



Кинетические особенности и механизм формирования сферических частиц кремнезема по данным динамического рассеяния света

Д. В. Камашев, А. М. Асхабов

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
kamashev@geo.komisc.ru, xmin@geo.komisc.ru

Методом динамического рассеяния исследованы кинетические особенности формирования монодисперсных сферических частиц кремнезема в модельной системе, основанной на гидролизе тетраэтоксисилана в органической среде.

В результате анализа полученных данных выявлены три стадии формирования частиц кремнезема: 1) конденсация гидроксисиланов с образованием ди- и тримеров; 2) формирование разветвленных полимерных структур; 3) упаковка полученных структур в пространстве с образованием конечных сфер (глобул) кремнезема. Показано, что минимальный гидродинамический радиус частиц кремнезема, который фиксируется в процессе их зарождения, не зависит от условий их получения и составляет около 8 нм.

Установленные закономерности существования стадий образования сферических частиц кремнезема и связанная с этим возможность контроля их длительности в перспективе позволят программировать размер и степень монодисперсности сфер, оптимизировать способы внедрения необходимых элементов в структуру частиц, совершенствовать технологии создания нанокompозитных материалов на их основе.

Ключевые слова: монодисперсные сферические частицы кремнезема, динамическое светорассеяние, механизм образования, кинетические особенности

Kinetic features and mechanism of formation of spherical silica particles according to dynamic light scattering data

D. V. Kamashev, A. M. Askhabov

Institute of geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

The kinetic features of monodisperse spherical silica particle formation are investigated by dynamic light scattering in a model system based on the hydrolysis of tetraethoxysilane in an organic medium.

The analysis of the experimental data reveals three distinct stages of silica particle formation: I) condensation of hydroxysilanes yielding di- and trimers; II) formation of branched polymeric structures; III) spatial packing of the resulting structures into final silica spheres (globules). It is demonstrated that the minimum hydrodynamic radius of silica particles detected during nucleation is independent of the synthesis conditions and is approximately 8 nm.

The established patterns of existence of the stages of formation of spherical silica particles and the associated possibility of controlling their duration will in the future make it possible to program the size and degree of monodispersity of spheres, optimize the methods of introducing the necessary elements into the structure of particles, and improve the technologies for creating nanocomposite materials based on them.

Keywords: monodisperse spherical silica particles, dynamic light scattering, formation mechanism, kinetic features

Введение

В связи с широкими перспективами применения надмолекулярных матриц кремнезема для создания новых нанокompозитных материалов на их основе (Norris et al., 2004; Кувшинова и др., 2008; Ивичева и др., 2009; Ринкевич и др., 2012; Nair et al., 2012; Dmitry V. Kamashev et al., 2024) все больший интерес вызывают вопросы внутреннего строения сферических частиц кремнезема — составных единиц надмолекулярной структуры. Действительно, если в отношении тетраэдрических и октаэдрических пустот самой упорядоченной матрицы, представляющей собой плотнейшую

упаковку шаров, все достаточно ясно, то сведения о структуре ее частицы достаточно противоречивы.

Попытки решить вопрос о внутренней структуре рентгеноаморфных сферических частиц кремнезема и связанных с ней вопросов по механизму их образования предпринимались неоднократно (Берестнева, Каргин, 1951; Денискина и др., 1998; Калинин, Сердобинцева, 2000; Асхабов, 2005; Камашев, 2018). Неоднородность строения природных глобул кремнезема хорошо наблюдается после их травления разбавленными растворами фтористо-водородной кислоты (рис. 1, а) (Davudov et al., 2000), а также по данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1, б). Существуют

Для цитирования: Камашев Д. В., Асхабов А. М. Кинетические особенности и механизм формирования сферических частиц кремнезема по данным динамического рассеяния света // Вестник геонаук. 2026. 3(375). С. 41–49. DOI: 10.19110/geov.2026.3.4

For citation: Kamashev D. V., Askhabov A. M. Kinetic features and mechanism of formation of spherical silica particles according to dynamic light scattering data. Vestnik of Geosciences, 2026, 3(375), pp. 41–49, doi: 10.19110/geov.2026.3.4

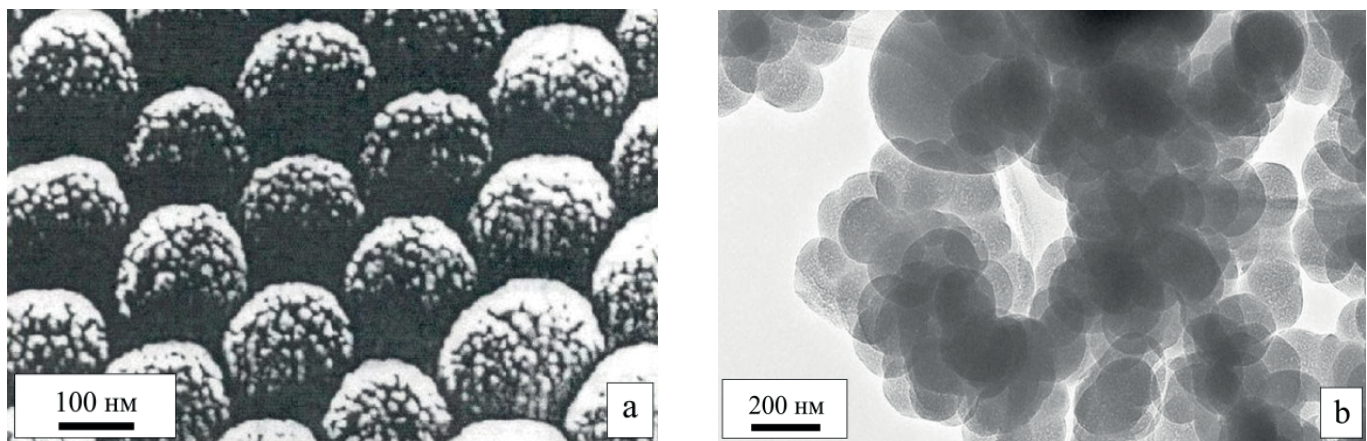


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности опаловой матрицы, состоящей из 220 нм сферических частиц кремнезема после травления HF (Davydov et al., 2000) — а; глобулярная структура частиц кремнезема по данным высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (по нашим данным) — б

Fig. 1. SEM image of the opal matrix, surface consisting of 220 nm spherical silica particles after HF etching (Davydov et al, 2000) — а; globular structure of the silica particles according to the high-resolution transmission electron microscopy (our data) — б

представления о наличии внутри частиц как пустого пространства, так и центральной глобулы, вокруг которой формируются сферы второго порядка (Сердобинцева, Калинин, 2000). Предложены также модели, согласно которым сферические частицы кремнезема являются иерархическими образованиями. Очевидно, что такое многообразие представлений о структуре частиц связано со сложностями непосредственного наблюдения структурных особенностей в объектах субмикронного размера, что оставляет вопрос о внутреннем строении частиц кремнезема в настоящее время открытым, несмотря на его большое значение как для расшифровки механизма формирования самой сферической частицы, так и для возможного использования ее внутренней структуры с целью создания новых нанокompозитных материалов.

В этой связи одним из возможных методов решения вопросов о строении и механизме образования глобулярных частиц кремнезема может служить спектроскопия динамического рассеяния света (DLS), которая позволяет определять размеры коллоидных частиц практически в режиме реального времени. Использование этого метода на протяжении всего процесса зарождения и роста частиц позволяет проследить особенности их формирования в динамике. Характер зависимости роста частиц кремнезема во времени может дать информацию о происходящих в системе процессах зарождения и последующей эволюции частиц.

Ранее нами (Камашев, 2018) методом динамического рассеяния света в реальном времени была впервые исследована динамика зарождения и роста монодисперсных сферических частиц кремнезема. Были получены экспериментальные данные изменения размеров частиц, а также интенсивности рассеяния во всем временном интервале их зарождения и роста, свидетельствующие о сложном, многостадийном механизме образования конечных сфер (рис. 2). Экспериментально были обнаружены следующие закономерности:

— существует некоторая задержка во времени (~15 мин.) при образовании первых частиц после начала синтеза, которые имеют размеры порядка 60 % от размера конечных сфер (рис. 2, зона 1);

— определяемые нами размеры частиц достигают своего почти окончательного значения (90 %) достаточно быстро, при этом интенсивность светорассеяния изменяется незначительно (рис. 2, зона 2);

— со временем рост частиц существенно замедляется, при этом интенсивность светорассеяния продолжает активно расти и носит колебательный характер (рис. 2, зона 3).

В данной работе нами продолжены эксперименты по исследованию кинетических особенностей формирования монодисперсных сферических частиц кремнезема методом динамического рассеяния света с целью уточнения возможных механизмов их образования.

Условия проведения эксперимента

Монодисперсные сферические частицы кремнезема были получены по методике Стобера – Финка (Stober et al., 1968), основанной на гидролизе тетраэтоксисилана в этаноле в присутствии аммиака в качестве катализатора и стабилизатора реакции. При этом использовался тетраэтоксисилан производства Alfa Aesar, 99.95 % основного вещества (code: 40251), позволяющий получать наиболее воспроизводимые результаты (Камашев, 2022).

Размеры частиц кремнезема в процессе их зарождения и роста определялись с помощью спектрометра динамического светорассеяния Photocor Complex при следующих условиях: температура (25 ± 0.1) °C, угол рассеяния (90 ± 0.01)°, длина волны лазерного излучения $\lambda = 661$ нм, мощность 25 мВт, время накопления корреляционной функции 300 секунд. Обработку данных проводили на специализированном программном обеспечении DynaLS (Alango Ltd.) методом *Distribution Analysis*. Параллельно с этим фиксировалась соответствующая размерам частиц интенсивность рассеяния света. Более подробно методические основы проведения исследований по изучению процессов зарождения и роста частиц кремнезема в режиме реального времени с использованием спектрометра динамического рассеяния света изложены ранее (Камашев, 2018).

Для правильной интерпретации наблюдаемых результатов нам необходимо определиться с особенно-

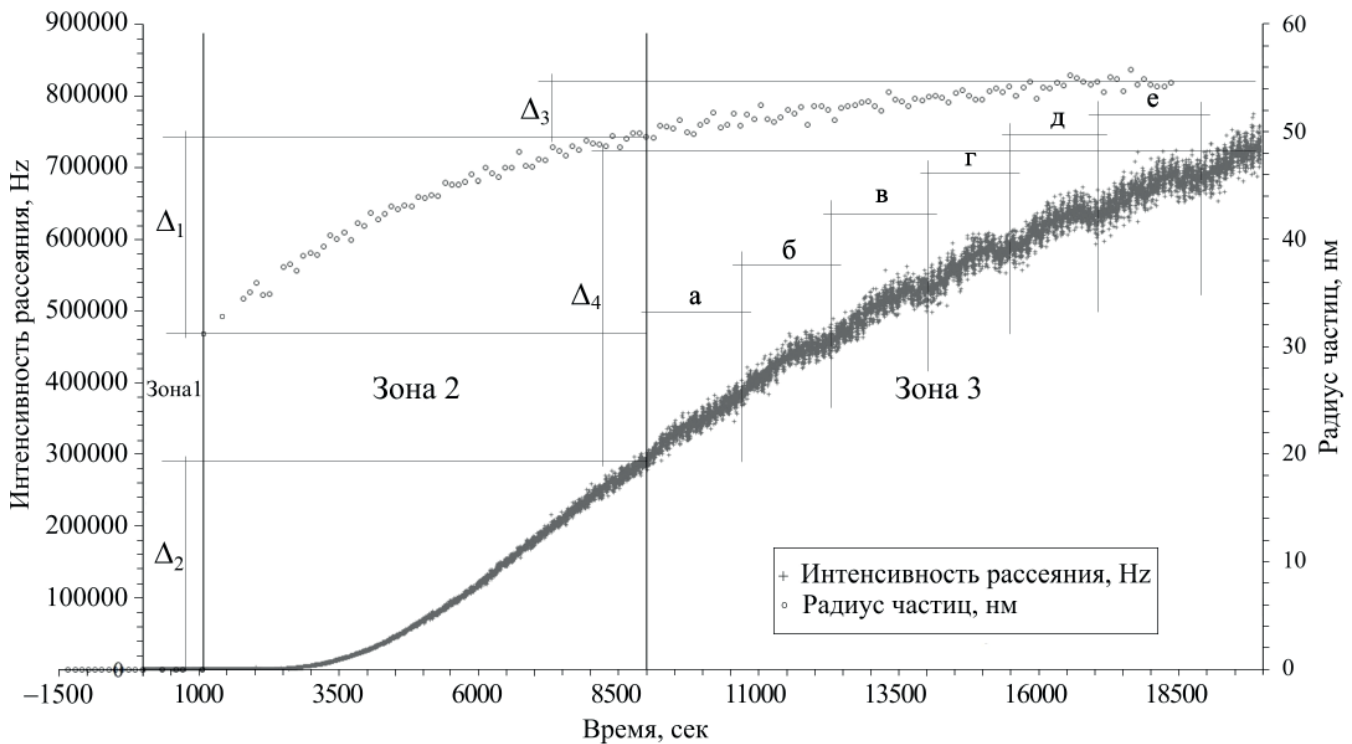


Рис. 2. Изменение размеров частиц кремнезема во времени в процессе их образования и роста, а также соответствующие им значения интенсивности светорассеяния (Камашев, 2018)

Fig. 2. The change in the size of silica particles over time during their formation and growth, as well as the corresponding values of light scattering intensity (Kamashov, 2018)

стями используемых методов, наблюдаемых процессов и исследуемых объектов, а также связанных с ними параметров, которые мы фиксируем. Прежде всего это касается метода динамического рассеяния света, определяемого с его помощью гидродинамического радиуса, используемого для интерпретации процесса образования сферических частиц кремнезема в результате гидролиза тетраэтоксисилана. Рассмотрим основные определения.

Динамическое светорассеяние — исследует временные флуктуации интенсивности рассеянного света и позволяет определить среднее время жизни флуктуации, которое, в свою очередь, связано с величиной коэффициента диффузии (D) макромолекул (частиц).

Коэффициент диффузии (D) — это мера тепловой подвижности диспергированных частиц, или характеристика скорости диффузии, равная количеству вещества, проходящего в единицу времени через участок единичной площади в результате теплового движения молекул при градиенте концентрации.

Гидродинамический радиус (R_h) — размер объекта, который рассчитывается исходя из предположения о его сферической форме по величине коэффициента диффузии в жидкости.

Коэффициент диффузии связан с гидродинамическим радиусом частицы согласно уравнению Стокса – Эйнштейна, для сплошных сферических частиц:

$$D_o = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_h},$$

где D — коэффициент диффузии; k — постоянная Больцмана; η_0 — вязкость растворителя (дисперсионной среды); R_h — гидродинамический радиус.

Таким образом, методом динамического светорассеяния мы определяем не реальный радиус, а гидродинамический, который является скорее характеристикой массы частицы, нежели ее размера. Он совпадает с реальным размером только для плотных коллоидных частиц.

Результаты и их обсуждение

Для детального изучения кинетических особенностей процессов образования и роста сферических частиц кремнезема во времени эксперименты по их синтезу были проведены нами в различных условиях (рН, концентрация ионов NH_4^+), позволяющих получать частицы кремнезема в широком интервале размеров (диаметром от 44 до 280 нм). Примеры полученных данных для частиц кремнезема разного размера приведены на рисунке 3. Видно, что все отмеченные нами ранее зоны (Камашев, 2018) сохраняются, однако их временные интервалы в значительной степени зависят от условий синтеза (рН, концентрация ионов NH_4^+), и если в случае частиц диаметром 44 нм (рис. 3, а) время окончательного формирования глобул достигает 7–8 дней, то для частиц диаметром 200 нм это время не превышает 7–8 часов.

Обобщенные данные для частиц кремнезема разного размера по времени достижения ими заданной доли от их окончательных размеров, а также значений интенсивности светорассеяния представлены в таблице 1.

При этом необходимо отметить, что, независимо от размера конечных сфер кремнезема, гидродинамический радиус первичных частиц, фиксируемых в системе методом динамического светорассеяния, имеет значения одного порядка (табл. 2).

**Таблица 1.** Зависимость времени, необходимого для достижения частицами заданной доли от своего окончательного размера, от соответствующей этой же доле интенсивности светорассеяния**Table 1.** The dependence of the time required for particles to reach a given fraction of their final size on the light scattering intensity corresponding to the same fraction

Радиус частицы (нм), интенсивность рассеяния света (Гц) и время их достижения (мин) Particle radius (nm), light scattering intensity (Hz) and time to reach them (min)	Доля частиц от окончательного размера (%) Fraction of particles from the final size (%)					
	100	90	80	60	40	20
радиус / Radius	22	19.8	17.6	13.2	8.8	4.4
время / Time	–	3600	1850	650	280	210
интенсивность / Intensity	–	303279	269581	202186	134790	67395
время / Time	–	6200	4600	2900	2000	1300
радиус / Radius	32	28.8	25.6	19.2	12.8	6.4
время / Time	–	500	300	120	65	48
интенсивность / Intensity	–	873000	776000	582000	388000	194000
время / Time	–	1400	1150	800	500	330
радиус / Radius	51	46.3	41.2	30.9	20.6	10.3
время / Time	–	330	210	80	30	25
интенсивность / Intensity	–	261000	232000	174000	116000	58000
время / Time	–	800	660	430	300	230
радиус / Radius	86	77.4	68.8	51.6	34.4	17.2
время / Time	–	130	92	38	32	22
интенсивность / Intensity	–	3123000	2776000	2082000	1388000	694000
время / Time	–	226	186	103	75	54
радиус / Radius	100	90.0	80.0	60.0	40.0	20.0
время / Time	–	90	70	33	26	19
интенсивность / Intensity	–	3618000	3216000	2412000	1608000	804000
время / Time	–	150	128	96	71	49
радиус / Radius	131	117.9	104.8	78.6	52.4	26.2
время / Time	–	62	40	24	19	13
интенсивность / Intensity	–	3510000	3120000	2340000	1560000	780000
время / Time	–	75	52	40	30	25
радиус / Radius	140	126.0	112.0	84.0	56.0	28.0
время / Time	–	46	33	23	19	13
интенсивность / Intensity	–	3555000	3160000	2370000	1580000	790000
время / Time	–	55	42	31	29	22

Таблица 2. Гидродинамический радиус первичных частиц, формирующихся в системе в зависимости от размера конечных глобул, и их отношение**Table 2.** The hydrodynamic radius of the primary particles formed in the system, depending on the size of the terminal globules and their ratio

Радиус частиц, нм / Particle radius, nm	22	32	51	86	100	131	140
Радиус первых фиксируемых во времени частиц, нм Radius of the first time-fixed particles, nm	8.3	10.0	11.0	10.0	12.0	14.0	15.0
Относительный радиус первичных частиц, % Relative radius of primary particles, %	37.6	31.25	21.56	11.62	12.00	10.68	7.14

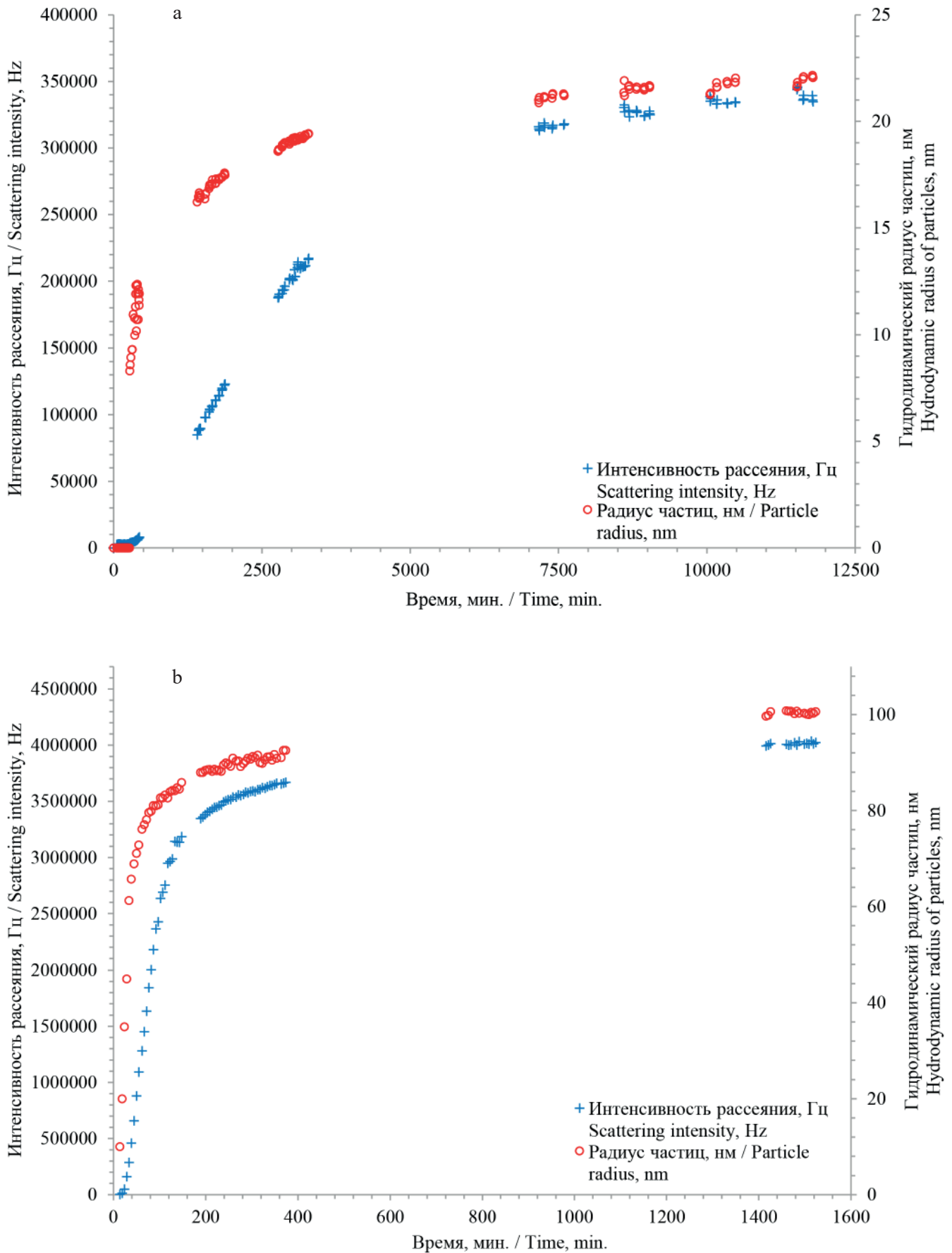


Рис. 3. Зависимость гидродинамического радиуса частиц и соответствующей им интенсивности светорассеяния от времени в процессе их зарождения и роста: а — для частиц кремнезема с окончательным радиусом 22 нм; б — для частиц кремнезема с окончательным радиусом 100 нм

Fig. 3. The dependence of the hydrodynamic radius of the particles and the corresponding light scattering intensity on time, during their nucleation and growth: a — for silica particles with a final radius of 22 nm; b — for silica particles with a final radius of 100 nm

Учитывая, что каждое определенное нами значение гидродинамического радиуса частицы является средним за время 300 сек, а скорость его роста становится больше с увеличением размера образующихся частиц, то, исходя из полученных данных, можно утверждать, что минимальный размер (гидродинамический радиус) частиц, которые появляются в системе независимо от условий синтеза (конечного радиуса), составляет около 8 нм. Частицы, имеющие подобный размер, появляются сразу, без каких-либо предпосылок и достаточно быстро достигают 50–60 % от своих окончательных значений (рис. 3).

Как известно (Химическая..., 1995), тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ представляет собой простой эфир ортокремниевой кислоты и этилового спирта. В присутствии воды и водных растворов минеральных кислот происходит его гидролиз с отщеплением этанола и последующей конденсацией гидроксисиланов, что приводит в итоге к образованию разветвленной полимерной макромолекулы. В зависимости от условий гидролиза (температура, тип катализатора, наличие органического растворителя) образование полимера может происходить с различной скоростью (Денискина и др., 1987).

Учитывая приведенные выше представления в интерпретации полученных результатов, можно утверждать следующее. Если опустить зону временной задержки при образовании первых частиц кремнезема, время которой определяется в значительной степени рН раствора и наличием в исходном тетраэтоксисилане ди- и трисилоксанов (Камашев, 2022), то в рамках данного процесса можно выделить как минимум еще две стадии. Первая стадия связана с гидролизом исходного тетраэтоксисилана и последующей конденсацией продуктов реакции с образованием разветвленных полимерных цепочек (фрактальных структур), что характеризуется значительным ростом определяемого гидродинамического радиуса частиц при незначительном росте интенсивности светорассеяния. На второй стадии происходит переход рыхлых фрактальных образований в плотное компактное состояние с образованием конечных сфер (глобул) кремнезема. Эта ста-

дия проявляется в виде небольшого увеличения радиуса частиц при относительно быстром росте интенсивности рассеяния света. При этом временные интервалы данных стадий в значительной степени не пересекаются и могут быть выделены отдельно.

В таком случае вероятный механизм формирования глобул кремнезема в результате гидролиза тетраэтоксисилана с последующей конденсацией можно представить следующим образом (рис. 4).

Этап 1. Исходный тетраэтоксисилан (рис. 4, а) гидролизуетсся с образованием моно-, ди-, три- и тетрагидроксисиланов, параллельно происходит их частичная конденсация с образованием ди- и тримеров (рис. 4, б). По времени эта стадия занимает порядка 10 минут; при наличии в исходной системе ди- и тримеров время первого этапа значительно сокращается. При этом методом динамического светорассеяния ничего не фиксируется, какие-либо частицы отсутствуют, интенсивность светорассеяния практически не изменяется.

Этап 2. За относительно короткий промежуток времени (менее 300 сек., время измерения корреляционной функции) из имеющихся в системе моно-, ди- и тригидроксисиланов в результате конденсации формируются разветвленные полимерные структуры (рис. 4, в), включающие в себя подавляющее большинство имеющегося в системе исходного тетраэтоксисилана. Масса подобных структур близка к массе конечных частиц, что обуславливает высокие значения их гидродинамического радиуса, при этом светорассеяние таких структур невелико. Окончание этапа 2 характеризуется началом процесса частичного уплотнения с образованием в центре более плотного ядра (рис. 4, д). Происходит фазовый переход. Время окончания второго этапа зависит от условий синтеза и может изменяться от нескольких минут до нескольких часов.

Этап 3. Уплотнение структур продолжается. На этом этапе молекулярная масса за счет конденсации оставшегося в системе тетраэтоксисилана увеличивается незначительно, в то же время интенсивность светорассеяния продолжает уверенно расти, т. к. обусловлена все большей плотностью частицы, вплоть до об-

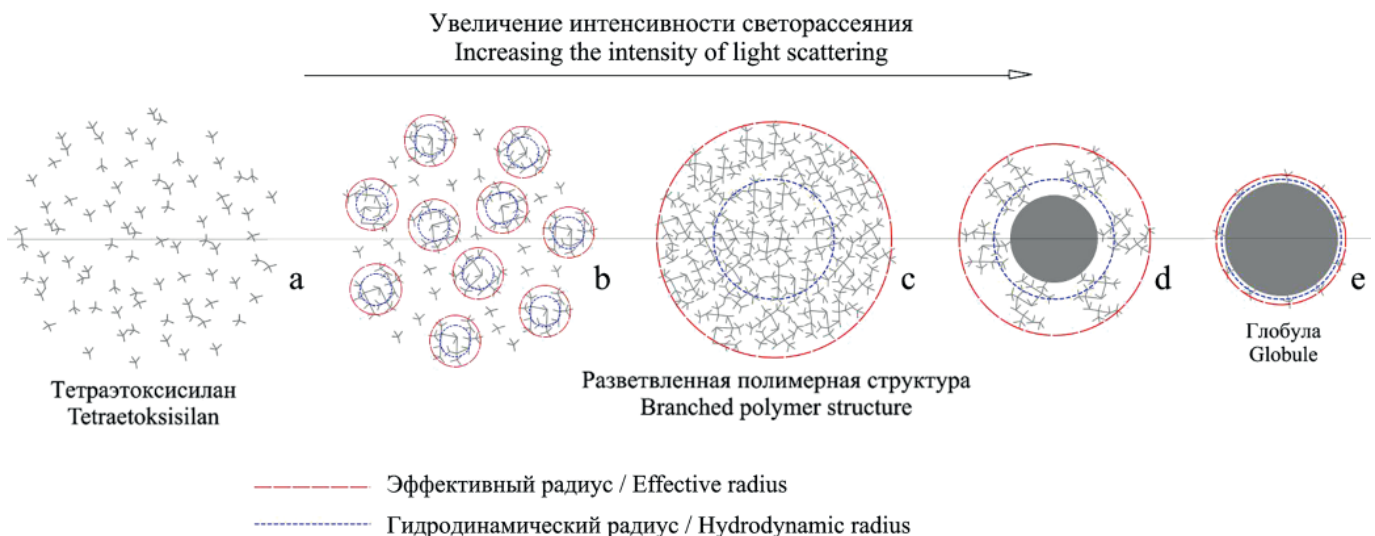


Рис. 4. Этапы формирования глобулы кремнезема, полученной гидролизом тетраэтоксисилана в среде этанола

Fig. 4. The stages of formation of a silica globule obtained by hydrolysis of tetraethoxysilane in ethanol medium

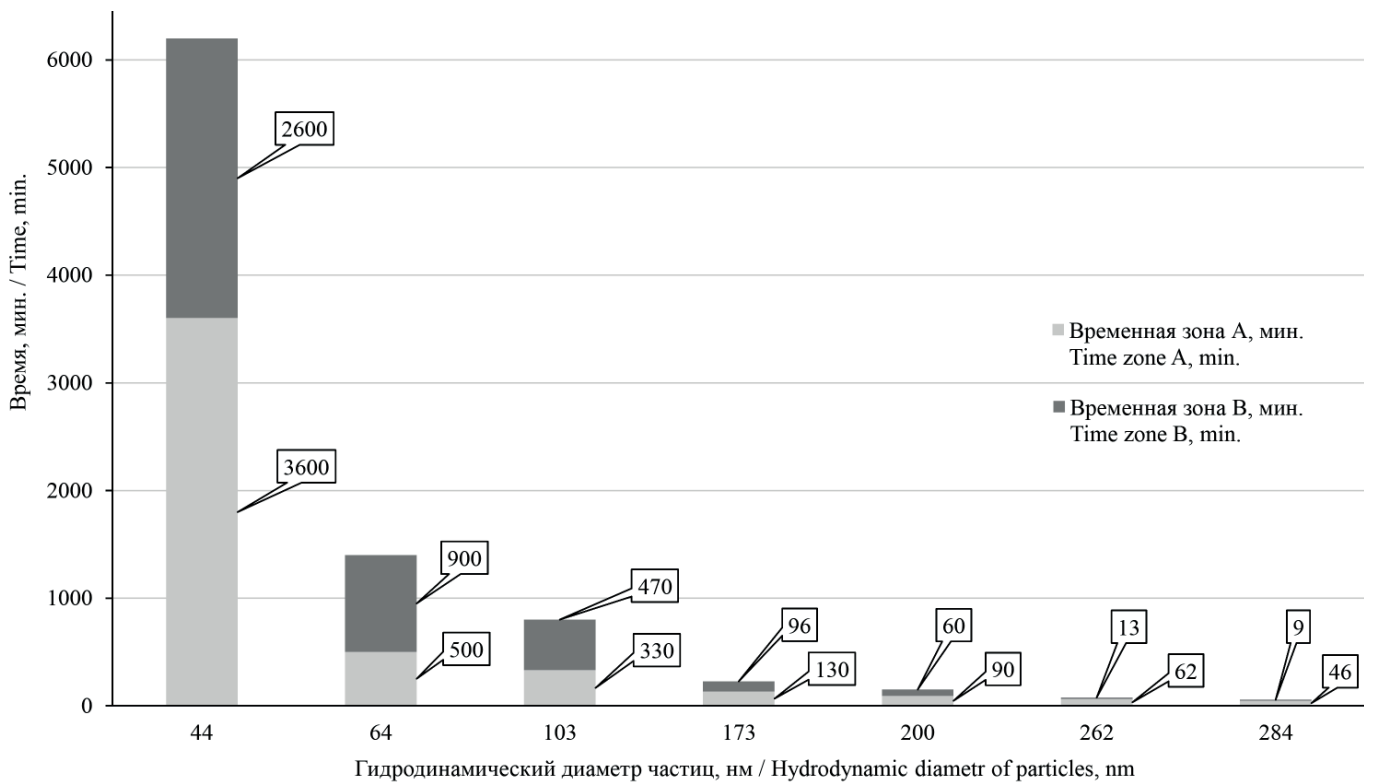


Рис. 5. Время достижения гидродинамического диаметра частиц кремнезема в процессе их роста (зона А) и соответствующей им интенсивности светорассеяния (зона В) в 90 % от их окончательных значений

Fig. 5. The time to reach the hydrodynamic diameter of silica particles during their growth (zone A) and the corresponding light scattering intensity (zone B) at 90 % of their final values

разования конечной глобулы (рис. 4, е). В зависимости от рН системы этот этап может продолжаться от нескольких десятков минут до нескольких дней.

Следует отметить что, исходя из полученных экспериментальных данных, этапы 2 и 3, частично пересекаясь во времени, могут быть выделены отдельно. Если принять за окончание этапа 2 достижение гидродинамического радиуса 90 % от его окончательного значения, а за окончание этапа 3 достижение 90 % интенсивности светорассеяния, то графически их можно отобразить следующим образом (рис. 5).

Видно, что время, когда практически заканчивается этап 2 (рис. 5, зона А) и продолжается только этап 3 (рис. 5, зона В), зависит от размеров частиц и в отдельных случаях может достигать как нескольких часов, так и нескольких дней. Знание о временных интервалах данных этапов для частиц различного размера открывает широкие возможности по влиянию как на процессы формирования самих сфер, их размеры и степень монодисперсности, так и на процессы, связанные с упаковкой исходных полимерных структур в конечные глобулы.

Иначе говоря, временная зона А (рис. 5) — это то время, когда еще возможно влиять на размеры и монодисперсность частиц, после ее окончания конечные полимерные структуры уже практически сформированы. При этом зона В — это время их упаковки в глобулы, следовательно, оно является наиболее подходящим для внедрения в формирующуюся сферическую частицу каких-либо целевых примесей (создания нанокompозитных материалов), а также время наиболее эффективной сорбции подобными структурами примесей из дисперсионной среды (сорбенты).

Кроме того, до окончания 3-го этапа формирования глобул нежелательно их использование для формирования надмолекулярно упорядоченных структур. Упаковка не до конца сформированных частиц приведет лишь к образованию аморфных материалов разной степени надмолекулярной разупорядоченности (рис. 6).

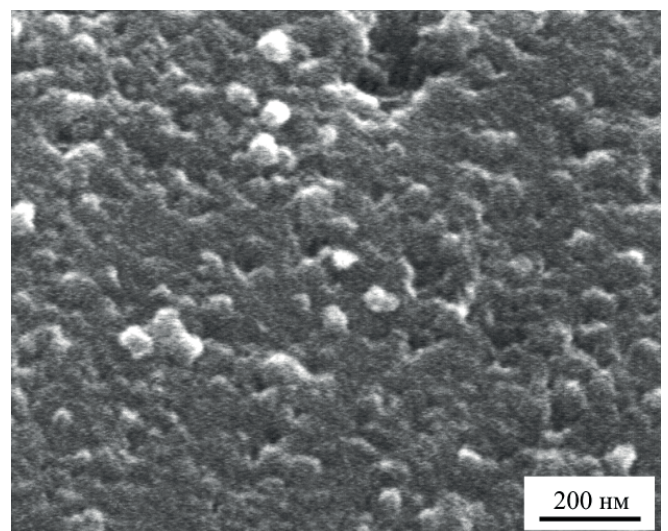


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение поверхности аморфного кремнезема, образованного вследствие центрифугирования несформировавшихся в глобулы разветвленных полимерных структур (макромолекул)

Fig. 6. Electron microscopic image of the surface of amorphous silica formed as a result of centrifugation of branched polymer structures (macromolecules) that have not formed into globules

Заключение

В результате исследования особенностей зарождения частиц кремнезема с последующим изменением их гидродинамического радиуса (коэффициента диффузии) и соответствующей интенсивности светорассеяния во времени, определенных методом динамического рассеяния света, было показано, что в рамках данного процесса можно выделить как минимум три стадии.

Первая стадия связана с гидролизом исходного тетраэтоксисилана и частичной конденсацией полученных гидроксисиланов с образованием ди- и тримеров. Данная стадия никак не фиксируется динамическим светорассеянием, флуктуации рассеяния света отсутствуют. По времени она занимает ~10 минут, однако при наличии в исходном ТЭОС ди- и трисилоксанов это время значительно сокращается.

Вторая стадия связана с дальнейшим гидролизом и конденсацией продуктов реакции с образованием разветвленных полимерных структур (макромолекул), что характеризуется значительным увеличением определяемого гидродинамического радиуса частиц при незначительном росте интенсивности светорассеяния. На этом этапе методом динамического светорассеяния начинают фиксироваться частицы кремнезема, гидродинамический радиус которых за это время достигает значений в 60–70 % от их окончательных размеров.

Третья стадия связана с упаковкой полученных структур в пространстве с образованием конечных сфер (глобул) кремнезема, что проявляется в виде незначительного увеличения гидродинамического радиуса частиц при относительно быстром росте интенсивности рассеяния света. По времени эта стадия в зависимости от условий может продолжаться до нескольких дней и недель.

Несмотря на то, что, в зависимости от условий синтеза и, как следствие, от окончательного размера получаемых нами сфер, общее время формирования конечных глобул кремнезема достаточно сильно отличается (от первых часов до нескольких дней). Тем не менее временные интервалы второй и третьей стадий в значительной степени не пересекаются и могут быть выделены отдельно.

Показано, что минимальный гидродинамический радиус частиц кремнезема, который фиксируется в системе в процессе их зарождения, не зависит от условий их синтеза и размера конечных сфер и составляет около 8 нм.

Полученные данные о наличии разделенных во времени стадий в общем процессе образования сферических частиц кремнезема, а также взаимосвязь их продолжительности с заданными условиями синтеза существенно меняет наши представления о процессах и механизмах формирования структурных единиц опалоподобных материалов и в перспективе позволит влиять как на процессы формирования самих сфер, их размеры и степень монодисперсности, так и на процессы, связанные с внедрением необходимых элементов в структуру частиц, а соответственно и на технологические аспекты создания нанокompозитных материалов на их основе.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП УрО РАН «Геонаука» в рамках темы госзадания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ГР № 122040600009-2).

Литература / References

- Асхабов А. М. Агрегация кватаронов как механизм формирования аморфных частиц сферической формы // ДАН. 2005. Т. 400. № 2. С. 224–227.
- Askhabov A. M. Aggregation of quatarons as a mechanism for the formation of amorphous spherical particles. Doklady Earth Sciences. 2005;400(2):224–227. Russian.
- Берестнева З. Я., Каргин В. А. О механизме образования коллоидных частиц // Успехи химии. 1951. Т. 24. Вып. 3. С. 249–259.
- Berestneva Z. Ya., Kargin V. A. On the mechanism of the formation of colloidal particles. Uspekhi khimii. 1951; 24(3):249–259. Russian.
- Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Ляпина О. А., Юрков Г. Ю., Куцев С. В., Шворнева Л. И. Наночастицы TiO_2 в опаловой матрице // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 11. С. 1337–1348.
- Ivicheva S. N., Kargin Yu. F., Lyapina O. A., Yurkov G. Yu., Kutsev S. V., Shvorneva L. I. TiO_2 nanoparticles in an opal matrix. Inorganic Materials. 2009;45(11):1337–1348. Russian.
- Денискина Н. Д., Калинин Д. В., Казанцева Л. К. Благородные опалы (природные и синтетические) / Ред. Н. В. Соболев. Новосибирск: Наука, 1987. 184 с.
- Deniskina N. D., Kalinin D. V., Kazantseva L. K. Noble opals (natural and synthetic). Ed. N. V. Sobolev. Novosibirsk: Nauka; 1987. 184 p. Russian.
- Калинин Д. В., Сердобинцева В. В. Надмолекулярная кристаллизация в процессах минералообразования // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 7. С. 41–55.
- Kalinin D. V., Serdobintseva V. V. Supramolecular crystallization in the processes of mineral formation. Geologia i geo fizika. 2000;41(7):41–55. Russian.
- Камашев Д. В., Асхабов А. М. Динамика формирования глобулярных частиц кремнезема по данным динамического светорассеяния // ДАН. 2018. Т. 480. № 2. С. 200–203.
- Kamashev D. V., Ashabov A. M. Dynamics of the formation of globular silica particles according to dynamic light scattering. Doklady Earth Sciences. 2018;480(2): 200–203. Russian.
- Камашев Д. В. Подготовка тетраэтоксисилана для получения монодисперсных сферических частиц кремнезема. Часть 1. Ультрафильтрация // Вестник геонаук. 2022. № 11. С. 25–34.
- Kamashev D. V. Preparation of tetraethoxysilane to obtain monodisperse spherical silica particles. Part 1. Ultrafiltration. Vestnik of Geosciences. 2022;11:25–34. Russian.
- Кувшинова Т. Б., Буслаева Е. Ю., Егорышева А. В., Володин В. Д., Скориков В. М., Кожбахтеев Е. М. Синтез нанокompозитов на основе опаловой матрицы и халькогенидов висмута // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1441–1445.
- Kuvshinova T. B., Buslaeva E. Yu., Egorysheva A. V., Volodin V. D., Skorikov V. M., Kozhbakhteev E. M. Synthesis of nanocomposites based on opal matrix and bismuth chalcogenides. Inorganic Materials. 2008;44(12):1441–1445. Russian.
- Ринкевич А. Б., Бурханов А. М., Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Клещева С. М., Кузнецов Е. А. 3D-нанокompозитные металлодиэлектрические материалы на основе опаловых матриц // Российский химический журнал. 2012. Т. 56. № 1–2. С. 26–35.



- Rinkevich A. B., Burhanov A. M., Samoilovich M. I., Belyanin A. F., Klescheva S. M., Kuznetsov E. A. 3D Nanocomposite Metal-Dielectric Materials Based on Opal Matrices. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2012;56(1-2): 26–35. Russian.
- Сердобинцева В. В., Калинин Д. В.* Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // *Геология и геофизика*. 2000. Т. 41. № 2. С. 188–193.
- Serdobintseva V. V., Kalinin D. V. Kinetics of supramolecular crystallization during the formation of noble opal structures. *Geologia i geofizika*. 2000;41(2):188–193. Russian.
- Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 4. Пол — Три / Под ред. Н. С. Зефирова. М., 1995. 639 с.*
Chemical Encyclopedia: in 5 Volumes. V. 4. Pol — Tri. Ed. N. S. Zefirov. Moscow; 1995. 639 p. Russian.
- Davydov V. Y., Golubev V. G., Kartenko N. F., Kurdyukov D. A., Pevtsov A. B., Sharenkova N. V., Brogueira P., Schwarz R. Fabrication and structural studies of opal-III nitride nanocomposites. *Nanotechnology*. 2000;11:291–294.
- Kamashev D. V., Golubev Ye. A., Antonets I. V., Shiyong Sun.* Preparation of 3D Composite Nanomaterials Based on Opal Matrices by Reduction of Palladium and Platinum Compounds. *Silicon*. 2024;16:5447–5456.
- Nair R. V., Tiwari A. K., Mujumdar S., Jagatap B. N. Photonic-band-edge-induced lasing in self-assembled dye-activated photonic crystals. *Physical Review*. 2012;A85:023–844.
- Norris D.J., Arlinghaus E.G., Meng L.L., Heiny R., Scriven L.E. Opaline photonic crystals: how does self-assembly work? *Advanced Materials*. 2004;V16:1393–1399.
- Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid and Interface Sci*. 1968;V26:62–69.

Поступила в редакцию / Received 03.02.2026