

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе  
Санкт-Петербургского государственного  
электротехнического университета

М.Ю. Шестопалов

 2016 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Еурова Даниила Александровна  
«Нанокompозитные материалы и структуры на основе монодисперсных  
сферических пористых частиц кремнезема для фотоники и  
тераностики», представленную на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика  
конденсированного состояния

### Актуальность темы

В настоящее время коллоидные частицы кремнезема находят все большее применение в различных областях физики, химии и материаловедения. В частности, монодисперсные сферические частицы  $\text{SiO}_2$  предложено использовать для создания коллоидных трехмерных фотонных кристаллов (ФК) – упорядоченных структур с периодической модуляцией показателя преломления. Такие структуры характеризуются наличием фотонных запрещенных зон и позволяют осуществлять контроль транспорта света.

Наряду с упорядоченными коллоидными ФК интерес представляют неупорядоченные материалы, получаемые из монодисперсных сферических частиц, так называемые фотонные стекла (ФС). Механизм транспорта света в таких структурах изменяется от баллистического к диффузному, и свет претерпевает многократное рассеяние. Важным свойством ФС является монодисперсность частиц, из которых они состоят. При рассеянии электромагнитных волн на частицах, размер которых сопоставим с длиной волны излучения, могут возникать резонансы Ми. При этом одинаковый размер каждой частицы обуславливает возникновение резонансов на одной частоте. Таким образом, Ми моды оказывают влияние на диффузное распространение света и обуславливают его резонансный характер. До сих пор ФС получали из полимерных сферических частиц. С практической точки зрения монодисперсные сферические частицы кремнезема (МСЧК) перспективны для получения на их основе неупорядоченных ФС, поскольку обладают большей химической и термической стойкостью по сравнению с полимерными частицами.



Особый интерес представляют МСЧК, обладающие внутренней системой пор. Упорядоченные ФК и неупорядоченные ФС из таких частиц будут обладать двумя подсистемами пор: порами между частицами, формирующими структуру, и порами внутри частиц.

Мезопористые МСЧК обладают большой удельной поверхностью и большим объемом пор, благодаря чему они перспективны для применения в онкологии. На их основе предложено создавать системы адресной доставки токсичных лекарств в злокачественную опухоль. Еще одним преимуществом данных частиц является возможность функционализации как внешней поверхности частиц, так и внутренней поверхности пор, например, для придания частицам люминесцентных свойств. Благодаря этому на их основе могут создаваться многофункциональные наночастицы, которые могут быть использованы для терапии и диагностики онкологических заболеваний. Представляется актуальной задача исследования свойств таких частиц и поиска способов модификации их структуры с целью увеличения внутренней поверхности и объема пор, а также разработка методов функционализации внешней и внутренней поверхности частиц.

Все вышесказанное указывает на то, что тема диссертационной работы является актуальной.

### **Научная новизна исследований и полученных результатов**

Анализ диссертационной работы показал, что наибольшую значимость и научную новизну имеют следующие результаты:

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 нанокомпозитных 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 полученных результатов**



Пленки ФС перспективны в качестве основы для создания новых материалов для фотоники. В частности, введение в структуру ФС активной лазерной среды позволит создать безрезонаторные микролазеры, которые благодаря монодисперсности структурных элементов будут обладать спектральной селективностью эмиссионных спектров и низким порогом генерации.

Пленки ФК из гибридных МСЧК со структурой типа непористое ядро - мезопористая оболочка перспективны для создания оптических сенсоров влажности, сенсоров на летучие органические соединения, пары металлов. Объединение свойств ФК и мезопористой структуры приведет к улучшению чувствительности и селективности сенсора. Быстродействие сенсора будет достигаться за счет высокой скорости диффузии молекул веществ через крупные (транспортные) макропоры между плотноупакованными сферическими частицами в мезопоры самих частиц.

Микро-мезопористые МСЧК перспективны в качестве адсорбентов, носителей активной фазы в катализе, неподвижной фазы в хроматографии. Создание комбинированной микро-мезопористой структуры приводит к увеличению (по сравнению с мезопористыми МСЧК) удельной поверхности, что повышает поглотительную способность адсорбентов и каталитическую активность, которые напрямую зависят от величины удельной поверхности.

Нанокompозитные частицы из мезопористых МСЧК и оксидов гадолиния и европия перспективны для применения в тераностике онкологических заболеваний. А именно, такие частицы применимы одновременно как для диагностики, так и для терапии онкологических заболеваний. Благодаря наличию свободных мезопор нанокompозитные частицы выступают в качестве систем адресной доставки химиотерапевтических препаратов, а наличие гадолиния обуславливает их применение в качестве средства для гадолиний нейтрон-захватной терапии. Диагностика может осуществляться методами спектроскопии фотолюминесценции и магнитно-резонансной томографии.

Безактиваторные люминесцентные мезопористые МСЧК перспективны в качестве наноконтэйнеров для токсичных химиотерапевтических препаратов, обладающих функцией люминесцентного маркера. Частицы обладают люминесценцией в видимой области спектра и сохраняют большие внутреннюю поверхность и объем пор, доступный для заполнения лекарственными препаратами.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность результатов подтверждается применением современных методов исследования, взаимным согласием и непротиворечивостью полученных научных данных и выводов. Результаты исследований неоднократно докладывались на семинарах и конференциях, опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных журналах.

### **Общая характеристика работы**

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.

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются цели диссертационной работы, приведены положения, выносимые на защиту, а также информация об апробации работы и структуре диссертации.

В первой главе представлен обзор литературы, посвященный монодисперсным сферическим частицам кремнезема, описаны методы получения пористых и непористых частиц кремнезема. Рассматривается применение коллоидных сферических частиц кремнезема в фотонике и создание на их основе фотонных кристаллов и фотонных стекол. Последняя часть главы посвящена применению пористых монодисперсных сферических частиц кремнезема в онкологии.

Во второй главе описаны методы синтеза частиц, методы создания на их основе фотонных структур и функциональных нанокомпозитных материалов. Приведены методики, использованные для характеристики физико-химических свойств и морфологии синтезированных частиц и структур на их основе.

В третьей главе описаны результаты получения упорядоченных и неупорядоченных фотонных структур на основе МСЧК. Показано, что разработанный метод седиментации для получения ФК и ФС при коагуляции частиц позволяет варьировать степень упорядоченности фотонных структур. Представлены результаты получения гибридных частиц на основе непористых частиц кремнезема, покрытых оболочкой пористого кремнезема. Показано, что разработанная технология получения гибридных частиц, позволила снизить среднеквадратичное отклонение размеров получаемых частиц.

В четвертой главе представлены результаты модификации структуры мезопористых МСЧК и получения частиц, обладающих рекордным значением удельной поверхности до  $1600 \text{ м}^2/\text{г}$ . Описаны методы функционализации внешней и внутренней поверхности мезопористых МСЧК и создание нанокомпозитных частиц на их основе. Показано, что полученные нанокомпозитные частицы перспективны для использования в качестве многофункционального средства для терапии и диагностики онкологических заболеваний.

В заключении приводятся основные результаты и выводы работы, которые представляются надежно обоснованными.

По материалам диссертации имеются следующие замечания:

1) Принципиально важным результатом, достигнутым в работе, является монодисперсность полученных мезопористых частиц кремнезема, что, несомненно, оказывает значительное влияние на упорядоченность и структурное совершенство выращиваемых на их основе фотонно-кристаллических пленок. Кроме того, мезопористость частиц является одним из ключевых параметров при их использовании в тераностике в качестве наноконтейнеров для систем адресной доставки лекарств. Однако в тексте диссертации уделено недостаточно внимания описанию особенностей разработанного метода синтеза мезопористых частиц кремнезема, которые обуславливают столь небольшое среднеквадратичное отклонение их размеров.

2) Возникает также вопрос, насколько корректно оценивается точность определения среднеквадратичного отклонения размеров частиц. В тексте диссертации указано, что средний диаметр частиц определялся по микроскопическим изображениям 200 частиц, но



не приведены данные подтверждающие, что данный массив частиц достаточен для определения монодисперсности частиц с указанной в работе точностью.

3) В работе достигнут важный результат, заключающийся в получении микро-мезопористых монодисперсных сферических частиц кремнезема, обладающих рекордным среди пористых кремнезёмов значением удельной поверхности до  $1600 \text{ м}^2/\text{г}$ . Однако, недостаточно подробно обоснована корректность использования применяемой модели Брунауэра-Эммета-Теллера для определения значения удельной поверхности материала.

Приведенные замечания не снижают общий высокий уровень диссертации. Достоверность, научная новизна и практическая значимость результатов не вызывают сомнений. Основные результаты опубликованы в ведущих отечественных и международных журналах и прошли апробацию на международных и всероссийских научных конференциях.

Результаты диссертации могут быть рекомендованы к использованию в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе, Московском государственном институте им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте физики твердого тела РАН, Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИИ Онкологии им. Н.Н. Петрова.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа «Нанокompозитные материалы и структуры на основе монодисперсных сферических пористых частиц кремнезема для фотоники и тераностики» полностью удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Еуров Даниил Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертация и автореферат рассматривались, обсуждались и одобрены на семинаре кафедры Микро- и Нанoeлектроники от 28 декабря 2016 года, протокол № 10, присутствовало 44 из 53 человек.

Зав. каф. Микро- и нанoeлектроники,  
Д.т.н, проф.

Лучинин В. В.

Секретарь каф. Микро- и нанoeлектроники  
к.т.н, доц.

Александрова О.А.

Сведения об организации:

197376, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»,

тел.: 8(812) 234-31-64; e-mail: cmid\_leti@mail.ru