

12,04

Инфракрасная спектроскопия сферических мезопористых частиц кремнезема на этапах формирования и функционализации

© Д.А. Еуров^{1,2}, С.А. Грудинкин^{1,2}, Д.А. Курдюков¹, В.Г. Голубев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: eurov@gvg.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 27 апреля 2015 г.)

Синтезированы сферические мезопористые частицы аморфного кремнезема, имеющие удельную поверхность пор до $1600 \text{ m}^2/\text{g}$. Внутренняя поверхность частиц функционализована аминогруппами и химически связанными с ними молекулами люминесцентного красителя. Методом ИК-спектроскопии исследованы изменения структуры частиц и их химического состава на этапах формирования и функционализации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-52-12011) и DFG в рамках ICRC TRR 160.

1. Введение

Нанопористые материалы на основе кремнезема активно исследуются благодаря интересу к их уникальным свойствам: большой удельной внутренней поверхности, упорядоченной пористой структуре, возможности управления размером и формой пор [1]. Эти материалы нашли широкое применение в качестве носителей катализаторов, адсорбентов, сенсоров [1]. Возможность модификации размера и формы нанопористых частиц кремнезема, а также функционализации внутренней и внешней поверхности открывает перспективу их применения в биомедицине в качестве биомаркеров и наноконтейнеров для токсичных лекарственных препаратов [2,3,4].

Наиболее распространенный мезопористый кремнезем типа МСМ-41 имеет канальную пористую структуру и представляет собой гексагонально-упакованные трубки аморфного SiO_2 нанометрового диаметра [1]. Кремнезем МСМ-41 синтезируют с использованием в качестве структурообразующих веществ (темплатов) цилиндрических мицелл алкиламинов, на поверхности которых осаждается тонкий ($0.5\text{--}1 \text{ nm}$) слой аморфного SiO_2 , формируя стенки трубок кремнезема. В результате удаления органических темплатов образуются цилиндрические мезопоры диаметром $2\text{--}10 \text{ nm}$ [1]. Для улучшения прикладных характеристик материалов часто необходимо увеличение удельной поверхности и объема пор. Для увеличения удельной поверхности в качестве темплатов применяют поверхностно-активные вещества с относительно небольшой длиной гидрофобного радикала [1,5]. К настоящему времени удельная поверхность в кремнеземах типа МСМ-41 достигает $\sim 1250 \text{ m}^2/\text{g}$ [1,5], это значение является рекордным для оксидных материалов.

Авторы работы [6] обнаружили, что при гидролизе эфиров ортокремниевой кислоты, содержащих органические лиганды, и последующем отжиге получается

микропористый кремнезем, имеющий поры размером менее 1 nm . В работе [7] показано, что добавление в реакцию смесь родамина 6Ж приводит к формированию мезопористых частиц SiO_2 , имеющих дополнительную систему микропор, и удельная поверхность материала возрастает с 800 до $950 \text{ m}^2/\text{g}$.

ИК-спектроскопия является практически единственным методом, позволяющим проследить изменение состава и структуры мезопористых и микропористых кремнеземов на различных этапах процесса синтеза и формирования функциональных групп на их внутренней поверхности [8]. Получаемый материал является аморфным, поэтому для его исследования не применимы дифракционные методы. Электронно-микроскопические методы также малопригодны для изучения микропористых кремнеземов, поскольку размер исследуемых объектов слишком мал, кроме того, микроскопия является локальным методом. В то же время ИК-спектроскопия позволяет получить информацию о составе аморфного органико-неорганического наноконпозиционного материала и о взаимодействии его компонентов друг с другом.

В настоящей работе синтезированы сферические частицы пористого кремнезема (СЧПК), состоящие из плотноупакованных трубок аморфного SiO_2 и имеющие две подсистемы пор: цилиндрические мезопоры внутри трубок (аналогично материалам типа МСМ-41) и микропоры двух типов (в стенках и между внешними поверхностями трубок). Синтезированные частицы имеют удельную поверхность пор до $1600 \text{ m}^2/\text{g}$. Внутренняя поверхность СЧПК функционализована аминогруппами и химически связанными с ними молекулами люминесцентного красителя — флуоресцеина изотиоцианата (FITC). Методом ИК-спектроскопии пропускания частицы изучены на различных этапах их формирования и функционализации.

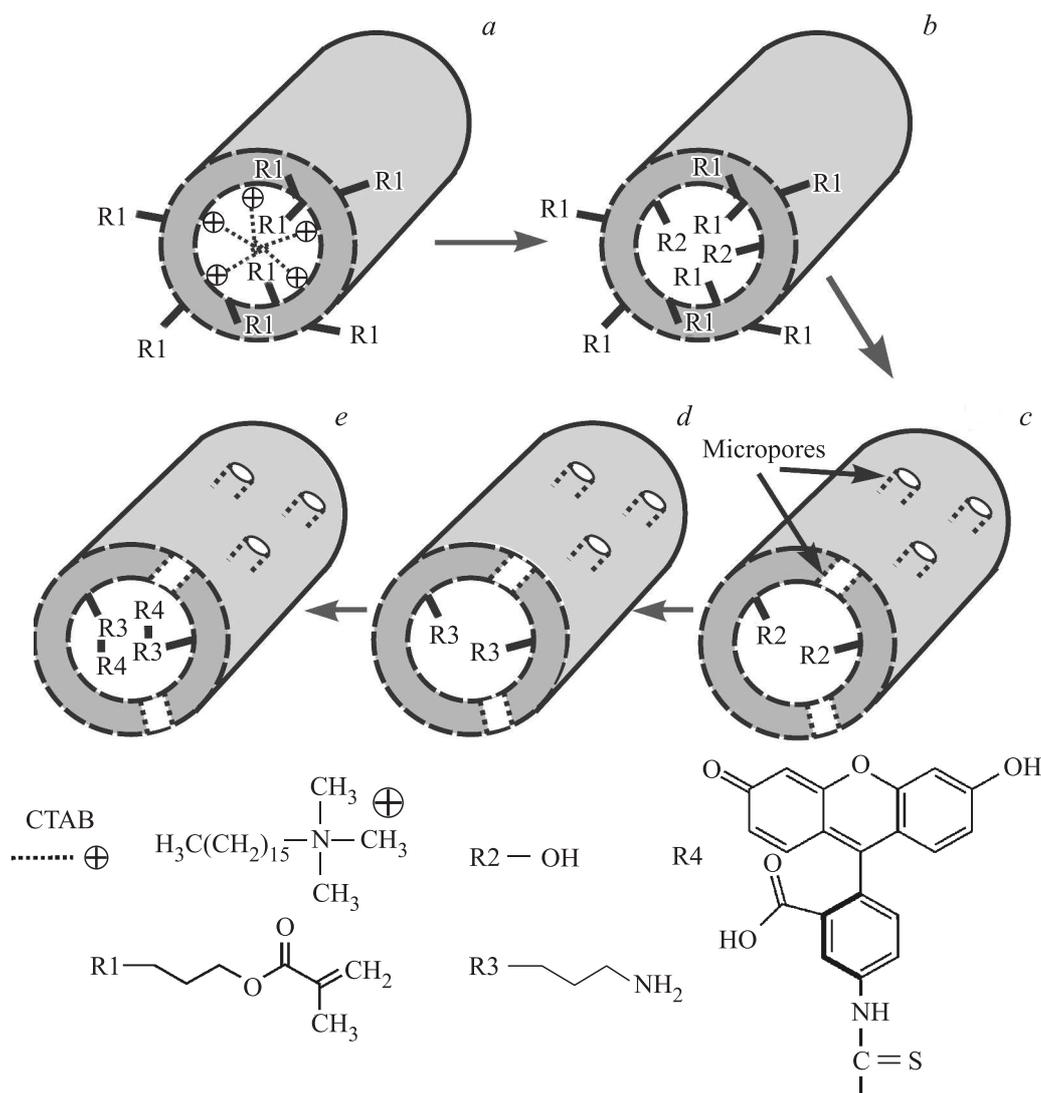


Рис. 1. Схематическое изображение этапов процесса получения функционализированных мезопористых частиц SiO_2 : (a) — частицы после синтеза (СЧПК-s), (b) — частицы после отмывки (СЧПК-w), (c) — частицы после отжига (СЧПК-a), (d) — частицы после функционализации APTES (СЧПК-APTES), (e) — частицы после функционализации FITC (СЧПК-FITC).

2. Образцы и методика эксперимента

СЧПК синтезированы темплатным методом с использованием цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) в качестве структурообразующего вещества. Синтез проведен методом гидролиза кремний-содержащих прекурсоров (эфиров ортокремниевой кислоты) в СТАВ-этаноло-водно-аммиачной среде по методике, описанной в работах [9,10]. Часть (20% mol.) тетраэтоксисилана (TEOS) — прекурсора, традиционно используемого для синтеза частиц мезопористого SiO_2 , заменялась на [3-(метакрилокси) пропил] триметоксисилан (MPTMOS) для формирования дополнительной системы микропор. Мольное соотношение исходных реагентов (0.8 TEOS + 0.2 MPTMOS)– NH_3 – H_2O – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ –СТАВ составляло 1:60:370:230:0.2 соответ-

ственно. Температура реакционной смеси была равной 65°C , масса раствора — 1 kg, продолжительность синтеза — 1 h. Удаление органики осуществлялось в два этапа. Синтезированные частицы (СЧПК-s, рис. 1, a) отмывались в спиртовом растворе HCl (0.01 M) в течение 10 h. Затем отмываемые частицы (СЧПК-w, рис. 1, b) отжигались в потоке O_2 при температуре 400°C в течение 5 h.

Функционализация внутренней поверхности отожженных частиц (СЧПК-a, рис. 1, c) проводилась посредством адсорбции аминопропилтриэтоксисилана (APTES) из его раствора в толуоле, аналогично процедуре, описанной в [11]. Затем частицы СЧПК-APTES (рис. 1, d) отжигались при температуре 100°C в течение 2 h. Хемосорбция FITC частицами СЧПК-APTES осуществлялась из его спиртового раствора (концентрация 10 mM) в течение 2 суток. После этого частицы СЧПК-FITC

(рис. 1, *e*) отделялись центрифугированием и промывались деионизованной водой (с сопротивлением 10 МΩ) для удаления неспецифически связанного FITC.

Удельная поверхность частиц рассчитывалась по изотермам адсорбции азота при 77 К в интервале давлений адсорбата $0.05 \leq p/p_0 \leq 0.2$ по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и составила $1620 \text{ m}^2/\text{g}$. Объем пор, рассчитанный при относительном давлении $p/p_0 = 0.994$, равен $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$. Распределение мезопор по размерам рассчитывалось с использованием нелокальной теории функционала плотности для оксидных поверхностей в предположении применимости модели цилиндрических пор. Диаметр мезопор составил $2.6 \pm 0.2 \text{ nm}$. Объем микропор размерами менее 0.15 nm , рассчитанный методом Saito–Foley, составил $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$. Средний диаметр частиц определялся по микроскопическим изображениям 200 частиц путем построения гистограммы распределения размеров с последующей аппроксимацией функцией Гаусса и составил $470 \pm 48 \text{ nm}$. Отметим, что среднеквадратичное отклонение размеров СЧПК (10%) лишь немного уступает значениям, достигнутым для монодисперсных непористых сферических частиц SiO_2 (4%) [12].

Для проведения оптических и микроскопических исследований частицы наносились на пластину кристаллического кремния марки КДБ-10. ИК-спектры пропускания измерялись на Фурье-спектрометре „IFS Bruker 113v“. Спектры записаны в области частот $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ с использованием DTGS детектора. Спектральное разрешение составляло 4 cm^{-1} . Спектры получены с участка образца размером $1.25 \times 1.25 \text{ mm}$. Измерения спектров пропускания проводились в вакууме. Микроскопические исследования выполнялись с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT SMENA в полуконтактном режиме.

3. Результаты и обсуждение

Предлагаемый нами подход к синтезу СЧПК с низкой дисперсией размеров базируется на агрегативной модели формирования частиц [9,10]. В реакционной смеси при интенсивном перемешивании формируются достаточно короткие ($\sim 15 \text{ nm}$ [10]) цилиндрические мицеллы СТАВ. Отрицательно заряженные продукты гидролиза TEOS конденсируются вблизи положительно заряженных аминогрупп, расположенных на поверхности мицелл (рис. 1, *a*). В результате поверхность мицелл покрывается слоем гидратированного аморфного SiO_2 толщиной $0.6\text{--}0.7 \text{ nm}$ [7,10]. За счет ван-дер-ваальсовых сил эти мицеллы, покрытые слоем SiO_2 , организуются в кластеры $\text{SiO}_2\text{--}СТАВ$ размером $\sim 15 \text{ nm}$. Когда в реакционной смеси присутствует большое количество таких кластеров, система становится агрегативно неустойчивой, что приводит к их коагуляции в одинаковые агрегаты сферической формы [10]. При совместном гидролизе смеси $\text{TEOS} + 20\% \text{ mol. MPTMOS}$

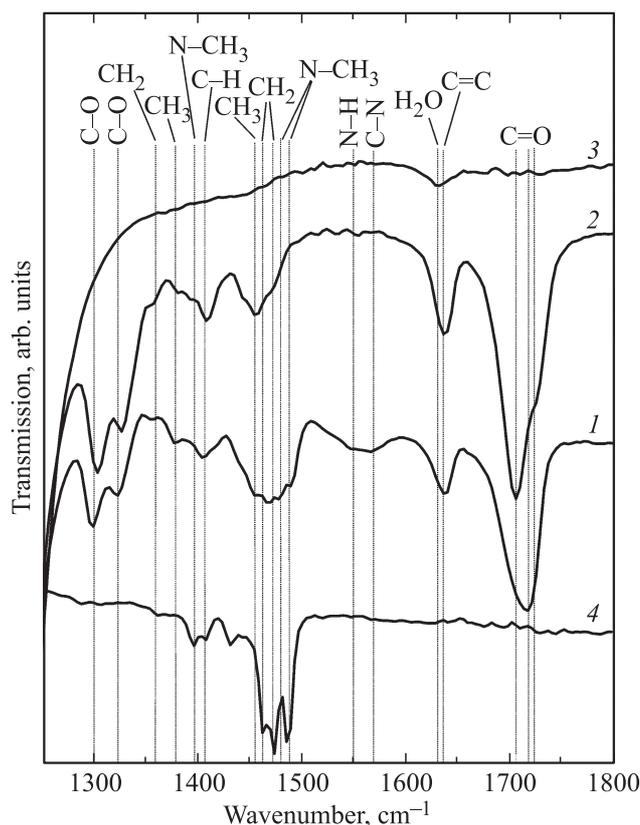


Рис. 2. ИК-спектры пропускания: 1–3 — сферические мезопористые частицы кремнезема после синтеза (1), отмывки в этаноле (2), отжига при 400°C в потоке кислорода (3); (4) — цетилтриметиламмоний бромид. Величина волнового вектора в диапазоне $1250\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$.

пятая часть молекул эфиров ортокремниевой кислоты содержит метакрилоксипропил (MP) группу, которая не гидролизуется. Цилиндрические мицеллы СТАВ покрываются слоем SiO_2 , содержащим внутри гидрофильные MP-группы (рис. 1, *a*). Часть MP-групп располагается на обеих поверхностях слоя SiO_2 .

На первом этапе (рис. 1, *a*) в синтезированных частицах СЧПК-с обе подсистемы пор заполнены органическими соединениями: микропоры — MP-группами, мезопоры — мицеллами СТАВ. Это подтверждают результаты ИК-спектроскопии. Идентификация полос в спектрах проводилась на основе данных, приведенных в [13,14]. Введем обозначения: ν — валентные колебания, δ — деформационные колебания (индекс *sym* или *as* указывает на симметричность или асимметричность колебаний соответственно). В спектрах пропускания СЧПК-с (кривая 1 на рис. 2–4) наблюдается набор полос поглощения, характерных как для молекул СТАВ, так и для MP-групп. Рассмотрим вначале колебания, соответствующие молекулам СТАВ. Полоса 1359 cm^{-1} соответствует веерным колебаниям CH_2 группы (рис. 2, кривая 1). Кроме того, колебательная мода $\delta(\text{CH}_2)$ наблюдается на частоте 1467 cm^{-1} . В приведенном для

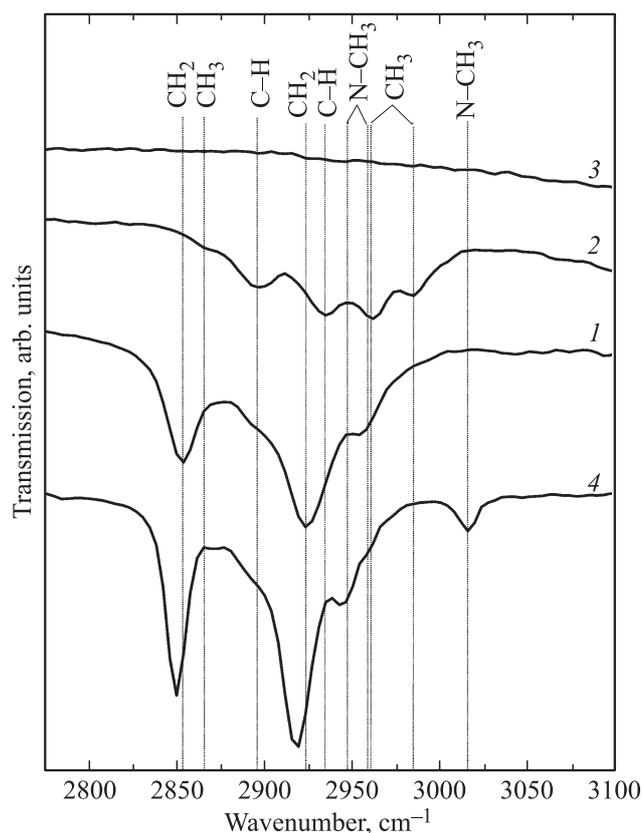


Рис. 3. То же, что на рис. 2. Величина волнового вектора в диапазоне 2775–3100 cm^{-1} .

сопоставления спектре пленки СТАВ, нанесенной на кремниевую подложку (рис. 2, кривая 4), данная полоса расщепляется на две, что обусловлено взаимодействием CH_2 групп различных молекул СТАВ между собой вследствие большей плотности упаковки молекул [15]. В частицах СЧПК-с СТАВ находится в виде отдельных молекул, образующих цилиндрические мицеллы и отделенных друг от друга слоем SiO_2 , поэтому взаимодействие метиленовых CH_2 групп разных молекул между собой практически отсутствует. В случае пленки СТАВ молекулы расположены хаотично в непосредственной близости друг от друга, из-за чего возможно взаимодействие CH_2 групп соседних молекул СТАВ. В этой же области на частотах 1479 cm^{-1} и 1488 cm^{-1} наблюдаются полосы, соответствующие $\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$ колебаниям. В спектральной области 2750–3100 cm^{-1} (рис. 3, кривая 1) также наблюдается набор полос, характерных для колебаний атомов в молекуле СТАВ. Полоса 2956 cm^{-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 cm^{-1} и 2924 cm^{-1} соответственно. Отметим, что аналогичные полосы в спектре пленки СТАВ (рис. 3, кривая 4) смещены в область меньших частот, что обусловлено большей плотностью упаковки молекул СТАВ [15]. Кроме того, в спектрах неотжженных частиц и пленки СТАВ 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 cm^{-1} и 1454 cm^{-1} (рис. 2, кривая 1), а $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ и $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ — на частотах 2866 cm^{-1} и 2961 cm^{-1} , 2985 cm^{-1} (рис. 3, кривая 1) соответственно. Полосы 1406 cm^{-1} (рис. 2, кривая 1), 2896 cm^{-1} и 2935 cm^{-1} (рис. 3, кривая 1) соответствуют колебаниям $\delta(\text{C}-\text{H})$, $\nu_{\text{sym}}(\text{C}-\text{H})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$.

В спектре пропускания СЧПК-с также имеются полосы поглощения, характерные для метакрилоксипропила [13] на частотах 1300 cm^{-1} и 1323 cm^{-1} (рис. 2, кривая 1), которые соответствуют колебаниям С–О группы [13]; также наблюдается полоса 1636 cm^{-1} и широкая полоса в области 1700–1740 cm^{-1} , соответствующие колебаниям С=C и С=О групп [13]. Помимо этого в спектре СЧПК-с наблюдается широкая полоса 3450 cm^{-1} (рис. 4, кривая 1), основной вклад в которую вносят валентные колебания ОН в молекулах физически адсорбированной воды, связанных водородными связями [11,16]. Полоса в области 1540–1570 cm^{-1} возникает, по-видимому, в результате совместных колебаний N–H и С–N. Группы С–N содержатся в молекулах СТАВ, находящихся в мезопорах СЧПК-с. Колебания N–H обусловлены наличием в частицах молекул аммиака, адсорбированных из реакционной смеси.

На втором этапе проводилась отмывка частиц в спирте (рис. 1, b). В спектрах пропускания СЧПК-в (рис. 2, 3, кривая 2) исчезают полосы, соответствующие колебаниям N–CH₃ группы в молекуле СТАВ. Кроме того, значительно снижаются интенсивности колебательных мод метиленовых CH_2 групп, преобладающих в СТАВ. Это свидетельствует о том, что после отмывки молекулы СТАВ полностью удаляются из мезопор СЧПК-в (рис. 1, b). Наличие соответствующих полос 1359 cm^{-1} и 1471 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_2)$) обусловлено содержанием этих групп в метакрилоксипропиле, который после отмывки СТАВ остается внутри частиц (рис. 1, b).

Отметим также, что в спектре СЧПК-с по сравнению со спектром СЧПК-в (рис. 2, кривые 1, 2) наблюдается сдвиг колебаний, соответствующих С–О группам метакрилоксипропила в сторону больших частот (1303 cm^{-1} и 1326 cm^{-1}). В работе [14] показано, что положение полос, соответствующих колебаниям С–О 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 СТАВ.

В области 1700–1740 cm^{-1} полоса, соответствующая колебаниям С=О группы, расщепляется на две. При этом интенсивность полосы 1723 cm^{-1} значительно снижается. Поскольку часть МР-групп находится на внутренней поверхности слоя SiO_2 (рис. 1, b), то возможно взаимодействие этих групп с молекулами СТАВ (в частицах СЧПК-с), образующими цилиндрические

мицеллы внутри частиц. После отмывки СТАВ МР группы, расположенные на поверхности мезопор, ни с чем не взаимодействуют, поэтому, вероятно, и происходит изменение интенсивности колебаний С=О группы на частоте 1723 cm^{-1} (рис. 2, кривая 2).

В области $3650\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ появляется слабая полоса, соответствующая колебаниям терминальных силанольных групп (рис. 4, кривая 2). Это обусловлено тем, что после удаления СТАВ мезопоры становятся доступными для проникновения воды. Отсутствие этой полосы в спектре СЧПК-с (рис. 4, кривая 1) объясняется тем, что поры частиц заполнены молекулами СТАВ, которые препятствуют проникновению воды в поры.

На третьем этапе частицы отжигались (рис. 1, с). После отжига в спектрах пропускания СЧПК-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 cm^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям Н–О–Н (рис. 2, кривая 3), а также происходит перераспределение интенсивностей различных полос, соответствующих валентным колебаниям ОН (рис. 4, кривая 3). В спектре пропускания появляется интенсивная узкая полоса 3745 cm^{-1} , соответствующая колебаниям одиночных силанольных групп, а также сохраняются колебательные моды терминальных силанольных групп (3680 cm^{-1})

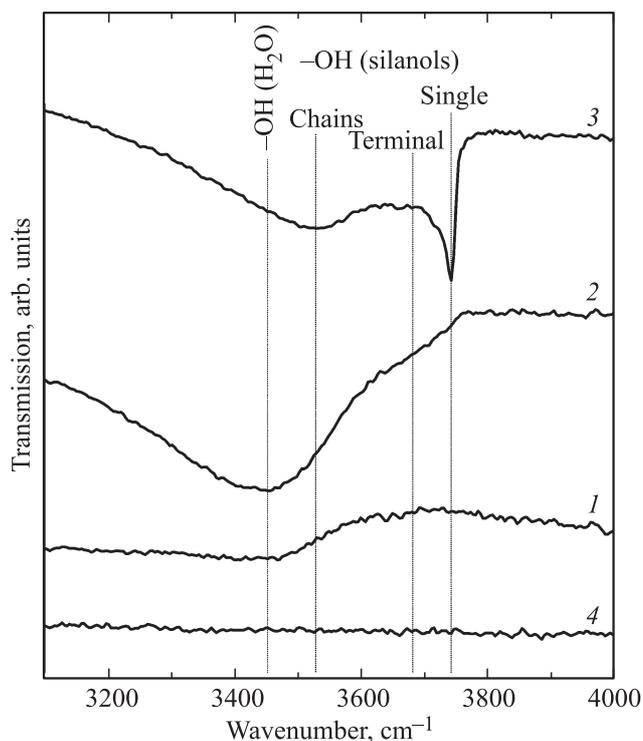


Рис. 4. То же, что на рис. 2, 3. Величина волнового вектора в диапазоне $3100\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

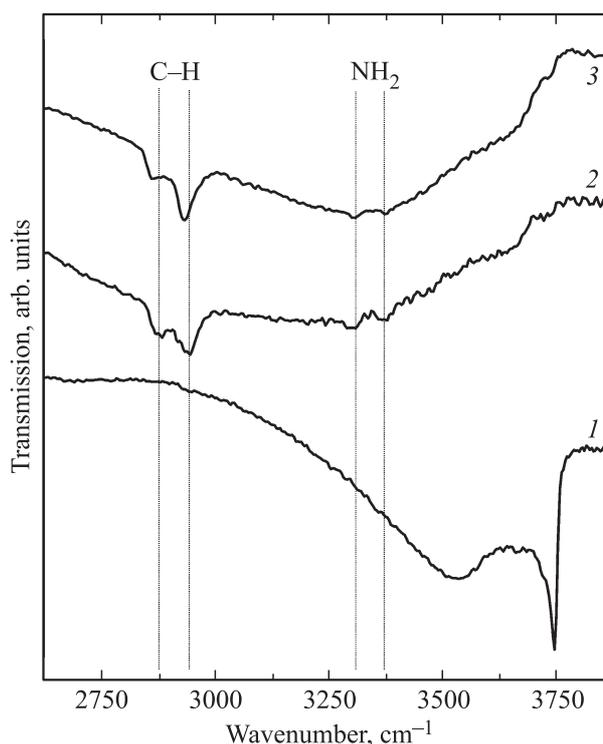


Рис. 5. ИК-спектры пропускания сферических мезопористых частиц кремнезема после отжига при 400°C в потоке кислорода (1), функционализации поверхности пор АРТЕС (2) и FITС (3).

и цепочек силанольных групп (3530 cm^{-1}), связанных водородными связями. После удаления органики 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 [11].

На четвертом этапе проводилась функционализация СЧПК-а аминопропилтриэтоксисиланом (рис. 1, d). В спектрах пропускания СЧПК-АРТЕС появляются полосы, соответствующие валентным колебаниям аминогруппы NH_2 ($3280\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$) и С–Н группы ($2840\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) (рис. 5, кривая 2). Также появляется широкая полоса, соответствующая колебаниям ОН групп в физически адсорбированной воде, и исчезает узкая полоса 3745 cm^{-1} (одиночные силанолы). Это свидетельствует об успешной функционализации частиц и связывании молекул АРТЕС со свободными силанольными группами на поверхности СЧПК-а.

На заключительном этапе была проведена хемосорбция FITС (рис. 1, e), после которой в спектрах пропускания СЧПК-FITС (рис. 5, 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 FITС. Это свидетельствует об образовании химической связи

между молекулами FITC и аминогруппами на поверхности СЧПК-АРТЕС за счет взаимодействия изотиоцианогруппы молекул FITC с аминогруппами [17,18]. Данный эксперимент свидетельствует, что СЧПК, функционализированные АРТЕС, имеют химически активные аминогруппы на поверхности пор. Отметим, что аминофункционализированные материалы используются в биомедицине, например, для хемосорбции протеинов [19]. Сферические частицы с низкой дисперсией размеров, содержащие внутри изолированные химически связанные молекулы FITC, могут применяться в качестве фотостабильных флуоресцентных биомаркеров [17,18].

4. Выводы

Синтезированы сферические частицы аморфного кремнезема с комбинированной мезомезопористой структурой, которые функционализированы АРТЕС и FITC. Частицы состоят из плотноупакованных трубок SiO₂, формирующих цилиндрические мезопоры, в стенках которых имеются микропоры. Метод синтеза основан на агрегативной модели образования частиц. Среднеквадратичное отклонение диаметров частиц SiO₂ составляет ~ 10%. Удельная поверхность пор синтезированных частиц по БЭТ равна 1600 м²/g.

Частицы на всех этапах формирования и функционализации исследованы методом ИК-спектроскопии пропускания. Показано, что в результате добавления МРТМОС в реакционную смесь он встраивается в SiO₂ посредством химического связывания. В отличие от СТАВ, формирующего подсистему мезопор, который легко удаляется из синтезированных частиц путем отмывки в спирте, химически связанные группы метакрилоксипропила удаляются только в процессе отжига, формируя подсистему микропор.

Продемонстрирована высокая химическая активность внутренней поверхности синтезированных частиц, обусловленная наличием свободных силанольных групп. Показано, что полученные в результате присоединения к силанольным группам молекул АРТЕС частицы СЧПК-АРТЕС имеют на поверхности пор активные аминогруппы. Проведена функционализация СЧПК-АРТЕС люминесцентным красителем флуоресцеинном изотиоцианатом. Показано, что происходит химическое связывание молекул FITC с поверхностными аминогруппами.

Авторы благодарят Ю.А. Кукушкину и В.В. Соколова за исследование частиц методом адсорбционно-структурного анализа.

Список литературы

- [1] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou. *Ordered Mesoporous Materials*. Wiley (2013). 523 p.
- [2] J.L. Vivero-Escoto, I.I. Slowing, B.G. Trewyn, V.S.-Y. Lin. *Small* **6**, 1952 (2010).
- [3] M. Colilla, B. Gonzalez, M. Vallet-Regi. *Biomater. Sci.* **1**, 114 (2013).
- [4] Q. He, J. Shi. *Adv. Mater.* **26**, 391 (2014).
- [5] P. Wang, S.-X. Chen, Z.-D. Zhao, Z. Wang, G. Fan. *RSC Adv.* **5**, 11 223 (2015).
- [6] Y. Lu, G. Cao, R.P. Kale, S. Prabakar, G.P. Lopez, C.J. Brinker. *Chem. Mater.* **11**, 1223 (1999).
- [7] Е.Ю. Стовпяга, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кукушкина, В.В. Соколов, М.А. Яговкина. *Физика и химия стекла* **41** 424 (2015).
- [8] T.F. Young, C.P. Chen, J.F. Liou, Y.L. Yang, T.C. Chang. *J. Por. Mater.* **7**, 339 (2000).
- [9] Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кукушкина, М.А. Яговкина, В.Г. Голубев. *Физика и химия стекла* **37**, 38 (2011).
- [10] E.Yu. Trofimova, D.A. Kurdyukov, S.A. Yakovlev, D.A. Kirilenko, Yu.A. Kukushkina, A.V. Nashchekin, A.A. Sitnikova, M.A. Yagovkina, V.G. Golubev. *Nanotechnology* **24**, 155 601 (2013).
- [11] Д.А. Еуров, С.А. Грудинкин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, Е.Ю. Стовпяга, В.Г. Голубев. *Письма в ЖТФ* **41**, 1 (2015).
- [12] Е.Ю. Трофимова, А.Е. Алексенский, С.А. Грудинкин, И.В. Коркин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. *Коллоид журн.* **73**, 535 (2011).
- [13] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, San Diego, California (1991). 503 p.
- [14] B. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd., The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England (2004). 244 p.
- [15] R.B. Viana, A.B.F. da Silva, A.S. Pimentel. *Adv. Phys. Chem.* **2012**, 903 272 (2012).
- [16] P. Innocenzi. *J. Non-Cryst. Solids* **316**, 309 (2003).
- [17] X. Wang, O. Ramström, M. Yan. *Chem. Commun.* **47**, 4261 (2011).
- [18] S. Veerananarayanan, A.C. Poulouse, S. Mohamed, A. Aravind, Y. Nagaoka, Y. Yoshida, T. Mackawa, D.S. Kumar. *J. Fluoresc.* **22**, 537 (2012).
- [19] H. Mansur, R. Oréface, M. Pereira, Z. Lobato, W. Vasconcelos, L. Machado. *Spectroscopy* **16**, 351 (2002).