону, А.Н. Старухину,** а также **М.В. Заморянской** и **К.Н. Ореховой** за помощь в исследовании люминесцентных свойств материалов.

Список публикаций автора по теме диссертации

- [A1] Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, Е.Ю. Трофимова, С.А. Яковлев, Л.В. Шаронова, А.В. Швидченко, В.Г. Голубев. Получение коллоидных пленок различной степени разупорядоченности из монодисперсных сферических частиц кремнезема // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – С. 1605-1611.
- [A2] Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Еуров, Д.А. Курдюков, С.А. Яковлев, Ю.А. Кукушкина, В.Г. Голубев. Трехмерные фотонные кристаллы с иерархической структурой пор // Письма в Журнал технической физики. – 2014. – Т. 40. – С. 80-87.
- [A3] Д.А. Курдюков, Д.А. Еуров, Е.Ю. Стовпяга, С.А. Яковлев, Д.А. Кириленко, В.Г. Голубев. Фотонные кристаллы и стекла из заполненных никелем монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – С. 995-999.
- [A4] S.P. Feofilov, A.V. Kulinkin, D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. Fluorescence spectroscopy study of mesoporous SiO₂ particles containing Gd₂O₃:Eu³⁺ // Materials Research Express. – 2014. – V. 1. – P. 025019.
- [A5] D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, E.Yu. Stovpiaga, A.S. Salasyuk, J. Jäger, A.V. Scherbakov, A.V. Akimov, A.J. Kent, D.R. Yakovlev, M. Bayer, V.G. Golubev. Hypersonic properties of monodisperse spherical mesoporous silica particles // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – V. 47. – P. 335303.
- [A6] D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.N. Smirnov, V.G. Golubev. Core-shell monodisperse spherical mSiO₂/Gd₂O₃:Eu³⁺@mSiO₂ particles as potential multifunctional theranostic agents // Journal of Nanoparticle Research. – 2015. – V. 17:82.
- [A7] Д.А. Еуров, С.А. Грудинкин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. Инфракрасная спектроскопия сферических мезопористых частиц

кремнезема на этапах формирования и функционализации // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – С. 2031-2036.

[A8] **Д.А. Еуров**, С.А. Грудинкин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, Е.Ю. Стовпяга, В.Г. Голубев. Безактиваторные люминесцентные наноконтейнеры для тераностики раковых опухолей // Письма в Журнал технической физики. – 2015. – Т. 41. – С. 1-8.

[A9] D.A. Kurdyukov, **D.A. Eurov**, D.A. Kirilenko, J.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. High-surface area spherical micro-mesoporous silica particles // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – V. 223. – P. 225-229.

Список литературы

- [1] Wang, E. C. Nanoparticles and their applications in cell and molecular biology / E. C. Wang, A. Z. Wang // *Integrative Biology*. – 2014. – V. 6. – P. 9-26.
- [2] Quantum dots and their multimodal applications: a review / D. Bera [et al.] // *Materials*. – 2010. – V. 3, № 4. – P. 2260-2345.
- [3] Akbarzadeh, A. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine / A. Akbarzadeh, M. Samiei, S. Davaran // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – V. 7. – P. 144.
- [4] Yeh, Y.-C. Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology / Y.-C. Yeh, B. Creran, V. M. Rotello // *Nanoscale*. – 2012. – V. 4. – P. 1871-1880.
- [5] Iler, R. K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica / R. K. Iler. – New York: Wiley, 1979. – 866 p.
- [6] Karmakar, B. Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS / B. Karmakar, G. De, D. Ganguli // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – V. 272, № 2-3. – P. 119-126.
- [7] White, I. M. Subfemtomole detection of small molecules with microsphere sensors / I. M White, N. M. Hanumegowda, X. Fan // *Optics Letters*. – 2005. – V. 30, № 23. – P. 3189-3191.
- [8] López, C. Materials aspects of photonic crystals / C. López // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 15, № 20. – P. 1679-1704.
- [9] Bush, K. Photonic band gap formation in certain self-organizing systems / K. Bush, S. John // *Physical Review E*. – 1998. – V. 58, № 3. – P. 3896-3908.
- [10] Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness / P. Jiang [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 1999. – V. 11. – P. 2132-2140.

- [11] Wong, S / Colloidal crystal films: advances in universality and perfection / S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V. 125, № 50. – P. 15589–15598.
- [12] Photonic glass: a novel random material for light / P. D. García [et al.] // *Advanced Materials*. – 2007. – V. 19. – P. 2597–2602.
- [13] Resonant light transport through Mie modes in photonic glasses / P. D. García [et al.] // *Physical Review A*. – 2008. – V. 78. – P. 023823.
- [14] García, P.D. Photonic glasses: a step beyond white paint / P. D. García, R. Sapienza, C. López // *Advanced Materials*. – 2010. – V. 22. – P. 12-19.
- [15] Resonance-driven random lasing / S. Gottardo [et al.] // *Nature Photonics*. – 2008. – V. 2. – P. 429-432.
- [16] Melde, B. J. Mesoporous silicate materials in sensing / B. J. Melde, B. J. Johnson, P. T. Charles // *Sensors*. – 2008. – V. 8, № 8. – P. 5202-5228.
- [17] Mesoporous materials as gas sensors / T. Wagner [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – V. 42. – P. 4036-4053.
- [18] Colilla, M. Mesoporous silica nanoparticles for the design of smart delivery nanodevices / M. Colilla, B. González, M. Vallet-Regí // *Biomaterials Science*. – 2013. – V. 1. – P. 114-134.
- [19] Multifunctional nanoparticles: cost versus benefit of adding targeting and imaging capabilities / Z. Cheng [et al.] // *Science*. – 2012. – V. 338. – P. 903-910.
- [20] Stöber, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stöber, A. Fink, E. Bohn // *Journal of colloid and interface science*. – 1968. – V. 26. – P. 62.
- [21] Денискина, Н. Д. Благородные опалы (природные и синтетические) / Н. Д. Денискина, Д. В. Калинин, Л. К. Казанцева. – Новосибирск : Наука, 1987. – 184 с.
- [22] Monodisperse spherical mesoporous silica particles: fast synthesis procedure and fabrication of photonic-crystal films / E. Y. Trofimova [et al.] // *Nanotechnology*. – 2013. – V. 24, № 15. – P. 155601.

- [23] Photonic Crystals and Light Localization in the 21st Century, ed. by C. M. Soukoulis. Advanced Studies Institute of NATO, Ser. C, V. 563 (Kluwer, Dordrecht, 2001).
- [24] Sanders, J. V. Colour of precious opal / J. V. Sanders // Nature. – 1964. – V. 204. – P. 1151-1153.
- [25] Böhmer, M. In situ observation of 2-dimensional clustering during electrophoretic deposition / M. Böhmer // Langmuir. – 1996. – V. 12, № 24. – P. 5747-5750.
- [26] Electrophoretic deposition of latex-based 3D colloidal photonic crystals: a technique for rapid production of high-quality opals / A. L. Rogach [et al.] // Chemistry of Materials. – 2000. – V. 12, № 9. – P. 2721-2726.
- [27] Fulda, K. U. Langmuir films of monodisperse 0.5 μm spherical polymer particles with a hydrophobic core and a hydrophilic shell / K. U. Fulda, B. Tieke // Advanced Materials. – 1994. – V. 6, № 4. – P. 288-290.
- [28] Bardosova, M. A new method of forming synthetic opals / M. Bardosova // Acta physica slovacica. – 2004. – V. 54, № 4. – P. 409-415.
- [29] Three-dimensional self-assembly of colloids at a water–air interface: a novel technique for the fabrication of photonic bandgap crystals / S. H. Im [et al.] // Advanced Materials. – 2002. – V. 14, № 19. – P. 1367-1369
- [30] Garcia, P. D. From photonic crystals to photonic glasses through disorder: Ph.D. thesis: 27.03.2009 / Garcia Pedro David. – Madrid, 2009. – 202 p.
- [31] Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates / N. D. Denkov [et al.] // Langmuir. – 1992. – V. 8, № 12. – P. 3183-3190.
- [32] The fabrication and bandgap engineering of photonic multilayers / P. Jiang [et al.] // Advanced Materials. – 2001. – V. 13, № 6. – P. 389-393.
- [33] On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals / Y. A. Vlasov [et al.] // Nature. – 2001. – V. 414. – P. 289-293.

- [34] Optical properties of photonic structures: interplay of order and disorder, ed. by M. Limonov, R. D. L. Rue. – CRC Press, Taylor and Francis, 2012. – 566 p.
- [35] Störzer, M. Reduced transport velocity of multiply scattered light due to resonant scattering / M. Störzer, C. M. Aegerter, G. Maret // *Physical Review E*. – 2006. – V. 73. – P. 065602(R).
- [36] Localization of light in a disordered medium / D. S. Wiersma [et al.] // *Nature*. – 1997. – V. 390. – P. 671-673.
- [37] Time-resolved pulse propagation in a strongly scattering material / P. M. Johnson [et al.] // *Physical Review E*. – 2003. – V. 68. – P. 016604.
- [38] Photonic properties of strongly correlated colloidal liquids / L. F. Rojas-Ochoa [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 93. – 073903.
- [39] Sheng, P. Introduction to wave scattering, localization, and mesoscopic phenomena / P. Sheng. – San Diego : Academic Press, 1995. – 339 p.
- [40] Optics of nanostructured dielectrics / D. S. Wiersma [et al.] // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. – 2005. – V. 7, № 2. – P. S190-S197.
- [41] Kuga, Y. Retroreflectance from a dense distribution of spherical particles / Y. Kuga, A. Ishimaru // *Journal of the Optical Society of America A*. – 1984. – V. 1, № 8. – P. 831-835.
- [42] van Tiggelen, B. A. Transverse diffusion of light in Faraday-active media / B. A. van Tiggelen // *Physical Review Letters* – 1995. – V. 75, № 3. – P. 422-424.
- [43] Sparenberg, A. Observation of photonic magnetoresistance / A. Sparenberg, G. L. J. A. Rikken, B. A. van Tiggelen // *Physical Review Letters*. – 1997. – V. 79. – P. 757-760.
- [44] John, S. Electromagnetic absorption in a disordered medium near a photon mobility edge / S. John // *Physical Review Letters*. – 1984. – V. 53, № 22. – P. 2169-2172.
- [45] Scheffold, F. Universal conductance fluctuations of light / F. Scheffold, G. Maret // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 81, № 26. – P. 5800-5803.

- [46] Yodh, A. Spectroscopy and imaging with diffusing light / A. Yodh, B. Chance // *Physics Today*. – 1995. – V. 48, № 3. – P. 34-40.
- [47] Maret, G. Multiple light scattering from disordered media. The effect of Brownian motion of scatterers / G. Maret, P. E. Wolf // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. – 1987. – V. 65. – P. 409-413.
- [48] Strong dispersive effects in the light-scattering mean free path in photonic gaps / P. D. García [et al.] // *Physical Review B*. – 2009. – V. 79, № 24. – P. 241109(R).
- [49] Mesoporous silica supports for functional materials and molecular machines / S. Angelos [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – V. 17, № 14. – P. 2261–2271.
- [50] Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers / I. I. Slowing [et al.] // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2008. – V. 60, № 11. – P. 1278-1288.
- [51] Rosenholm, J. M. Towards multifunctional, targeted drug delivery systems using mesoporous silica nanoparticles – opportunities & challenges / J. M. Rosenholm, C. Sahlgren, M. Lindén // *Nanoscale*. – 2010. – V. 2. – P. 1870-1883.
- [52] The targeted delivery of multicomponent cargos to cancer cells by nanoporous particle-supported lipid bilayers / C. E. Ashley [et al.] // *Nature Materials*. – 2011. V. 10. – P. 389–397.
- [53] Vallet-Regí, M. Bioceramics: from bone regeneration to cancer nanomedicine / M. Vallet-Regí, E. Ruiz-Hernández // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – P. 5177–5218.
- [54] Manzano, M. Drug delivery from ordered mesoporous matrices / M. Manzano, M. Colilla, M. Vallet-Regí // *Expert Opinion on drug delivery*. – 2009. – V. 6, № 12. – P. 1383-1400.
- [55] Multifunctional inorganic nanoparticles for imaging, targeting, and drug delivery / M. Liong [et al.] // *ACS Nano*. – 2008. – V. 2, № 5. – P. 889–896.

- [56] Magnetic nanocomposites with mesoporous structures: synthesis and applications / J. Liu [et al.] // *Small*. – 2011. – V. 7, № 4. – P. 425-443.
- [57] Vallet-Regí, M. Mesoporous silica nanoparticles: their projection in nanomedicine / M. Vallet-Regí // *ISRN Materials Science*. – 2012. – 608548.
- [58] Protein interactions at solid surfaces / P. M. Claesson [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1995. – V. 57. – P. 161-227.
- [59] The radiobiological principles of boron neutron capture therapy: a critical review / J.W. Hopewell [et al.] // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2011. – V. 69, № 12. – P. 1756-1759.
- [60] Choi, H.S. Nanoparticles for biomedical imaging: fundamentals of clinical translation / H.S. Choi, J.V. Frangioni // *Molecular Imaging*. – 2010. – V. 9, № 6. – P. 291-310.
- [61] Inorganic nanoparticle-based contrast agents for molecular imaging / E.C. Cho [et al.] // *Trends in Molecular Medicine*. – 2010. – V. 16, № 12. – P. 561-573.
- [62] Mesoporous silica nanoparticles for intracellular controlled drug delivery / J. L. Vivero-Escoto [et al.] // *Small*. – 2010. – V. 6. – P. 1952–1967.
- [63] Targeting of porous hybrid silica nanoparticles to cancer cells / J. M. Rosenholm [et al.] // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3, № 1. – P. 197–206.
- [64] Near-infrared mesoporous silica nanoparticles for optical imaging: characterization and in vivo biodistribution / C.-H. Lee [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2008. – V. 19, № 2. – P. 215–222.
- [65] *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*, Second Edition, ed. by A. Merbach, L. Helm, É. Tóth. – Wiley, 2013. – 512 p.
- [66] Gadolinium(III)-incorporated nanosized mesoporous silica as potential magnetic resonance imaging contrast agents / Y.-S. Lin [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108, № 40. – P. 15608–15611.
- [67] Mesoporous silica nanoparticles encapsulating Gd₂O₃ as a highly efficient magnetic resonance imaging contrast agent / S. Li [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 98. – P. 093704.

- [68] Brühwiler, D. Postsynthetic functionalization of mesoporous silica / D. Brühwiler // *Nanoscale*. – 2010. – V. 2. – 887-892.
- [69] A luminescent and mesoporous core-shell structured $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ nanocomposite as a drug carrier / Z Xu [et al.] // *Dalton Transactions*. – 2011. – V. 40. – P. 4846-4854.
- [70] Facile synthesis of an up-conversion luminescent and mesoporous $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}@\text{nSiO}_2@\text{mSiO}_2$ nanocomposite as a drug carrier / Z Xu [et al.] // *Nanoscale*. – 2011. – V. 3. – P. 661-667.
- [71] Tang, F. Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, biocompatibility and drug delivery / F. Tang, L. Li, D. Chen // *Advanced Materials*. – 2012. – V. 24. – P. 1504-1534.
- [72] Phase I clinical and pharmacokinetic study of PK1 [N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide copolymer doxorubicin]: first member of a new class of chemotherapeutic agents-drug-polymer conjugates. Cancer Research Campaign Phase I/II Committee / P.A. Vasey [et al.] // *Clinical Cancer Research*. – 1999. – V. 5, № 1. – P. 83-94.
- [73] Greish, K. Enhanced permeability and retention (EPR) effect for anticancer nanomedicine drug targeting / K. Greish // *Methods in Molecular Biology*. – 2010. – V. 624. – P. 25-37.
- [74] Влияние предварительной обработки тетраэтоксисилана на синтез коллоидных частиц аморфного диоксида кремния / Е. Ю. Трофимова [et al.] // *Коллоидный Журнал*. – 2011. – Т. 73, № 4. – С. 535-539.
- [75] Mechanism of formation and nanostructure of Stöber silica particles / V. M. Masalov [et al.] // *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22, № 27. – P. 275718.
- [76] Derjaguin, B. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes / B. Derjaguin, L Landau // *Progress in Surface Science*. – 1993. – V. 43. – P. 30-59.

- [77] Opal-hematite and opal-magnetite films: lateral infiltration, thermodynamically driven synthesis, photonic crystal properties / S. A. Grudinkin [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112, № 46. – P. 17855–17861.
- [78] Bragg reflection spectroscopy of opal-like photonic crystals / G. M. Gajiev [et al.] // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72. – P. 205115.
- [79] Сферические микрорезонаторы с люминесцентной оболочкой $a\text{-Si} : \text{C} : \text{H}$ / С. А. Грудинкин [et al.] // *Письма в ЖТФ*. – 2013. – Т. 39. – С. 51-57.
- [80] Переключение фотонной запрещенной зоны в трехмерных пленочных фотонных кристаллах на основе композитов опал- VO_2 в спектральной области 1.3-1.6 мкм / А. Б. Певцов [et al.] // *Физика и Техника Полупроводников*. – 2010. – Т. 44. – С. 1585-1590.
- [81] Phase transition-governed opal- VO_2 photonic crystal / V. G. Golubev [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 79. – P. 2127-2129.
- [82] Ultrafast stop band kinetics in a three-dimensional opal- VO_2 photonic crystal controlled by a photoinduced semiconductor-metal phase transition / A. B. Pevtsov [et al.] // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75, № 15. – P. 153101.
- [83] Yamada, Y. Synthesis of monodispersed super-microporous/mesoporous silica spheres with diameters in the low submicron range / Y. Yamada, K. Yano // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – V. 93. – P. 190-198.
- [84] Флюоресцентные монодисперсные сферические частицы на основе мезопористого кремнезема и родамина 6Ж / Е. Ю. Трофимова [et al.] // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54, № 6. – С. 1220-1227.
- [85] Cho, E.-B. Ultrabright fluorescent mesoporous silica nanoparticles / E.-B. Cho, D. O. Volkov, I. Sokolov // *Small*. – 2010. – V. 6, № 20. – P. 2314–2319.
- [86] Gutiérrez, L.-F. Synthesis of gold catalysts supported on mesoporous silica materials: recent developments / L.-F. Gutiérrez, S. Hamoudi, K. Belkacemi // *Catalysts*. – 2011. – V. 1, № 1, P. 97-154.

- [87] Theoretical and experimental studies of metal-infiltrated opals / A. L. Pokrovsky [et al.] // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71. – P. 165114.
- [88] Hypersonic modulation of light in three-dimensional photonic and phononic band-gap materials / A. V. Akimov [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 101. – P. 033902.
- [89] Lamb, H. On the vibrations of an elastic sphere // H. Lamb // *Proceedings of the London Mathematical Society*. – 1882. – V. 13. – P. 189-212.
- [90] Herakovich, C. T. Influence of pore geometry on the effective response of porous media / C. T. Herakovich, S. C. Baxter // *Journal of Materials Science*. – 1999. – V. 34, № 7. – P. 1595-1609.
- [91] Elastic moduli of hard c-Zr₃N₄ from laser ultrasonic measurements / A. Zerr [et al.] // *Physica Status Solidi (RRL)*. – 2010. – V. 4, № 12. – P. 353–355.
- [92] Hashin, Z. On some variational principles in anisotropic and nonhomogeneous elasticity / Z. Hashin, S. Shtrikman // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 1962. – V. 10, № 4. – P. 335-342.
- [93] Filtering of elastic waves by opal-based hypersonic crystal / A. S. Salasyuk [et al.] // *Nano Letters*. – 2010. – V. 10, № 4. – P. 1319–1323.
- [94] Keely, W. M. Thermal studies of nickel, cobalt, iron and copper oxides and nitrates / W. M. Keely, H. W. Maynor // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1963. – V. 8, № 3. – P. 297–300.
- [95] Zivkovic, Z. D. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of M(NO₃)₂ nH₂O (M = Cu, Co, Ni) / Z. D. Zivkovic, D. T. Zivkovic, D. B. Grujicic // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 1998. – V. 53. – P. 617–623.
- [96] Курдюков, Д. А. Синтез неорганических наноструктур с управляемой топологией в порах кремнеземных матриц / Д. А. Курдюков // *Нанотехника*. – 2007. – Т. 4. – С. 18-32.
- [97] Шеффер, Г. Химические транспортные реакции / Г. Шеффер. – М.: Мир, 1964. – 194 с.

- [98] Gregg, S. J. Adsorption, Surface Area and Porosity, second ed. / S. J. Gregg, K. S. W. Sing. – London: Academic Press, 1982. – 303 p.
- [99] A new method for the accurate size analysis of MCM-41 and other silica-based mesoporous materials / M. Jaronec [et al.] // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – V. 128. – P. 71–80.
- [100] Melde, B. J. Mesoporous silicate materials in sensing / B. J. Melde, B. J. Johnson, P. T. Charles // Sensors. – 2008. – V. 8, № 8. – P. 5202-5228.
- [101] Wagner T., Haffer S., Weinberger C., Klaus D., Tiemann M. Mesoporous materials as gas sensors / T. Wagner [et al.] // Chemical Society Reviews. – 2013. – V. 42. – P. 4036-4053.
- [102] Bruckman, M. A. Engineering Gd-loaded nanoparticles to enhance MRI sensitivity via T_1 shortening / M. A. Bruckman, X. Yu, N. F. Steinmetz // Nanotechnology. – 2013. – V. 24. – P. 462001.
- [103] Neutron capture and total cross-section measurements and resonance parameters of gadolinium / G. Leinweber [et al.] // Nuclear Science and Engineering. – 2006. – V. 154. – P. 261-279.
- [104] Boron and gadolinium neutron capture therapy for cancer treatment / N. S. Hosmane [et al.]. – Singapore: World scientific publishing company Co Pte Ltd, 2012. – 272 p.
- [105] Fabrication and structural studies of opal-III nitride nanocomposites / V. Yu. Davydov [et al.] // Nanotechnology. – 2000. – V. 11. – P. 291-294.
- [106] de Jongh, P. E. Melt infiltration: an emerging technique for the preparation of novel functional nanostructured materials / P. E. de Jongh, T. M. Eggenhuisen // Advanced Materials. – 2013. – V. 25. – P.6672-6690.
- [107] Raman, N. K. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas / N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker // Chemistry of Materials. – 1996. – V. 8. – P. 1682-1701.
- [108] Laser spectroscopy of inhomogeneously broadened lines of Eu^{3+} in glasses and migration of electron excitation over them / O.K. Alimov [et al.] // Soviet

Physics – Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 1977. – V. 45, № 4. – P. 690-698.

[109] Spectral hole burning in Eu^{3+} -doped highly porous γ -aluminum oxide / S. P. Feofilov [et al.] // Physical Review B. – 1996. – V. 54. – P. R3690(R).

[110] Ultrasensitive, biocompatible, quantum-dot-embedded silica nanoparticles for bioimaging / B.-H. Jun [et al.] / Advanced Functional Materials. – 2012. – V. 22. – P. 1843–1849.

[111] White phosphors from a silicate-carboxylate sol-gel precursor that lack metal activator ions / W. H. Green [et al.] // Science. – 1997. – V. 276. – P. 1826-1828.

[112] Mesoporous silica nanoparticles in biomedical applications / Z. Li [et al.] // Chemical Society Reviews. – 2012. – V. 41. – P. 2590-2605.

[113] Surface functionalization of magnetic mesoporous silica nanoparticles for controlled drug release / B. Chang [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – V. 20. – P. 9941-9947.

[114] Innocenzi, P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview / P. Innocenzi // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – V. 316. – P. 309-319.

[115] FTIR and UV-vis study of chemically engineered biomaterial surfaces for protein immobilization / H. Mansur [et al.] // Spectroscopy. – 2002. – V. 16. – P. 351-360.

[116] Synthesis of ordered porous SiO_2 with pores on the border between the micropore and mesopore regions using rosin-based quaternary ammonium salt / P. Wang [et al.] // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – P. 11223-11228.

[117] Microporous silica prepared by organic templating: relationship between the molecular template and pore structure / Y. Lu [et al.] // Chemistry of materials. – 1999. – V. 11, № 5. – P. 1223-1229.

[118] Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, second ed. / J. Rouquerol [et al.]. – London: Academic Press, 2014. – 626 p.

- [119] A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates / J. S. Beck [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – V. 114, № 27. – P. 10834-10843.
- [120] Monodisperse spherical silica particles with controlled-varied diameter of micro- and mesopores / E. Yu. Stovpiaga [et al.] // *Glass Physics and Chemistry*. – 2015. – V. 41, № 3. – P. 316-323.
- [121] pH controlled size/shape in CTAB micelles with solubilized polar additives: A viscometry, scattering and spectral evaluation / V. Patel [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – V. 455. – P. 67-75.
- [122] The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules / D. Lin-Vien [et al.]. – San Diego: Academic Press, 1991. – 503 p.
- [123] Stuart, B. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications* / B. Stuart. – The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd., 2004. – 244 p.
- [124] Viana, R. B. Infrared spectroscopy of anionic, cationic, and zwitterionic surfactants / R. B. Viana, A. B. F. da Silva, A. S. Pimentel // *Advances in Physical Chemistry*. – 2012. – V. 2012. – P. 903272.
- [125] FITC labeled silica nanoparticles as efficient cell tags: uptake and photostability study in endothelial cells / S. Veerananarayanan [et al.] // *Journal of Fluorescence*. – 2012. – V. 22, № 2. – P. 537-548.