

НУРАЕВА Алла Сергеевна

**ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ
И ИХ ЛОКАЛЬНЫЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор
Шур Владимир Яковлевич

Официальные оппоненты: **Анкудинов Александр Витальевич**,
доктор физико-математических наук,
ФГБУН Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург, старший научный сотрудник
лаборатории физико-химических свойств полупроводников;

Коротков Леонид Николаевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет», г. Воронеж,
профессор кафедры физики твердого тела

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Защита состоится «24» мая 2019 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д **212.285.02** на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, И-420 (Зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=288516>

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее проработанности

В настоящее время внимание ученых направлено на поиск новых органических пьезоэлектрических материалов вследствие их экологичности и биосовместимости. Эти материалы могут быть использованы для создания биосенсоров, элементов биосовместимых электромеханических устройств и функциональных покрытий.

Одними из лучших кандидатов являются природные аминокислоты и их производные благодаря своему структурному многообразию. Исследование физических свойств кристаллов родственных производных аминокислот и анализ их связи со структурой позволит выявить наиболее перспективные из них. Анализ влияния включений, таких как наночастицы, может быть использован для формирования материалов с заданными параметрами и свойствами.

Повышенный интерес к изучению микротрубок дипептида дифенилаланина (FF), состоящего из двух остатков аминокислоты, обусловлен их выдающимися механическими [1], нелинейно-оптическими [2] и пьезоэлектрическими свойствами [3]. Модификация производных аминокислот с помощью карборанов позволит получать новые соединения с высокой термической и электрохимической стабильностью, обладающие выдающимися пьезоэлектрическими свойствами.

Данная работа направлена на исследование формирования микротрубок FF двух энантиомерных конфигураций и их композитных модификаций с наночастицами оксидов, а также изучение локальных пьезоэлектрических свойств микротрубок и монокристаллов производных аминокислот, содержащих остатки *орто*-дикарборанов. Было подробно исследовано влияние наночастиц оксидов на формирование и пьезоэлектрические свойства микротрубок FF. Кроме того, был проведен анализ связи структуры и молекулярной упаковки с величиной пьезоэлектрических коэффициентов для монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот. Таким образом, проводимые исследования актуальны как для решения фундаментальных проблем физики твердого тела, так и для практических применений.

Цель работы заключается в исследовании кинетики роста микротрубок энантиомеров дифенилаланина, в том числе с включениями наночастиц, и измерение локальных пьезоэлектрических свойств производных аминокислот.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие **основные задачи**:

- 1) Исследовать кинетику роста и морфологию микротрубок энантиомеров дифенилаланина, в том числе композитных с наночастицами оксидов.
- 2) Измерить эффективные локальные пьезоэлектрические коэффициенты чистых и композитных микротрубок дифенилаланина.

- 3) Измерить эффективные локальные пьезоэлектрические коэффициенты монокристаллов ряда дикарборан-содержащих производных аминокислот.
- 4) Изучить связь структуры производных аминокислот и молекулярной упаковки их монокристаллов с величиной пьезоэлектрической активности.

Объекты исследования. Исследовалась кинетика роста и измерялись локальные пьезоэлектрические свойства микротрубок энантиомеров дифенилаланина, выращенных из чистого водного раствора и водной суспензии с наночастицами оксидов, а также измерялись локальные пьезоэлектрические свойства кристаллов производных аминокислот, содержащих остатки *орто*-дикарборанов, и производился анализ связи их пьезоэлектрической активности с молекулярной упаковкой.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- 1) Впервые проведен сравнительный анализ кинетики роста, морфологии, кристаллической структуры и пьезоэлектрических свойств энантиомеров FF.
- 2) Рассчитаны энергии взаимодействия колец из шести мономеров для энантиомеров FF, и предложен механизм возникновения различий в кинетике роста микротрубок.
- 3) Впервые изучена кинетика роста микротрубок FF в присутствии наночастиц оксидов, и предложен механизм формирования полостей в микротрубках за счет взаимодействия растущих нанотрубок с наночастицами.
- 4) Исследованы локальные пьезоэлектрические свойства композитных микротрубок FF с наночастицами оксидов.
- 5) Впервые измерены эффективные локальные пьезоэлектрические коэффициенты монокристаллов ряда дикарборан-содержащих производных аминокислот.
- 6) Проведен анализ связи пьезоэлектрических свойств монокристаллов с их структурой и молекулярной упаковкой.

Практическая значимость:

- 1) Показано, что пьезоэлектрические свойства микротрубок энантиомеров FF L- и D-конфигураций аналогичны при большей длине L-FF, что может позволить существенно снизить стоимость биосовместимых функциональных устройств на основе микротрубок.
- 2) Возможность улучшения пьезоэлектрических свойств микротрубок FF с помощью наночастиц пьезоактивных оксидов можно использовать при создании различных биосовместимых функциональных устройств.
- 3) Обнаруженные монокристаллы ряда дикарборан-содержащих производных аминокислот с рекордной пьезоэлектрической активностью могут быть использованы при создании экологически чистых элементов микроэлектроники и биосовместимых функциональных устройств.

Теоретическая значимость:

- 1) Выявленные различия в кинетике роста микроотрубок энантиомеров FF отнесены за счет различия энергии взаимодействия колец из шести мономеров при радиальной агрегации.
- 2) На основе исследования кинетики роста композитных микроотрубок FF с наночастицами предложен механизм формирования полостей в микроотрубках, вызванных взаимодействием растущих нанотрубок с наночастицами.
- 3) Выявлена связь пьезоэлектрических свойств кристаллов ряда родственных соединений с особенностями их структуры и молекулярной упаковки.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Микроотрубки энантиомеров FF обладают близкими значениями пьезоэлектрического отклика, хотя их кинетика роста и морфология существенно различаются.
- 2) Кинетика роста микроотрубок энантиомеров FF обусловлена величиной энергии взаимодействия колец из шести мономеров.
- 3) Полости, образующиеся в структуре микроотрубок FF с наночастицами оксидов, приводят к уменьшению эффективного пьезоэлектрического коэффициента вдоль полярной оси. В микроотрубках с наночастицами пьезоактивного оксида цинка возникает радиальный пьезоэлектрический отклик.
- 4) Величины эффективных пьезоэлектрических коэффициентов монокристаллов ряда дикарборан-содержащих производных аминокислот зависят от молекулярной упаковки, ориентации водородных связей и структуры боковой цепи аминокислот.

Методология и методы

Подробные экспериментальные исследования морфологии и пьезоэлектрических свойств микроотрубок FF и кристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот были проведены с использованием современного высокоточного аналитического оборудования. Основной особенностью проведенных исследований является малый размер исследуемых объектов.

Пьезоэлектрические свойства микроотрубок FF и кристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот измерялись с помощью сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика; их морфология, а также кинетика роста микроотрубок энантиомеров FF и композитных микроотрубок с примесями наночастиц – с помощью оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением поверенных и калиброванных средств измерений, надежной статистикой экспериментов, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным

физическим моделям. Достоверность расчетов подтверждается обоснованностью допущений, а также согласованностью с экспериментальными результатами.

Апробация результатов. Основные результаты были представлены на: 1) 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 8th International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (Matsue, Japan, 2016), 2) Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Applications of Polar Dielectrics & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (Darmstadt, Germany, 2016), 3) International Workshop “Modern Nanotechnologies” (Екатеринбург, 2016), 4) XX Mendeleev congress on general and applied chemistry (Екатеринбург, 2016), 5) IV Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2017), 6) XXI Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (Казань, 2017), 7) International Conference “Scanning Probe Microscopy” (Екатеринбург, 2017), 8) XX молодежной школе-конференции по органической химии (Казань, 2017), 9) XVIII Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2017), 10) 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (Санкт-Петербург, 2018), 11) International Conference “Scanning Probe Microscopy” (Екатеринбург, 2018).

Публикации и личный вклад автора

Основные результаты исследований опубликованы в 22 печатных работах (в том числе в 5 статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и в 17 тезисах всероссийских и международных конференций).

Диссертационная работа выполнена в лаборатории наноразмерных сегнетоэлектрических материалов Института естественных наук и математики и лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники Института естественных наук и математики УрФУ с использованием оборудования Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ и ЦКП «Спектроскопия и анализ органических соединений» ИОС УрО РАН в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке гранта президента РФ для молодых ученых (контракт 14.У30.15.6554-МК), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60122), а также стипендий Правительства РФ по приоритетным направлениям модернизации и технологического развития российской экономики (2015/16 и 2016/17 уч.г.), Губернатора Свердловской области (2016/17 уч.г.) и первого президента России Б.Н. Ельцина (2017/18 уч.г) (приказы № 419 от 22.04.2015, № 24 от 23.09.2016, распоряжения № 19-10/75 от 09.12.2016, № 28-07/51 от 11.10.2017г).

Основные результаты работы были получены автором лично. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., профессором В.Я. Шуром, зав. лаборатории к.ф.-м.н. А.Л. Холкиным и с.н.с. к.ф.-м.н. П.С. Зеленовским. Исследования

кинетики роста микротрубок энантиомеров дифенилаланина и их композитных модификаций с примесями наночастиц проводились лично автором. Моделирование роста микротрубок энантиомеров дифенилаланина проводились совместно с в.н.с. д.ф.-м.н. В.С. Быстровым (ИМПБ РАН). Исследования пьезоэлектрических свойств микротрубок проводились совместно с н.с. к.ф.-м.н. С.Г. Васильевым. Исследование пьезоэлектрических свойств монокристаллов дикарборан-производных аминокислот проводилось лично автором. Визуализация микротрубок методом сканирующей электронной микроскопии проводилась совместно с с.н.с. к.ф.-м.н. Д.С. Чезгановым. Рентгеноструктурный анализ проводился совместно с м.н.с. к.х.н. П.А. Слепухиным. Соавтор публикаций заведующий лабораторией асимметрического синтеза ИОС УрО РАН д.х.н., профессор В.П. Краснов предоставил дикарборан-содержащие производные аминокислот.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списков сокращений и условных обозначений и цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 120 страниц, включая 48 рисунков, 9 таблиц, список сокращений и условных обозначений и список литературы из 200 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, определен объект исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Кратко изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

Первая глава является обзорной. В ней представлены основные свойства широко известных неорганических и органических пьезоэлектриков и сферы их применения. Даны представления о хиральности и особенности физических свойств кристаллов, состоящих из хиральных молекул. Известно, что природные аминокислоты существуют только в виде одного из энантиомеров (не совмещаемых в пространстве зеркальных отражений друг друга [4]), т.е. являются гомохиральными соединениями [5]. Отмечено, что большинство производных природных аминокислот образуют кристаллы с нецентросимметричной элементарной ячейкой, которые обладают пьезоэлектрическими свойствами [6,7].

Показано, что дипептид дифенилаланин (FF) состоит из остатков аминокислот L- или D-конфигурации и, таким образом, молекулы FF могут иметь LL- или DD-конфигурацию (L-FF и D-FF, соответственно). Ключевым мотивом построения нанотрубок является организация шести мономеров FF в кольца [8], в которых молекулы

связаны между собой ароматическими взаимодействиями и водородными связями с участием молекул воды [9].

Интерес к производным аминокислот, содержащим остатки *орто*-дикарборанов (Рисунок 1) обусловлен тем, что эти объемные неполярные фрагменты отличаются химической, термической и электрохимической стабильностью [10,11]. Производные дикарборанов в последние годы находят широкое применение в дизайне жидких кристаллов [12], материалов с фотоэмиссионными [13] и люминесцентными свойствами [14], а также молекулярных устройств [15,16].

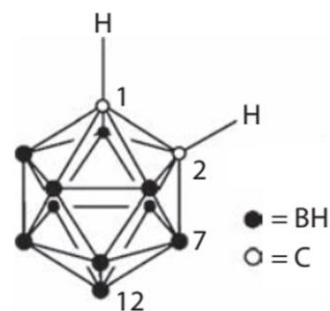


Рисунок 1 – Схематичное представление молекулы *орто*-дикарборана.

Вторая глава является методической и содержит параметры образцов, описание экспериментальных установок и методик.

Формирование микротрубок FF L- и D-конфигураций производилось на подложке в капле водного раствора при испарении. Лиофилизированный порошок L-FF или D-FF (Bachem, Швейцария) растворялся в 1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-пропанол (HFP, Sigma-Aldrich, США) до концентрации 100 мг/мл. Капля деионизованной воды объемом 98 мкл помещалась на подложку, к которой добавлялось 2 мкл раствора FF-HFP. Итоговая концентрация мономеров FF в капле водного раствора составляла 2 мг/мл. Высушивание капли производилось естественным путем при комнатной температуре и относительной влажности 40-50%. В качестве подложек использовались предметные стекла и кремниевые пластины с напыленным слоем платины (Inostek, Южная Корея).

Формирование композитных микротрубок FF с наночастицами производилось по аналогичной методике, но с использованием стабильных водных суспензий сферических наночастиц диоксида титана (TiO_2), диоксида кремния (SiO_2) и оксида цинка (ZnO), и вместо деионизованной воды. Водные суспензии наночастиц с концентрацией 0,5 мг/мл были получены лазерной абляцией мишеней из цинка, титана и кремния в деионизованной воде [17].

Энантимерно чистые производные аминокислот, содержащие остатки *орто*-дикарборанов, были синтезированы в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук. Монокристаллы дикарборан-содержащих производных аминокислот (**1a-e** и (*S*)-**2**), а также монокристаллы производных *N*-фталоилглутаминовой кислоты ((*R,R*)-**3** и (*S,R*)-**4**) (Таблица 1) были получены спонтанной кристаллизацией из растворов в смесях вода-метанол, бензол-ацетон, гексан-дихлорметан и вода-HFP. Для исследования морфологии и пьезоэлектрических свойств кристаллы были помещены на кремниевые пластины с напыленным слоем платины (Inostek, Южная Корея).

Таблица 1 – Энантимерно чистые дикарборан-содержащие производные аминокислот и производные *N*-фталоилглутаминовой кислоты.

Соединение	Структурная формула	Система	Группа симметрии
(<i>R,R</i>)-1a		Моноклинная	$P2_1$
(<i>S,S</i>)-1a		Моноклинная	$P12_11$
(<i>S,R</i>)-1a		Моноклинная	$P12_11$
(<i>S,S</i>)-1b		Моноклинная	$P2_1$
(<i>S,S</i>)-1c		Моноклинная	$P2_1$
(<i>S,S</i>)-1d		Моноклинная	$P2_1$
(<i>S,R</i>)-1d		Моноклинная	$P2_1$
(<i>S,S</i>)-1e		Орторомбическая	$P22_12_1$
(<i>S</i>)-2		Моноклинная	$C121$
(<i>R,R</i>)-3		Моноклинная	$C2$
(<i>S,R</i>)-4		Орторомбическая	$P2_12_12_1$

Визуализация морфологии и исследование кинетики роста. Визуализация полученных микротрубок L-FF и D-FF, композитных микротрубок FF с наночастицами, кристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот, а также исследование кинетики роста микротрубок производились с помощью оптического микроскопа Olympus VX-51 (Япония) в отраженном свете. Визуализация микротрубок с высоким пространственным разрешением производилась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Auriga CrossBeam (Carl Zeiss, Германия) в режиме детектирования вторичных электронов. Для визуализации методом СЭМ на образцы напылялся проводящий слой Au/Pd или Cr толщиной 6 нм.

Локальные пьезоэлектрические свойства микротрубок и кристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот измерялись с помощью атомно-силового микроскопа Asylum MFP-3D (США) в моде силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО). Использовались прямоугольные зонды с проводящим покрытием из Pt (жесткость 3-5 Н/м, резонансная частота 45-75 кГц). Во время сканирования при локальных измерениях на зонд подавалось переменное электрическое напряжение с амплитудой до 15 В и частотой 20-31 кГц.

С помощью СМПО локальный пьезоэлектрический отклик регистрировался: в микротрубках в латеральном направлении (dL) (перпендикулярно оси кантилевера) (Рисунок 2а), а в кристаллах дикарборан-содержащих производных аминокислот – в вертикальном (dV) (Рисунок 2б) и латеральном (dL) (Рисунок 2а) направлениях. Области сканирования для микротрубок составляли $1,0 \times 1,5$ мкм², а для кристаллов 3×5 мкм². Амплитуда подаваемого на зонд переменного электрического напряжения дискретно увеличивалась от 0 до 15 В для получения зависимости пьезоэлектрического отклика от напряжения, из которой определялись величины эффективных локальных пьезоэлектрических коэффициентов. Сканирование L-FF и D-FF, а также композитных микротрубок производилось при расположении кантилевера зонда перпендикулярно их оси (Рисунок 2д), а кристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот - при трех конфигурациях расположения кантилевера зонда относительно наиболее развитой грани кристаллов (Рисунок 2в-д).

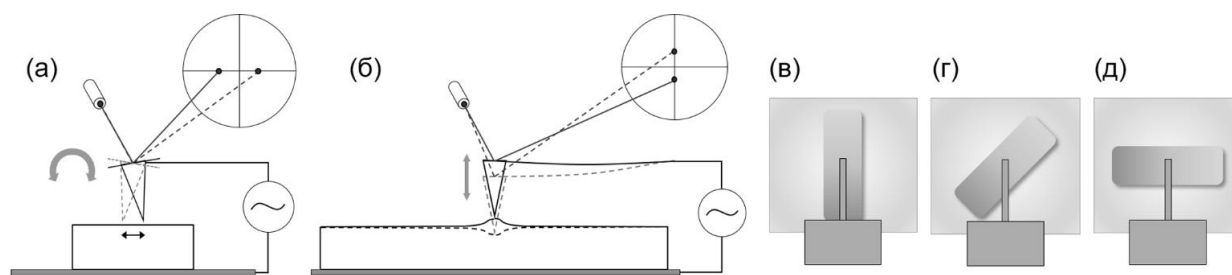


Рисунок 2 – Регистрация с помощью СМПО (а) латерального и (б) вертикального пьезоотклика; схемы конфигураций расположения кантилевера зонда: (в) параллельно наиболее развитой грани кристалла (0 градусов), (г) под углом 45° и (д) перпендикулярно ей (90 градусов).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) микротрубок L-FF и D-FF производился с помощью экспериментальной станции источника синхротронного излучения ID27 (ESRF, Франция) с использованием длины волны излучения 0,3738 Å и планарного детектора MAR. Для кристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот РСА производился на автоматическом дифрактометре «Xcalibur 3» по стандартной процедуре. Вводилась эмпирическая поправка на поглощение.

Для определения и уточнения структуры был использован программный пакет SHELXT [18]. Структуры выявлены прямым методом по программе ShelXS и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов F^2 с помощью ShelXL. Неводородные атомы уточнены анизотропно, атомы водорода C–H связей добавлены в рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника», остальные атомы водорода локализованы по пикам пространственной электронной плотности и уточнены независимо в изотропном приближении. Все молекулы воды внутри наноканалов микротрубок маскировались инструментом SQUEEZE программного обеспечения PLATON. Для визуализации и анализа кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Mercury CSD 3.10.

Третья глава посвящена сравнению морфологии, кинетики роста и пьезоэлектрических свойств микротрубок энантиомеров FF.

Микротрубки L-FF и D-FF. Микротрубки L-FF, выращенные на кремниевых подложках с платиновым напылением, на 43% длиннее микротрубок D-FF на таких же подложках. Аналогично, выращенные на стекле микротрубки L-FF на 46% длиннее микротрубок D-FF. При этом длины микротрубок одной конфигурации, выращенных на разных подложках, различались не более чем на 12%. При этом диаметры микротрубок обеих конфигураций близки по значениям и не зависят от типа подложки (Таблица 2).

Таблица 2 – Параметры микротрубок L-FF и D-FF, выращенных на стекле и кремниевых подложках с напыленным слоем платины.

Конфигурация	Подложка	Длина, мкм	Диаметр, мкм
L-FF	платина	860±230	1,9±0,6
	стекло	810±310	2,0±0,6
D-FF	платина	490±120	2,3±1,0
	стекло	430±130	2,2±0,6

Для микротрубок L-FF наблюдался скачкообразный рост, ранее обнаруженный в микротрубках D-FF, однако, скачки нерегулярны. Для микротрубок обоих энантиомеров FF характерна высокая скорость в начале роста и ее постепенное уменьшение (Рисунок 3). Максимальная скорость роста микротрубок L-FF достигала 6,9 мкм/с, а для микротрубок D-FF она не превышала 3,5 мкм/с.

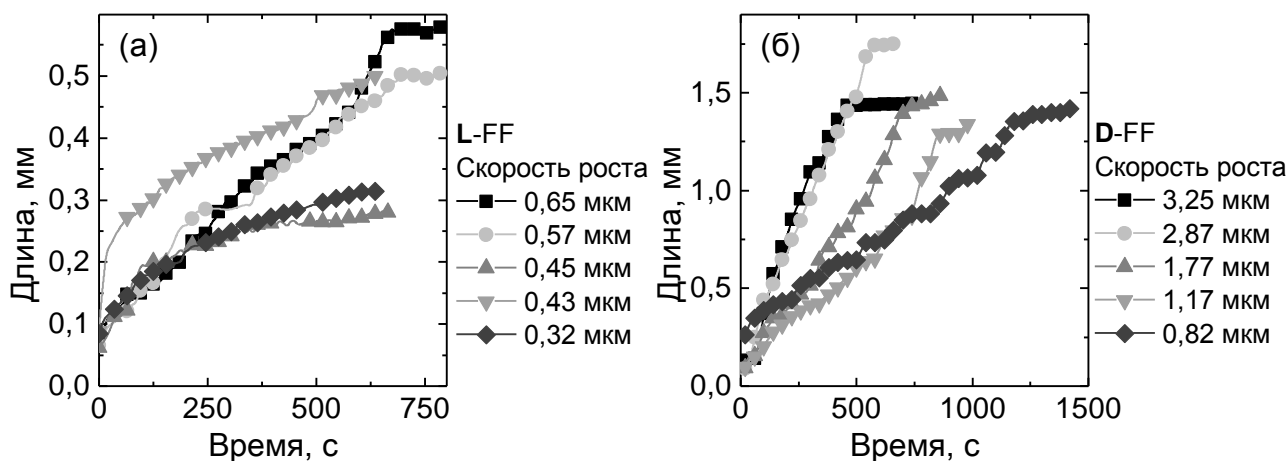


Рисунок 3 – Зависимость длины растущих микротрубок от времени: (а) L-FF и (б) D-FF.

Сравнение кристаллической структуры микротрубок L-FF и D-FF показало, что они имеют близкие параметры ячеек, однако группы симметрии различаются – $P6_1$ для L-FF и $P6_5$ для D-FF. Эти группы используются для описания кристаллов энантиомерных соединений и различаются направлением вращения оси симметрии 6 порядка, что приводит к различному закручиванию нанотрубок.

Для объяснения обнаруженных различий в кинетике роста микротрубок L-FF и D-FF были рассчитаны полные энергии колец из шести мономеров FF, а также энергии взаимодействия двух колец при продольной и радиальной агрегации. Было установлено, что изменение энергии кольца при смещении одного из мономеров в любом направлении практически одинаково для L-FF и D-FF. При сближении двух колец формировалась потенциальная яма. Равновесное расстояние между кольцами при продольной и радиальной агрегации близко к параметрам ячеек микротрубок. Величины энергии взаимодействия при продольной агрегации практически одинаковы для L-FF и D-FF. Однако при радиальной агрегации абсолютное значение энергии взаимодействия для L-FF примерно на 25% меньше, чем для D-FF. Этот факт может приводить к наблюдаемым различиям в кинетике роста микротрубок.

На основании результатов недавно опубликованного теоретического исследования [19], в котором было предсказано, что величина поляризации в нанотрубках L-FF должна быть в 1,4 раза больше, чем в нанотрубках D-FF, можно было ожидать существенного различия пьезокоэффициентов. Однако, проведенное систематическое измерение пьезоэлектрических свойств микротрубок L- и D-FF с помощью СМПО показало, что различие в величине эффективных локальных пьезоэлектрических коэффициентов d_L вдоль оси микротрубок не превышает 2%.

В четвертой главе приводятся результаты исследований морфологии и кинетики роста, а также пьезоэлектрических свойств композитных микротрубок FF с наночастицами оксидов металлов и кремния.

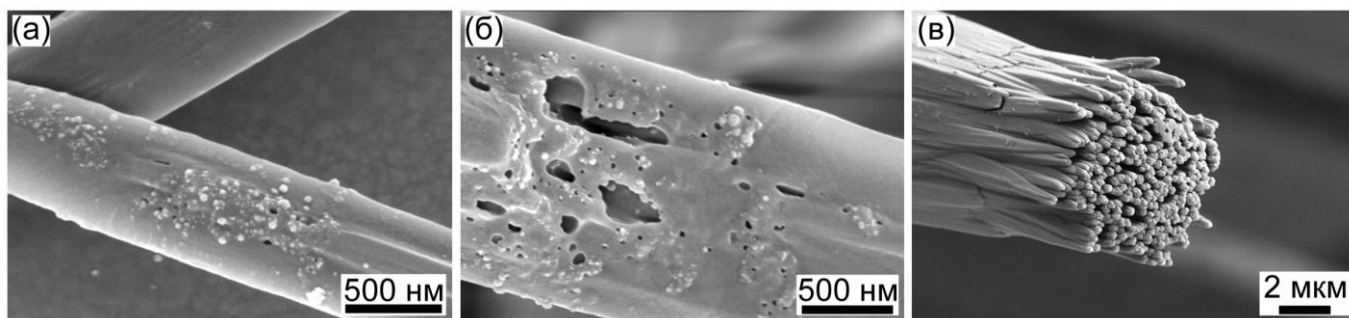


Рисунок 4 – СЭМ изображения композитных микротрубок FF с наночастицами SiO₂: (а) наночастицы на поверхности, (б) отверстия и полости, образованные наночастицами, (в) нарушение плотной упаковки нанотрубок.

Морфология композитных микротрубок с наночастицами. Было показано, что из FF с наночастицами также формируются длинные узкие микротрубки (Таблица 3), аналогичные тем, что образуются из FF в чистой деионизованной воде («чистые» микротрубки). Визуализация с помощью СЭМ показала, что наночастицы локализованы на поверхности композитных микротрубок FF (Рисунок 4а) или проникают внутрь, оставляя небольшие отверстия и полости (Рисунок 4б). Кроме того, наночастицы существенно нарушают плотную упаковку индивидуальных нанотрубок (Рисунок 4в).

Таблица 3 – Параметры композитных микротрубок FF с наночастицами.

Тип	Длина, мкм	Диаметр, мкм
FF	490 ± 120	2,3 ± 1,0
FF-TiO ₂	620 ± 230	2,5 ± 2,1
FF-SiO ₂	880 ± 410	2,0 ± 0,6
FF-ZnO	270 ± 170	2,3 ± 1,0

Включения наночастиц SiO₂ и TiO₂ заметно увеличивают длину микротрубок без существенного изменения диаметра, причем увеличение длины более значительно для наночастиц большего размера (Рисунок 5). Наблюдаемую зависимость можно объяснить тем, что уменьшение плотности пористых трубок позволяет вырастить более длинные микротрубки из того же объема FF.

Исследование кинетики роста композитных микротрубок показало, что наночастицы в концентрации 0,5 мг/мл не оказывают существенного влияния на кинетику роста микротрубок FF. Для всех композитных микротрубок с наночастицами наблюдался нерегулярный скачкообразный рост. Вместе с тем максимальные скорости роста композитных трубок с различными наночастицами существенно различались. Для наночастиц ZnO скорости роста достигали 1,4 мкм/с, для TiO₂ – 5,5 мкм/с, а для SiO₂ – 0,6 мкм/с (Рисунок 6).

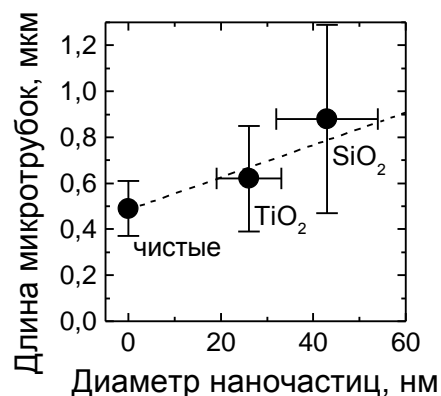


Рисунок 5 – График зависимости длины композитных микротрубок от диаметра наночастиц.

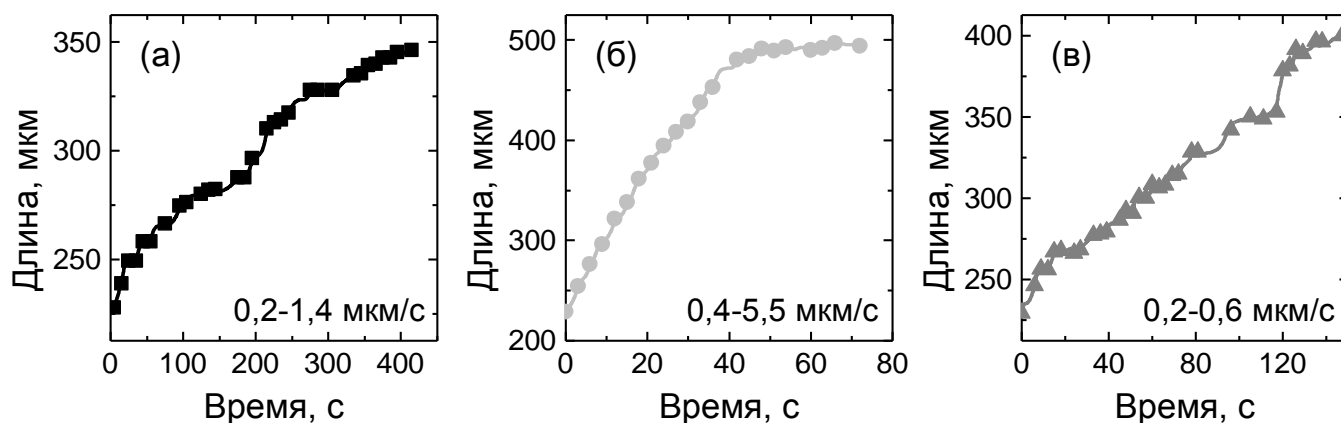


Рисунок 6 – Зависимости от времени длины композитных микротрубок с наночастицами (а) ZnO, (б) TiO₂ и (в) SiO₂.

Для описания формирования структурных дефектов в композитных микротрубках FF с наночастицами была использована модель ограниченной диффузией агрегации, с помощью которой был описан скачкообразный рост микротрубок FF, полученных из чистого водного раствора. Согласно этой модели, рост микротрубок происходит в областях с локальным пересыщением раствора мономерами FF.

Поскольку размер наночастиц значительно больше диаметра нанотрубок, их взаимодействие с растущими гранями микротрубок посредством гидрофобных связей локально прекращает рост нанотрубок в точке взаимодействия (Рисунок 7а). При этом нанотрубки, не встретившие на своем пути наночастицы продолжают расти, что приводит к образованию протяженных полостей с диаметром близким к размеру наночастиц (Рисунок 7б). Следует отметить, что формирование полостей носит кумулятивный характер. Поэтому в результате последовательного взаимодействия микротрубок с несколькими наночастицами полости могут значительно увеличиваться, достигая размеров значительно превышающих размеры отдельных наночастиц (Рисунок 7в), а также к нарушению плотной упаковки индивидуальных нанотрубок (Рисунок 4в).

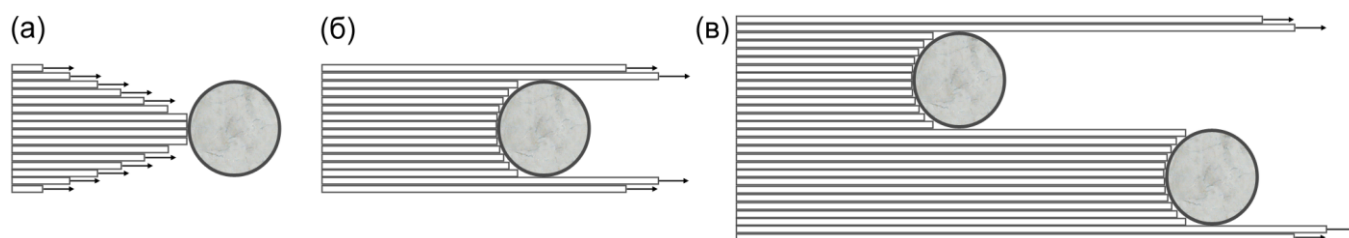


Рисунок 7 – Особенности роста микротрубок в присутствии наночастиц: (а) наночастица на растущей грани, (б), локальная остановка роста нанотрубок и образование полости, (в) увеличение размеров полости второй наночастицей. Полосками обозначены индивидуальные нанотрубки. Стрелками показано направление роста

Пьезоэлектрические свойства композитных микротрубок FF с наночастицами измерялись с помощью СМПО, что позволило выявить выраженную пьезоэлектрическую активность в латеральном направлении. Однако величина пьезоотклика композитов заметно меньше, чем чистых микротрубок FF. Была выявлена зависимость от размера наночастиц латерального пьезоотклика вдоль оси микротрубок. Более сильное уменьшение пьезоотклика наночастицами большего размера можно отнести за счет увеличения пористости микротрубок (Рисунок 8).

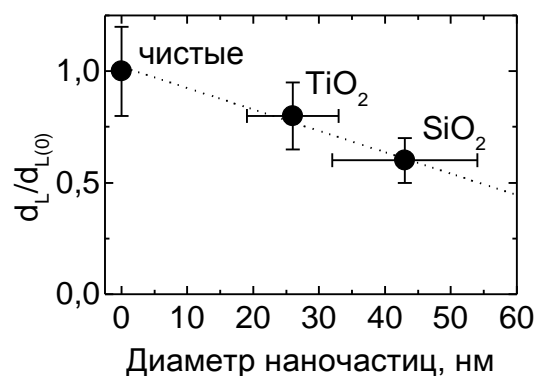


Рисунок 8 – Зависимость относительного локального пьезокоэффициента d_L композитных микротрубок от диаметра наночастиц. $d_{L(0)}$ – эффективный локальный пьезокоэффициент чистых микротрубок FF.

Наночастицы TiO_2 со средним диаметром 26 нм уменьшают латеральный пьезоотклик микротрубок на 20%, а наночастицы SiO_2 со средним диаметром 43 нм – на 40%. Добавление наночастиц ZnO не только уменьшает латеральный пьезоотклик на 45%, но и приводит к появлению вертикального пьезоотклика, который отсутствует в чистых микротрубках FF [3]. Это может быть обусловлено тем, что ZnO , в отличие от TiO_2 и SiO_2 , является пьезоэлектрически активным материалом с относительно высокими пьезоэлектрическими коэффициентами [20,21].

Пятая глава посвящена исследованиям морфологии и пьезоэлектрических свойств кристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот, а также анализу влияния функциональных групп на пьезоэлектрическую активность кристаллов.

Полученные монокристаллы дикарборан-содержащих соединений можно разделить на три группы по морфологии: (1) длинные; (2) пластинчатые и (3) объемные. Большинство полученных кристаллов имеют выделенную кристаллическую ось и, соответственно, наиболее развитую грань. Длинные кристаллы не имеют четких граней и растут пучками, легко разделяемыми на отдельные кристаллы длиной до 20 миллиметров, шириной 20-150 мкм и толщиной 10-50 мкм (Рисунок 9а,б). Пластинчатые кристаллы состоят из тонких слоев толщиной 10-30 мкм (Рисунок 9в,г). Объемные кристаллы растут изолированно, имеют четкие грани и могут достигать 4 мм в длину, 3 мм в ширину и 1,5 мм в толщину (Рисунок 9д,е).

С помощью СМПО в кристаллах были измерены эффективные локальные вертикальные и латеральные пьезоэлектрические коэффициенты при трех конфигурациях образец-зонд (Рисунок 2в-д). Пьезосвойства кристаллов сравнивались с классическими неорганическими пьезоэлектриками ниобатом лития ($d_{15}^{LN} = 69$ пм/В [22,23]), танталатом лития ($d_{15}^{LT} = 26$ пм/В [22,23]) и кварцем ($d_{33}^Q = 2,3$ пм/В [24]). Все исследованные кристаллы были разделены на три группы по максимальному значению эффективного локального вертикального или латерального пьезокоэффициентов d_{loc} : (I) $d_{loc} > d_{15}^{LN}$; (II) $d_{15}^{LN} > d_{loc} > d_{15}^{LT}$ и (III) $d_{15}^{LT} > d_{loc} > d_{33}^Q$ (Таблица 4).

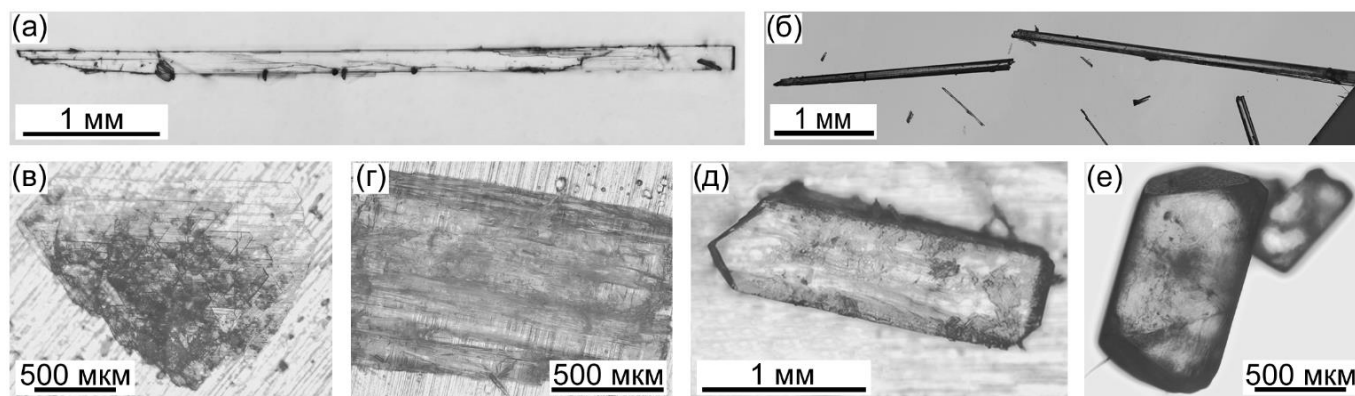


Рисунок 9 – Общий вид некоторых кристаллов дикарборан-содержащих соединений и их производных: (а) (R,R^P) -**1a**, (б) (S,S_P) -**1a**, (в) (S,S_P) -**1b**, (г) (S,R_P) -**1d** (д) (S,S_P) -**1d**, (е) (S,R) -**4**.

Таблица 4 – Эффективные локальные пьезоэлектрические коэффициенты монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот.

Группа	Соединение	d_v 0, пм/В	d_v 45, пм/В	d_v 90, пм/В	d_L 0, пм/В	d_L 45, пм/В	d_L 90, пм/В
I	(R,R_P) - 1a	46,1	107,6	132,7	52,3	80,5	23,3
	(S,S_P) - 1a	115,1	110,4	69,4	15,4	52,1	61,8
	(S,S_P) - 1e	77,2	17,3	15,2	52,1	31,7	3,6
II	(S) - 2	2,5	22,5	9,9	3,0	54,7	18,1
	(S,S_P) - 1b	24,7	12,6	5,7	49,5	27,0	53,8
	(S,R_P) - 1d	9,3	11,4	4,1	2,6	30,3	48,3
III	(S,S_P) - 1c	8,6	10,9	13,8	11,7	15,9	18,7
	(S,S_P) - 1d	2,2	2,5	0,9	4,2	11,3	16,5
	(R,R) - 3	2,5	0,2	1,5	14,2	9,9	5,8
	(S,R) - 4	13,5	-	13,9	4,3	-	8,1
	(S,R_P) - 1a	12,8	11,5	4,6	3,0	5,8	6,2

Известно, что пьезоэлектрический отклик в органических кристаллах вызван наличием нескомпенсированных дипольных моментов, обусловленных взаимной ориентацией полярных групп и направленностью водородных связей [25,26]. РСА энантимерно чистых дикарборан-производных аминокислот **1a-e** показал, что соединения данного ряда формируют кристаллы моноклинной или ромбической системы, допускающие наличие пьезосвойств. Систематическое исследование кристаллической упаковки показало, что важную роль в формировании молекулярной укладки данных соединений играют межмолекулярные водородные связи (ММВС).

Следует отметить, что молекула аминокислоты (S) -**2** содержит один хиральный центр, а соединения **1a-e** имеют в своей структуре два элемента хиральности и представлены в виде (S,R_P) -, (S,S_P) -диастереомеров. В случае производного **1a** изучены также свойства кристаллов (R,R_P) -изомера.

Кристаллы дикарборан-содержащих амидов (S,S_P) -**1a**, (R,R_P) -**1a** и (S,R_P) -**1a** кристаллизуются в виде вытянутых призм, принадлежащих к моноклинной системе. Молекулярная упаковка диастереомеров амида **1a** стабилизирована межмолекулярными

водородными связями. Водородные связи между молекулами (S,R_P)-**1a** ориентированы параллельно оси b (вдоль направления роста кристалла). Кристаллическая структура энантиомерных соединений (S,S_P)-**1a** и (R,R_P)-**1a** несколько менее упорядочена. Результатом этого является больший результирующий дипольный момент и, соответственно, больший пьезоэлектрический отклик. Зависимость величины вертикального пьезоэлектрического коэффициента от угла поворота кристалла относительно кантилевера свидетельствует о том, что направление дипольного момента в моноклинном кристалле не совпадает с направлениями осей a и b элементарной ячейки.

Несмотря на структурные различия в аминокислотных остатках и пространственной конфигурации карборанового фрагмента, соединения (S,S_P)-**1a**, (R,R_P)-**1a**, (S,R_P)-**1a**, (S,S_P)-**1c**, (S,R_P)-**1d** и (S,S_P)-**1d** являются изоструктурными. Эти соединения кристаллизуются в моноклинной системе с близкими параметрами элементарной ячейки и схожей укладкой молекул в кристалле. NH-группы в молекулах ориентируются в одинаковом направлении, формируя ММВС с участием карбонильных групп соседней молекулы по типу «голова-хвост». В результате формируются полимерные ленты, ориентированные вдоль винтовых осей кристалла. Такая упаковка обеспечивает преимущественный рост кристалла вдоль оси b и ненулевой дипольный момент вдоль направления максимального роста (Рисунок 10а).

Молекулы соединения (S,S_P)-**1b**, содержащие ароматический заместитель в боковой цепи, организованы в виде двумерных «сетей». Водородные связи при этом направлены вдоль диагональной оси $a+b$ (Рисунок 10б). Такая организация системы ММВС обуславливает кристаллизацию вещества в виде слоистых пластин и ненулевой дипольный момент в плоскости ab .

Таким образом, величина пьезокоэффициентов кристаллов соединений (S,S_P)-**1a**, (R,R_P)-**1a**, (S,R_P)-**1a**, (S,S_P)-**1b**, (S,S_P)-**1c**, (S,R_P)-**1d** и (S,S_P)-**1d** зависит не только от степени упорядоченности кристаллической структуры, но и в значительной степени от структуры боковой цепи аминокислот.

Соединение (S,S_P)-**1e** кристаллизуется в относительно редкой хиральной пространственной группе симметрии $P 2_212_1$ ромбической системы. Кристаллическая

упаковка характеризуется наличием «димерных» ММВС. В результате формируются разнонаправленные полимерные цепи, вытянутые вдоль оси a , вследствие чего дипольные моменты отдельных молекул и, следовательно, анизотропные

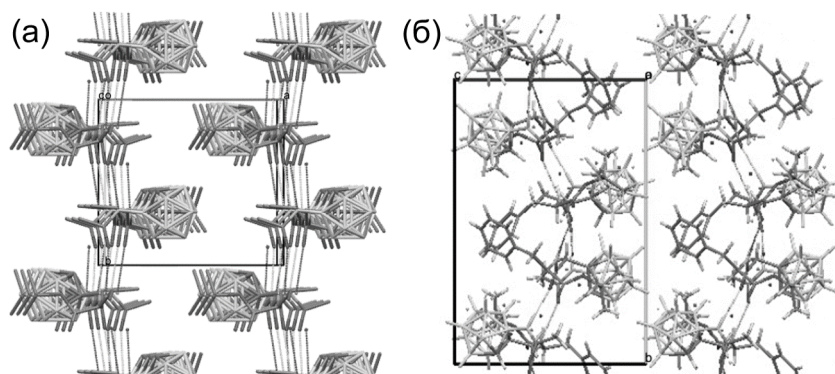


Рисунок 10 – Молекулярная упаковка соединений (а) (S,R_P)-**1a** и (б) (S,S_P)-**1b**.

свойства кристалла в целом оказываются частично скомпенсированными. Вследствие этого величина пьезокоэффициентов кристаллов соединения (S,S_P) -**1e** почти в два раза ниже по сравнению с кристаллами соединений (S,S_P) -**1a** и (S,R_P) -**1a**.

Соединение (S) -**2** кристаллизуется в виде кристаллогидрата с пятью молекулами воды на две молекулы (S) -**2** (Рисунок 11а) в пространственной группе $C121$ моноклинной системы. Молекулярная упаковка кристаллов (S) -**2** состоит из чередующихся слоев, ориентированных вдоль плоскости $(1\ 0\ 0)$ и сформированных гидрофобными карборановыми кластерами и полярными аминокислотными остатками (Рисунок 11в). В каждом слое аминокислотные «хвосты» ориентированы под углом 20-25 градусов к плоскости слоя и имеют противоположную ориентацию в смежных слоях. Таким образом, дипольный момент кристаллов должен быть направлен в плоскости наиболее развитой грани $(1\ 0\ 0)$ (Рисунок 11б), что подтверждается экспериментальными данными (высоким латеральным пьезоэлектрическим откликом).

Изучение молекулярной упаковки (R,R) -**3** показало, что это соединение кристаллизуется в моноклинной системе (пространственная группа $C2$) и имеет кристаллическую упаковку с разупорядоченной ориентацией ароматических фрагментов и значительную пьезоактивность.

Кристаллы соединения (S,R) -**4**, отличающегося наличием ОН-группы, относятся к орторомбической системе. Водородные связи не принимают участия в формировании кристаллической структуры производных (R,R) -**3** и (S,R) -**4**, поэтому наблюдаемая пьезоэлектрическая активность может быть связана с подвижностью молекул в кристаллической упаковке.

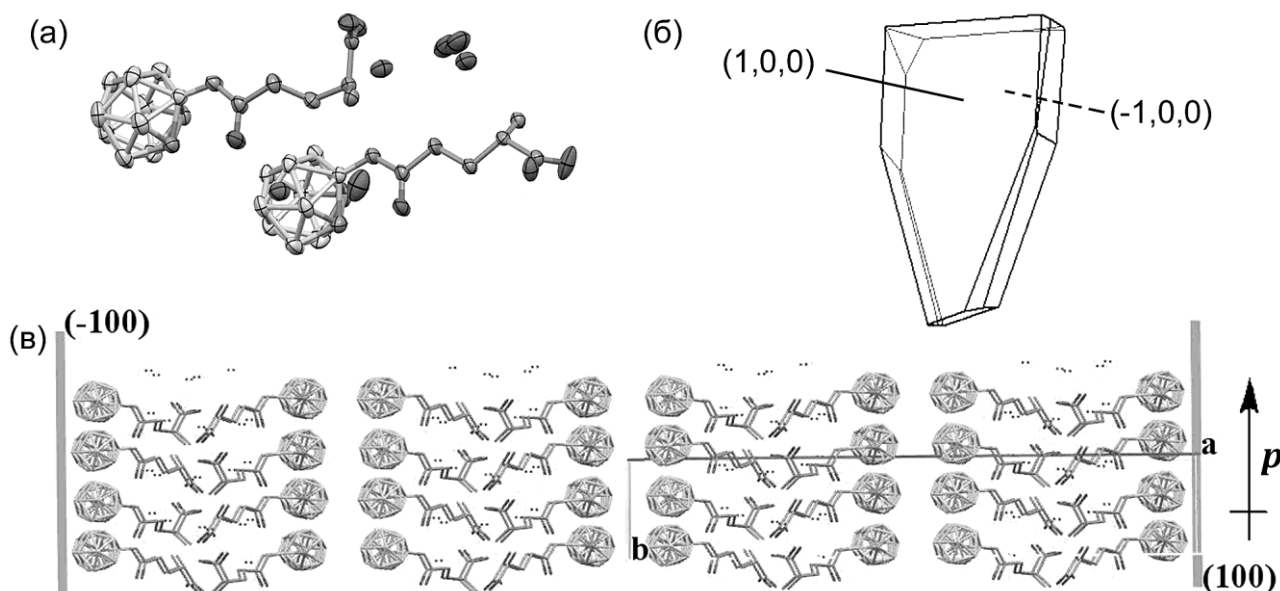


Рисунок 11 – Структура аминокислоты (S) -**2**: (а) общий вид молекулы (эллипсоиды с 50% вероятностью); (б) миллеровские индексы наиболее развитых граней кристалла в соответствии с данными РСА; (в) фрагмент молекулярной упаковки (стрелкой обозначено направление полного электрического дипольного момента в кристалле).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

Систематические исследования кинетики роста микротрубок энантиомеров дифенилаланина в чистом виде и с включениями наночастиц и их локальных пьезоэлектрических свойств, а также локальных пьезоэлектрических свойств кристаллов ряда дикарборан-содержащих производных аминокислот позволили сделать следующие основные выводы:

- 1) Подробно изучена морфология и кинетика роста энантиомеров дифенилаланина (FF) L- и D-конфигурации. Показано, что при меньшей скорости роста микротрубки L-FF вырастают в два раза длиннее микротрубок D-FF.
- 2) Впервые рассчитаны энергии взаимодействия колец из шести мономеров для L-FF и D-FF, и предложен механизм образования различий в кинетике роста микротрубок энантиомеров FF.
- 3) Сравнение измеренных пьезоэлектрических свойств L-FF с известными свойствами энантиомера D-FF показало, что микротрубки энантиомеров обладают близкими значениями пьезоэлектрического отклика.
- 4) Впервые исследована кинетика роста микротрубок FF в присутствии наночастиц оксидов и предложена модель формирования полостей в композитных микротрубках.
- 5) Исследование композитных микротрубок FF показало возможность модификации их пьезоэлектрических свойств с помощью наночастиц оксидов.
- 6) Систематическое исследование пьезоэлектрических свойств монокристаллов ряда новых дикарборан-содержащих производных аминокислот позволило обнаружить соединения, обладающие рекордной пьезоэлектрической активностью.
- 7) Установлена связь пьезоэлектрических свойств монокристаллов родственных соединений с молекулярной упаковкой, ориентацией водородных связей в кристаллической решетке и структурой аминокислотного остатка.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Полученные в ходе выполнения работы результаты будут использованы при создании биосовместимых микроэлементов электромеханических устройств, биосенсоров и устройств для накопления и преобразования энергии. Целесообразно изучить влияние более широкого диапазона наночастиц различных материалов, в частности обладающих значительной пьезоактивностью, на пьезоэлектрические свойства, что позволит создавать микротрубки с контролируемыми свойствами. Кроме того, необходимо исследовать стабильность пьезоэлектрических свойств композитных микротрубок с наночастицами и монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот в широком диапазоне температур и влажности окружающей среды.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 On the origin of the great rigidity of self-assembled diphenylalanine nanotubes / P. Zelenovskiy et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18. – P. 29681–29685.
- 2 Adler-Abramovich, L. The physical properties of supramolecular peptide assemblies: from building block association to technological applications / L. Adler-Abramovich, E. Gazit // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – P. 6881–6893.
- 3 Strong piezoelectricity in bioinspired peptide nanotubes / A. Kholkin et al. // *ACS Nano* – 2010. – Vol. 4. – P. 610–614.
- 4 Moss, G.P. Basic terminology of stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996) / G.P. Moss // *Pure Appl. Chem.* – 1996. – Vol. 68. – P. 2193–2222.
- 5 Овчинников Ю. А. Биоорганическая химия / Ю. А. Овчинников. – Москва : Просвещение, – 1987. – 816 с.
- 6 Леманов, В.В. Пьезоэлектричество в белковых аминокислотах / В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова // *Физика твердого тела* – 2011. – Т. 53. – С. 1126–1128.
- 7 Леманов, В.В. Сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства белковых аминокислот и их соединений / В.В. Леманов // *Физика твердого тела* – 2012. – Т. 54. – С. 1727–1728.
- 8 Görbitz, C.H. Nanotube formation by hydrophobic dipeptides / C.H. Görbitz // *Chem. - A Eur. J.* – 2001. – Vol. 7. – P. 5153–5159.
- 9 Role of water in directing diphenylalanine assembly into nanotubes and nanowires / J. Kim et al. // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 583–587.
- 10 Kaszynski, P. Organic derivatives of *closo*-boranes: a new class of liquid crystal materials / P. Kaszynski, A.G. Douglass // *J. Organomet. Chem.* – 1999. – Vol. 581. – P. 28–38.
- 11 Prokop, A. Friction in carborane-based molecular rotors driven by gas flow or electric field: classical molecular dynamics / A. Prokop, J. Vacek, J. Michl // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6. – P. 1901–1914.
- 12 Ringstrand, B. Boron clusters as structural elements of novel liquid crystalline materials / B. Ringstrand // *Liq. Cryst. Today*. – 2013. – Vol. 22. – P. 22–35.
- 13 Development of solid-state emissive *o*-carboranes and theoretical investigation of the mechanism of the aggregation-induced emission behaviors of organoboron “element-blocks” / K. Tanaka et al. // *Faraday Discuss.* – 2017. – Vol. 196. – P. 31–42.
- 14 Electrochemistry and photoluminescence of icosahedral carboranes, boranes, metallacarboranes, and their derivatives / R. Núñez et al. // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116. – P. 14307–14378.
- 15 Ganji, M.D. Carborane-wheeled nanocar moving on graphene/graphyne surfaces: van der Waals corrected density functional theory study / M.D. Ganji, M.G. Ahangari, S.M. Emami // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 148. – P. 435–443.
- 16 Highly dispersible and stable anionic boron cluster-graphene oxide nanohybrids / J. Cabrera-González et al. // *Chem. - A Eur. J.* – 2016. – Vol. 22. – P. 5096–5101.
- 17 Surface-enhanced Raman scattering using silver nanoparticles produced by laser ablation in liquid / M.S. Nebogatikov et al. // *Ferroelectrics*. – 2015. – Vol. 477. – P. 54–62.
- 18 Sheldrick, G.M. A short history of *SHELX* / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* – 2008. – Vol. 64. – P. 112–122.
- 19 Investigation of physical properties of diphenylalanine peptide nanotubes having different chiralities and embedded water molecules / V.S. Bystrov et al. // *Ferroelectrics*. – 2018. – Vol. 525. – P. 168–177.
- 20 Wang, Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications / Z.L. Wang // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2004. – Vol. 16. – P. R829–R858.
- 21 Local piezoelectric properties of ZnO thin films prepared by RF-plasma-assisted pulsed-laser deposition method / I.K. Bdikin et al. // *Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 21. – P. 235703.

- 22 Smith, R.T. Temperature dependence of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants of lithium tantalate and lithium niobate / R.T. Smith, F. S. Welsh // *J. Appl. Phys.* – 1971. – Vol. 42. – P. 2219–2230.
- 23 Shur, V.Ya. Nano- and microdomain engineering of lithium niobate and lithium tantalate for piezoelectric applications / V.Ya. Shur // *Advanced Piezoelectric Materials.* – 2017. – P. 235–270.
- 24 Saigusa, Y. Quartz-based piezoelectric materials / Y. Saigusa // *Adv. Piezoelectr. Mater.* – 2017. – P. 197–233.
- 25 Werling, K.A. Piezoelectric effects of applied electric fields on hydrogen-bond interactions: first-principles electronic structure investigation of weak electrostatic interactions / K.A. Werling, G.R. Hutchison, D.S. Lambrecht // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – Vol. 4. – P. 1365–1370.
- 26 Piezoelectric hydrogen bonding: computational screening for a design rationale / K.A. Werling et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2014. – Vol. 118. – P. 7404–7410.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

- 1) Piezoelectric and ferroelectric properties of organic single crystals and films derived from chiral 2-methoxy and 2-amino acids / **A.S. Nuraeva**, D.S. Vasileva, S.G. Vasilev, P.S. Zelenovskiy, D.A. Gruzdev, V.P. Krasnov, V.A. Olshevskaya, V.N. Kalinin, V.Ya. Shur // *Ferroelectrics.* – 2016. – V. 496. – P 1–10. – 0,6 п.л. / 0,3 п.л. (Web of Science)
- 2) Morphology and piezoelectric characterization of thin films and microcrystals of ortho-carboranyl derivatives of (*S*)-glutamine and (*S*)-asparagine / **A.S. Nuraeva**, P.S. Zelenovskiy, A. Slashchev, D.A. Gruzdev, P.A. Slepukhin, V.A. Olshevskaya, V.P. Krasnov, V.Ya. Shur // *Ferroelectrics.* – 2017. – V. 590. – P. 113–123. – 0,6 п.л. / 0,3 п.л. (Web of Science)
- 3) Синтез и пьезоэлектрические свойства производных *N*-фталойлглутаминовой кислоты / В.О. Устинова, А.Ю. Вигоров, Д.А. Груздев, **А.С. Нураева**, И.А. Низова, Е.Н. Чулаков, Л.Ш. Садретдинова, П.А. Слепухин, П.С. Зеленовский, В.Я. Шур, В.П. Краснов // *Известия Академии Наук. Серия химическая.* – 2017. – Т. 8. – С. 1439–1445. – 0,7 п.л. / 0,2 п.л. (Web of Science (перевод))
- 4) Piezoelectric properties and Young's moduli of diphenylalanine microtubes – oxide nanoparticles composites / P.S. Zelenovskiy, T.A. Koryukova, V.V. Yuzhakov, S.G. Vasilev, **A.S. Nuraeva**, E.V. Gunina, D.S. Chezganov, A.L. Kholkin, V.Ya. Shur // *Ferroelectrics.* – 2018. – V. 525. – P. 146–155. – 0,7 п.л. / 0,3 п.л. (Web of Science)
- 5) Piezoactive amino acid derivatives containing fragments of planar-chiral *ortho*-carboranes / D.A. Gruzdev, **A.S. Nuraeva**, P.A. Slepukhin, G.L. Levit, P.S. Zelenovskiy, V.Ya. Shur, V.P. Krasnov // *J. Mater. Chem. C.* – 2018. – V. 6. – P. 8638–8645. – 1,0 п.л. / 0,3 п.л. (Web of Science)

Другие публикации:

- 6) Piezoelectric and pyroelectric properties of diphenylalanine microcrystals / **A. Nuraeva**, S. Vasilev, D. Vasileva, P. Zelenovskiy, A. Esin, D. Chezganov, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // *Abstracts of the Joint RCBJSF–IWRF Conference – Matsue, Japan – June 19–23, 2016.* – P. 1831041. – 0,1 п.л./ 0,03 п.л.
- 7) Growth kinetics, piezoelectric and pyroelectric properties of FF microtubes / A.L. Kholkin, S.G. Vasilev, **A.S. Nuraeva**, D.S. Vasileva, K.N. Romanyuk, D.S. Chezganov, A.A. Esin, P.S. Zelenovskiy, V.Ya. Shur // *Abstracts of 2016 Joint ISAF/ECAPD/PFM Conference – Darmstadt, Germany – August 21–25, 2016.* – P. 6565. – 0,1 п.л./ 0,02 п.л.
- 8) Growth kinetics, piezoelectric and pyroelectric properties of diphenylalanine microtubes / S.G. Vasilev, **A.S. Nuraeva**, D.S. Vasileva, K.N. Romanyuk, D.S. Chezganov, A.A. Esin, P.S. Zelenovskiy, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // *Abstract book of International Workshop “Modern*

- Nanotechnologies” (IWMN 2016) – Ekaterinburg, Russia – August 27–29, 2016. – P. 38. – 0,1 п.л./ 0,02 п.л.
- 9) Piezoelectric properties of thin films and microcrystals derived from carboranyl-(*S*)-glutamine and carboranyl-(*S*)-asparagine / **A.S. Nuraeva**, P.S. Zelenovskiy, D.A. Gruzdev, V.P. Krasnov, A.L. Kholkin, V.Ya. Shur // Abstract book of International Workshop “Modern Nanotechnologies” (IWMN 2016) – Ekaterinburg, Russia – August 27–29, 2016. – P. 124. – 0,1 п.л./ 0,04 п.л.
 - 10) Piezoelectric properties of a number of C(4)-derivatives of glutamic acid / D.A. Gruzdev, A.Yu. Vigorov, I.A. Nizova, V.O. Ustinova, **A.S. Nuraeva**, P.S. Zelenovskiy, V.Ya. Shur, V.P. Krasnov // Abstract book of XX Mendeleev congress on general and applied chemistry – Ekaterinburg, Russia – September 26–30, 2016. – V. 2a, P. 254. – 0,1 п.л./ 0,03 п.л.
 - 11) Исследование влияния наночастиц оксидов металлов на рост и морфологию нанотрубок дифенилаланина / Т.А. Корюкова, В.В. Южаков, С.Г. Васильев, **А.С. Нураева**, П.С. Зеленовский, В.Я. Шур, А.Л. Холкин // Тезисы докладов IV Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2017) – Екатеринбург, Россия – 15–19 мая, 2017. – С. 245–246. – 0,2 п.л./ 0,05 п.л.
 - 12) Кинетика роста, пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства микротрубок дифенилаланина / С.Г. Васильев, **А.С. Нураева**, Д.С. Василева, К.Н. Романюк, Д.С. Чезганов, А.А. Есин, П.С. Зеленовский, В.Я. Шур, А.Л. Холкин, // Сборник тезисов XXI Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXI) – Казань, Россия – 25–30 июня, 2017 – С. 88. – 0,1 п.л./ 0,02 п.л.
 - 13) Пьезоэлектрические и механические свойства микротрубок дифенилаланина, измеренные на полярном срезе / **А.С. Нураева**, С.Г. Васильев, В.В. Южаков, П.С. Зеленовский, С. Копыл, А.Л. Холкин, В.Я. Шур // Сборник тезисов XXI Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXI) – Казань, Россия – 25–30 июня, 2017 – С. 144. – 0,1 п.л./ 0,02 п.л.
 - 14) Piezoelectric properties of diphenylalanine microtubes: comparison of cyclo- and linear structural forms / **A.S. Nuraeva**, S.G. Vasilev, P.S. Zelenovskiy, S. Kopyl, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // Scanning Probe Microscopy. Abstract Book of International Conference – Ekaterinburg, Russia – August 28–30, 2017. – P. 90. – 0,1 п.л./ 0,03 п.л.
 - 15) Chemically stable diphenylalanine peptide microtubes: structure, properties, application / **A. Nuraeva**, S. Kopyl, S. Vasilev, P. Zelenovskiy, V.V. Yuzhakov, S. Tofail, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // Scanning Probe Microscopy. Abstract Book of International Conference – Ekaterinburg, Russia – August 28–30, 2017. – P. 194. – 0,1 п.л./ 0,02 п.л.
 - 16) Piezoelectric properties of the crystals of ortho-carboranyl (*S*)-phenylalanine and (*S*)-valine derivatives / D.A. Gruzdev, **A.S. Nuraeva**, V.O. Ustinova, P.A. Slepukhin, P.S. Zelenovskiy, V.P. Krasnov, V.Ya. Shur // Scanning Probe Microscopy. Abstract Book of International Conference – Ekaterinburg, Russia – August 28–30, 2017. – P. 197. – 0,1 п.л./ 0,03 п.л.
 - 17) Синтез и пьезоэлектрические свойства карборансодержащих производных (*S*)-аминокислот / В.О. Устинова, Д.А. Груздев, Е.Н. Чулаков, **А.С. Нураева**, С.Г. Васильев, П.С. Зеленовский, В.Я. Шур, В.П. Краснов // XX молодежная школа-конференция по органической химии. Тезисы докладов – Казань, Россия – 18–21 сентября, 2017. – С. 69. – 0,1 п.л./ 0,02 п.л.
 - 18) Получение и пьезоэлектрические свойства карборан-содержащих производных аминокислот / Д.А. Груздев, **А.С. Нураева**, В.О. Устинова, С.Г. Васильев, П.С. Зеленовский, В.Я. Шур, В.П. Краснов // Тезисы докладов XVIII Всероссийской школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества – Екатеринбург, Россия – 16–23 ноября, 2017. – С. 117. – 0,1 п.л./ 0,02 п.л.

- 19) Mechanical and piezoelectric properties of composites based on diphenylalanine microtubes / **A.S. Nuraeva**, P.S. Zelenovskiy, T.A. Koryukova, V.V. Yuzhakov, S.G. Vasilev, E.V. Gunina, D.S. Chezganov, A.L. Kholkin, V.Ya. Shur // Abstract book of 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity – St. Petersburg, Russia – May 14–18, 2018. – P. 129. – 0,1 п.л./ 0,02 п.л.
- 20) Diphenylalanine peptide nanotubes with different chirality: structure and properties / S. Kopyl, V.S. Bystrov, **A. Nuraeva**, P. Zelenovskiy, S. Vasilev, S.G. Arkhipov, V.Ya. Shur, A.L. Kholkin // Abstract book of 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity – St. Petersburg, Russia – May 14–18, 2018. – P.121. – 0,1 п.л./ 0,02 п.л.
- 21) Mechanical and piezoelectric properties of pure and modified microtubes of diphenylalanine / **A.S. Nuraeva**, V.V. Yuzhakov, P.S. Zelenovskiy, T.A. Koryukova, S.G. Vasilev, E.V. Gunina, D.S. Chezganov, A.L. Kholkin, V.Ya. Shur // Scanning Probe Microscopy 2018. Abstract Book of International Conference – Ekaterinburg – August 26-29, 2018. – P.56. – 0,1 п.л./ 0,02 п.л.
- 22) Molecular packing, piezo- and pyroelectric properties of *tert*-butyl *N*-(*tert*-butoxycarbonyl)-(S)-prolinamide / D.A. Gruzdev, **A.S. Nuraeva**, S.G. Vasilev, A.V. Ushakov, V.O. Ustinova, P.A. Slepukhin, V.P. Krasnov, V.Ya. Shur // Scanning Probe Microscopy 2018. Abstract Book of International Conference – Ekaterinburg – August 26-29, 2018. – P.123. – 0,1 п.л./ 0,02 п.л.