Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

НУРАЕВА Алла Сергеевна

Формирование микрокристаллов производных аминокислот и их локальные пьезоэлектрические свойства

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор В. Я. Шур

Екатеринбург – 2018

Оглавление

Введение 5

Глава 1. Литературный обзор 12

1.1 Пьезоэлектричество 12

1.1.1 Биоорганические пьезоэлектрики 16

1.1.2 Применение биоорганических пьезоэлектриков 18

1.2 Аминокислоты 20

1.2.1 Хиральность 22

1.2.2 Молекулярная самосборка белков 25

1.2.3 Дифенилаланин 26

1.2.4 Физические свойства и применение микроструктур дифенилаланина ... 32

1.3 Карбораны 34

1.4 Краткие выводы 37

Глава 2. Исследуемые материалы, экспериментальные установки и методики экспериментов 39

2.1 Исследуемые материалы 39

2.1.1 Микротрубки дифенилаланина 39

2.1.2 Кристаллы производных аминокислот на основе *орто*-дикарборанов .. 40

2.2 Экспериментальные установки 42

2.2.1 Оптическая микроскопия 42

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) 42

2.2.3 Силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО) 43

2.2.4 Рентгеноструктурный анализ (РСА) 45

2.3 Методики 48

2.3.1 Методика кристаллизации микротрубок 48

2.3.2 Методика кристаллизации дикарборан-содержащих соединений 48

2.3.3 Подготовка образов для измерения пьезоэлектрических свойств 49

2.3.4 Методика измерения эффективных локальных пьезоэлектрических коэффициентов 49

2.3.5 Методика численных расчетов 51

2.4 Краткие выводы 53

Глава 3. Влияние хиральности молекул дифенилаланина на структуру, кинетику роста и пьезоэлектрические свойства микротрубок 54

3.1 Морфология микротрубок энантиомеров FF 54

3.2 Кинетика роста микротрубок энантиомеров FF 58

3.3 Кристаллическая структура микротрубок энантиомеров FF 60

3.4 Моделирование роста микротрубок энантиомеров FF 62

3.5 Пьезоэлектрические свойства микротрубок энантиомеров FF 67

3.6 Краткие выводы 70

Глава 4. Влияние включений наночастиц в микротрубках FF на их морфологию, кинетику роста и пьезоэлектрические свойства 72

4.1 Морфология композитных микротрубок FF с наночастицами 72

4.2 Кинетика роста композитных микротрубок FF с наночастицами 75

4.3 Модель роста микротрубок FF в присутствии наночастиц 76

4.4 Пьезоэлектрические свойства композитных микротрубок FF с наночастицами 78

4.5 Краткие выводы 83

Глава 5. Влияние структуры монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот на их морфологию и пьезоэлектрические свойства. 84

5.1 Морфология монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот 84

5.2 Пьезоэлектрические свойства монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот 85

5.3 Анализ структуры монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот 88

5.4 Краткие выводы 93

Заключение 94

Благодарности 96

Список сокращений и условных обозначений 97

Список литературы 100

Список публикаций по теме диссертации 117

Введение

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 микротрубок энантиомеров FF отнесены за счет различия энергии взаимодействия колец из шести мономеров при радиальной агрегации.
2) На основе исследования кинетики роста композитных микротрубок FF с наночастицами предложен механизм формирования полостей в микротрубках, 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) Микротрубки энантиомеров FF обладают близкими значениями пьезоэлектрического отклика, хотя их кинетика роста и морфология существенно различаются.
2) Кинетика роста микротрубок энантиомеров FF обусловлена величиной энергии взаимодействия колец из шести мономеров.
3) Полости, образующиеся в структуре микротрубок FF с наночастицами оксидов, приводят к уменьшению эффективного пьезоэлектрического коэффициента вдоль полярной оси. В микротрубках 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 микротрубок 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 микротрубок FF и кристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот измерялись с помощью сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика; их морфология, а также кинетика роста микротрубок энантиомеров FF и композитных микротрубок 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 (Joint RCBJSF-IWRF Conference) (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 (ISAF/ECAPD/PFM) (Darmstadt, Germany, 2016), 3) International Workshop “Modern Nanotechnologies” (IWMN 2016) (Екатеринбург, 2016), 4) XX Mendeleev congress on general and applied chemistry (Екатеринбург, 2016), 5) IV Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2017) (Екатеринбург, 2017), 6) XXI Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС – XXI) (Казань, 2017), 7) International Conference “Scanning Probe Microscopy” (SPM-2017) (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 (RCBJSF 2018) (Санкт-Петербург, 2018), 11) International Conference “Scanning Probe Microscopy” (SPM-2018) (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 11 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.Y30.15.6554-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.; приказ № 419 от 22.04.2015, распоряжение № 19-10/75 от 09.12.2016), Губернатора Свердловской области (2016/17 уч.г.; приказ № 24 от 23.09.2016) и первого президента России Б.Н. Ельцина (2017/18 уч.г.; распоряжение № 28-07/51 от 11.10.2017).

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 в чистом виде и 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-содержащих 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.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Пьезоэлектричество

Пьезоэлектриками являются материалы, в которых при приложении внешнего механического напряжения возникает поляризация и создается электрическое поле (прямой пьезоэлектрический эффект) и наоборот при приложении внешнего электрического поля возникают механические деформации (обратный пьезоэлектрический эффект) (Рисунок 1.1) [4-6]. Возникающие величины прямо пропорциональны вызывающим величинам, то есть при изменении знака внешней силы изменяется направление поляризации и при изменении знака внешнего поля изменяется направление деформаций [7].

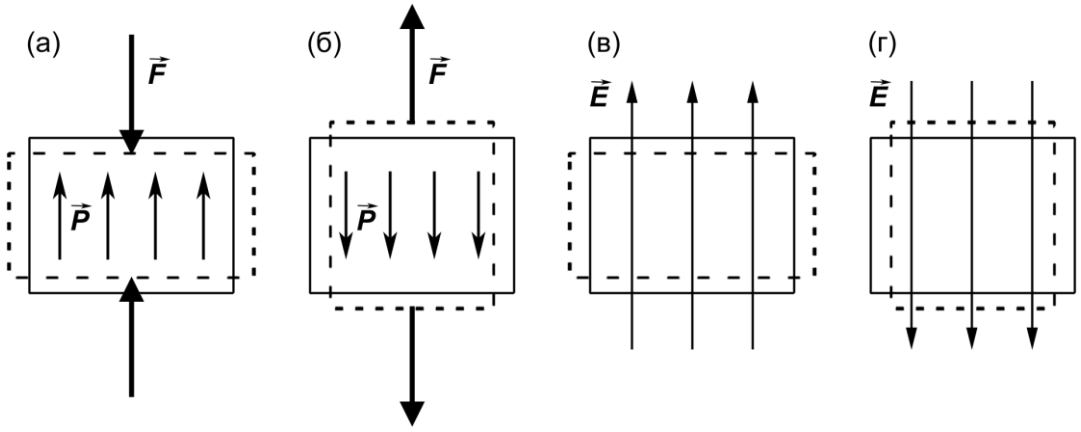


Рисунок 1.1 – Схемы (а,б) прямого и (в,г) обратного пьезоэффектов. Сплошной линией обозначены границы пьезоэлектрика до внешнего воздействия, пунктирной линией – при воздействии внешней силы.

В общем виде уравнение прямого пьезоэлектрического эффекта выглядит следующим образом:

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}, \tag{1.1}$$

где P_i – поляризация, d_{ijk} – пьезоэлектрический коэффициент, σ_{jk} – механическое напряжение.

Для обратного пьезоэффекта выполняется следующее соотношение:

$$\varepsilon_{jk} = d_{ijk}E_i, \tag{1.2}$$

где ε_{jk} – деформация, E_i – напряженность электрического поля [7].

В обоих случаях d_{ijk} являются одними и теми же пьезоэлектрическими коэффициентами. Общее число коэффициентов составляет 27, которые представлены в виде тензора третьего ранга. Поскольку в физическом эксперименте некоторые пары компонент невозможно отделить друг от друга (например, d_{112} и d_{121} имеют одинаковый физический смысл), то число независимых компонент тензора третьего ранга можно сократить до 18. Используя более короткие матричные обозначения, пьезоэлектрические коэффициенты можно представить в виде таблицы [7]:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}. \quad (1.3)$$

Следует отметить, что индекс i обозначает направление электрического вектора, в индекс j – компоненту упругой деформации/напряжения. Таким образом, в левой части матрицы d_{ij} с j=1,2,3 записаны пьезоэлектрические коэффициенты сжатия-растяжения, а в правой части матрицы d_{ij} с j=4,5,6 – коэффициенты сдвиговых деформаций [4].

Симметрия кристалла накладывает дополнительные ограничения на существование ненулевых пьезоэлектрических коэффициентов. Существует 32 кристаллографических класса, содержащих в себе 230 пространственных групп симметрии, которые делятся на семь кристаллических систем: триклинная, моноклинная, ромбическая, тетрагональная, тригональная, гексагональная и кубическая. Во всех 11 центросимметричных классах все коэффициенты d_{ij} равны нулю, поэтому кристаллы, принадлежащие этим классам, не могут иметь пьезоэлектрических свойств. Кроме того, нецентросимметричный класс $m\bar{3}$ имеет элементы симметрии, которые в определенных комбинациях исключают возникновение пьезоэлектрических свойств в кристаллах этого класса [4,8]. Только 20 нецентросимметричных кристаллографических классов имеют матрицы пьезоэлектрических коэффициентов с ненулевыми компонентами, и, следовательно, только кристаллы, принадлежащие этим классам, могут быть пьезоэлектриками [4,6-9]. В Таблица 1.1 приведены пьезоэлектрические классы с

содержащимися в них группами симметрии и матрицы пьезоэлектрических коэффициентов кристаллов, принадлежащих этим классам [4,8].

Таблица 1.1 – Список кристаллографических групп с матрицами пьезоэлектрических коэффициентов.

Класс симметрии	Символы Германа-Могена	Матрица пьезоэлектричеких коэффициентов
Триклинная система		
1	$P1$	$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$
Моноклинная система		
2	$P2, P2_1, C2$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & d_{25} & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{m}$	Pm, Pc, Cm, Cc	$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & 0 & 0 \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & 0 & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & d_{35} & 0 \end{pmatrix}$
Ромбическая система		
222	$P222, P222_1, P2_12_12,$ $P2_12_12_1, C222_1, C222,$ $F222, I222, I2_12_12_1$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{mm2}$	$Pmm2, Pmc2_1, Pcc2, Pma2,$ $Pca2_1\ Pnc2, Pmn2_1, Pba2,$ $Pna2_1, Pnn2, Cmm2, Cmc2_1,$ $Ccc2, Amm2, Aem2, Ama2,$ $Aea2, Fmm2, Fdd2, Imm2,$ $Iba2, Ima2$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Тетрагональная система		
4	$P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$\overline{\boldsymbol{4}}$	$P\overline{4}, I\overline{4}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
422	$P422, P42_12, P4_122, P4_12_12,$ $P4_222, P4_22_12, P4_322,$ $P4_32_12, I422, I4_122$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Таблица 1.1. – Список кристаллографических групп с матрицами пьезоэлектрических коэффициентов. *(Продложение)*

Класс симметрии	Символы Германа-Могена	Матрица пьезоэлектричеких коэффициентов
Тетрагональная система		
$\boldsymbol{4mm}$	$P4mm, P4bm, P4_2cm, P4_2nm$ $P4cc, P4nc, P4_2mc, P4_2bc,$ $I4mm, I4cm, I4_1md, I4_1cd$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_{15} & d_{14} & 0 \\ d_{31} & -d_{31} & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\bar{4}2m}$	$P\bar{4}2m, P\bar{4}2c, P\bar{4}2_1m, P\bar{4}2_1c,$ $P\bar{4}m2, P\bar{4}c2, P\bar{4}b2, P\bar{4}n2,$ $I\bar{4}m2, I\bar{4}c2, I\bar{4}2m, I\bar{4}2d$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$
Тригональная система		
$\boldsymbol{3}$	$P3, P3_1, P3_2, R3$	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & -d_{14} & -2d_{11} \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{32}$	$P312, P321, P3_112, P3_121,$ $P3_212, P3_221, R32$	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{3m}$	$P3m1, P31m, P3c1,$ $P31c, R3m, R3c$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Гексагональная система		
$\boldsymbol{6}$	$P6, P6_1, P6_5, P6_2, P6_4, P6_3$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\bar{6}}$	$P\bar{6}$	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & 0 & 0 & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & 0 & 0 & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{622}$	$P622, P6_122, P6_522,$ $P6_222, P6_422, P6_322$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{6mm}$	$P6mm, P6cc, P6_3cm, P6_3mc$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\bar{6}2m}$	$P\bar{6}m2, P\bar{6}c2, P\bar{6}2m, P\bar{6}2c$	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Кубическая система		
$\boldsymbol{23}$	$P23, F23, I23, P2_33, I2_13$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix}$
$\boldsymbol{\bar{4}3m}$	$P\bar{4}3m, F\bar{4}3m, I\bar{4}3m,$ $P\bar{4}3n, F\bar{4}3c, I\bar{4}3d$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix}$

Кристаллы, принадлежащие 10 классам из представленных 20 пьезоэлектрических, обладают единственной полярной осью и отличаются наличием спонтанной поляризации. При изменении температуры на полярных поверхностях кристалла возникают нескомпенсированные заряды вследствие пироэлектрического эффекта, поскольку спонтанная поляризация является температурно-зависимой величиной. Эти 10 классов так же называются пироэлектрическими.

1.1.1 Биоорганические пьезоэлектрики

Пьезоэлектричество в биоорганических объектах впервые было обнаружено и описано Фукадой (Fukada) в 1950-х годах сначала в древесине [10,11], а затем в костях [12] , сухожилиях [13], кровеносных сосудах [14], мышцах [15] и биополимерах [16]. Позднее Шамос (Shamos) и Лавин (Lavine) предположили, что пьезоэлектричество является фундаментальным свойством биологических тканей [17]. Впоследствии это явление стали называть биопьезоэлектричеством [18].

Биологические ткани содержат в своем составе различные белки (протеины), такие как коллаген, эластин и кератин, которые, как было показано разными исследователями, обладают пьезоэлектрическими свойствами [12-16,19]. Основными строительными блоками белков являются аминокислоты, которые также обладают пьезоэлектрическими свойствами, благодаря наличию внутренних дипольных моментов в молекулах [20,22].

Другим представителями биологических пьезоэлектриков являются молочная кислота и ДНК. Пьезоэлектрические свойства молочной кислоты обусловлены наличием двойной связи между углеродом и кислородом C=O на конце молекулы [23]. В макромолекуле ДНК фосфатные группы создают спирально уложенные диполи, которые способствуют проявлению пьезоэлектрических свойств ДНК [24].

Ткани и органы с пьезоэлектрическими свойствами могут рассматриваться как аморфные органические материалы, содержащие структурированные волокна, которые и являются источником пьезоэлектрических свойств [17,25]. Чаще всего

такие волокна растут в виде спиралей, и благодаря такой форме не имеют центра симметрии [26]. Таким образом, величина пьезоэлектрических коэффициентов ткани или органа зависит от количества, состава и/или расположения этих волокон [22].

Молекулярная структура органа способна существенно влиять на пьезоэлектрические свойства этого органа. Например, исследования различных слоев человеческой кожи группой Де Росси (De Rossi) [25] показали, что упорядочение белковых волокон значительно изменяет величину пьезоэлектрических коэффициентов разных слоев кожи. Так, дерма состоит из наиболее разупорядоченного и разориентированного слоя коллагеновых волокон, и значения пьезоэлектрических коэффициентов дермы варьируются в пределах от 0,05 до 0,1 пКл/Н. Эпидермис состоит из α-спиральных кератиновых тонофибрилл, имеющих вертикально упорядоченную структуру в базальном слое и постепенно сменяющееся на более изотропную структуру в верхних слоях. При этом величина пьезоэлектрических коэффициентов эпидермиса не превышает 0,03 пКл/н. В отдельно взятом роговом слое клетки состоят преимущественно из горизонтально упорядоченных кератиновых нитей, что приводит к наибольшему значению пьезоэлектрических коэффициентов, достигающих 0,2 пКл/Н.

Изучение коллагена с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика подтвердило, что коллаген является основным источником пьезоэлектричества в костях и сухожилиях. Кроме того, выявлены участки с различным упорядочением коллагеновых волокон, которое приводит к различному пьезоэлектрическому отклику. Волокна коллагена располагаются в шахматном порядке таким образом, что в областях перекрытия на одно микроволокно больше, чем в областях зазора. Более того, молекулы в областях зазора более разупорядочены, что и приводит к меньшему пьезоэлектрическому отклику в этих областях [27]. Эти исследования показывают, что пьезоэлектрический отклик зависит не только от молекулярной структуры, но и от структуры всего органа [22].

1.1.2 Применение биоорганических пьезоэлектриков

Самой широкой сферой использования биологических и органических пьезоэлектриков являются биомедицинские применения. В настоящее время большинство биомедицинских применений не требуют использования именно биопьезоэлектричества. В некоторых случаях выбор зависит от величины пьезоэлектрических коэффициентов материала и его стоимости. Наиболее широко распространенными пьезоэлектрическими материалами являются цирконат-титанат свинца (PZT) и кварц [22]. PZT керамика является дешевым материалом, обладающим высокими пьезоэлектрическими коэффициентами, которые можно контролировать изменением состава. Кварц, в свою очередь, более стабилен, и сохраняет свои пьезоэлектрические свойства в более широком температурном диапазоне [28].

При использовании пьезоэлектриков в технологиях, требующих контакта с живым организмом (например, в качестве частей имплантов), необходимо учитывать дополнительные ограничения. Кварц и титанат бария являются гораздо более биосовместимыми, поскольку не имеют в своем составе свинца [29]. Они могут использоваться в качестве сенсоров для мониторинга состояния пациента, в частности для отслеживания динамики изменения таких параметров, как сердцебиение, дыхание, кровяное, внутриглазное и внутричерепное давление [30,31]. Кроме того, многие биомедицинские приборы должны быть гибкими, поскольку живым организмам свойственна высокая подвижность, что открывает возможность использования биосовместимых полимеров, включающих большинство биоматериалов, а также широко известный пьезоэлектрический полимер поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры [29,32].

Биосенсоры могут использоваться для определения различных био- и макромолекул, молекул газов и жидкостей, и даже бактерий. Принцип работы биосенсоров основан на определении сдвига резонансной частоты пьезоэлектрика при нанесении вещества на поверхность сенсора за счет изменения веса последнего [33]. Наиболее известным биосенсором являются кварцевые

микровесы. Они могут использоваться для обнаружения газов [34-36], анализа состава [36,37], классификации хиральности [38] и измерение плотности и вязкости растворов [36]. Кварцевые микровесы могут использоваться не только в газовой среде и вакууме, но также и в жидких средах [39]. Однако устройства на их основе чаще всего имеют большой размер [40], который может быть неудобен для использования на практике. Для обнаружения бактерий и биомолекул, например, антитела, фрагменты ДНК и РНК, к внешней стороне биосенсора необходимо прикреплять контрольные биомолекулы, которые будут взаимодействовать с определяемым веществом [33,41,42]. Недостаток подобных сенсоров состоит в низкой биологической стабильности [42].

Многообразие применений пьезоэлектрических сенсоров в области биомедицины является многообещающим, однако большинство существующих технологий все еще находится в стадии разработки и исследований. До выхода этих устройств на рынок должно быть освоено их массовое производство, обеспечивающее гарантированное качество каждого устройства [22,32].

Пьезоэлектрики могут так же использоваться в области микродозирования. Дозирование жидкой среды или порошков может производиться при помощи распыления, которое происходит за счет разбиения среды на мелкие капли или частицы с помощью пьезоэлектрических элементов. Такой способ актуален для ингаляции лекарственных средств в случае неинвазивного введения препарата [43,44]. Помимо распыления дозирование может осуществляться за счет прецизионного смещения. Таким способом можно получать капли субнанолитрового объема [45,46]. Кроме того, микродозирование можно производить с помощью микронасосов с пьезоэлектрическими микроклапанами [47-49].

Еще одной интересной областью применения пьезоэлектриков является преобразование механических колебаний в электрическую энергию с последующим ее сохранением (energy harvesting) для создания устройств с полностью автономным питанием [50,51]. Подобные устройства сохранения энергии могут использоваться как источники энергии для беспилотных машин

[52], различных имплантов [53-56], а также в микроэлектромеханических системах (MEMS) для питания беспроводных сенсоров и так называемых «лабораториях на чипе» [51,55,57]. Энергия, производимая суточной активностью человека, может быть собрана и использована для подзарядки гаджетов, таких как часы или мобильный телефон [58-60]. PZT в настоящее время широко используется в качестве пьезоэлементов устройств сохранения энергии. Однако постоянные высокочастотные циклические нагрузки приводят к появлению трещин в пьезокерамиках за счет так называемого «эффекта усталости» [61,62]. Для преодоления этого недостатка целесообразно использовать гибкие пьезоэлектрические материалы, такие как ПВДФ [53].

Таким образом, широко используемые в настоящее время пьезоэлектрические материалы наряду со своими достоинствами, такими как экологичность и биосовместимость, обладают существенными недостатками, например, наличие «эффекта усталости» в PZT [61,62] и малая величина пьезоэлектрических коэффициентов у кварца [63] и ПВДФ [64]. Исходя из этого необходим поиск новых органических пьезоэлектрических материалов с выдающимися физическими свойствами, которые будут способны заменить классические пьезоэлектрические материалы.

1.2 Аминокислоты

Как было сказано выше, аминокислоты являются строительными блоками белков и влияют на их физиологические функции и физико-химические свойства. Кроме того, аминокислоты сами по себе имеют ряд выдающихся свойств, в том числе некоторые аминокислоты обладают пьезоэлектрическими свойствами [20-22].

Первой аминокислотой, выделенной Анри Браконно (Henri Braconnot) еще в 1820 г. является глицин. В последующие 100 лет были открыты все 20 основных α-аминокислот, входящих в состав белков. В природе существует более 300 различных аминокислот в свободном виде или в виде коротких пептидов и других комплексов [20,21,65].

Все природные аминокислоты, в том число и α-аминокислоты, являются производными карбоновых кислот. Они имеют общее специфическое свойство амфотерности, то есть одновременно обладают кислотными свойствами, благодаря наличию карбоксильной группы —COOH, и основными свойствами, благодаря наличию аминогруппы —NH_2 (Рисунок 1.2а) [21]. Карбоксильные и аминогруппы аминокислот участвуют в образовании пептидных связей при синтезе белков (Рисунок 1.2б) и теряют свойство амфотерности. Таким образом, многообразие и особенности структуры, функции, а также физико-химические свойства белков и комплексов на основе аминокислот определяются радикалами (боковой цепью) аминокислот. Однако следует отметить, что белки в целом, тем не менее, сохраняют свойство амфотерности, поскольку имеют свободные COOH и NH_2-группы [21].

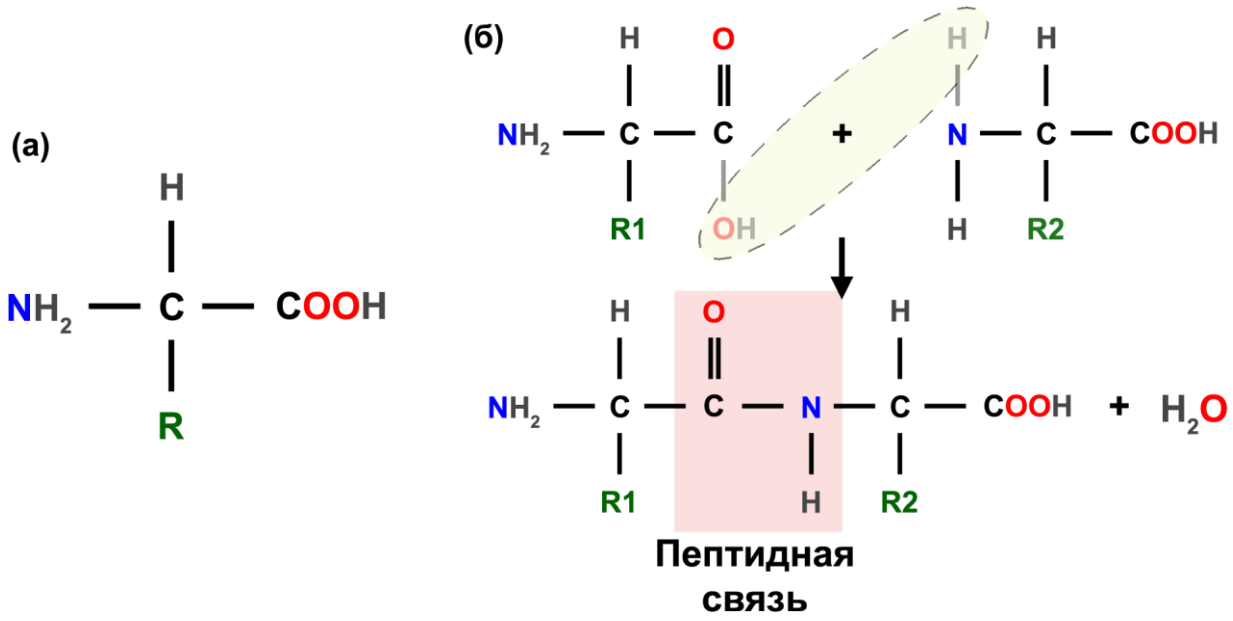


Рисунок 1.2 – (а) Общая структурная формула α-аминокислот, (б) схема образования пептидной связи.

Сначала Василеску (Vasilescu) с соавторами [66], а затем Леманов [67-70] в своих работах показали наличие пьезоэлектрических свойств у большинства белковых аминокислот, благодаря присущей их молекулам хиральности.

1.2.1 Хиральность

Важнейшей особенностью аминокислот является наличие оптической активности, то есть способности вращать плоскость поляризации проходящего луча. Это свойство характерно почти для всех α-аминокислот, за исключением глицина, молекула которого центросимметрична. Молекулы аминокислот имеют в своей структуре атом углерода, связанный с одним атомом водорода и тремя различными заместителями, которые могут располагаться в разной очередности, благодаря чему молекулы аминокислот обладают свойством хиральности [21,71]. Этот атом еще принято называть «асимметричным» атомом углерода.

Свойство хиральности заключается в несовместимости молекулы с ее зеркальным отображением. Хиральные молекулы не имеют элементов симметрии второго рода (плоскость симметрии, центр инверсии, ось зеркального отражения) [72]. Две молекулы, представляющие собой зеркальные отображения друг друга, называются энантиомерами (Рисунок 1.3) [73,74].

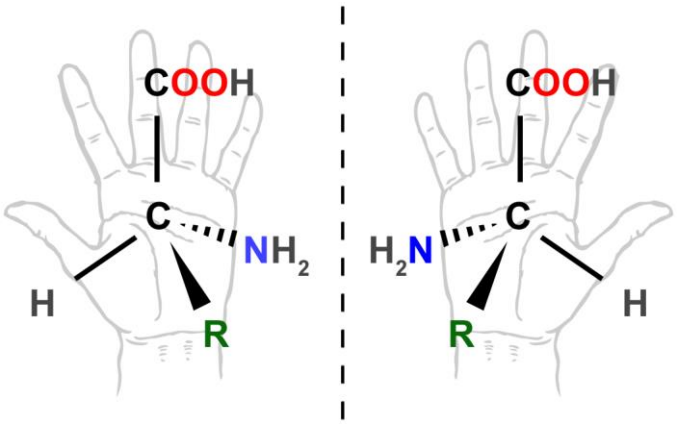


Рисунок 1.3 – Хиральные энантиомеры с общей структурной формулой α-аминокислот. Сплошным треугольником обозначены связи выходящие из плоскости в сторону наблюдателя, пунктирными треугольниками – в сторону от наблюдателя.

Индивидуальные энантиомеры принято обозначать как D-конфигурация (*dextrorotatory*) или L-конфигурация (*levorotatory*) [71,75]. Обозначения D- и L- используются для описания поворота плоскости поляризации светового луча с

точки зрения наблюдателя: D- вращение по часовой стрелке (правовращающий) и L- против часовой стрелки (левовращающий).

Принято сравнивать конфигурацию молекул аминокислот с конфигурацией произвольно выбранного моносахарида – глицеринового альдегида [76]. По расположению функциональной группы (—OH для моносахаридов и —NH_2 для аминокислот) определяется обозначение D- (справа от хирального центра) или L- (слева от хирального центра) (Рисунок 1.4).

Следует отметить, что в соответствии с этим определением все природные α-аминокислоты имеют L-конфигурацию, однако по оптическим свойствам часть из них является правовращающими (например, аланин, изолейцин, глутамин) [21]. В настоящее время определение конфигурации молекул не требует сравнения с глицериновым альдегидом, однако обозначения D-/L- сохраняются в названиях аминокислот.

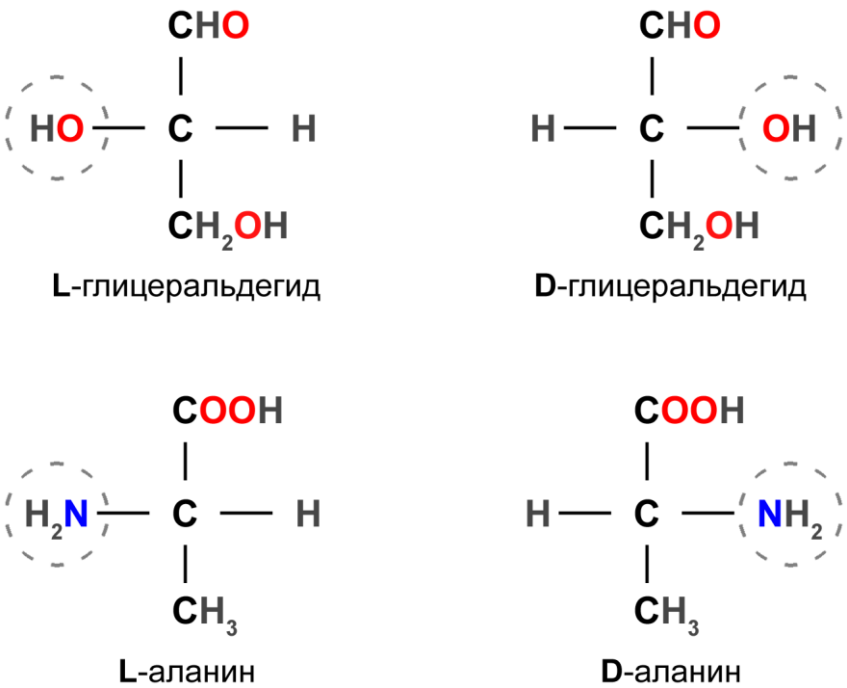


Рисунок 1.4 – Сравнение конфигурации молекулы аланина с глицериновым альдегидом.

Более общим способом обозначения конфигурации молекул является характеристика абсолютной конфигурации «асимметричного» (хирального) атома углерода как *R*- (от лат. *rectus* – правый, прямой) или *S*- (от лат. *sinister* – левый,

обратный) по взаимному расположению его четырех заместителей [72,77]. По правилам Кана – Ингольда – Прелога определяется старшинство заместителей, младший заместитель направляется в сторону от наблюдателя и следом определяется направление уменьшения старшинства заместителей: если по часовой стрелке – атом углерода обозначается *R* (соотносится с D-конфигурацией), если против часовой стрелки – *S* (соотносится с L-конфигурацией) (Рисунок 1.5) [75,78]

Для аминокислот данное правило может быть представлено в виде упрощенной эмпирической формулы «the CORN rule»: если при расположении атома водорода в сторону от наблюдателя заместители **CO**OH→**R**→**N**H_2 располагаются вокруг хирального атома углерода по часовой стрелке, то аминокислота имеет D-конфигурацию, а если против часовой стрелки – L-конфигурацию [79].

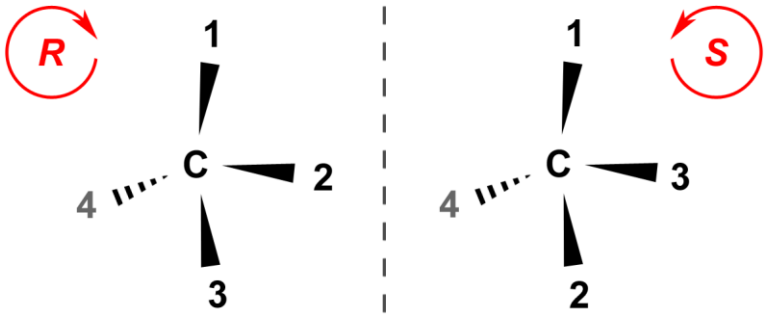


Рисунок 1.5 – Обозначение абсолютной конфигурации. Цифрами обозначены заместители углерода в порядке уменьшения старшинства.

Прямой связи между обозначениями D-/L- также, как и *R*-/*S*- и направлением поворота плоскости поляризации света, как правило, нет, она может быть определена только индивидуально для каждого соединения с помощью экспериментальных измерений или детального компьютерного моделирования. [80].

Смесь энантиомеров двух конфигураций называется рацематом [75,81]. Рацемические соединения принято обозначать как *RS*- или равнозначное *SR*-, хотя редко используются варианты DL- или LD- [72].

1.2.2 Молекулярная самосборка белков

Молекулярная самосборка (самоорганизация) – это спонтанный процесс формирования упорядоченной структуры при термодинамических и кинетических условиях, определяемых специфическими локальными взаимодействиями молекул. В результате самосборки молекулы обычно образуют иерархические структуры на нано- или макроуровне [82]. Самосборка имеет жизненно важную роль во многих биологических системах для достижения своей биологической функции или в качестве части патогенного процесса. Среди таких процессов: (1) образование биологических мембран при самосборке фосфолипидов, (2) образование двойной спирали ДНК посредством специфических взаимодействий водородных связей, (3) формирование белковых микротрубочек и микроволокон, (4) образование амилоидных фибрилл при различных неврологических расстройствах или заболеваниях [82].

На первом этапе изучали самосборку амилоидных структур β-амилоидных полипептидов и белков, ответственных за возникновение нейродегенеративных заболеваний, таких как болезнь Альцгеймера и болезнь Паркинсона [83-85]. В общем виде упаковка амилоидных структур представляет собой фибриллярные агрегаты с диаметром 7-10 нм, в которых полиамидные цепи организованы в поперечные вторичные β-структуры, стабилизированные плотной сетью водородных связей. Эти агрегаты имеют высокоупорядоченную структуру и такие свойства, как двулучепреломление после окрашивания индикаторным красителем Конго красный и флуоресценцию после соединения с тиофлавином Т. Амилоиды демонстрируют высокое сходство с биологическими мембранами, что может быть полезно для их биологической активности [86].

Позднее было показано, что многие белки, не связанные с заболеваниями, также самоорганизуются в виде структурно идентичных амилоидных фибрилл. Таким образом, была выработана концепция, что структура амилоида является общей для всех белковых и пептидных структур [87-89]. Различия между разнообразными белками, формирующими амилоидные структуры, в первую

очередь связаны с кинетикой самоорганизации, а не структурными и физическими свойствами итоговой структуры. Таким образом, амилоиды являются уникальными структурными элементами с общими свойствами и универсальной химической организацией [86]. Стоит отметить, что при достаточном большом времени инкубации все или практически все белки, в конечном счете, агрегируют в амилоидные структуры, следовательно, можно сделать вывод, что растворимая форма белков представляет собой метастабильное состояние, и со временем большинство белков примут равновесную амилоидную структуру [90,91].

В процессе самосборки белков гидратация и гидрофобные взаимодействия являются главной движущей силой для укладки белковых структур. В то же время водородные взаимодействия играют ключевую роль в стабилизации вторичной структуры белковых образований. Окружающая водная среда, а также связанная вода на поверхности белка оказывает критическое влияние на стабилизацию и изменение белковой структуры или ее динамики и может запускать жизненные функции или вызывать различные заболевания [92,93].

1.2.3 Дифенилаланин

Дифенилаланин (Phe-Phe, FF) – простейший дипептид, состоящий их двух остатков α-аминокислоты фенилаланина (Phe, F). Фенилаланин существует в виде двух чистых энантиомерных формах L-Phe и D-Phe и в виде смеси DL-Phe [75,81]. Молекула дифенилаланина так же может существовать в виде двух чистых энантиомеров L-Phe-L-Phe (L-FF) и D-Phe-D-Phe (D-FF) (Рисунок 1.6), а также в виде рацемата D-Phe-L-Phe (DL-FF) или L-Phe-D-Phe (LD-FF) (эквивалентные виды записи).

FF обладает свойством самосборки, то есть молекулы FF спонтанно организуются в супрамолекуллярные структуры с выделенной иерархией, благодаря локальным специфическим взаимодействиям самих молекул без какого-либо внешнего воздействия [82,94,95]. В различных растворителях FF способен образовывать разнообразные структуры: микротрубки и микростержни,

везикулы, ленты, фибриллы и волокна [82,95-98]. С точки зрения наблюдения кинетики роста, а также использования в качестве микроэлектромеханических элементов наибольший интерес представляют микротрубки и микростержни.

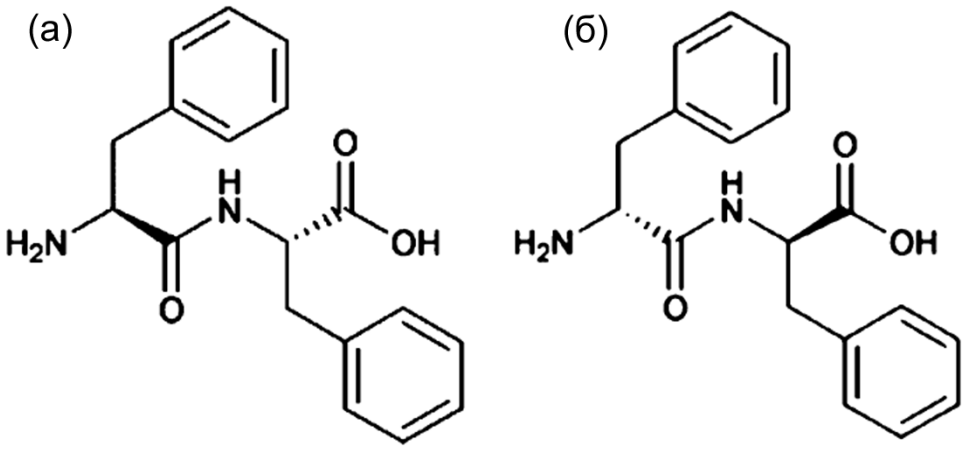


Рисунок 1.6 – Структурные схемы (а) L-FF и (б) D-FF.

При наблюдении оптическими методами микротрубки практически не отличаются от микростержней, поэтому в дальнейшем термин «микротрубки» будет использоваться как для описания, собственно, микротрубок с центральным отверстием, так и для микростержней.

Микротрубки FF представляют собой поликристалл, состоящий из строго ориентированных нанотрубок, соединенных между собой гидрофобными и ароматическими взаимодействиями между фенильными группами молекул FF (Рисунок 1.7) и относятся к нецентросимметричному классу с гексагональной системой $P6_1$ [99-101]. Нанотрубки формируются в водной среде в виде спиралей, закручивание которых зависит от хиральности мономеров, с гидрофильными каналами в центре [100]. В некоторых случаях эти спирали рассматриваются как системы последовательно соединенных колец, образованных шестью мономерами FF [99], что возможно, благодаря сравнительно малому шагу спирали порядка 5,5 Å [102]. Формирование микротрубок происходит в два этапа с промежуточным состоянием: (1) растворенные молекулы дипептида взаимодействуют друг с другом, образуя при этом более сложные кластеры, которые в промежуточном состоянии представляют собой кольца из 6 мономеров; (2) кольца соединяются

друг с другом вдоль своей оси (ось *c* в микротрубках), образуя нанотрубки, из которых в дальнейшем формируются микротрубки [103].

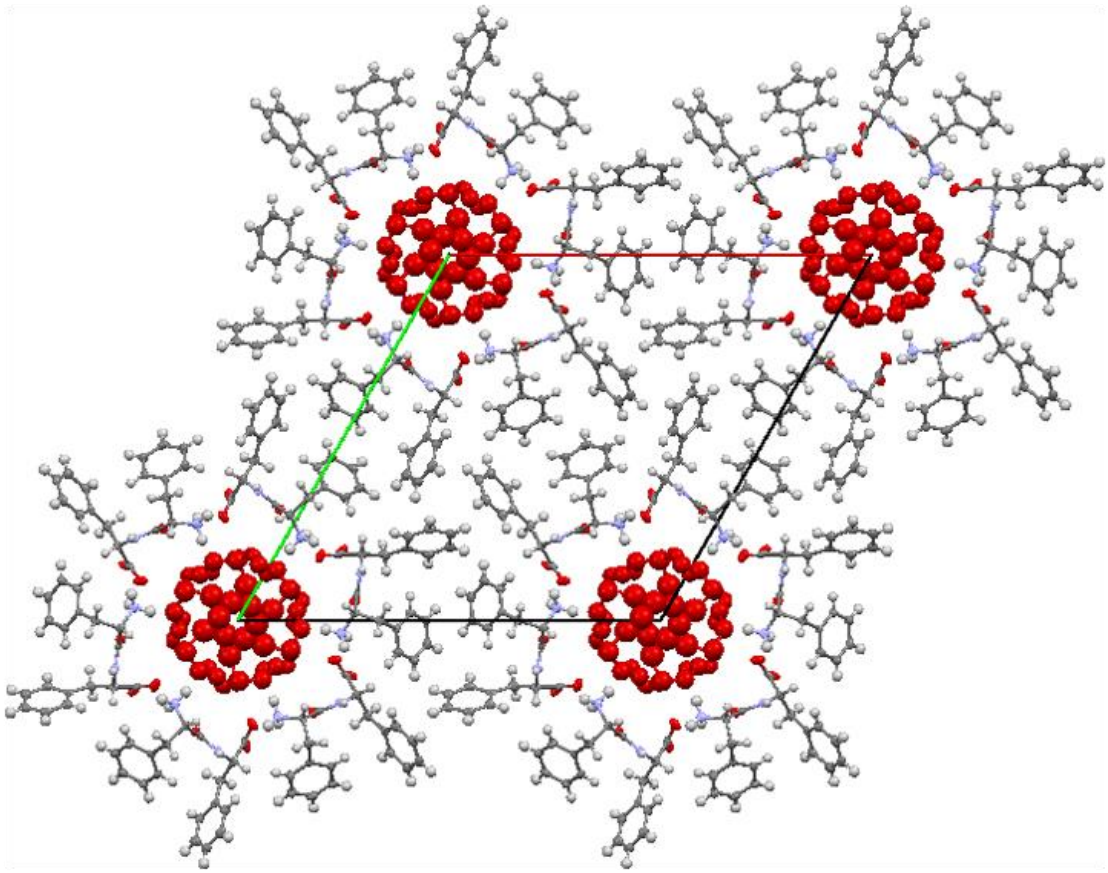


Рисунок 1.7 – Кристаллическая упаковка микротрубок L-FF (вид вдоль оси *c*).

Как и для большинства белковых структур, в формировании нанотрубок FF ключевую роль играет вода [92,102]. В одном кольце на шесть мономеров FF приходится 24 молекулы воды (по четыре молекулы воды на один мономер FF) [104]. Следует отметить, что в водном растворе молекулы FF находятся в цвиттер-ионной форме [105], которая в гидратированной среде более стабильна в отличие от нейтральной [106], то есть молекулы FF приобретают положительный заряд – NH_3^+ на одном конце и отрицательный заряд $–COO^–$ на другом. Водородные связи между цвиттер-ионами FF и молекулами воды стабилизируют кристаллическую упаковку нанотрубок [102,107], таким образом, наличие воды в наноканалах является не только следствием роста из водной среды, но и требованием структурной стабилизации.

Нанотрубки имеют кристаллическую структуру, а не являются полимерами, поскольку мономеры FF в них связаны между собой и с молекулами воды водородными взаимодействиями [102]. Тогда как при полимеризации между молекулами мономера устанавливаются прочные ковалентные связи [108,109]. В нанотрубках, такие связи существуют только внутри молекул (пептидная связь между двумя остатками фенилаланина).

Упорядочение биологических систем по типу жидких кристаллов

В биологических системах упорядочение некоторых молекул, а в некоторых случаях даже отдельных структурных элементов могут рассматриваться с точки зрения теории упорядочения жидких кристаллов (ЖК) [110]. Организация по типу ЖК может быть присуща белкам, липидам и нуклеиновым кислотам, а также клеточным мембранам, нервным оболочкам и даже мышечным волокнам [111].

ЖК могут быть однокомпонентными (термотропные ЖК) или состоять из нескольких компонентов (лиотропные ЖК). Термотропные ЖК могут образовывать структуры трех типов: (1) нематические ЖК, в которых вытянутые молекулы ориентированы вдоль одного выделенного направления и могут перемещаться относительно друг друга вдоль этого направления (Рисунок 1.8а); (2) смектические ЖК имеют слоистую структуру, вытянутые молекулы в слоях ориентированы вдоль выделенного направления, образуя так называемую «двумерную жидкость», а сами слои могут перемещаться вдоль друг друга (Рисунок 1.8б); (3) холестерические ЖК также имеют слоистую структуру, однако направление упорядочения вытянутых молекул смещается по спирали от слоя к слою (Рисунок 1.8в) [112,113].

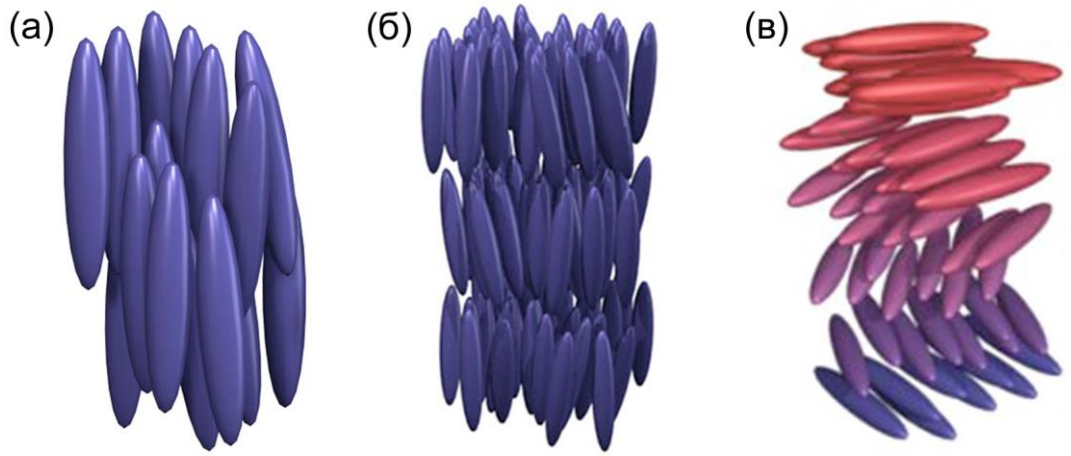


Рисунок 1.8 – Схематичное изображение упорядочения молекул в термотропных ЖК: (а) нематический, (б) смектический, (в) холестерический. Адаптация из [114].

Примером лиотропных ЖК является система «амфифильные (одновременно гидрофильные и гидрофобные) молекулы – вода». Структуры, образуемые лиотропными ЖК, имеют большее разнообразие по сравнению с термотропными ЖК: ламеллярные структуры (типичным примером в биологии является мембрана – липидный бислой), сферические и цилиндрические мицеллярные структуры, кубические и гексагональные упаковки мицеллярных структур [110,111]. Тип упаковки амфифильных молекул в воде обусловлен их концентрацией, а именно при увеличении концентрации амфифильные молекулы перестраиваются так, чтобы уменьшить площадь границы между молекулами и водой. Таким образом, при низкой концентрации амфифильных молекул в воде образуются сферические мицеллы, хаотически распределенные в объеме раствора. При повышении концентрации мицеллы упорядочиваются в кубическую структуру (Рисунок 1.9 фаза I_I). С дальнейшим увеличением концентрации структура переходит в форму цилиндрических мицелл с гексагональной упаковкой (Рисунок 1.9 фаза H_I). Последующее увеличение концентрации ведет к образованию ламеллярных структур (Рисунок 1.9 фаза L_α), которые иногда могут рассматриваться как лиотропные смектические фазы [110]. Особым случаем лиотропных структур является так называемая равновесная биконтинуальная (бинепрерывная) фаза (Рисунок 1.9 фаза V_I), представляющая собой две непрерывные взаимопроникающие структуры. При дальнейшем увеличении концентрации

амфифильных молекул в растворе образуются инвертированные мицеллярные структуры (сначала цилиндрические, а затем сферические мицеллы) [111]. Конечная упаковка обуславливается соотношением различных межмолекулярных взаимодействий (Ван-дер-Ваальсовые, водородные, электростатические силы и другие подобные взаимодействия) [110].

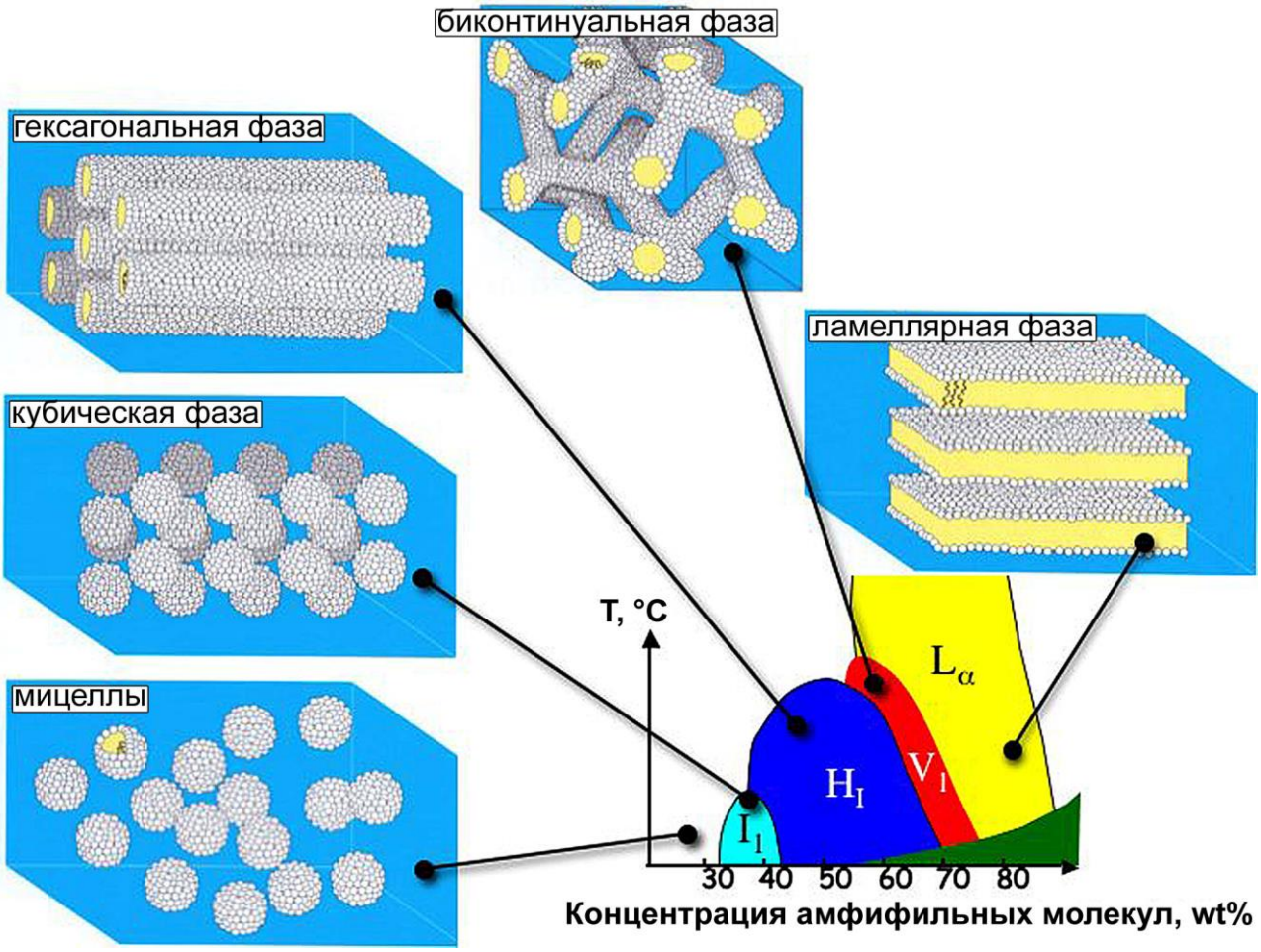


Рисунок 1.9 – Схематическое изображение упорядочения лиотропных структур в зависимости от концентрации амфифильных молекул в воде. Адаптировано из [122].

Рост микротрубок в данной работе, однако, будет рассматриваться с точки зрения классической теории роста кристаллов из пересыщенных растворов в модели ограниченной диффузией агрегации (ОДА) [115,116]. Такой выбор обусловлен не только тем, что во многих работах, где рассматривается самосборка дифенилаланина, используется этот подход [117,118], но и так же многими другими работами по самосборке белков и пептидов [119-121].

1.2.4 Физические свойства и применение микроструктур дифенилаланина

На сегодняшний день существует много работ, посвященных систематическому изучению физических свойств различных структур, которые может образовывать FF. Сферические микроструктуры FF имеют жесткость, сравнимую с жесткостью металлов, с модулем Юнга, достигающим 300 ГПа [123]. Кроме того, было выявлено, что эти структуры ведут себя как полупроводники с шириной запрещенной зоны порядка 5 эВ [124-126].

С помощью измерений жесткости путем наноиндентирования, а также при моделировании изгиба стержня было вычислено, что микротрубки FF должны обладать модулем Юнга в пределах от 10 до 27 ГПа [1,127-129]. Различная жесткость микротрубок FF объясняется разной степенью заполнения наноканалов водой [1]. Так, для микротрубок FF без воды в наноканалах характерен модуль Юнга около 10 ГПа, а в микротрубок с полностью заполненными водой наноканалами модуль Юнга достигает 25-27 ГПа. Первопринципные расчеты [1], согласующиеся с измерениями жесткости посредством атомно-силовой микроскопии [127], показывают, что величина модуля Юнга порядка 16-19 ГПа соответствует частичной заполненности наноканалов микротрубок FF водой.

Микротрубки FF обладают некоторыми выдающимися свойствами. Их пьезоэлектрические свойства на уровне ниобата лития [3,130,131]. Более того, микротрубки обладают пироэлектрическими свойствами – образованием нескомпенсированных зарядов при изменении температуры [132]. Таким образом пептидные микротрубки могут использоваться в областях, которые ранее были доступны только для неорганических или углеродных соединений, таких как фуллерены, графен и углеродные нанотрубки [82].

Кроме того, в нанотрубках FF была обнаружена интенсивная голубая люминесценция при облучении излучением с длиной волны 340-380 нм (ближний ультрафиолет) [133]. Эта особенность присуща также ряду амилоидных фибрилл [134], что подтверждает структурное и функциональное сходство между дипептидными наноструктурами и амилоидными фибриллами.

Благодаря выдающимся физическим свойствам микроструктуры FF могут иметь широкое применение при производстве электричества, создании устройств хранения энергии [135,136], изготовлении покрытий медицинских устройств [137] и высокочувствительных биосенсоров [138], тепловой визуализации и контроле температуры [139,140] и многих других направлениях.

Как и для многих органических соединений, температура является важным параметром, и может приводить к обратимым и необратимым фазовым переходам. Необратимый фазовый переход в микротрубках FF происходит при температуре около 140-150°C. При этом кристаллическая упаковка изменяется от гексагональной $P6_1$ (C_6) на центросимметричную орторомбическую (D_{2h}) [141-143]. При этом происходит циклизация молекул FF, приводящая к образованию дикетопиперазина цикло-FF и одной молекулы воды (Рисунок 1.10) [144]. Микротрубки после необратимого высокотемпературного фазового перехода становятся гидрофобными и теряют пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства [145].

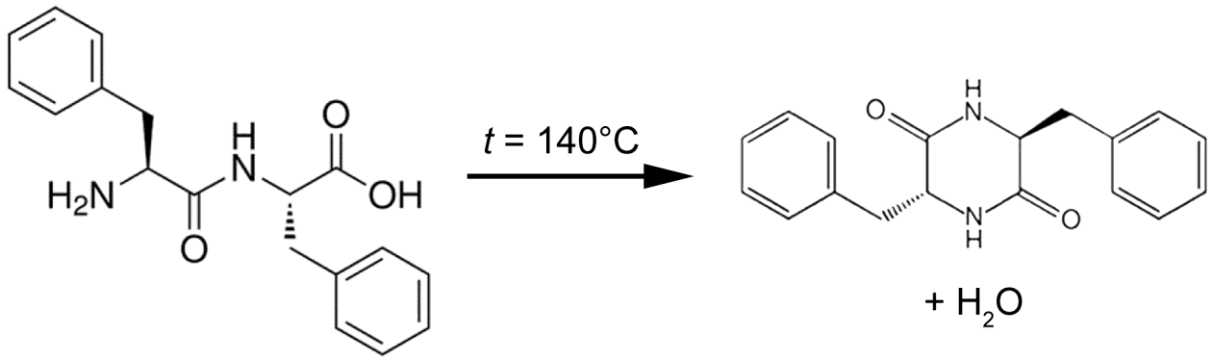


Рисунок 1.10 – Циклизация молекул FF при нагревании выше 140°C при необратимом фазовом переходе.

Следует отметить, что при исследованиях обычно использовался FF L-конфигурации, возможно ввиду меньшей стоимости порошка, однако также имеются отдельные работы по изучению свойств микротрубок FF D-конфигурации. Большинство исследований посвящено изучению самосборки и физических свойств микроструктур FF и их применений, вместе с тем влияние

хиральности молекул FF на кристаллическую структуру и свойства формируемых микроструктур до сих пор не изучены.

Поскольку основные свойства энантиомеров одинаковы, за исключением некоторых особых случаев [146,147], то результаты большинства выполненных исследований ожидаемо должны быть применимы к микротрубкам FF обеих конфигураций. Однако в контексте молекулярных электронных, спинтронных и молекулярно-распознающих приложений роль хиральности молекул FF должна быть специально исследована.

С помощью компьютерного моделирования с использованием подходов молекулярной механики было показано, что полная энергия и дипольный момент спиралей, образуемых D-FF и L-FF, различаются [152], что показывает неэквивалентность распределения заряда в нанотрубках, образуемых молекулами с разной хиральностью. Таким образом, можно предположить, что должна существовать некоторая разница в структуре и свойствах нано- и микротрубок D-FF и L-FF.

1.3 Карбораны

Борводородные кластерные соединения, в частности карбораны, обладают уникальными свойствам, которые не могут быть найдены в органических аналогах, основанные на электронном дефиците бора, или на структурных особенностях кластерных соединений [154]. Борводородные кластеры как класс материалов имеют широкий спектр потенциальных применений: они могут быть использованы в качестве жидких кристаллов для электрооптических дисплеев [155,156], в нелинейной оптике [157,158], в медицинских приложениях, как бор-нейтронозахватная терапия [159,160], а также для создания различных молекулярных устройств [161,162].

Карбораны – это класс гетеробораноов (полиэдрических борводородных соединений), которые содержат атомы бора и углерода в электронно-делокализованных кластерах [163]. Наиболее часто встречающимися карборановыми кластерами являются икосаэдрические дикарбораны ($C_2B_{10}H_{12}$).

Существует три изомера дикарборана отличающиеся расположением атомов углерода в кластере – 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ (*орто*-), 1,7-$C_2B_{10}H_{12}$ (*мета*-) и 1,12-$C_2B_{10}H_{12}$ (*пара*-) (Рисунок 1.11), каждый из которых обладает особыми электронными свойствами, но при этом все они химически и термически очень стабильны [164,165]. Водороды при атомах бора и углерода имеют разные качества (гидридный и кислотный, соответственно), что позволяет селективно функционализировать атомы бора и углерода различными типами заместителей. Это делает дикарбораны привлекательными синтетическими строительными блоками для применения в областях материаловедения, медицины и катализа [163].

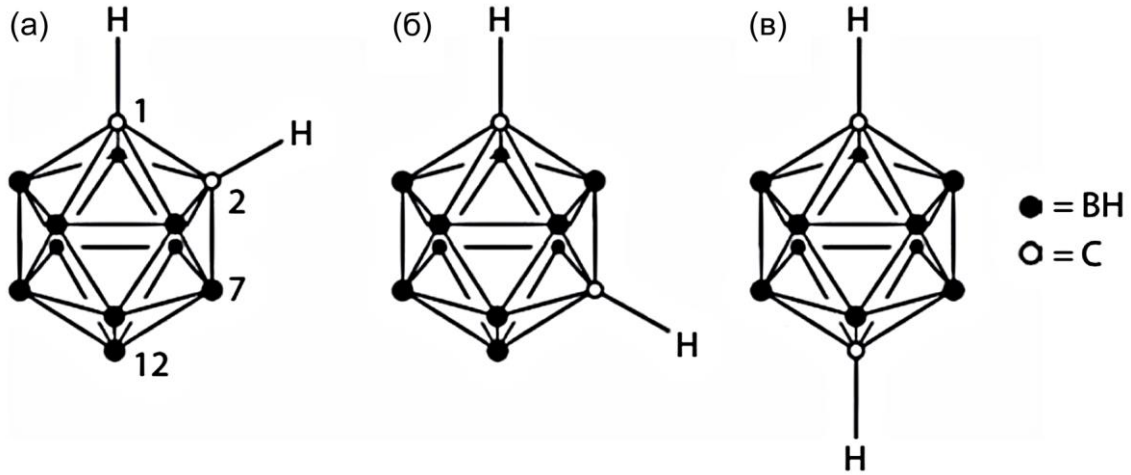


Рисунок 1.11 – Графическое представление изомеров дикарборана: (а) *орто*-, (б) *мета*- и (в) *пара*-дикарборан [154].

Поскольку дикарбораны в 10 вершинах с атомами бора имеют атомы водорода с гидридным характером, то в целом кластер обладает сильно выраженными гидрофобными свойствами. Наиболее гидрофобным являются производные дикарборана при конфигурации *орто*-изомера. Кроме того, производные с заместителем в вершине с углеродом более гидрофобные, тогда как производные с заместителем в вершине с бором имеют значительно меньшую степень гидрофобности. В этом случае снижении степени гидрофобности связано с тем, что протоны в вершинах с углеродами обладают кислотным характером, причем их кислотность зависит от типа изомера и увеличивается в

последовательности «*пара*- → *мета* → *орто*-дикарборан». Таким образом, в зависимости от выбора типа изомера и вершины кластера, к которой будет присоединен заместитель, можно изменяться величину гидрофобности производного дикарборана [159,166]. Кроме того, производные дикарборанов позволяют создавать гибридные материалы с заданными свойствами [167].

Наиболее интересным из них является *орто*-дикарборан, благодаря его принадлежности к моноклинной системе с *C*2 симметрией (**2** класс симметрии) [154,166]. *Орто*-дикарборан более прост в получении, тогда как *мета*- и *пара*-изомеры получают из *орто*-дикарборана посредством высокотемпературных реакций [167]. Благодаря близкому расположению вершин с атомами углерода, *орто*-дикарборан имеет наибольший дипольный момент, равный 4,53 Д, тогда как *мета*-изомер имеет почти вдвое меньший дипольный момент 2,85 Д, а *пара*-изомер вообще не имеет дипольного момента [159].

В настоящее время в литературе существуют упоминания использования производных дикарборанов не только в сферах медицинских применений, таких как дизайн и доставка лекарств или создание антибактериальных средств, и катализа, но так же примеры создания различных кристаллов, пленок и полимеров, обладающих важными для микроэлектронных применений свойствами [168,169]. Например, было показано, что полимеры на основе флуорен-*орто*-дикарборана могут быть использованы при создании светодиодов и транзисторов, а также в качестве газовых фотолюминесцентных сенсоров летучих органических веществ [170]. Было показано, что внедрение различных изомеров дикарборановых кластеров в полимерный тиофен позволяет значительно улучшить его оптоэлектронные, фотовольтаические и транспортные свойства [171], а также продемонстрированы возможности создания светодиодных элементов на основе производных *орто*-дикарборанов [172-175].

Способность *орто*-дикарборановых кластеров индуцировать и улучшать различные физические свойства гибридных материалов на их основе представляет широкое поле для всестороннего исследования и создания подобных материалов.

Однако, на сегодняшний день пьезоэлектрические свойства производных *орто*-дикарборанов не изучены.

В данной работе были исследованы пьезоэлектрические свойства производных *орто*-дикарборанов с аминокислотными заместителями, поскольку аминокислоты сами по себе обладают значительной пьезоэлектрической активностью [66-70], а их модификация с помощью орто-дикарборановых кластеров позволит получить новые материалы с выдающимися пьезоэлектрическими свойствами.

1.4 Краткие выводы

1) Представлены 20 кристаллографических классов, в которых кристаллы обладают пьезоэлектрическими свойствами, показаны матрицы пьезоэлектрических коэффициентов для всех 20 классов. Указано, что из 20 классов 10 являются пироэлектрическими.
2) Многие органические и биологические материалы обладают пьезоэлектрическими свойствами. Биоорганические пьезоэлектрики имеют широкое применение в биомедицинских и микроэлектромеханических областях.
3) Аминокислоты являются одними из лучших кандидатов для создания биоорганических пьезоэлектриков благодаря их многообразию, простому синтезу и широкими возможностями их модификации.
4) Пептиды, являющиеся производными аминокислот, обладают свойством самосборки и образуют упорядоченные иерархические амилоидные структуры.
5) Дифенилаланин является простейшим дипептидом, существует в двух чистых энантиомерных (хиральных) формах L- и D-конфигурации. В воде дифенилаланина самоорганизуется в нано- и микротрубки, в наноканалах которых заключены молекулы воды. Микротрубки дифенилаланина обладают выдающимися механическими, оптическими и

пьезоэлектрическими свойствами. Однако влияние хиральности молекул дифенилаланина на их физические свойства не было изучено.

6) Кластеры *орто*-дикарборана являются икосаэдрические борводородными соединениями, обладают повышенной электрохимической и термической стабильностью. Являются уникальными строительными блоками для создания новых материалов с выдающимися физическими свойствами для применения в биомедицинских и микроэлектромеханических

Глава 2. Исследуемые материалы, экспериментальные установки и методики экспериментов

2.1 Исследуемые материалы

2.1.1 Микротрубки дифенилаланина

В работе исследовались микротрубки FF в чистом виде и с включениями наночастиц оксидов, выращенные из капли водного раствора на подложке. Для выращивания микротрубок использовались лиофилизированные порошки FF (Bachem, Швейцария) двух чистых энантиомерных конфигураций: H-L-Phe-L-Phe-OH (L-FF, номер в каталоге Bachem G-2925) и H-D-Phe-D-Phe-OH (D-FF, номер в каталоге Bachem G-3805). В качестве растворителя использовался 1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-пропанол (HFP) (Sigma-Aldrich, США). Для инициации самосборки микротрубок растворы L-FF/HFP и D-FF/HFP раздельно добавлялись в деионизованную воду для формирования чистых микротрубок и стабильные водные суспензии наночастиц оксидов для формирования композитных микротрубок.

Стабильные водные суспензии сферических наночастиц диоксида титана (TiO_2), диоксида кремния (SiO_2) и оксида цинка (ZnO) с концентрацией 0,5 мг/мл были получены лазерной абляцией мишеней из титана, кремния и цинка, соответственно, в деионизованной воде (Рисунок 2.1) [176]. Параметры наночастиц – диаметр и ζ-потенциал (двойной электрический слой на поверхности наночастицы) – и определялись с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Параметры наночастиц, использованных для создания композитных микротрубок.

Наночастицы	Диаметр, нм	ζ-потенциал, мВ
TiO_2	26 ± 7	20 ± 5
SiO_2	43 ± 11	41 ± 2
ZnO	30 ± 11	23 ± 3

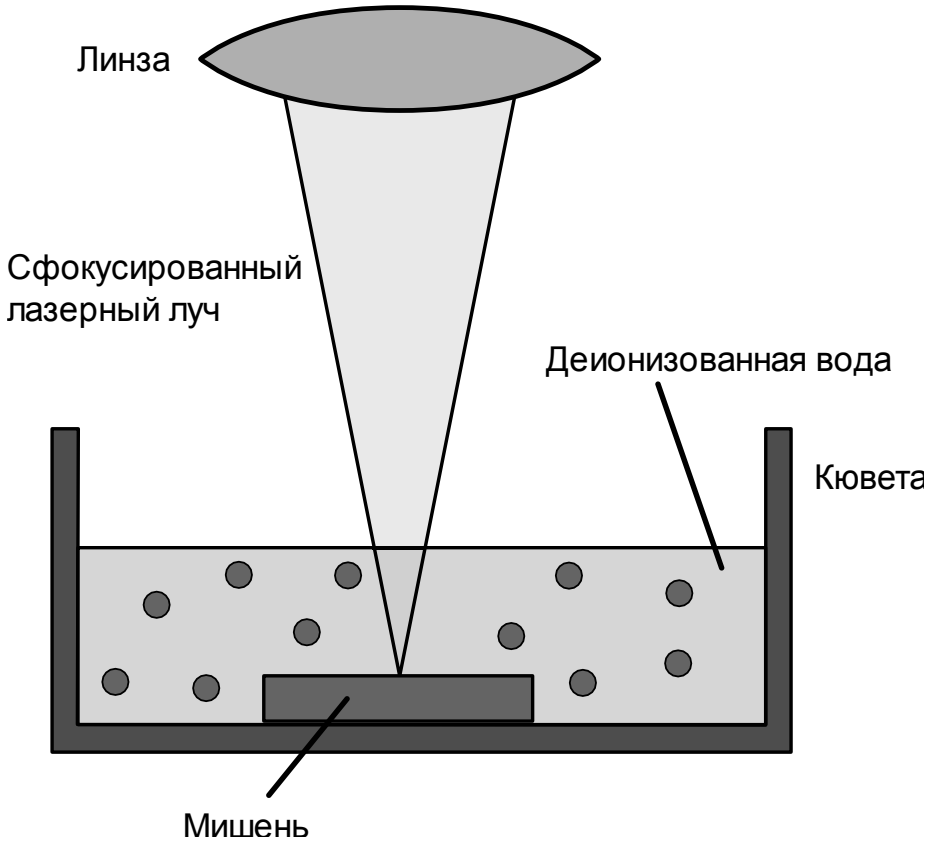


Рисунок 2.1 – Схема лазерной абляции в жидкости.

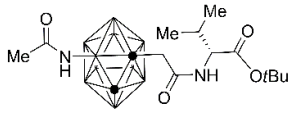
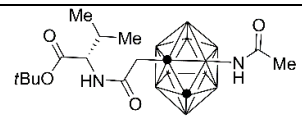
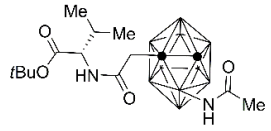
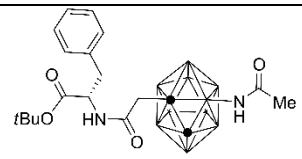
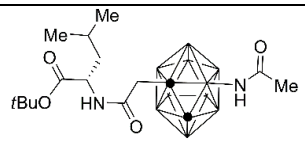
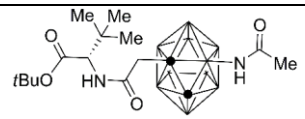
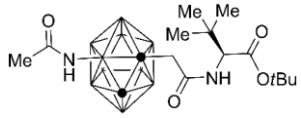
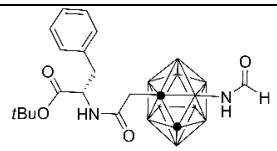
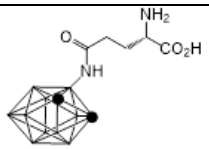
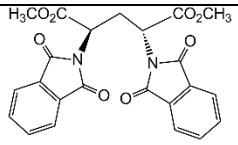
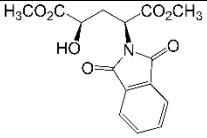
Деионизованная вода для выращивания чистых микротрубок FF и изготовления водных суспензий наночастиц оксидов производилась с помощью системы подготовки сверхчистой воды Elix 10 (Millipore, Франция).

2.1.2 Кристаллы производных аминокислот на основе *орто*-дикарборанов

Энантиомерно чистые производные аминокислот были синтезированы в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук. Были предоставлены дикарборан-содержащие производные аминокислот (1a-e и (S)-2) и производные N-фталоилглутаминовой кислоты ((R,R)-3 и (S,R)-4) (Таблица 2.2).

Монокристаллы производных аминокислот на основе *орто*-дикарборанов были получены методом спонтанной кристаллизацией из растворов в смесях вода–метанол, бензол–ацетон, гексан-дихлорметан или вода-HFP.

Таблица 2.2 – Энантиомерно чистые карборансодержащие производные аминокислот и производные N-фталоилглутаминовой кислоты.

Соединение	Структурная формула	Система	Группа симметрии
(R,R_P)-**1**a		Моноклинная	$P2_1$
(S,Sp)-**1**a		Моноклинная	$P2_1$
(S,Rp)-**1**a		Моноклинная	$P2_1$
(S,Sp)-**1**b		Моноклинная	$P2_1$
(S,Sp)-**1**c		Моноклинная	$P2_1$
(S,Sp)-**1**d		Моноклинная	$P2_1$
(S,Rp)-**1**d		Моноклинная	$P2_1$
(S,Sp)-**1**e		Орторомбическая	$P2_12_12$
(S)-**2**		Моноклинная	$C2$
(R,R)-**3**		Моноклинная	$C2$
(S,R)-**4**		Орторомбическая	$P2_12_12_1$

2.2 Экспериментальные установки

2.2.1 Оптическая микроскопия

Оптические изображения микротрубок и монокристаллов и видео кинетики роста микротрубок были получены с помощью оптического микроскопа Olympus BX-61 (Olympus, Япония) (Рисунок 2.2) в режиме отраженного света. Olympus BX-61 позволяет наблюдать микрообъекты, размер которых достигает 0,5 мкм, с предельным увеличением в 10^3 раз.

Рисунок 2.2 – Внешний вид оптического микроскопа Olympus BX-61.

Оптический микроскоп отличается малым периодом обучения пользования, простотой эксплуатации, быстрой и простой подготовкой образцов для исследования. Более того, оптический микроскоп позволяет наблюдать кинетику изменений параметров объектов (например, кинетика роста) в режиме реального времени.

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

СЭМ изображения микротрубок в чистом виде и с включениями наночастиц оксидов с высоким пространственным разрешением были получены с помощью рабочей станции AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss, Германия) (Рисунок 2.3) в

режиме детектирования вторичных электронов. Предельное разрешение СЭМ достигает 2 нм при увеличении до 10^6 раз.

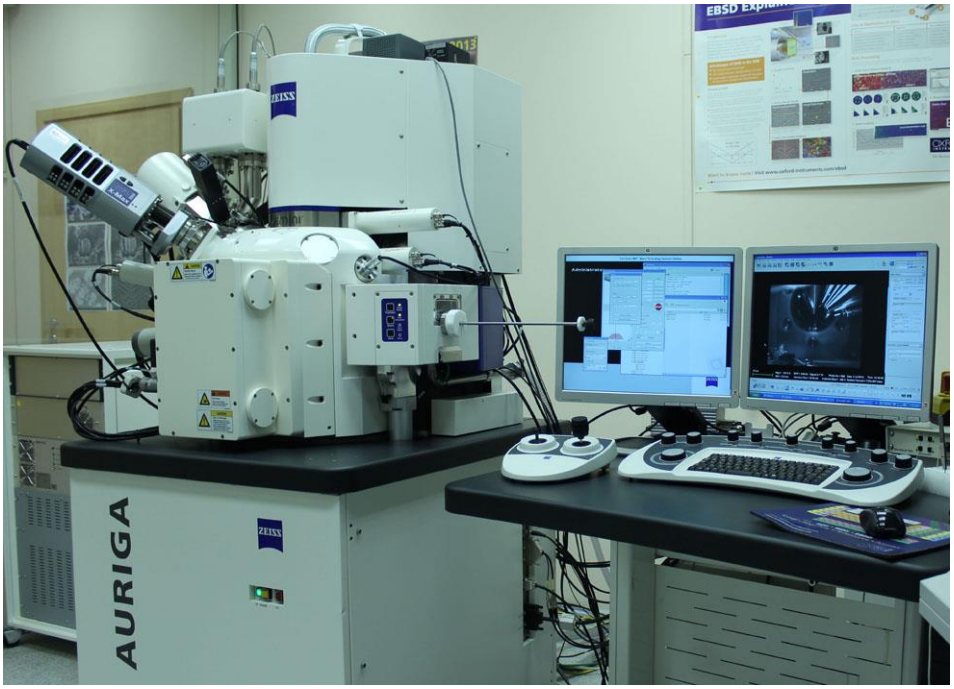


Рисунок 2.3 – Внешний вид рабочей станции AURIGA CrossBeam.

Исследование органических кристаллов с помощью СЭМ затруднено тем, что в процессе сканирования электронным пучком на поверхности скапливается электрический заряд вследствие плохой проводимости образцов. При этом качество изображения значительно снижается из-за возникающих артефактов, таких как засветка. Для предотвращения данного явления образцы покрываются тонким проводящим слоем Au/Pd или Cr толщиной 3-6 нм. Напыление производилось с помощью установки Quorum Q150T S (Quorum Tech, Великобритания).

2.2.3 Силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО)

Исследование пьезоэлектрических свойств микротрубок FF в чистом виде и с включениями наночастиц оксидов, а также монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот производились с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) Asylum MFP-3D (Asylum Research, США) (Рисунок 2.4) методом 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.

Рисунок 2.4 – Внешний вид АСМ Asylum MFP-3D.

Метод СМПО производится в контактном режиме АСМ. В основе СМПО лежит обратный пьезоэлектрический эффект. При осуществлении СМПО на проводящий зонд подается переменное напряжение U_m:

$$U_m = U_0 \cos(\omega t), \tag{2.1}$$

где U_0 – амплитуда переменного напряжения, ω – частота переменного напряжения, t – время.

В результате этого создается разность потенциалов между проводящим зондом и проводящей подложкой, на которой расположен образец. Поверхность образца при этом совершает колебания A в результате обратного пьезоэлектрического эффекта:

$$A = A_0 \cos(\omega t + \varphi), \tag{2.2}$$

где A_0 – амплитуда колебаний поверхности образца, φ – фаза пьезоэлектрического отклика.

При помещении диэлектрика в электрическое поле в нем могут возникать не только пьезоэлектрический отклик, но также и другие эффекты. Например, электростатические взаимодействия способны возникать в любых непроводящих

материалах и приводить к искажению пьезоэлектрического отклика при его регистрации. Кроме того, явление электрострикции присуще всем диэлектрическим материалам, при котором величина механических деформаций пропорциональна квадрату напряженности электрического поля. Однако как правило вклад таких явлений пренебрежимо мал. В данной работе весь регистрируемый отклик интерпретируется как пьезоэлектрический.

Обработка СМПО данных

Для обработки СМПО данных использовался современный научный программный пакет свободного доступа Gwyddion (Free and Open Source software, лицензия GNU. Department of Nanometrology, Czech Metrology Institute, Чехия). Обработка включает в себя устранение сбоев при сканировании в пределах одной строки, усреднение величины пьезоэлектрического отклика в пределах нескольких строк, полученных при сканировании при одной величине прикладываемого к зонду напряжение, представление данных в графическом виде и в виде набора профилей пьезоэлектрического отклика при разных величинах прикладываемого к зонду напряжения.

2.2.4 Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Микротрубки D-FF

РСА микротрубок FF D-конфигурации производился на экспериментальной станции синхротронного излучения ID27 исследовательского ускорительного комплекса ESRF (Гренобль, Франция) (Рисунок 2.5) с использованием длины волны излучения 0,3738 Å и планарного детектора MAR. Полученные кристаллографические данные для микротрубок D-FF были депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных (CCDC № 1853771). Измерения производились при температуре 140 К в пределах изменения угла детектирования $3.098° \leq 2\Theta \leq 24.542°$. Расшифровка и уточнение структуры производились с использованием программного обеспечения ShelXT [177] методам внутреннего фазирования. Структура уточнялась полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 с использованием программного

обеспечения ShelXL. Для определения и изолирования структуры в графическом виде использовалось программное обеспечение свободного доступа Olex2 [178]. Все неводородные атомы уточнялись анизотропно, 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.

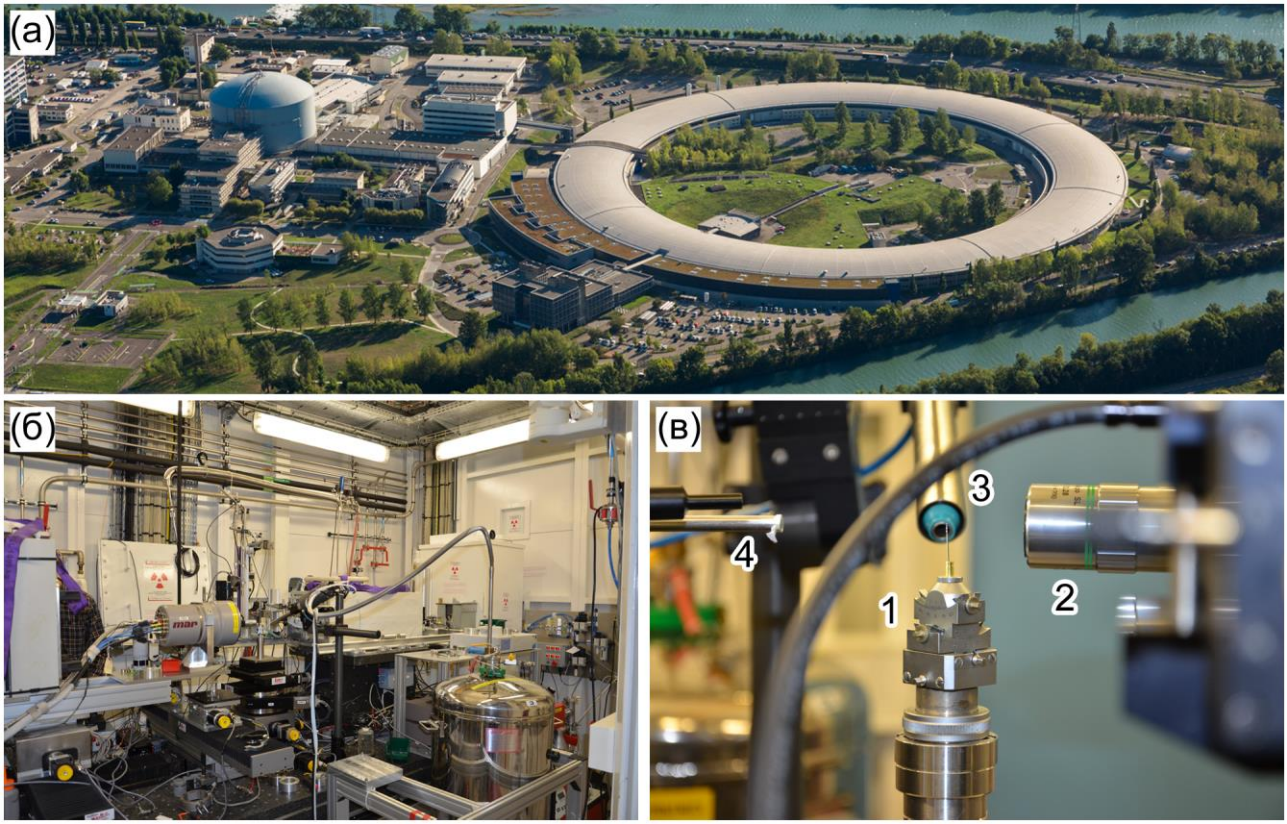


Рисунок 2.5 – (а) Общий вид на комплекс ESRF. (б) Внешний вид экспериментальной станции синхротронного излучения ID27. (в) Основные элементы станции: 1 – держатель образца, 2 – объектив детектора, 3 – источник паров азота, 4 – поглотитель пучка.

Дикарборан-содержащие производные аминокислот

РСА монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот производился с использованием автоматического дифрактометра Xcalibur 3 (Oxford Diffraction, Великобритания), расположенного в ЦКП «Спектроскопия и анализ органических соединений» Института органического синтеза им.

И.Я. Постовского УрО РАН (Рисунок 2.6) по стандартной процедуре с использованием Cu*K*α-рентгеновского излучения с графитовым монохроматором, ω-сканирование производилось с шагом 1°. Измерения производились при температуре 295 К. Вводилась эмпирическая поправка на поглощение. Определение и уточнение структуры производились с использованием программного пакета ShelXTL [177]. Структуры выявлялись прямым методом по программе пакета ShelXS и уточнялись полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 с использование программного обеспечения ShelXL. Неводородные атомы уточнялись анизотропно, атомы водорода C-H связей добавлялись в рассчитанные положения и включались в уточнение в модели «наездника» (в этой модели атомы водорода следуют за неводородным атомом так же, как наездник повторяет путь лошади), остальные атомы водорода локализовались по пикам пространственной электронной плотности и уточнялись независимо в изотропном приближении.

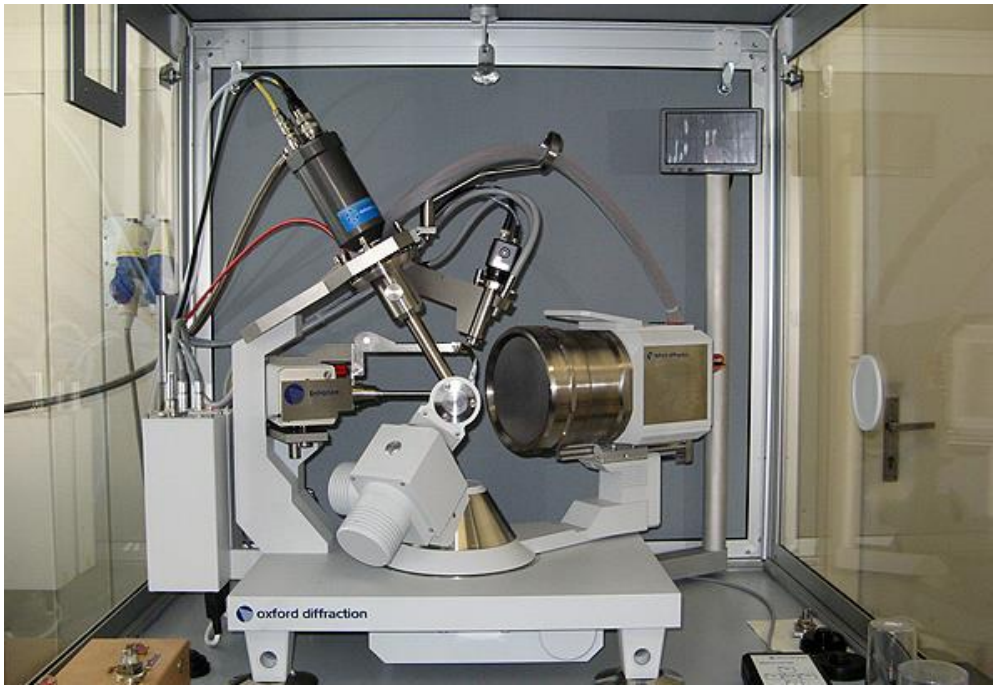


Рисунок 2.6 – Внешний вид автоматического дифрактометра Xcalibur 3.

2.3 Методики

2.3.1 Методика кристаллизации микротрубок

Формирование микротрубок производилось в капле водного раствора, расположенной на подложке, во время испарения жидкости. Сушка капель производилась естественным путем при комнатной температуре и относительной влажности 40-50%. В качестве подложек использовались предметные стекла (ООО «МиниЛаб», Россия) и кремниевые пластины с напыленным слоем платины (Inostek, Южная Корея).

Формирование микротрубок FF энантиомерных L- и D-конфигураций

Лиофилизированные порошки L-FF и D-FF растворялись отдельно друг от друга в HFP до получения прозрачных растворов с концентрацией 100 мг/мл. Полученные растворы LFF/HFP или D-FF/HFP объемом 2 мкл добавлялись к каплям деионизованной воды объемом 98 мкл, расположенных на подложках. Итоговая концентрация мономеров FF в водных растворах составляла 2 мг/мл.

Формирование композитных микротрубок FF с наночастицами оксидов

Для формирования композитных микротрубок FF с наночастицами оксидов раствор D-FF/HFP объемом 2 мкл добавлялся к каплям стабильных водных суспензий сферических наночастиц оксидов, объемом 98 мкл, расположенных на подложках. Итоговая концентрация мономеров D-FF в водных суспензиях составляла 2 мг/мл.

2.3.2 Методика кристаллизации дикарборан-содержащих соединений

Порошок энантиомерно чистых дикарборан-содержащих производных аминокислот растворялся в смесях вода-метанол, бензол-ацетон, гексан-дихлорметан или вода-HFP. Монокристаллы дикарборан-содержащих производных аминокислот были получены спонтанной кристаллизацией из полученных растворов в пробирках.

2.3.3 Подготовка образов для измерения пьезоэлектрических свойств

Полученные монокристаллы дикарборан-содержащих производных аминокислот помещались на кремниевую подложку с платиновым напылением и закреплялись на ней проводящим медным скотчем.

2.3.4 Методика измерения эффективных локальных пьезоэлектрических коэффициентов

Эффективные локальные пьезоэлектрические коэффициенты определялись по линейному изменению размеров кристаллов в зависимости от амплитуды напряжения, прикладываемого к зонду.

В случае одномерной деформации растяжение или сжатие кристалла происходит в направлении прикладываемого электрического поля:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}, \tag{2.3}$$

где l – высота кристалла в нормальном состоянии, Δl – величина изменения высоты кристалла, вызванное внешним полем E.

Поле E, создаваемое зондом, зависит от напряжения U, приложенного к зонду следующим образом:

$$E = \frac{U}{l}. \tag{2.4}$$

Уравнение обратного пьезоэлектрического эффекта (1.2) для одномерного случая имеет вид:

$$\varepsilon = d\,E, \tag{2.5}$$

Таким образом, используя и уравнения (2.3), (2.4) и (2.5), можно выразить уравнение зависимости изменения высоты кристалла от величины напряжения, прикладываемого к зонду:

$$\Delta l = d\,U. \tag{2.6}$$

Локальный пьезоэлектрический отклик регистрировался с помощью СМПО в двухпроходной методике: в вертикальном направлении (d_V) на первом проходе (Рисунок 2.7а) и в латеральном направлении (d_L) (перпендикулярно оси кантилевера) на втором проходе (Рисунок 2.7б).

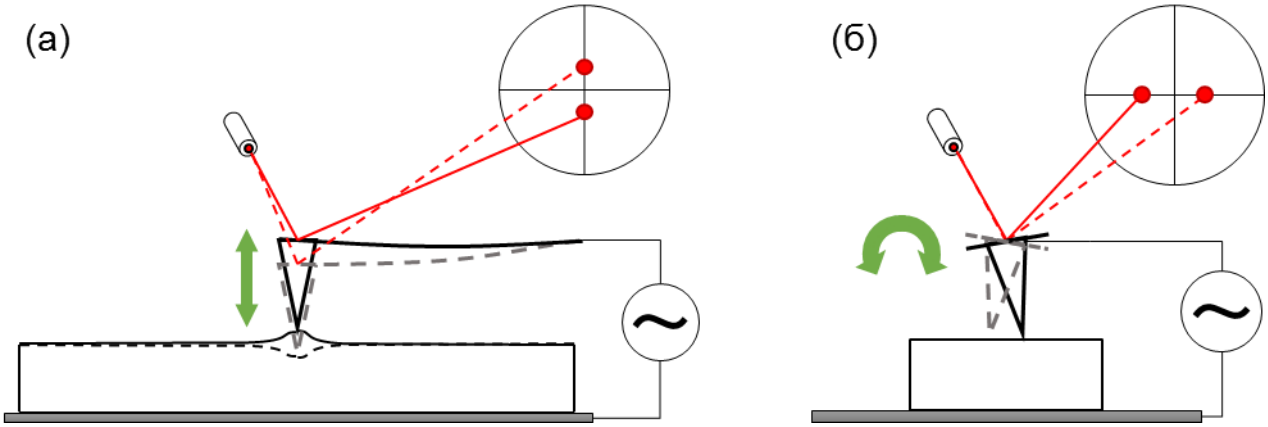


Рисунок 2.7 – Регистрация локального пьезоэлектрического отклика в (а) вертикальном (d_V) и (б) латеральном (d_L) (перпендикулярно оси кантилевера) направлениях.

Микротрубки FF располагались под зондом перпендикулярно оси кантилевера (Рисунок 2.8а). Монокристаллы дикарборан-содержащих производных аминокислот располагались под зондом в трех конфигурациях: (1) кантилевер зонда перпендикулярен относительно наиболее развитой грани кристалла (90 градусов) (Рисунок 2.8а); (2) кантилевер зонда расположен под углом 45 градусов к наиболее развитой грани кристалла (Рисунок 2.8б); (3) кантилевер зонда параллелен наиболее развитой грани кристалла (0 градусов) (Рисунок 2.8в).

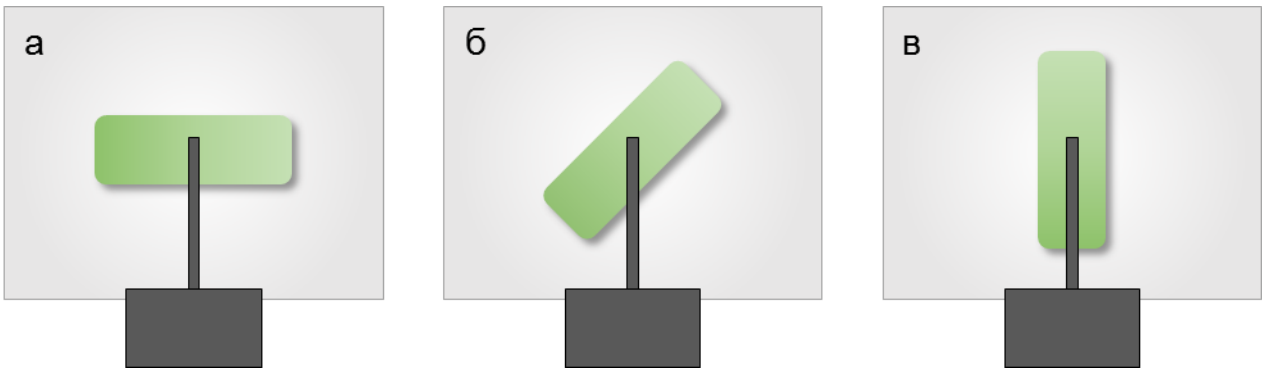


Рисунок 2.8 – Схемы расположения кантилевера зонда относительно наиболее развитой грани кристаллов: (а) перпендикулярно, (б) под углом 45° и (в) параллельно.

При сканировании амплитуда переменного напряжения, подаваемого на зонд, дискретно увеличивалась. Области сканирования для микротрубок составляли ~ 1,0×1,5 мкм^2, а для кристаллов ~ 3x5 мкм^2. Значения пьезоэлектрического отклика, измеренные при одной амплитуде напряжения, усреднялись для получения зависимости отклика от приложенного напряжения. При аппроксимации экспериментальных данных с помощью уравнения (2.6) определялись эффективные локальные пьезоэлектрические коэффициенты исследуемых кристаллов.

Для калибровки вертикального сигнала пьезоэлектрического отклика использовался встроенный в систему Asylum метод. Калибровка латерального сигнала пьезоэлектрического отклика проводилась с использованием стандартного соотношения между вертикальным и латеральным сигналами [148].

Важно отметить, что при расчетах эффективных локальных пьезоэлектрических коэффициентов с использованием СМПО данных размерность коэффициентов определяется как пм/В. В литературных данных размерность пьезоэлектрических коэффициентов чаще всего указывается в пКл/Н. В данной работе сравнивались величины эффективных локальных пьезоэлектрических коэффициентов монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот с величинами пьезоэлектрических коэффициентов классических пьезоэлектриков, взятыми из литературных данных, поскольку их размерности в системе Си равны друг другу, как не трудно показать:

$$\frac{\text{м}}{\text{В}} = \frac{\text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{А}^{-1}} = \frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}} \frac{\text{Кл}}{\text{Н}}. \tag{2.7}$$

2.3.5 Методика численных расчетов

Теоретические расчеты выполнялись с помощью компьютерного моделирования в программном обеспечении HyperChem с использованием полуэмпирического метода PM3 в приближении ограниченного метода Хартри – Фока (при малом количестве атомов в рассматриваемой системе) и методов молекулярной механики MM+, AMBER и BIO+(CHARMM) (при большом количестве атомов в рассматриваемой системе).

Метод PM3 (Parameterized Model number 3 – параметризованная модель № 3) является полуэмпирическим методом квантового расчета молекулярной электронной структуры в вычислительной химии [149]. Он основан на приближении дифференциального интеграла двухатомного перекрытия. Изначально этот метод использовался для расчетов структуры органических молекул.

MM+, AMBER и BIO+(CHARMM) являются методами молекулярной механики. В молекулярной механике для описания физических основ модели используются принципы классической механики вместо квантово-механического подхода. В молекулярной механике атомы рассматриваются как точечные массы, взаимодействия между которыми описываются эмпирически задаваемыми потенциальными полями. Энергия взаимодействия соседних атомов зависит от упругих взаимодействий, которые задаются в соответствии с химическими связями, сил Ван-дер-Ваальса, задаваемых потенциалом Леннарда-Джонса, электростатических сил, водородных связей и так далее.

В методе MM+, разработанном для расчетов структуры органических молекул, учитываются потенциальные поля, создаваемые атомами системы, и присутствует возможность модификации параметров расчета в зависимости от конкретной задачи.

Метод AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement – построение вспомогательных моделей с уточнением энергии), используемый для пептидов, белков и нуклеиновых кислот, отличается возможность учета индивидуальных атомов по отдельности, либо группы эквивалентных атомов с одинаковыми свойствами в виде объединенного атома [150].

Метод BIO+(CHARMM) используется для биологических макромолекул и во многом повторяет AMBER. Он охватывает широкий спектр химических групп, присутствующих в биомолекулах и подобных молекулам, включая большое количество гетероциклических каркасов. Общее силовое поле рассчитано на любую комбинацию химических групп, что неизбежно сопровождается

снижением точности представления любого конкретного подкласса молекул [151].

Поскольку для расчетов использовались экспериментально полученные кристаллографические данные оптимизация геометрии не производилась. Оптимизация геометрии с помощью вычислительных алгоритмов приводит к отклонению структуры от реальной, то есть полученной экспериментально. В частности, оптимизация приводит к выравниванию концов ступени спирали [152], тем самым нарушая присущую нанотрубкам хиральность.

2.4 Краткие выводы

1) Для выращивания микротрубок энантиомеров FF и FF использовался энантиомерно чистый лиофилизированный порошок L-FF и D-FF, в качестве растворителя использовался 1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-пропанол, выращивание производилось в капле деионизованной воды.
2) Для выращивания композитных микротрубок FF с наночастицами оксидов вместо деионизованной воды использовались стабильные водные суспензии наночастиц.
3) Исследование морфологии микротрубок и монокристаллов производилось с помощью оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии.
4) Исследование пьезоэлектрических свойств микротрубок и монокристаллов, находящихся на проводящих подложках, производилось с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика.
5) Кристаллическая структура микротрубок и монокристаллов исследовалась с помощью рентгеноструктурного анализа.

Глава 3. Влияние хиральности молекул дифенилаланина на структуру, кинетику роста и пьезоэлектрические свойства микротрубок

3.1 Морфология микротрубок энантиомеров FF

По методике, описанной в главе 2.3.1, в одинаковых внешних условиях (температура 23-25°C, относительная влажность 40-50%) было подготовлено 4 серии образцов микротрубок FF обеих конфигураций: 8 образцов микротрубок D-FF на стекле, 8 образцов микротрубок D-FF на платине, 8 образцов L-FF на стекле и 8 образцов микротрубок L-FF на платине.

Анализ оптических изображений высушенных капель показал, что микротрубки обеих конфигураций представляют собой хаотически расположенные длинные узкие микрокристаллы. Однако, следует отметить, что большинство микротрубок L-FF с одного конца разветвлены (Рисунок 3.1а,в), тогда как микротрубки D-FF в основном представлены в виде цельных микротрубок (Рисунок 3.1б,г).

В качестве параметров морфологии были выбраны длина и диаметр микротрубок. Для более детального сравнения морфологии были проанализированы параметры около 2200 микротрубок D-FF на стекле и 3000 микротрубок D-FF на платине, а также около 1800 микротрубок L-FF на стекле и 1500 микротрубок L-FF на платине (Рисунок 3.2).

Было выявлено, что микротрубки L-FF, выращенные на кремниевых подложках с платиновым напылением, на 43% длиннее микротрубок D-FF, выращенных на аналогичных подложках. Для микротрубок, выращенных на стекле, наблюдалась схожая картина – длина микротрубок L-FF на 46% больше длины микротрубок D-FF. При этом длины микротрубок одной конфигурации, выращенных на разных подложках, различались не более чем на 12% (Таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Параметры микротрубок L-FF и D-FF, выращенных на стекле и кремниевых под-ложках с напыленным слоем платины.

Конфигурация энантиомера	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

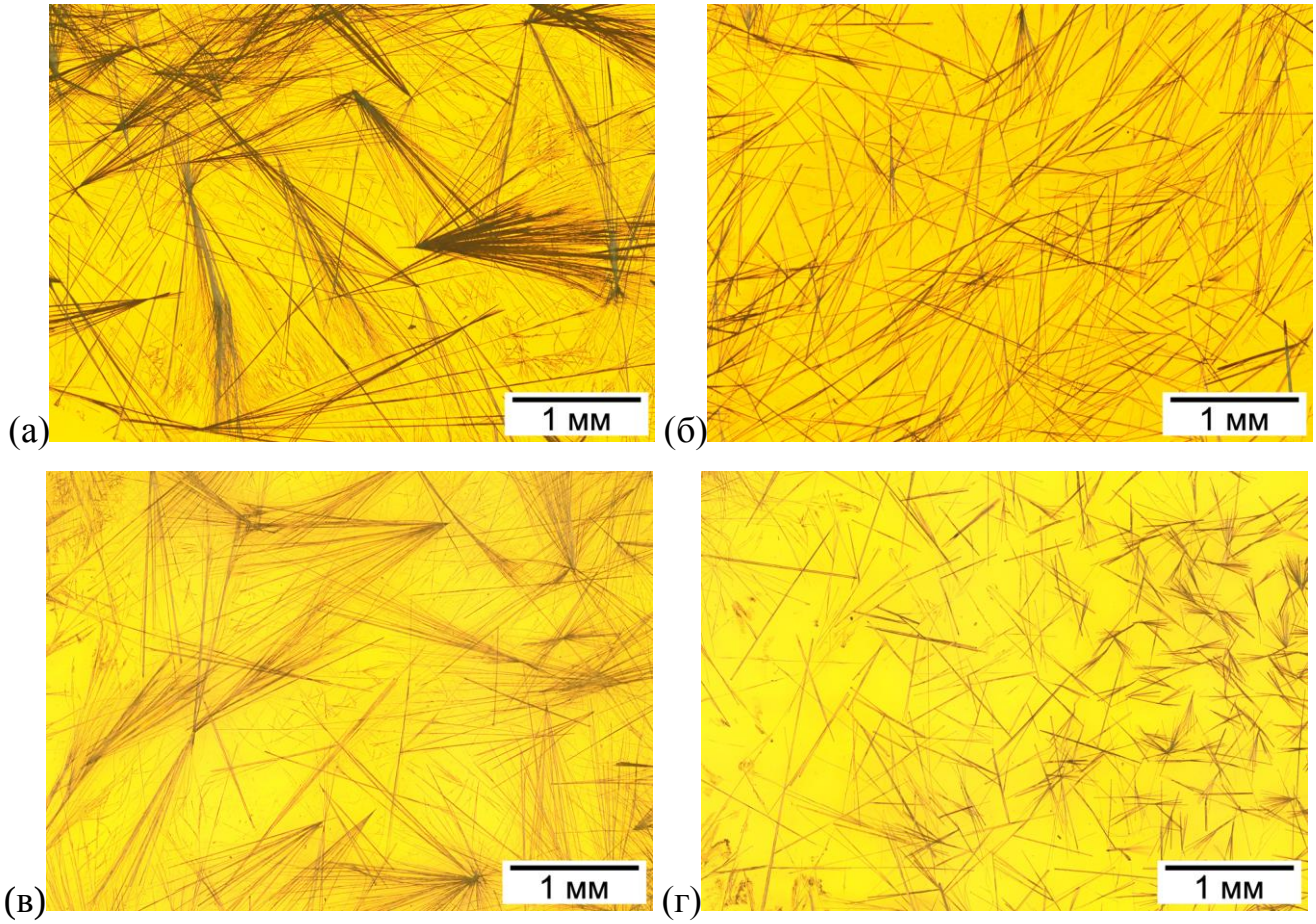


Рисунок 3.1 – Оптические изображения микротрубок (а) L-FF и (б) D-FF, выращенных на кремниевых подложках с платиновым покрытием, (в) L-FF и (г) D-FF, выращенных на стекле.

Обратная картина наблюдалась для диаметров микротрубок двух энантиомеров. Микротрубки L-FF выращенные на платине имеют диаметр на 17% меньше, чем микротрубки D-FF, выращенные также на платине. Диаметр микротрубок L-FF выращенные на стекле на 9% меньше диаметра микротрубок

D-FF также выращенных на стекле. Диаметры микротрубок одной конформации, выращенные на разных подложках практически не различаются (Таблица 3.1).

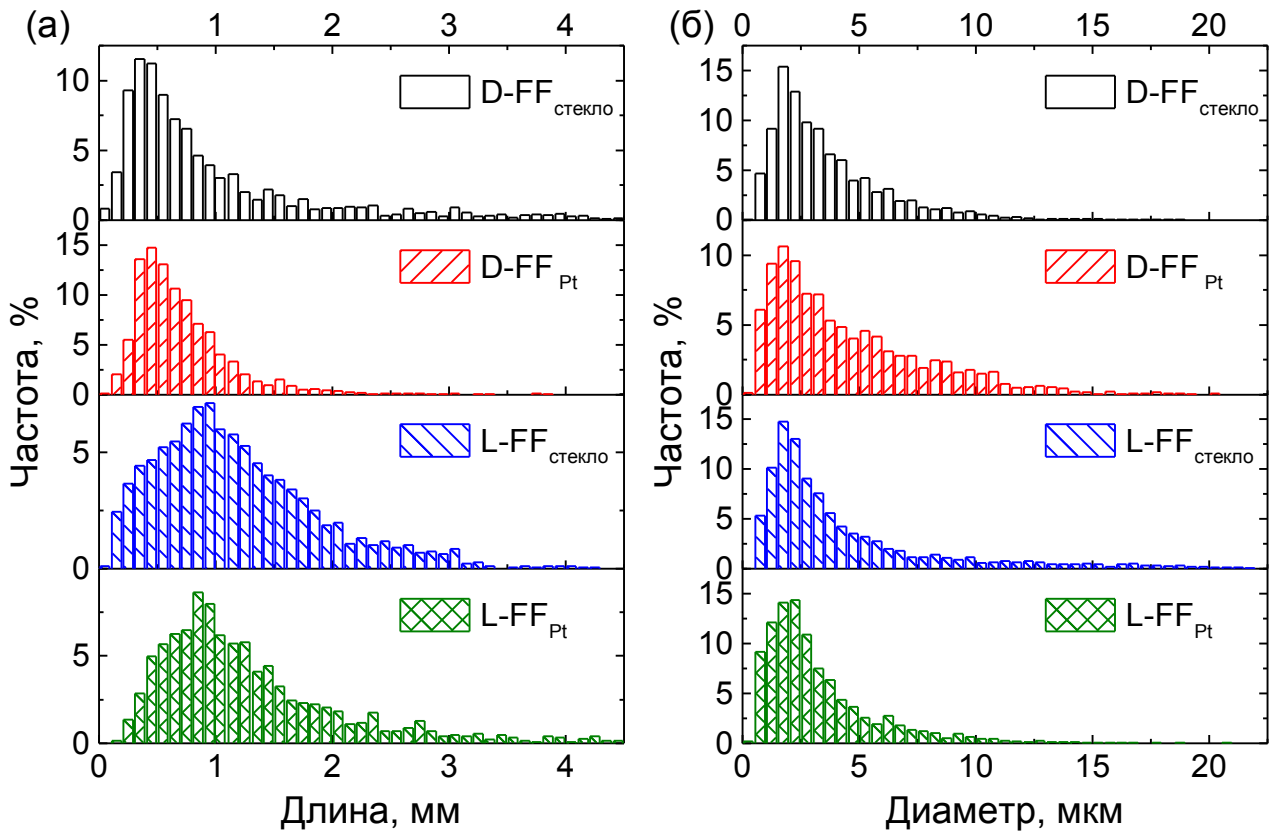


Рисунок 3.2 – Распределение (а) длин и (б) диаметров микротрубок энантиомеров FF, выращенных на разных типах подложек.

Широкое распределение длин микротрубок объясняется их неоднородным ростом в разных частях капель. Однако, при проведении анализа были учтены микротрубки всех возможных размеров. При этом относительно большая ошибка диаметров в первую очередь определяется сравнительно низким разрешением оптических изображений, использованных для анализа. Следует отметить, что использование методик с высоким пространственных разрешением, таких как АСМ или СЭМ, не позволяют получить требуемую надежную выборку. Кроме того, техники АСМ и СЭМ требуют длительных измерений и дополнительной подготовки образцов, соответственно.

Различия в морфологии кристаллов энантиомеров могут быть обусловлены использованием хиральных растворителей и/или хиральных добавок [179]. Подобные вещества могут выборочно взаимодействовать с хиральными

мономерами, что в свою очередь может влиять на условия роста энантиомерных соединений (энантиоселективная кристаллизация) [179-181]. Однако, в данной работе использовались ахиральные растворители – вода и HFP. Таким образом, влияние энантиоселективной кристаллизации полностью исключается.

Другим возможным фактором, влияющим на морфологию кристаллизующихся микроструктур, является наличие примесей в исходных порошках, которые причем могут различаться. В соответствие с общей схемой синтеза пептидов примеси могут образоваться на стадиях присоединения и удаления защитных групп [182]. В случае с дипептидом FF главными примесями могут быть изначальная аминокислота фенилаланин (H-Phe-OH), остатки производных аминокислоты с защитными группами (например Z-Phe-Phe-OH), а также молекулы дикетопиперазина цикло-FF, которые могут появиться в результате локального перегрева молекул FF либо редкого явления спонтанной циклизации при синтезе [183]. Следует отметить, что первые два типа примесей имеют ту же хиральность, что и конечный продукт, а последний тип примесей является ахиральным. Следовательно, эти примеси также не могут приводить к появлению энантиоселективной кристаллизации. Кроме того, коммерческие порошки L-FF и D-FF, использованные в данной работе для кристаллизации микротрубок, имеют высокую чистоту более 98% в обоих случаях.

Тип подложки так же может влиять на морфологию растущих микрокристаллов посредством определения преимущественного зародышеобразования и последующей кристаллизации энантиомеров [179,181]. Использованные для кристаллизации кремниевые подложки с платиновым напылением были вырезаны из одной коммерчески приобретенной пластины, тогда как стекло является аморфным материалом. Влиянием имеющихся микродефектов на поверхности подложек можно пренебречь ввиду большого количества проанализированных микротрубок. Из полученных результатов можно заметить, что тип подложки (стекло или платина) в данном случае слабо влияет на морфологию микротрубок как L-FF, так и D-FF (Рисунок 3.1). При этом

различия в длинах микротрубок L-FF и D-FF схоже как в случае выращивания на кремниевой подложке с платиновым напылением, так и на стекле (Таблица 3.1).

Таким образом, обнаруженное различие в морфологии энантиомеров FF не является следствием энантиоселективной кристаллизации или энантиоселективного зародышеобразования. Кроме того, микротрубки L-FF и D-FF были выращены одновременно из растворов с одинаковыми концентрациями и кислотностью при одинаковых внешних условиях (температура, относительная влажность, давление и так далее). Следовательно, наблюдаемое различие должно объясняться особенностями в кинетике роста микротрубок энантиомеров FF.

3.2 Кинетика роста микротрубок энантиомеров FF

Исследование роста микротрубок L-FF и D-FF производилось *in situ* во время сушки капель водных растворов на подложке. Было выявлено, что микротрубки энантиомеров FF имеют схожую кинетику роста [184]. Большинство трубок начинают расти на границе подложка – вода – воздух и растут вглубь объема капли раствора. Следует отметить, что некоторые пучки трубок образуются на поверхности капли на границе раздела вода – воздух или в объеме капли раствора и осаждаются на поверхность подложки в процессе высыхания. Такие пучки трубок не рассматривались в данной работе, поскольку, вероятно, формируются в исходном растворе еще до момента наблюдения.

Анализ последовательности кадров, полученных в процессе высыхания капель и роста микротрубок в них, позволил получить зависимость длины микротрубок энантиомеров от времени. Было выявлено, что для микротрубок обеих конформаций наблюдается скачкообразный рост, однако в случае L-FF скачки являются гораздо менее регулярными по сравнению с D-FF (Рисунок 3.3). Таким образом, для микротрубок L-FF преобладает постоянный рост на протяжении всего процесса формирования, тогда как для микротрубок D-FF характерны частые перемежающиеся периоды роста и покоя. Следует также отметить, что средняя скорость роста микротрубок L-FF составляет около 0,5

мкм/с, что почти в 4 раза меньше средней скорости роста микротрубок D-FF (около 2 мкм/с). Однако, на отдельных участках скорость роста микротрубок L-FF достигает 6,9 мкм/с, тогда как для микротрубок D-FF скорость роста на отдельных участках не превышает 4,5 мкм/с [184].

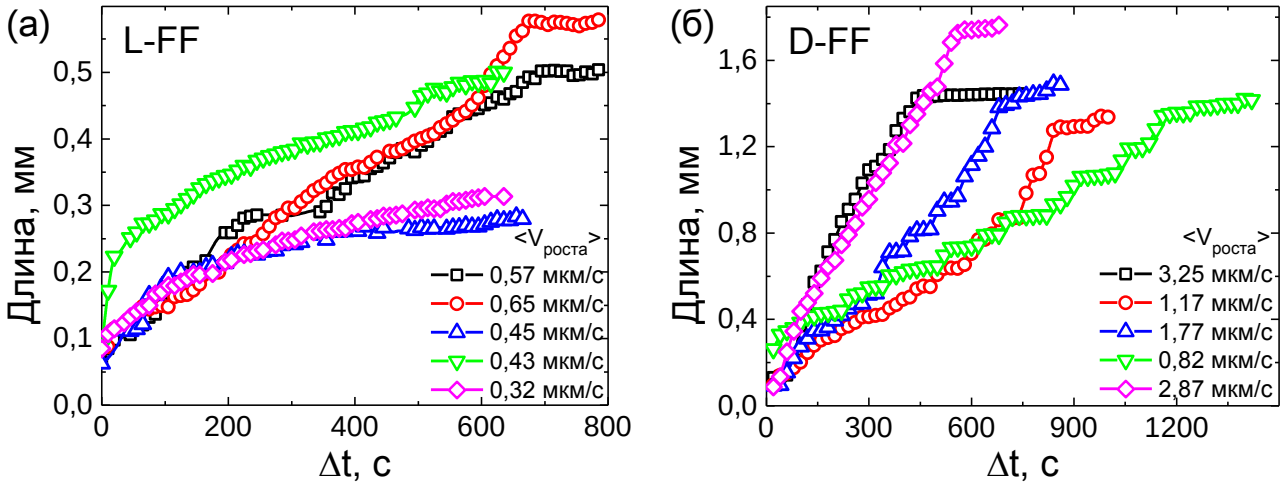


Рисунок 3.3 – Графики зависимости длины растущих микротрубок (а) L-FF и (б) D-FF от времени.

Механизм формирования микротрубок D-FF был ранее описан в диссертации Васильева С.Г. [185] с помощью модели ОДА [184]. Согласно этой модели, формирование и удлинение микротрубки происходит за счет локального пересыщения раствора в области растущего конца. Скачкообразное поведение обуславливается степенью пересыщения в области растущего конца, которая циклически меняется в процессе роста. Вследствие увеличение локальной концентрации мономеров D-FF выше порогового значения начинается рост нанотрубок. Впоследствии локальная концентрация мономеров снижается, что приводит к замедлению роста и его последующей остановке до тех пор, пока за счет диффузии в растворе локальная концентрация мономеров снова не превысит пороговое значение. [185].

Следует отметить, что данная модель будет работать не только в условия локальной концентрации близкой к критическому значению, но и также в условиях значительно превышенной локальной концентрации. В случае роста микротрубок D-FF локальная концентрация находится вблизи критического

значения, что и приводит к скачкообразному поведению. Однако в случае микротрубок L-FF локальная концентрация мономеров, очевидно, значительно превышает критический уровень, при котором прекращается рост нанотрубок, и, таким образом, скачкообразное поведение роста проявляется не регулярно.

3.3 Кристаллическая структура микротрубок энантиомеров FF

Для полной характеристики микротрубок L-FF и D-FF была изучена кристаллическая структура микротрубок D-FF. Рентгенографические данные для микротрубок L-FF были взяты из работы Горбица (Görbitz) [99]. Известно, что с помощью РСА можно различить энантиомерные соединения и определить их абсолютную конфигурацию [186]. Было обнаружено, что параметры элементарной ячейки кристаллической решетки микротрубок D-FF близки со значениями параметров для микротрубок L-FF, однако пространственная группа симметрии отличается (Таблица 3.2). Из литературных данных следует, что микротрубки L-FF принадлежат к группе $P6_1$, тогда как РСА данных по микротрубкам D-FF показал, что они принадлежат к группе $P6_5$. Очевидно, что эта разница обусловлена различной хиральностью мономеров FF.

Таблица 3.2 – Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки микротрубок L-FF [99] и D-FF.

	L-FF	D-FF
Температура измерений, К	150	140
Кристаллическая система	Гексагональная	
Пространственная группа симметрии	$P6_1$	$P6_5$
a, Å	24.0709(13)	23.9468(14)
b, Å	24.0709(13)	23.9468(14)
c, Å	5.4560(4)	5.4411(2)
Объем ячейки, Å^3	2737.7(3)	2702.2(2)
Плотность, г/см^3	1.299	1.281

Известные 230 кристаллографических групп, описанных в главе 1.1, были определены с использованием правосторонней декартовой системы координат [7]. Однако для энантиомерных соединений в стереохимии часто используется также левосторонняя декартова система координат с использованием 11 пар энантиоморфных кристаллографических групп, включающих в себя пару $P6_1$ – $P6_5$ [4]. Эти две группы различаются только направлением смещения оси симметрии 6 порядка (Рисунок 3.4), что приводит к различному закручиванию нанотрубок энантиомеров FF: правосторонняя спираль для L-FF и левосторонняя спираль для D-FF (Рисунок 3.5).

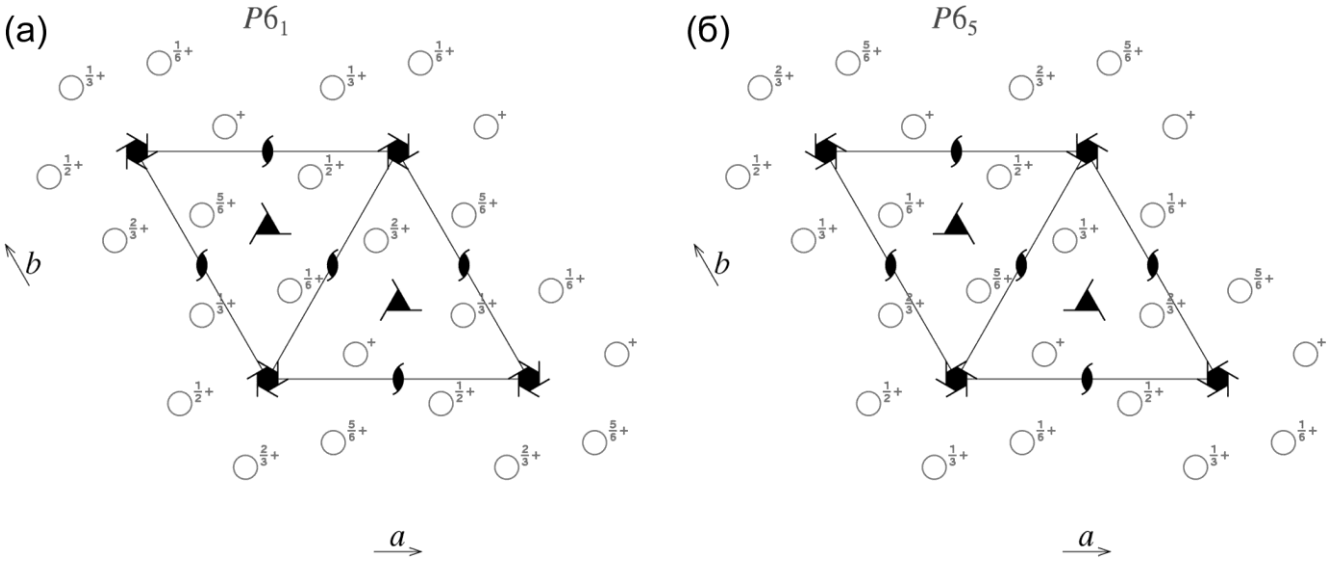


Рисунок 3.4 – Диаграммы элементов симметрии и их положения для пространственных групп симметрии (а) $P6_1$ и (б) $P6_5$. Адаптация из [187]

Из проанализированных кристаллографических данных видно, что хиральность нанотрубок не коррелирует с хиральностью соответствующих мономеров. Хиральность супрамолекулярных комплексов, образованных вследствие молекулярной самосборки, является результатом пространственного расположения молекул [180,188]. Более того, супрамолекулярная хиральность на прямую не связана с хиральностью индивидуальных молекул, поскольку ахиральные молекулы также могут образовывать хиральные комплексы и структуры [188,189]. Однако, сохранение хиральности при переходе от единичной молекулы к хиральным кластерам определенного размера, а затем и к целому

хиральному комплексу наблюдалось в самосборке хирально организованных монослоев [190,191]. В то же время, чередование хиральных молекул по типу «L-D-L-D», приводящее к получению ахиральной структуре в целом, может быть обнаружено во многих биологических системах, таких как ДНК, фосфолипидные комплексы, вирусы, бактерии и так далее [188,192,193].

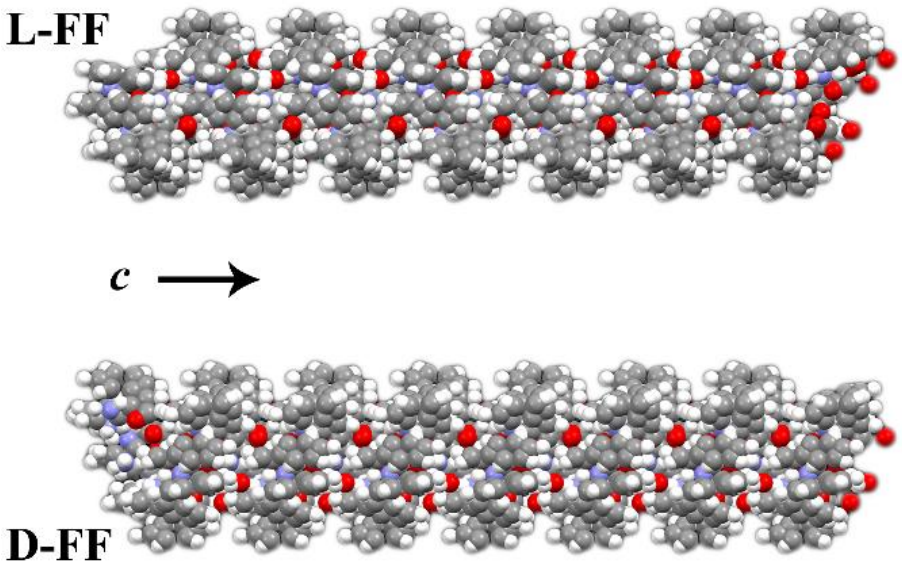


Рисунок 3.5 – Различное закручивание нанотрубок (а) L-FF и (б) D-FF. Масштаб вдоль оси *c* увеличен в 3 раза.

3.4 Моделирование роста микротрубок энантиомеров FF

Для определения особенностей кинетики роста микротрубок L-FF и D-FF была рассчитана полная энергия кольца из 6 мономеров для каждого энантиомера. Координаты атомов в кольцах для L-FF были взяты из кристаллографических данных, опубликованных Горбицем [99], для D-FF – из новых кристаллографических данных. Было обнаружено, что для L-FF полная энергия кольца из шести мономеров равна -21,812 кэВ, а для D-FF полная энергия кольца из шести мономеров незначительно ниже и составляет -21,820 кэВ.

Поскольку рост микротрубок FF рассматривается с точки зрения роста кристаллов из пересыщенных растворов, то энергия присоединения мономера к растущей нанотрубке может зависеть от его хиральности, и вследствие этого влиять на кинетику роста. Была рассмотрена модель присоединения одного

мономера к незавершенному кольцу из пяти молекул. Рассчитывалась энергия системы при приближении мономера к незавершенному кольцу и сравнивалась с полной энергии кольца из шести мономеров. Было определено, что изменение полной энергии близко по значению для L-FF и D-FF даже на расстоянии более 100 Å (Рисунок 3.6). Причем направление движения мономера не влияет на полную энергию системы. Таким образом, мономеры энантиомеров FF имеют схожий незначительный вклад в полную энергию колец, и, таким образом, различие в хиральности одиночных мономеров не объясняет различие в кинетике роста микротрубок энантиомеров FF.

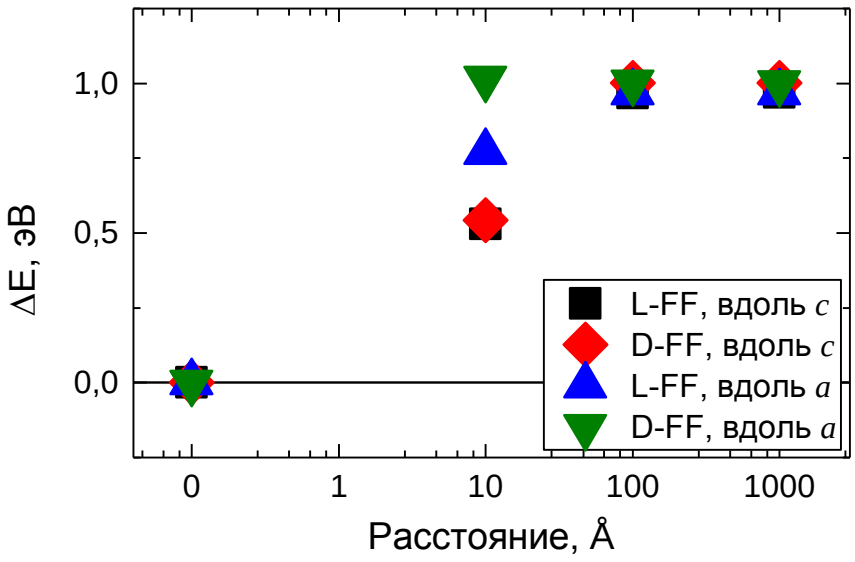


Рисунок 3.6 – Изменение полной энергии колец L-FF и D-FF при смещении одного мономера на расстояние R вдоль различных кристаллографических осей.

Поскольку формирование микротрубок происходит через промежуточное состояние с образованием колец из 6 мономеров, взаимодействующих друг с другом для дальнейшего формирования нанотрубок [103], рассчитывалась энергия взаимодействия двух колец L-FF или D-FF. Рассматривалась система их двух колец расположенных на расстоянии *R* вдоль оси *c* (взаимодействие колец на растущей грани микротрубки) или оси *a* (взаимодействие колец на боковой грани микротрубки) (Рисунок 3.7а,б). При вычислениях изменялось только расстояние

между центрами колец *R* с начальным значением 100 Å, тогда как внутренняя структура колец и эффективные заряды атомов были закреплены.

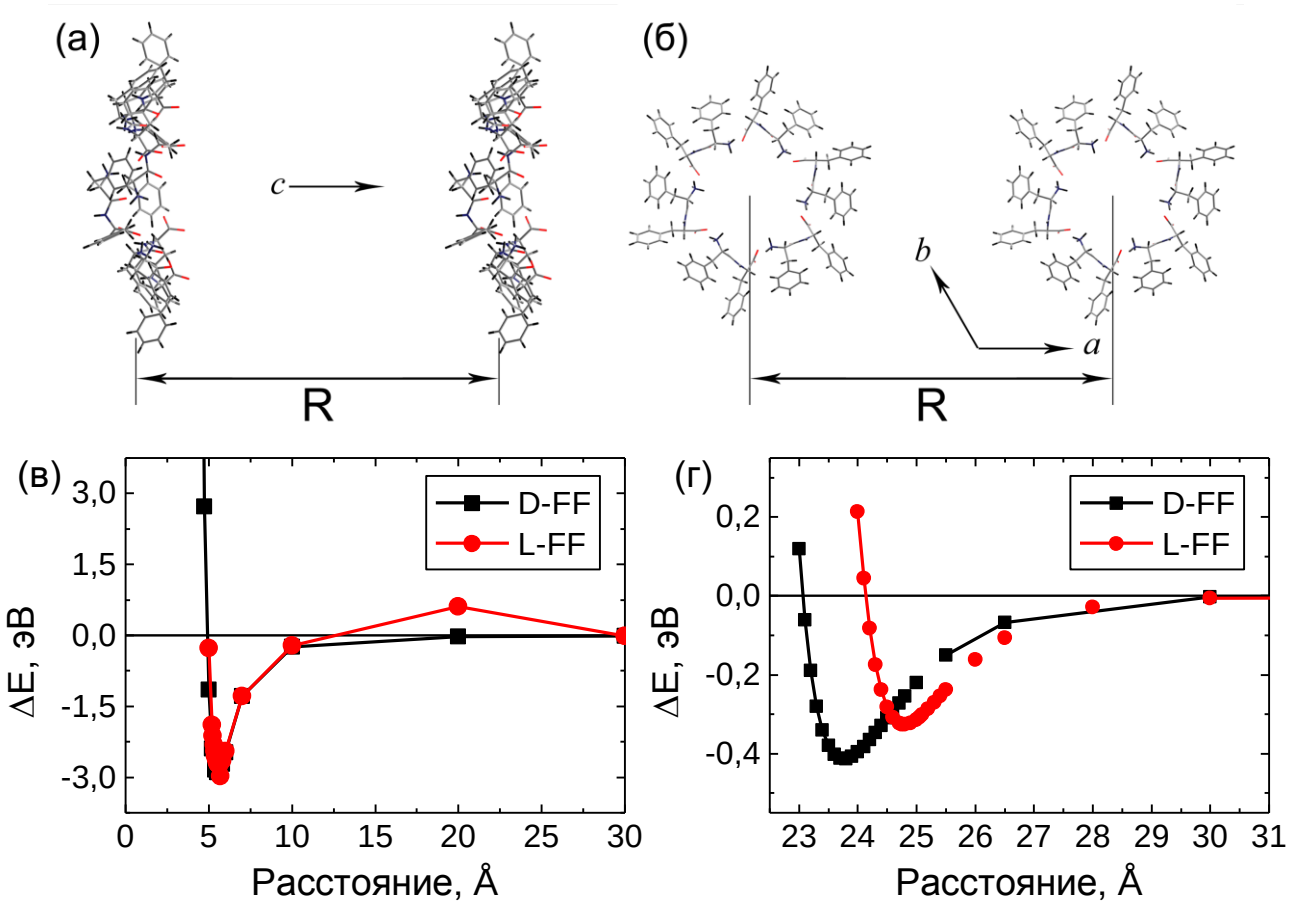


Рисунок 3.7 – Расположение колец FF при расчетах вдоль (а) оси *c* и (б) оси *a*. Изменение энергии взаимодействия колец от расстояния между ними при расположении колец вдоль (в) оси *c* и (г) оси *a*.

В обоих случаях приближение колец друг к другу приводит к постепенному уменьшению энергии системы и после определенного расстояния к ее резкому возрастанию, то есть к формированию потенциальной ямы (Рисунок 3.7в,г, Таблица 3.3). При расположении колец вдоль оси *c* равновесное расстояние R_0 и минимум энергии взаимодействия E_0 имеют практические одинаковые значения для колец L-FF и D-FF. Величины R_0 близки к значениям параметров ячеек микротрубок *c*. При расположении колец вдоль оси *a* равновесное расстояние R_0 так же схоже для колец L-FF и D-FF и близко к значениям параметров ячеек *a*. Однако, абсолютная величина энергии взаимодействия колец E_0 для L-FF

примерно на 25% меньше, чем для D-FF. Значения величин R_0 и E_0, полученные методом AMBER для колец L-FF и D-FF, а также методом BIO+(CHARMM) для колец D-FF, близки со значениями этих величин, полученных методом MM+, таким образом можно исключить зависимость результатов от используемого метода вычислений.

Таблица 3.3 – Равновесные параметры взаимодействия двух колец разных энантиомеров FF.

		L-FF		D-FF	
	Ось смещения:	*c*	*a*	*c*	*a*
R_0, Å	MM+	5,7	24,8	5,6	23,8
	AMBER	–	24,8	–	23,8
	BIO+(CHARMM)	–	–	–	23,8
E_0, эВ	MM+	-2,984	-0,326	-2,881	-0,413
	AMBER	–	-0,357	–	-0,410
	BIO+(CHARMM)	–	–	–	-0,400

Самосборка микротрубок FF является динамическим процессом, в котором сборка и растворение происходят одновременно. Таким образом, решающим параметром в кинетике роста микротрубок является баланс вблизи растущей грани между концентрациями первичных колец, образованных мономерами в растворе, и вторичных колец, появившихся в результате растворения микротрубки. Концентрация вторичных колец, в свою очередь, зависит от энергии взаимодействия между кольцами и микротрубкой на ее растущей и боковой гранях. Поскольку энергии взаимодействия между кольцами вдоль оси микротрубки практически одинаковы для обоих мономеров, то вероятность отсоединения кольца с растущей грани, которая обратно пропорциональна E_0, практически не зависит от хиральности кольца. В то же время, вероятность отсоединения кольца с боковой грани должна быть в 1,3 раза больше для L-FF,

чем для D-FF из-за выявленного различия в энергиях взаимодействия между кольцами в поперечном направлении.

Из полученных результатов следует, что рост микротрубок D-FF определяется в первую очередь потоком первичных колец за счет диффузии из отдаленных областей раствора. Недостаток первичных колец вблизи растущей грани и ограниченная скорость диффузии приводит ступенчатому росту микротрубок D-FF.

Однако в случае L-FF недостаток первичных колец может быть компенсирован потоком вторичных колец, которые гораздо легче отделяются от боковой грани микротрубки благодаря меньшей энергии взаимодействия. Вторичные кольца могут поддерживать рост микротрубок вдоль оси, компенсируя при этом недостаток первичных колец вблизи растущей грани также из-за ограниченной скорости диффузии, вследствие чего рост микротрубок L-FF имеет непрерывный характер. Общее время продольного роста микротрубок L-FF в таком случае будет больше по сравнению с D-FF. Таким образом, микротрубки L-FF должны иметь большую длину, но при этом меньший диаметр по сравнению с микротрубками D-FF. Полученные выводы согласуются с экспериментальными результатами (Таблица 3.1).

Кроме того, более низкая энергия взаимодействия колец L-FF в поперечном направлении также может приводить к расщеплению микротрубок из-за слабого взаимодействия между соседними нанотрубками. Подобное расщепление также было экспериментально обнаружено в микротрубках L-FF, тогда как в микротрубках D-FF расщепление практически не наблюдалось (Рисунок 3.1).

Важно отметить, что взаимодействие между большим количеством колец должно приводить к более глубокой потенциальной яме, а разница в энергиях взаимодействий между кольцами L-FF и D-FF может быть несколько уменьшен. Рассмотрение таких многочастичных взаимодействий является темой для дальнейших исследований. Однако взаимодействие между первичными или вторичными кольцами в растворе и микротрубкой во время ее роста происходит в

основном на уровне одиночных колец, где хиральности существенно влияет на кинетику роста и получаемую морфологию микротрубок FF.

3.5 Пьезоэлектрические свойства микротрубок энантиомеров FF

По результатам теоретических расчетов, опубликованных в статье [152], величина поляризации в нанотрубках L-FF должна быть в 1,4 раза больше, чем в нанотрубках D-FF. Исходя из этого, можно предположить, что микротрубки L-FF и D-FF должны обладать разными пьезоэлектрическими свойствами, и как следствием различной величиной пьезоэлектрических коэффициентов. Для того чтобы проверить это предположения были проведены измерения пьезоэлектрических свойств микротрубок FF обеих конфигураций с помощью СМПО и определены их продольные эффективные локальные пьезоэлектрические коэффициенты.

Для измерений пьезоэлектрического отклика были взяты серии образцов микротрубок L-FF и D-FF, выращенных на кремниевых подложках с платиновым напылением в которых выбирались микротрубки, лежащие отдельно и имеющие полный контакт с поверхностью подложки (Рисунок 3.8).

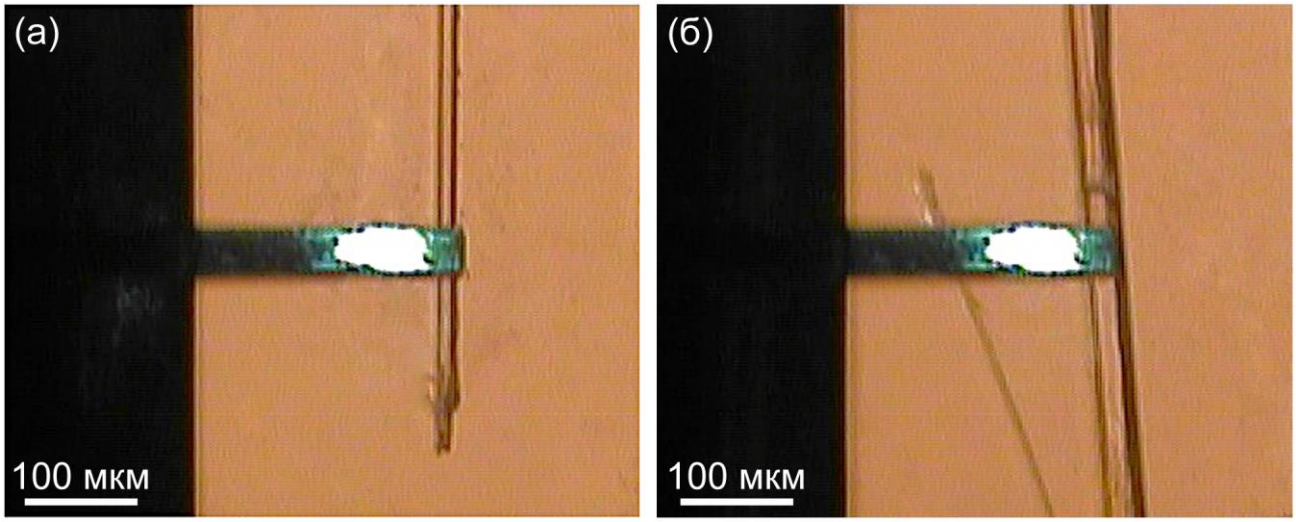


Рисунок 3.8 – Оптические изображения микротрубок (а) L-FF и (б) D-FF, расположенных под зондом при СМПО измерениях пьезоэлектрических свойств.

При сканировании микротрубок энантиомеров FF с дискретным увеличением подаваемого на зонд напряжения было определено, что микротрубки

показывали однородный латеральный пьезоэлектрический отклик при одной величине напряжения (Рисунок 3.9). СМПО позволяет различать области с разным направлением поляризации за счет того, что фаза пьезоэлектрического отклика в областях с различным направлением поляризации различается [153]. Таким образом, можно заключить, что индивидуальные нанотрубки, из которых состоят микротрубки, упакованы параллельно друг другу, то есть имеют одинаковое направление поляризации.

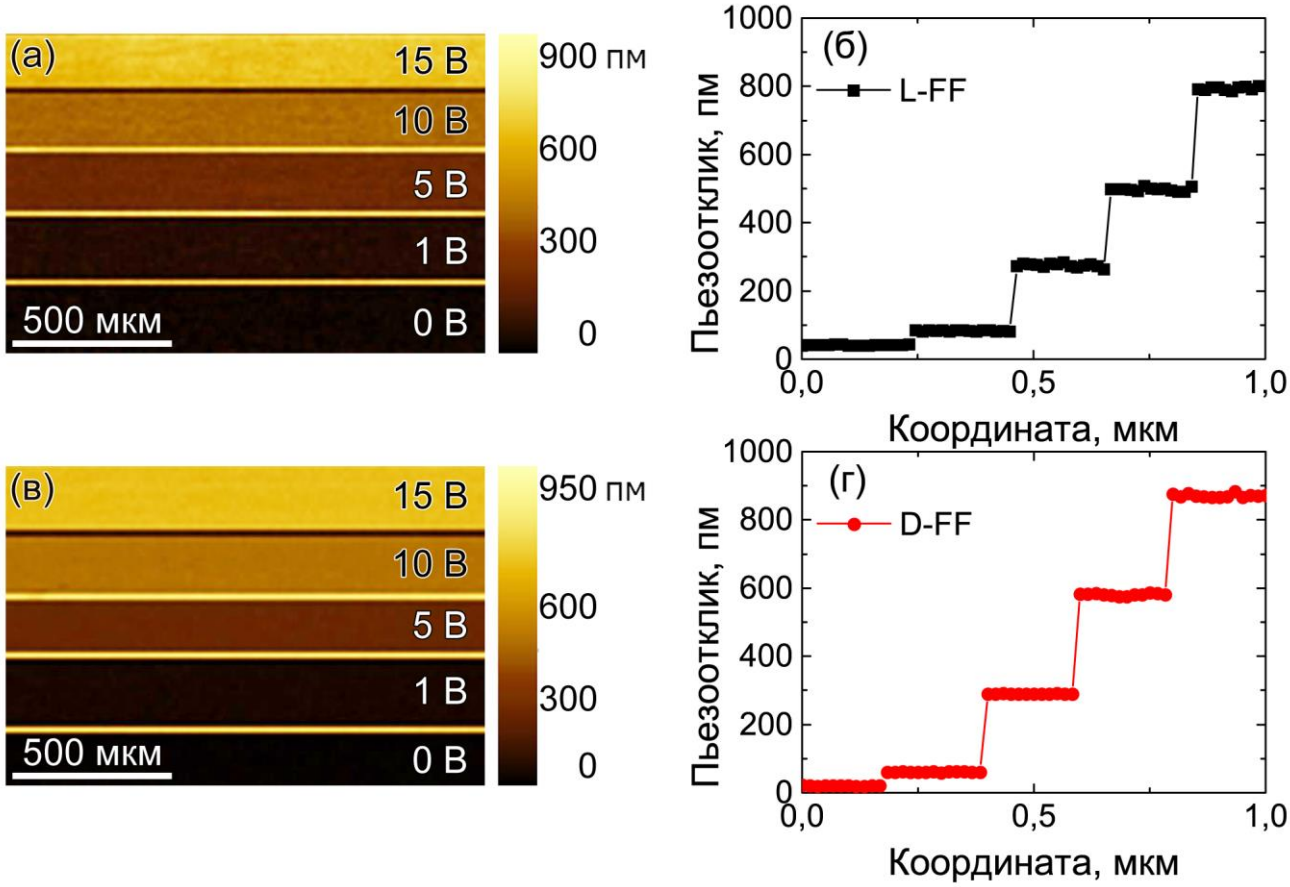


Рисунок 3.9 – СМПО изображения и усредненные поперечные профили сечения латерального пьезоэлектрического отклика микротрубок (а,б) L-FF и (в,г) D-FF, полученные при сканировании с дискретным увеличением подаваемого на зонд напряжения.

Следует отметить, что при этом вертикальный отклик в микротрубках как L-FF, так и D-FF находился на уровне шума при любом подаваемом на зонд напряжении, из чего следует, что в них отсутствует радиальный

пьезоэлектрический отклик. Вследствие этого, эффективные радиальные пьезоэлектрические коэффициенты микротрубок энантиомеров FF равны нулю.

Зависимости, полученные при усреднении СМПО данных по профилям при одном напряжении, аппроксимировались линейной функцией (2.6) для определения величины эффективных локальных продольных пьезоэлектрических коэффициентов (Рисунок 3.10). Было определено, что распределение величин эффективных продольных пьезоэлектрических коэффициентов для микротрубок L-FF составляет 60,1 ± 8,1 пм/В, а для D-FF – 61,3 ± 12,9 пм/В (Рисунок 3.11).

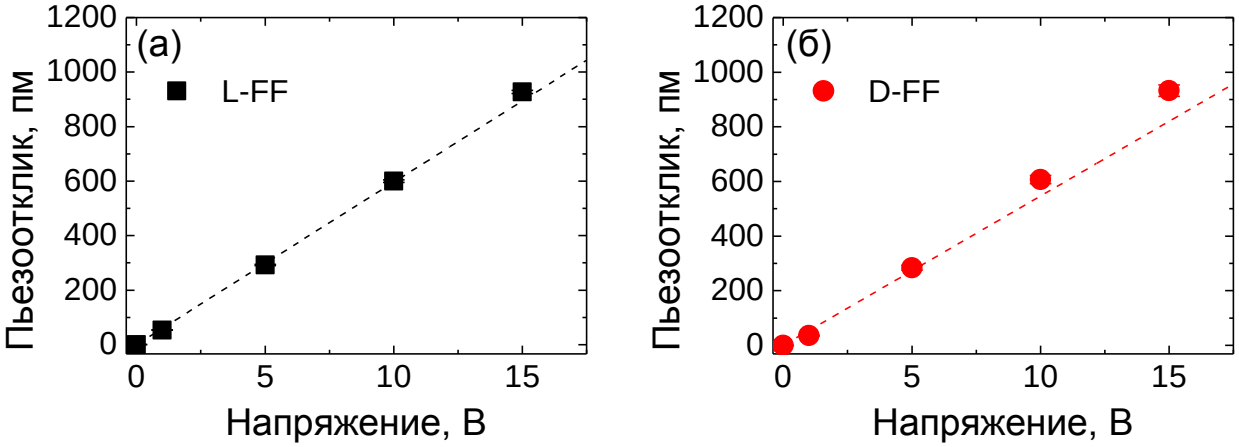


Рисунок 3.10 – Типичный вид зависимостей латерального пьезоэлектрического отклика для (а) L-FF и (б) D-FF микротрубок от напряжения, подаваемого на зонд.

Таким образом, систематические измерения локальных пьезоэлектрических свойств микротрубок энантиомеров дифенилаланина показали, что микротрубки L-FF и D-FF показывают пьезоэлектрический отклик на одном уровне. Стоит отметить, что различия в величинах продольных эффективных локальных пьезоэлектрических коэффициентов микротрубок энантиомеров FF не превышают 2%.

Для объяснения обнаруженного сходства пьезоэлектрических свойств микротрубок энантиомеров FF при выявленных ранее различиях в морфологии и кинетике роста требуются дальнейшие эксперименты по моделированию дипольных моментов в микротрубках L- и D-конфигураций с использованием

экспериментально полученных кристаллографических данных без оптимизации геометрии.

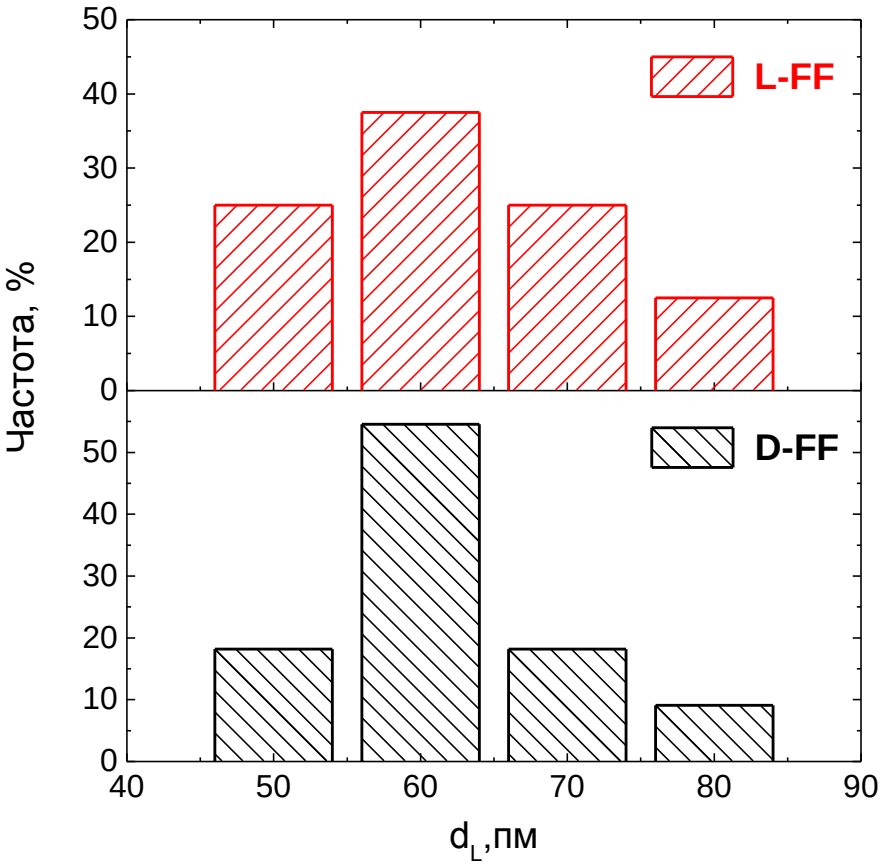


Рисунок 3.11 – Распределение величин эффективных локальных продольных пьезоэлектрических коэффициентов d_L для микротрубок L-FF и D-FF.

3.6 Краткие выводы

1) Микротрубки L-FF вырастают на 45% длиннее микротрубок D-FF при одинаковых условиях. При этом диаметры микротрубок обоих энантиомерных конфигураций близки по значениям.
2) Микротрубки L-FF имеют менее регулярный скачкообразный рост по сравнению с микротрубками D-FF. Средняя скорость роста микротрубок L-FF в 4 раза меньше, чем для D-FF, тогда как максимальная скорость роста L-FF достигает 6,9 мкм/с, а для D-FF – 4,5 мкм/с.
3) Микротрубки обоих энантиомерных конфигураций обладают близкими параметрами элементарной ячейки, но различаются группой симметрии:

L-FF – $P6_1$, D-FF – $P6_5$, что проявляется в противоположном закручивании спиралей нанотрубок.

4) Различия в кинетике роста отнесены за счет различий в величине энергии радиальной агрегации двух колец из шести мономеров, которая для L-FF на 25% меньше, чем для D-FF.
5) Показано, что микротрубки энантиомеров FF обладают однородным пьезоэлектрическим откликом, что свидетельствует о параллельном упорядочении индивидуальных нанотрубок.
6) Несмотря на различия в морфологии и кинетике роста микротрубки L-FF и D-FF обладают близкими значениями локальных пьезоэлектрических коэффициентов.

Глава 4. Влияние включений наночастиц в микротрубках FF на их морфологию, кинетику роста и пьезоэлектрические свойства

4.1 Морфология композитных микротрубок FF с наночастицами

По методике, описанной в главе 2.3.1, были подготовлены 3 серии образцов с композитными микротрубками FF с наночастицами оксидов титана, цинка и кремния. Было подготовлено 3 серии образцов композитных микротрубок: 4 образца композитных микротрубок FF с наночастицами TiO_2, 4 образца – с наночастицами SiO_2 и 4 образца – с наночастицами ZnO. Поскольку в третьей главе было показано, что морфология микротрубок D-FF не зависит от типа подложки, для композитных микротрубок использовались кремниевые подложки с платиновым напылением.

Морфология композитных микротрубок FF с наночастицами схожа с морфологией микротрубок D-FF без включений наночастиц, выращенных в чистой деионизованной воде («чистые» микротрубки FF). Композитные микротрубки с наночастицами диоксида кремния в основном образуют пучки, которые легко разделяются на отдельные микрокристаллы, тогда как с наночастицами диоксида титана и оксида кремния композитные микротрубки преимущественно образуют отдельные микрокристаллы (Рисунок 4.1). Во всех случаях на подложках также видны агрегаты наночастиц, которые обычно образуются при высыхании водных суспензий наночастиц [194].

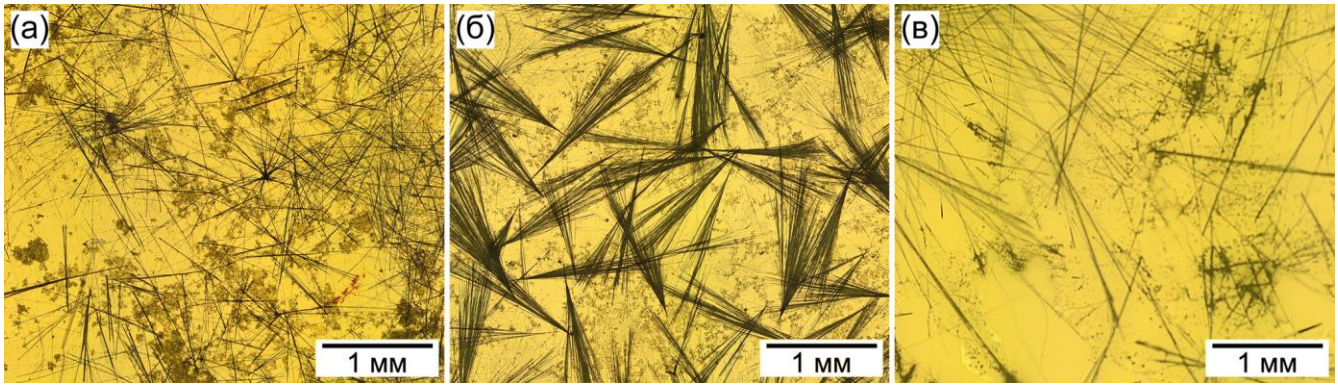


Рисунок 4.1 – Оптические изображения композитных микротрубок FF с наночастицами (а) TiO_2, (б) SiO_2 и (в) ZnO.

Визуализация композитных микротрубок FF с наночастицами с помощью СЭМ показала, что наночастицы любого типа локализованы на поверхности микротрубок (Рисунок 4.2а), а также оставляют небольшие отверстия и полости при проникновении внутрь структуры микротрубок (Рисунок 4.2б). Кроме того, наночастицы существенно нарушают плотную упаковку индивидуальных нанотрубок (Рисунок 4.2в). Таким образом, полученные композитные микротрубки являются пористым материалом.

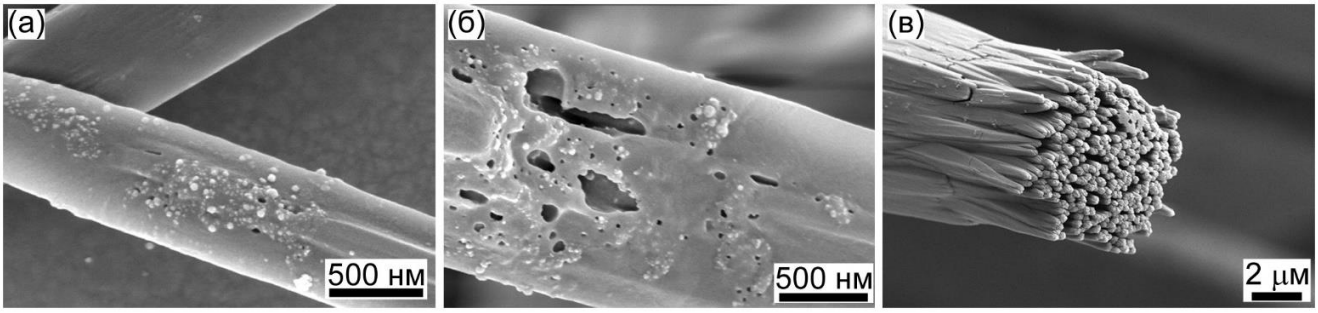


Рисунок 4.2 – СЭМ изображения композитных микротрубок FF с наночастицами SiO_2: (а) наночастицы на поверхности, (б) отверстия и полости, образованные наночастицами, (в) нарушение плотной упаковки нанотрубок.

По оптическим изображениям также был проведен анализ длин и диаметров композитных микротрубок FF с наночастицами. Были проанализированы параметры около 500 композитных микротрубок с наночастицами TiO_2, около 550 – с наночастицами SiO_2, и около 800 – с наночастицами ZnO (Рисунок 4.3). Было выявлено, что включения наночастиц значительно изменяют длину композитных микротрубок, однако их диаметры близки по значению к чистым микротрубкам FF (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Параметры чистых и композитных микротрубок FF.

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

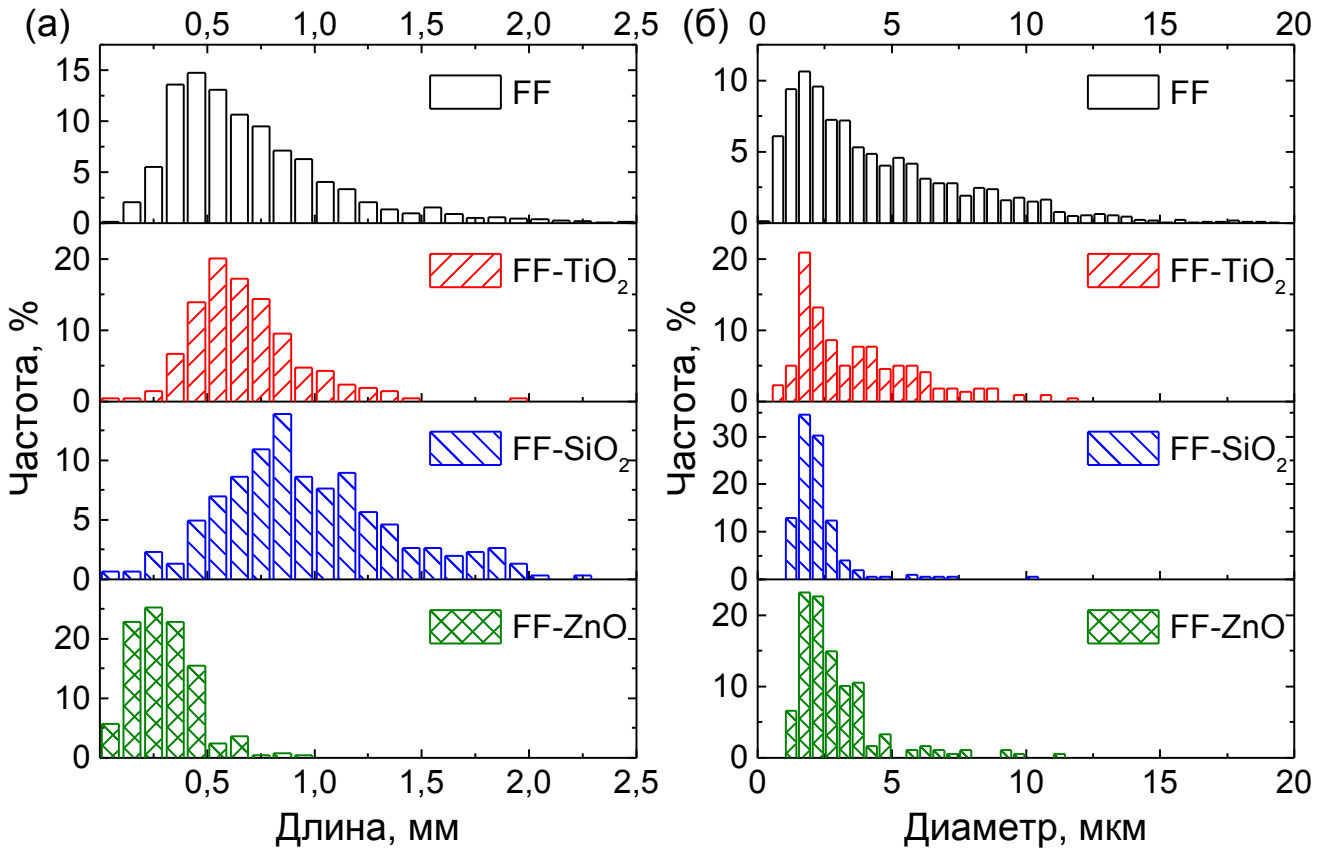


Рисунок 4.3 – Распределение (а) длин и (б) диаметров композитных микротрубок FF с наночастицами.

В случае добавления наночастиц диоксида кремния и диоксида титана длина композитных микротрубок существенно увеличивается, причем эффект увеличения длины наиболее значителен для наночастиц большего размера (Рисунок 4.4). Как было показано выше включения наночастиц проводят к появлению большого количества полостей, таким образом плотность пористых композитных микротрубок должна быть существенно меньше плотности чистых микротрубок FF. Следует отметить, что для выращивания как чистых микротрубок FF, так и композитных микротрубок FF с наночастицами использовалось одинаковое количество порошка FF, то есть одинаковое количество мономеров. С учетом что весь материал был израсходован при самосборке микротрубок, композитные микротрубки при их меньшей плотности очевидно могут достигать большей длины по сравнению с чистыми микротрубками FF.

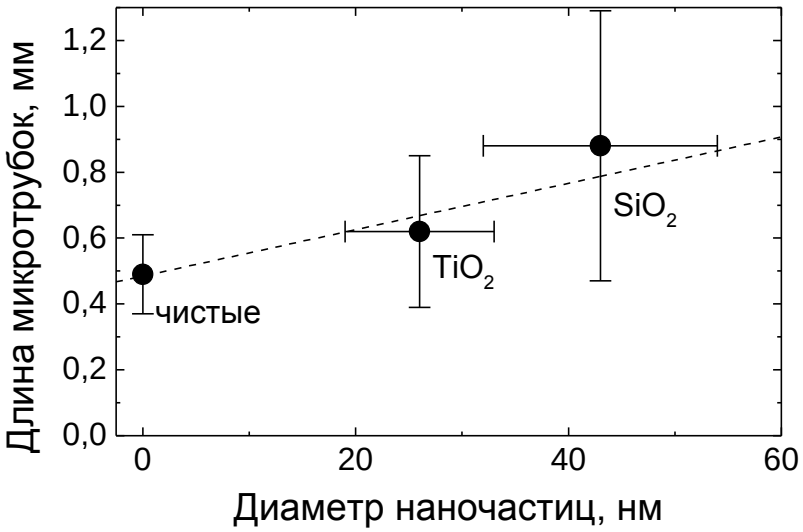


Рисунок 4.4 – Зависимость длины композитных микротрубок от диаметра наночастиц.

Для композитных микротрубок FF с наночастицами оксида цинка, тем не менее, наблюдается обратная зависимость – композитные микротрубки на 45% короче чистых. Такое поведение может быть объяснено тем, что цинк является очень активным металлом и выступает в качестве активных центов зародышеобразования в начале процесса самосборки микротрубок. Вследствие чего образуется большее число композитных микротрубок, но с меньшей длинной, которая ограничена общим числом мономеров в растворе.

4.2 Кинетика роста композитных микротрубок FF с наночастицами

Исследование роста композитных микротрубок с наночастицами производилось аналогично чистым *in situ* во время сушки капель водных растворов на подложке. Было определено, что при использовании суспензий наночастиц с концентрацией 0,5 мг/мл вместо чистой деионизованной воды характер кинетики роста существенно не изменяется – для всех типов использованных наночастиц наблюдается нерегулярный скачкообразный рост (Рисунок 4.5).

Однако, присутствие наночастиц в водном растворе существенно влияет на скорость роста композитных микротрубок. Средняя скорость роста композитных микротрубок заметно ниже по сравнению с чистыми микротрубками FF, для

которых средняя скорость варьируется от 0,82 до 3,25 мкм/с. В присутствии наночастиц диоксида титана средняя скорость роста композитных микротрубок составляет 0,6-1,2 мкм/с, тогда как их максимальная скорость роста достигает 5,5 мкм/с. С наночастицами диоксида кремния средняя скорость композитных микротрубок варьируется в пределах 0,1-0,2 мкм/с, а максимальная скорость роста не превышает 0,6 мкм/с. Средняя скорость роста композитных микротрубок в присутствии наночастиц оксида цинка также мала и варьируется в пределах 0,1-0,3 мкм/с, однако их максимальная скорость роста достигает 1,4 мкм/с.

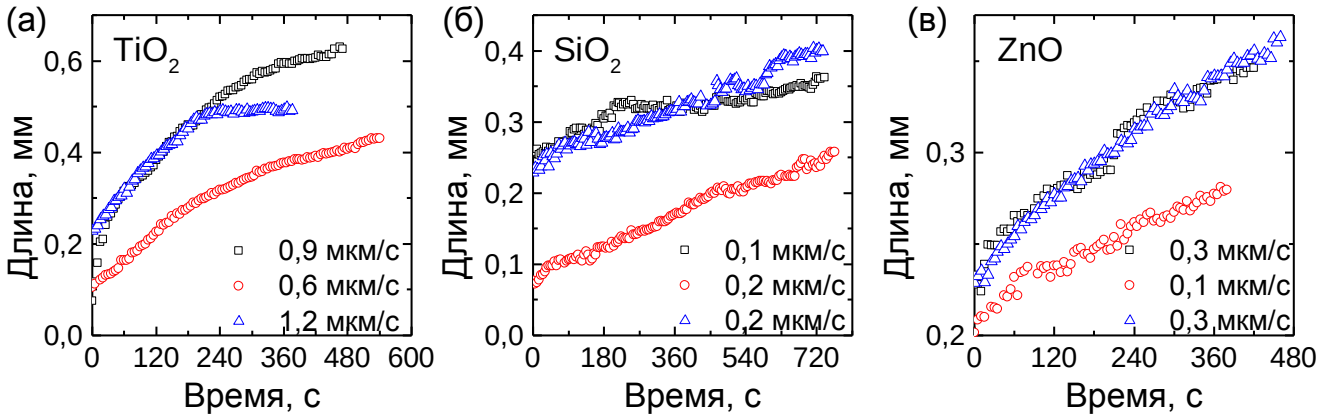


Рисунок 4.5 – Зависимости длины композитов с наночастицами (а) TiO_2, (б) SiO_2 и (в) ZnO от времени.

4.3 Модель роста микротрубок FF в присутствии наночастиц

Для описания формирования структурных дефектов в композитных микротрубках FF с наночастицами была использована модель ОДА, с помощью которой ранее был описан скачкообразный рост микротрубок D-FF, полученных из чистого водного раствора [184,185]. Как было уже описано в разделе 3.2, согласно этой модели, рост микротрубок происходит в областях растущих концов благодаря локальному пересыщению раствора мономерами FF. В процессе диффузии в область растущего конца микротрубки могут попасть не только мономеры FF, но так же и отдельные наночастицы, свободно перемещающиеся в водном растворе. Наночастицы имеют ненулевой ζ-потенциал и могут взаимодействовать с гранью микротрубки за счет электростатических, а так же гидрофобных сил. Поскольку размер наночастиц значительно больше диаметра

индивидуальных нанотрубок, их взаимодействие с растущей гранью микротрубки локально прекращает рост нанотрубок в области взаимодействия (Рисунок 4.6а). При этом нанотрубки, не встретившие наночастицу продолжают расти, что приводит к образованию протяженных полостей с диаметром близким к размеру наночастиц (Рисунок 4.6б). Следует отметить, что формирование полостей носит кумулятивный характер, поэтому в результате последовательного взаимодействия с несколькими наночастицами полости могут значительно увеличиваться и достигать размеров, значительно превышающих размеры индивидуальных наночастиц (Рисунок 4.6в). Такая модель показывает, что внедрение наночастиц может приводить к нарушению плотной упаковки индивидуальных нанотрубок (Рисунок 4.2в) и приводить к большому количеству полостей и пор в композитных микротрубках.

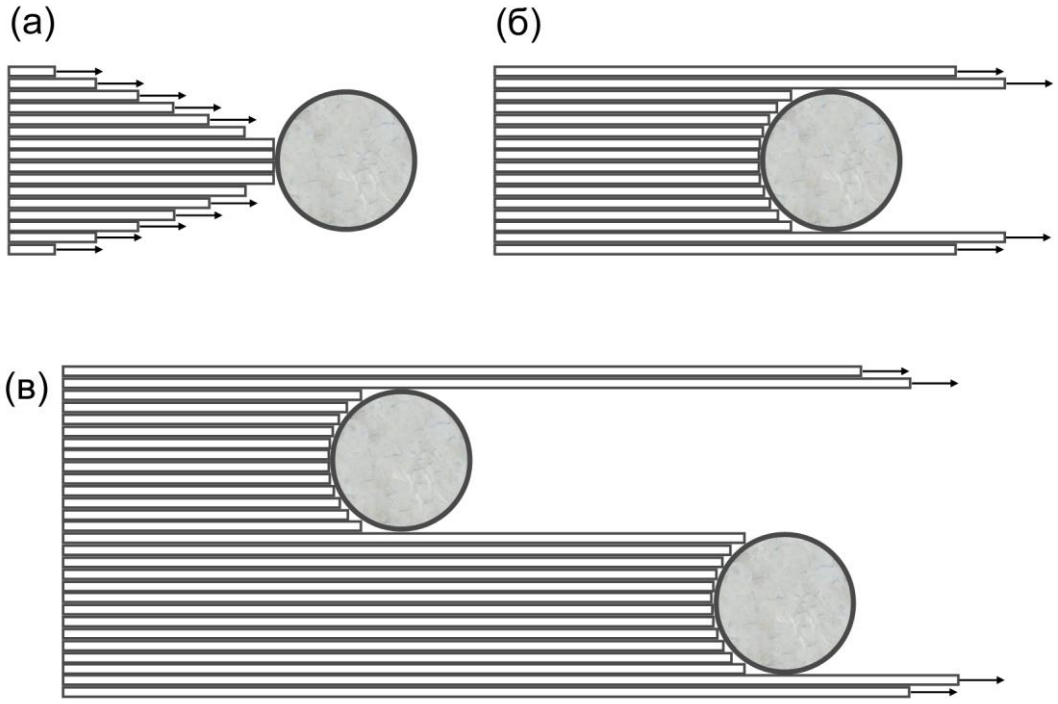


Рисунок 4.6 – Особенности роста микротрубок в присутствии наночастиц: (а) наночастица на растущей грани, (б), локальная остановка роста нанотрубок и образование полости, (в) увеличение размеров полости второй наночастицы. Полосками обозначены индивидуальные нанотрубки. Стрелками показано направление роста нанотрубок.

4.4 Пьезоэлектрические свойства композитных микротрубок FF с наночастицами

Для определения влияния включений наночастиц на пьезоэлектрические свойства композитных микротрубок были проведены измерения их пьезоэлектрических свойств с помощью СМПО и определены их эффективные локальные пьезоэлектрические коэффициенты.

Для измерений пьезоэлектрического отклика в образцах выбирались композитные микротрубки FF с наночастицами, лежащие отдельно и имеющие полный контакт с поверхностью подложки (Рисунок 4.7).

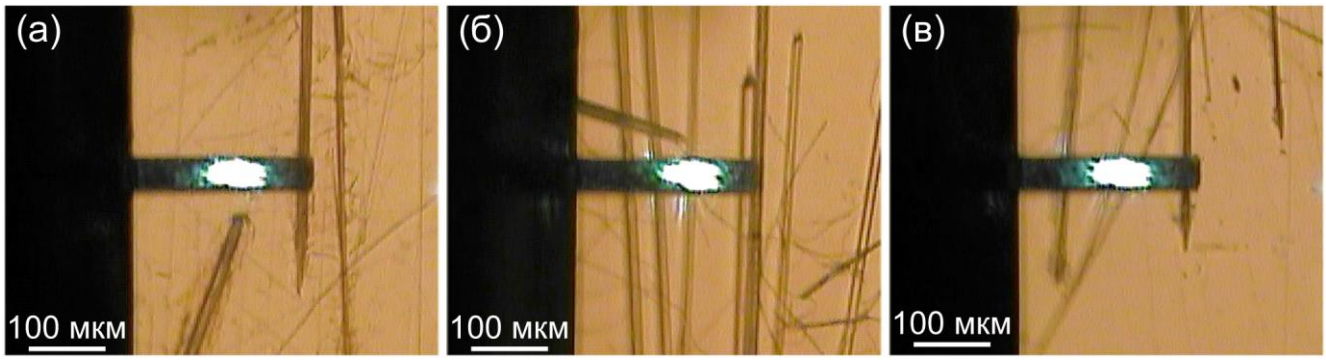


Рисунок 4.7 – Оптические изображения композитных микротрубок с наночастицами (а) TiO_2, (б) SiO_2 и (в) ZnO, расположенных под зондом при СМПО измерениях пьезоэлектрических свойств.

При сканировании композитных микротрубок с дискретным увеличением подаваемого на зонд напряжения было определено, что они также, как и в случае с чистыми микротрубками FF, показывали однородный латеральный пьезоэлектрический отклик при одной величине напряжения (Рисунок 4.8). Таким образом, индивидуальные нанотрубки в композитных микротрубках с наночастицами также упакованы параллельно друг другу, то есть имеют одинаковое направление поляризации.

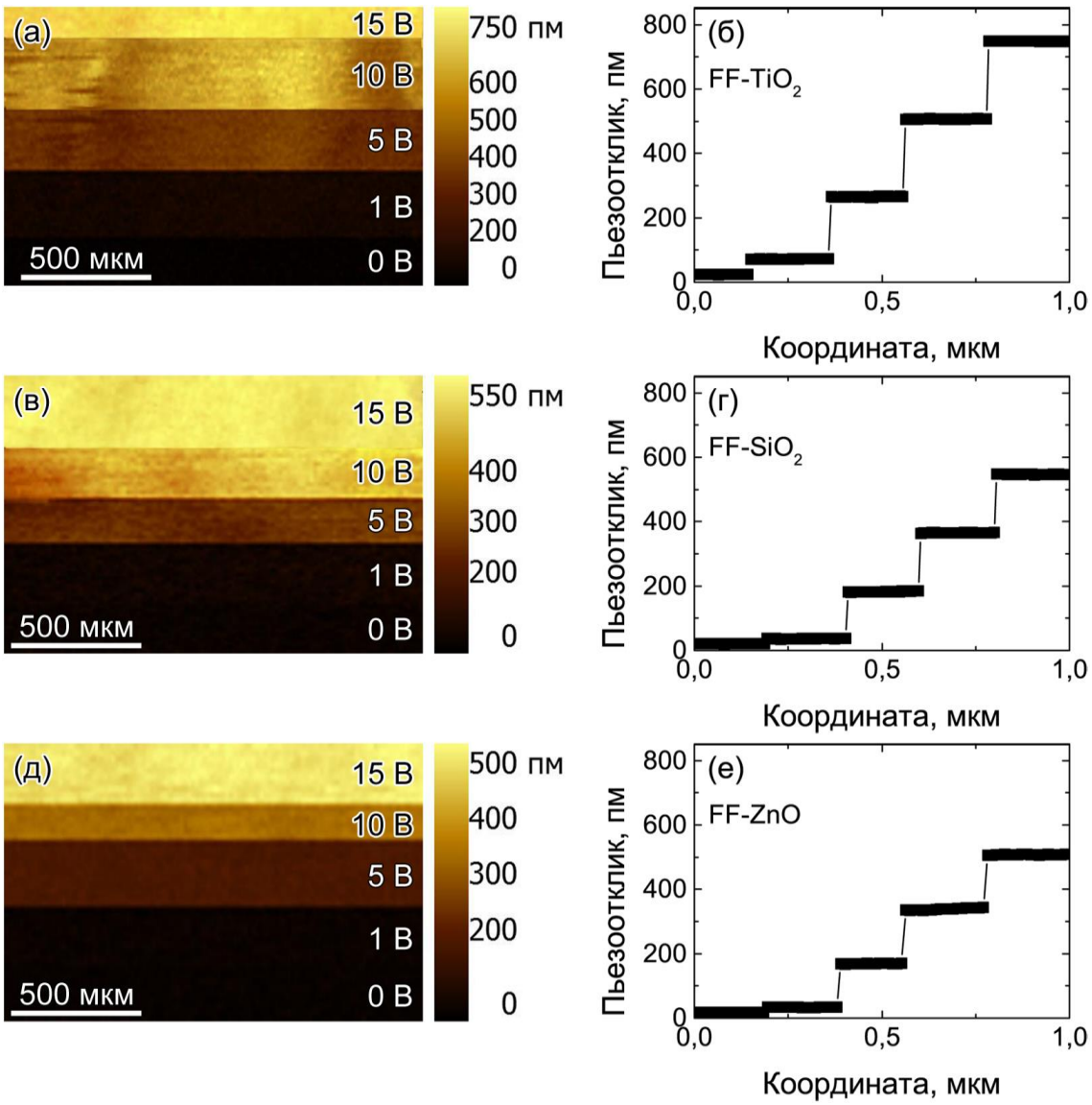


Рисунок 4.8 – СМПО изображения и усредненные поперечные профили сечения латерального пьезоэлектрического отклика композитных микротрубок с наночастицами (а,б) TiO2, (в,г) SiO2 и (д,е) ZnO, полученные при сканировании с дискретным увеличением подаваемого на зонд напряжения.

Вертикальный отклик в композитных микротрубках FF с наночастицами TiO_2 и SiO_2 находился на уровне шума при любом подаваемом на зонд напряжении, из чего можно заключить, что в них также, как и в случае чистых микротрубок, что в них отсутствует радиальный пьезоэлектрический отклик. Вследствие этого, эффективные радиальные пьезоэлектрические коэффициенты композитных микротрубок FF с наночастицами TiO_2 и SiO_2 равны нулю. При этом вертикальный отклик в композитных микротрубках FF с наночастицами ZnO

превышал уровень шума при подаваемом на зонд напряжении (Рисунок 4.9), и, следовательно, они имеют радиальный пьезоэлектрический отклик.

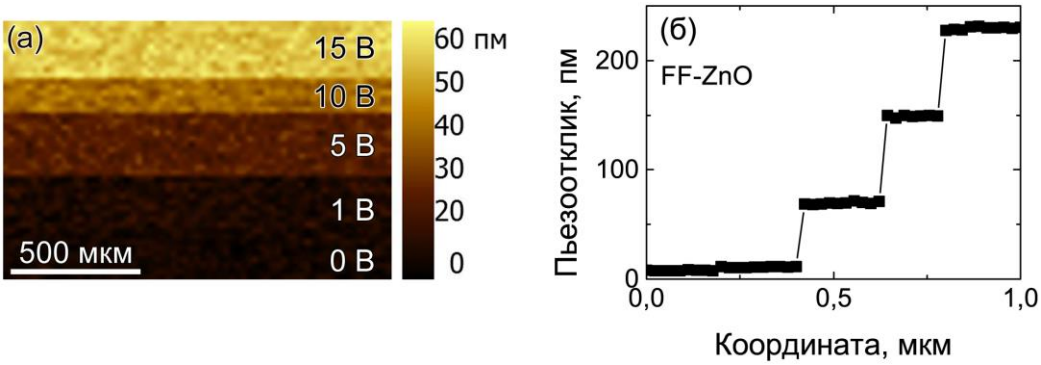


Рисунок 4.9 – (а) СМПО изображение и (б) усредненный поперечный профиль сечения вертикального пьезоэлектрического отклика композитных микротрубок с наночастицами ZnO, полученные при сканировании с дискретным увеличением подаваемого на зонд напряжения.

Зависимости, полученные при усреднении СМПО данных по профилям при одном напряжении, аппроксимировались линейной функцией (2.6) для определения величины эффективных локальных продольных пьезоэлектрических коэффициентов (Рисунок 4.10). Было определено, что распределение величин эффективных продольных пьезоэлектрических коэффициентов для композитных микротрубок FF с наночастицами TiO_2 составляет 48 ± 13 пм/В, с наночастицами SiO_2 – 36 ± 9 пм/В, а с наночастицами и ZnO – 33 ± 16 (Таблица 4.2).

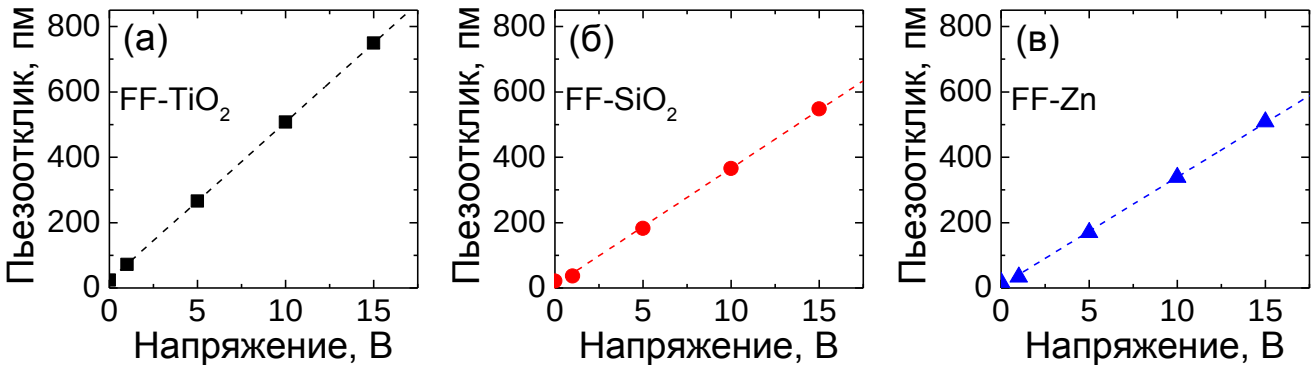


Рисунок 4.10 – Типичный вид зависимостей латерального пьезоэлектрического отклика для композитных микротрубок с наночастицами (а) TiO_2, (б) SiO2 и (в) ZnO от напряжения, подаваемого на зонд.

Таблица 4.2 – Эффективные продольные пьезоэлектрические коэффициенты композитных микротрубок

Тип микротрубок FF	d_L, пм/В
Чистые	60 ± 11
FF-TiO_2	48 ± 13
FF-SiO_2	36 ± 9
FF-ZnO	33 ± 16

Таким образом, добавление наночастиц диоксида титана, со средним диаметром 26 нм (Таблица 2.1) приводит к уменьшению латерального пьезоэлектрического отклика композитных микротрубок по сравнению с чистыми на 20%, наночастиц диоксида кремния со средним диаметром 43 нм (Таблица 2.1) – на 40%, наночастиц оксида цинка со средним диаметром 30 нм (Таблица 2.1) – на 45%.

Была обнаружена зависимость величины эффективных локальных продольных пьезоэлектрических коэффициентов композитных микротрубок от диметра и ζ-потенциала наночастиц (Рисунок 4.11). Уменьшение эффективных продольных пьезоэлектрических коэффициентов композитных микротрубок объясняется наличием заполненных водой или воздухом пор, образовавшихся в процессе роста из водного раствора в присутствие наночастиц. Кроме того, жесткие наночастицы сами по себе препятствуют возникновению пьезоэлектрических деформаций в композитных микротрубках FF, что также приводит к уменьшению величины эффективных пьезоэлектрических коэффициентов.

Как было показано раньше, в композитных микротрубках с наночастицами оксида цинка наблюдался заметный радиальный пьезоэлектрический отклик при приложении напряжения (Рисунок 4.9). Следует отметить, что в чистых микротрубках FF радиальный пьезоэлектрический отклик отсутствует [3].

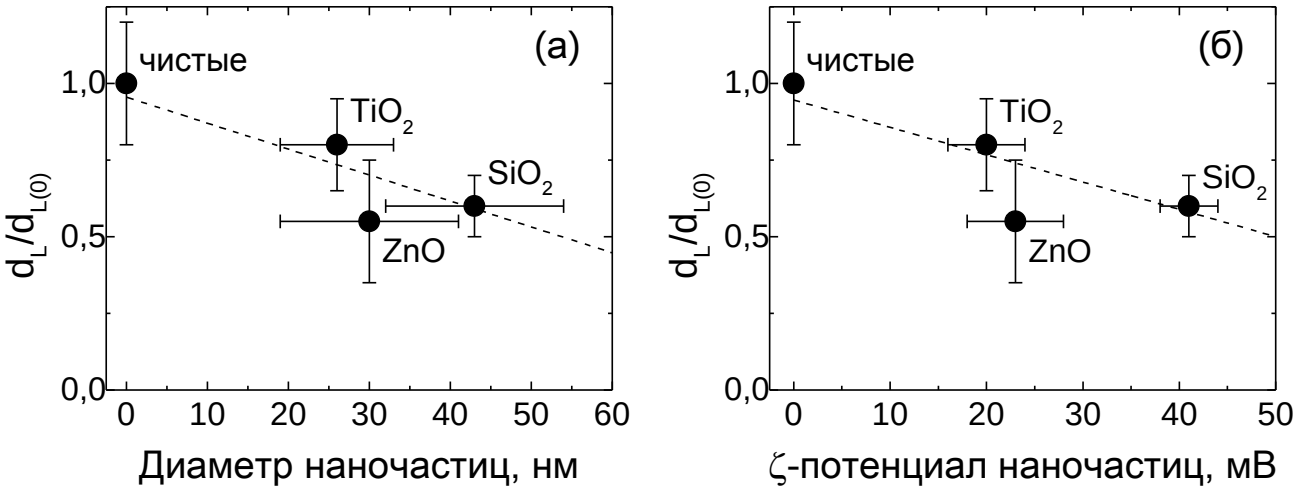


Рисунок 4.11 – Зависимость относительного локального пьезокоэффициента d_L микротрубок FF от (а) диаметра и (б) ζ-потенциала наночастиц. $d_{L(0)}$ – эффективный локальный продольный пьезокоэффициент чистых микротрубок FF.

Для определения величины эффективного локального радиального пьезоэлектрического коэффициента зависимости, полученные при усреднении СМПО данных по профилям при одном напряжении, аппроксимировались линейной функцией (2.6) (Рисунок 4.12). Было определено, что величина эффективного радиального пьезоэлектрического коэффициента композитных микротрубок с наночастицами ZnO составляет 3,5 ± 0,3 пм/В, что в 1,6 раза выше, чем у классического пьезоэлектрика кварца [63]. Возникновение пьезоэлектрического отклика в композитных микротрубках в радиальном направлении обусловлено тем, что оксид цинка, в отличие от диоксида титана и диоксида кремния, является пьезоэлектрически активным материалом с относительно высокими пьезоэлектрическими коэффициентами [195,196].

Таким образом, была продемонстрирована возможность изменения пьезоэлектрических свойств микротрубок FF за счет внедрение наночастиц в их структуру.

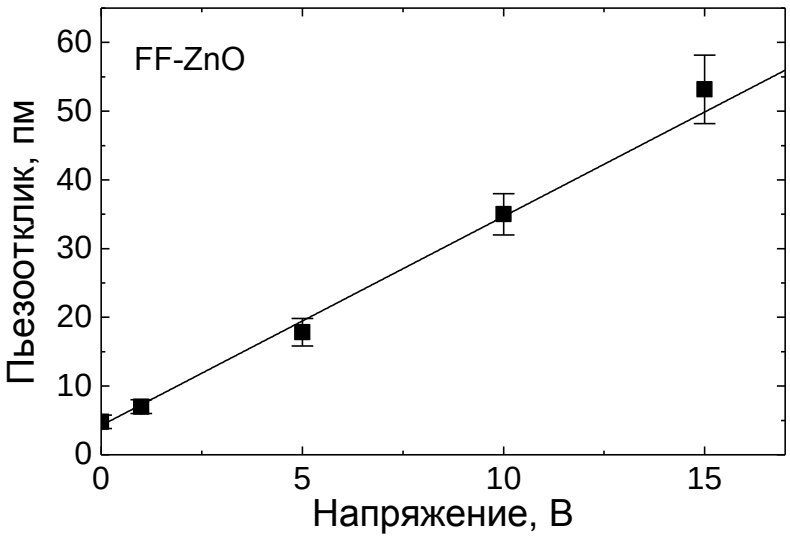


Рисунок 4.12 – Зависимость вертикального пьезоэлектрического отклика композитных микротрубок FF с наночастицами ZnO.

4.5 Краткие выводы

1) Композитные микротрубки FF с наночастицами оксидов имеют схожую морфологию с чистыми микротрубками FF, но обладают пористой структурой.
2) Включения наночастиц диоксида титана и диоксида кремния приводит к увеличению длины в 1,5-2 раза за счет уменьшения плотности пористых композитных микротрубок.
3) Присутствие наночастиц в водном растворе существенно влияет на скорость роста композитных микротрубок, но оказывает влияния на нерегулярный скачкообразный характер роста.
4) Предложена модель формирования полостей в композитных микротрубках за счет их взаимодействия в наночастицами во время роста.
5) Показано, что включения наночастиц уменьшают продольный эффективный локальный пьезоэлектрический коэффициент до 45%, однако включения наночастиц пьезоактивного оксида цинка приводит к возникновению значительного радиального пьезоэлектрического коэффициента.

Глава 5. Влияние структуры монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот на их морфологию и пьезоэлектрические свойства

5.1 Морфология монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот

По методике описанной в главе 2.3.2 были выращены и кристаллы энантиомерно чистых дикарборан-содержащих производных аминокислот (*R*,*R*$_P$)-**1a**, (*S*,*S*$_P$)-**1a**, (*S*,*R*$_P$)-**1a**, (*S*,*S*$_P$)-**1b**, (*S*,*S*$_P$)-**1c**, (*S*,*S*$_P$)-**1d**, (*S*,*R*$_P$)-**1d**, (*S*,*S*$_P$)-**1e**, (*S*)-**2**, (*R*,*R*)-**3** и (*S*,*R*)-**4**. Полученные кристаллы можно разделить на три группы по морфологии: (1) длинные; (2) пластинчатые и (3) объемные.

Большинство полученных монокристаллов имеют выделенную кристаллическую ось и, соответственно, наиболее развитую грань. Длинные монокристаллы чаще всего не имеют четких граней и растут пучками, которые легко можно разделить на отдельные изолированные монокристаллы длиной до 20 миллиметров, шириной от 20 до 150 мкм и толщиной 10-50 мкм (Рисунок 5.1а,б). Пластинчатые кристаллы представляют собой наложенные друг на друга тонкие кристаллические слои толщиной 10-30 мкм (Рисунок 5.1в,г). Объемные монокристаллы имеют четкие грани и растут изолированно. В размерах объемные монокристаллы могут достигать 4 мм в длину, 3 мм в ширину и 1,5 мм в толщину (Рисунок 5.1д,е).

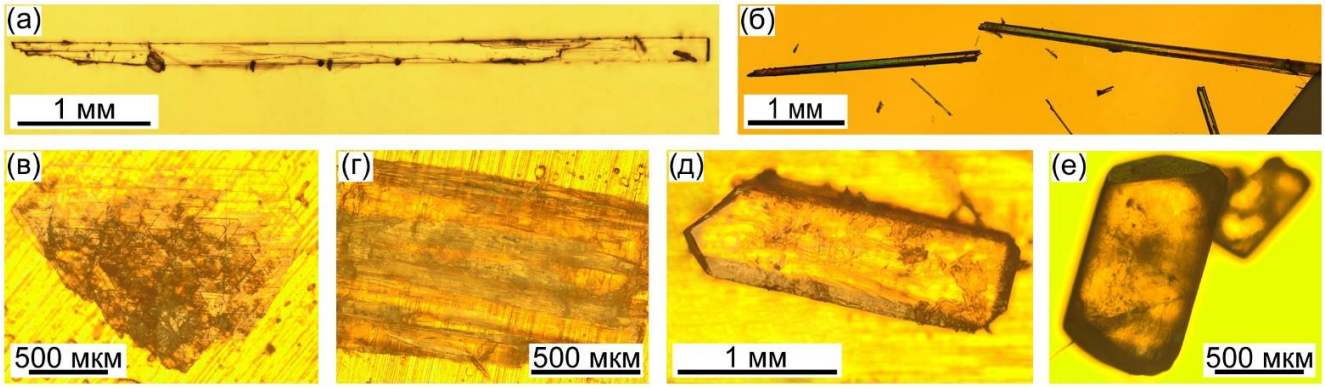


Рисунок 5.1 – Оптические изображения общиго вида некоторых монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот: (а) (*R*,*R*$_P$)-**1a**, (б) (*S*,*S*$_P$)-**1a**, (в) (*S*,*S*$_P$)-**1b**, (г) (*S*,*R*$_P$)-**1d**, (д) (*S*,*S*$_P$)-**1d**, (е) (*S*,*R*)-**4**.

5.2 Пьезоэлектрические свойства монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот

Для измерения эффективных локальных пьезоэлектрических коэффициентов были отобраны по 3-6 изоморфных монокристаллов для каждого соединения. Монокристаллы помещались на кремниевые подложки с платиновым напылением. Во время СМПО измерений монокристаллы располагались под зондом в соответствии со схемой (Рисунок 2.8), и на их поверхности выбирались области с визуально ровной поверхностью (Рисунок 5.2).

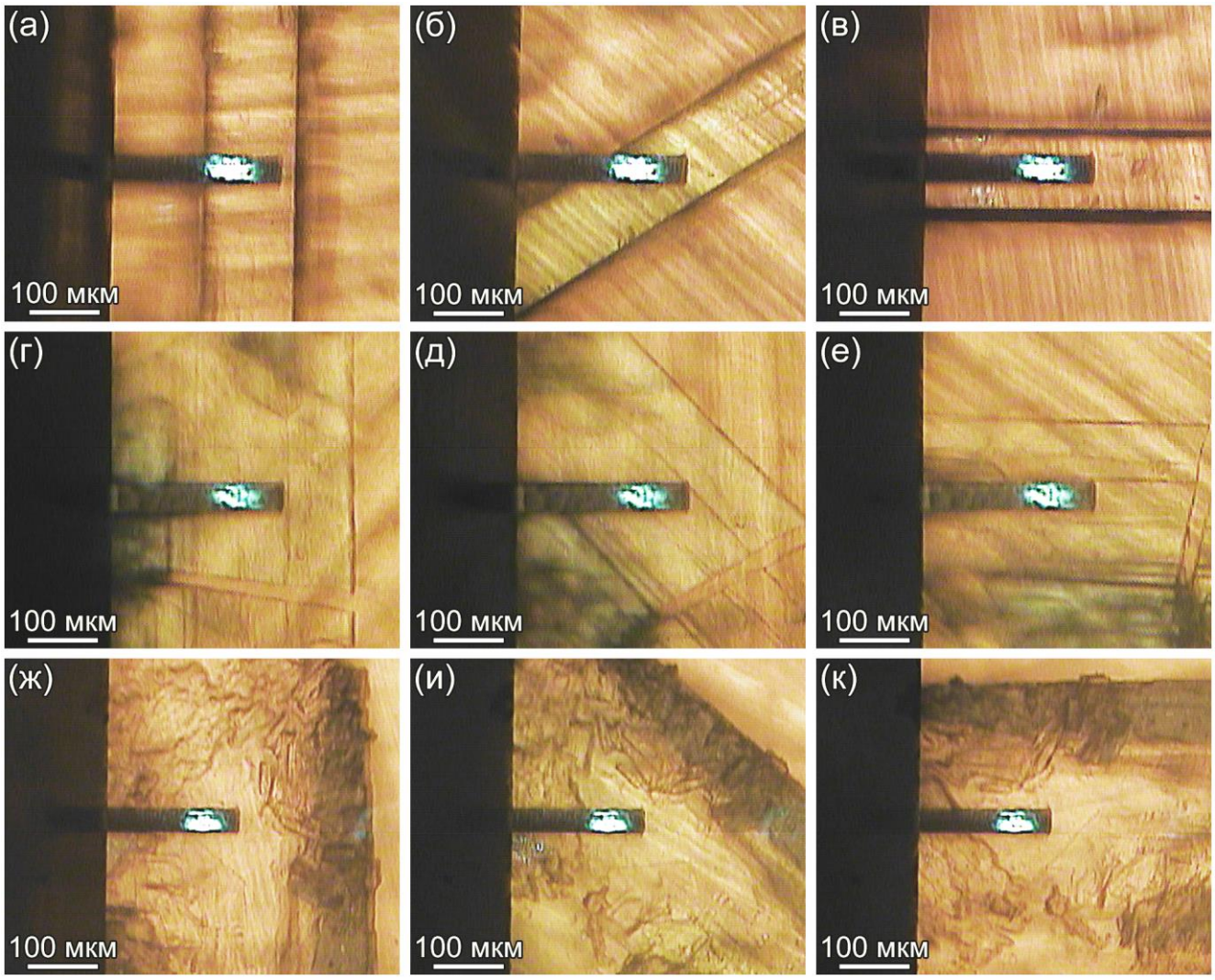


Рисунок 5.2 – Оптические изображения некоторых монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот, расположенных под зондом при СМПО измерениях пьезоэлектрических свойств: (а-в) (*S*,*S*$_P$)-**1a**, (г-е) (*S*,*S*$_P$)-**1b**, (ж-к) (*S*,*S*$_P$)-**1d**.

При сканировании монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот с дискретным увеличением подаваемого на зонд напряжения было определено, что они показывают однородный пьезоэлектрический отклик при одной величине напряжения как в вертикальном, так и латеральном направлениях (Рисунок 5.3).

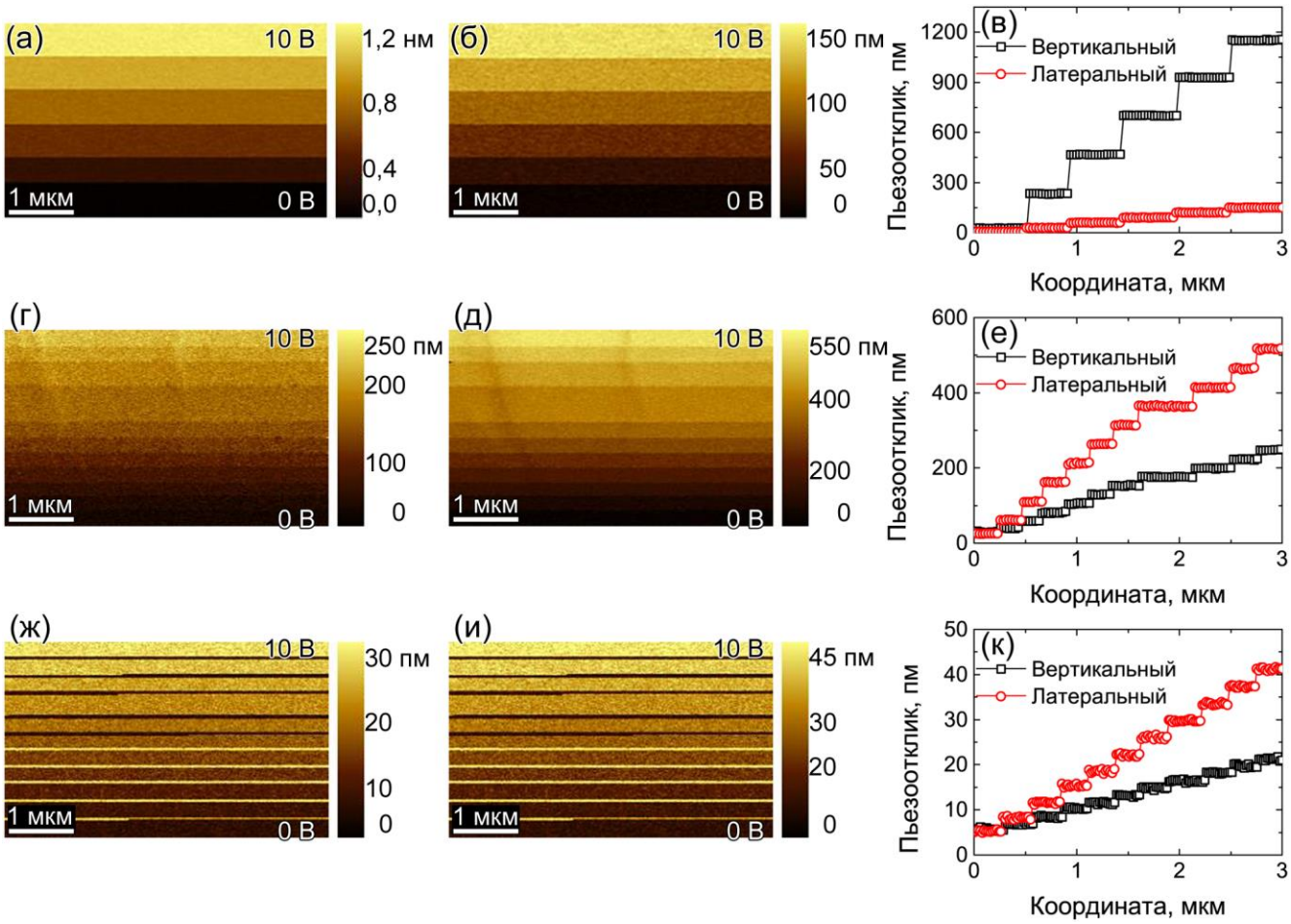


Рисунок 5.3 – СМПО изображения и усредненные поперечные профили сечения вертикального и латерального пьезоэлектрического отклика монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот, полученные при сканировании с дискретным увеличением подаваемого на зонд напряжения: (а-в) (S,S_P)-**1a**, (г-е) (S,S_P)-**1b**, (ж-к) (S,S_P)-**1d**.

Зависимости, полученные при усреднении СМПО данных по профилям при одном напряжении, аппроксимировались линейной функцией (2.6) для определения величин эффективных вертикальных и латеральных локальных пьезоэлектрических коэффициентов монокристаллов дикарборан-содержащих

производных аминокислот при разных конфигурациях зонд-образец (Рисунок 5.4).

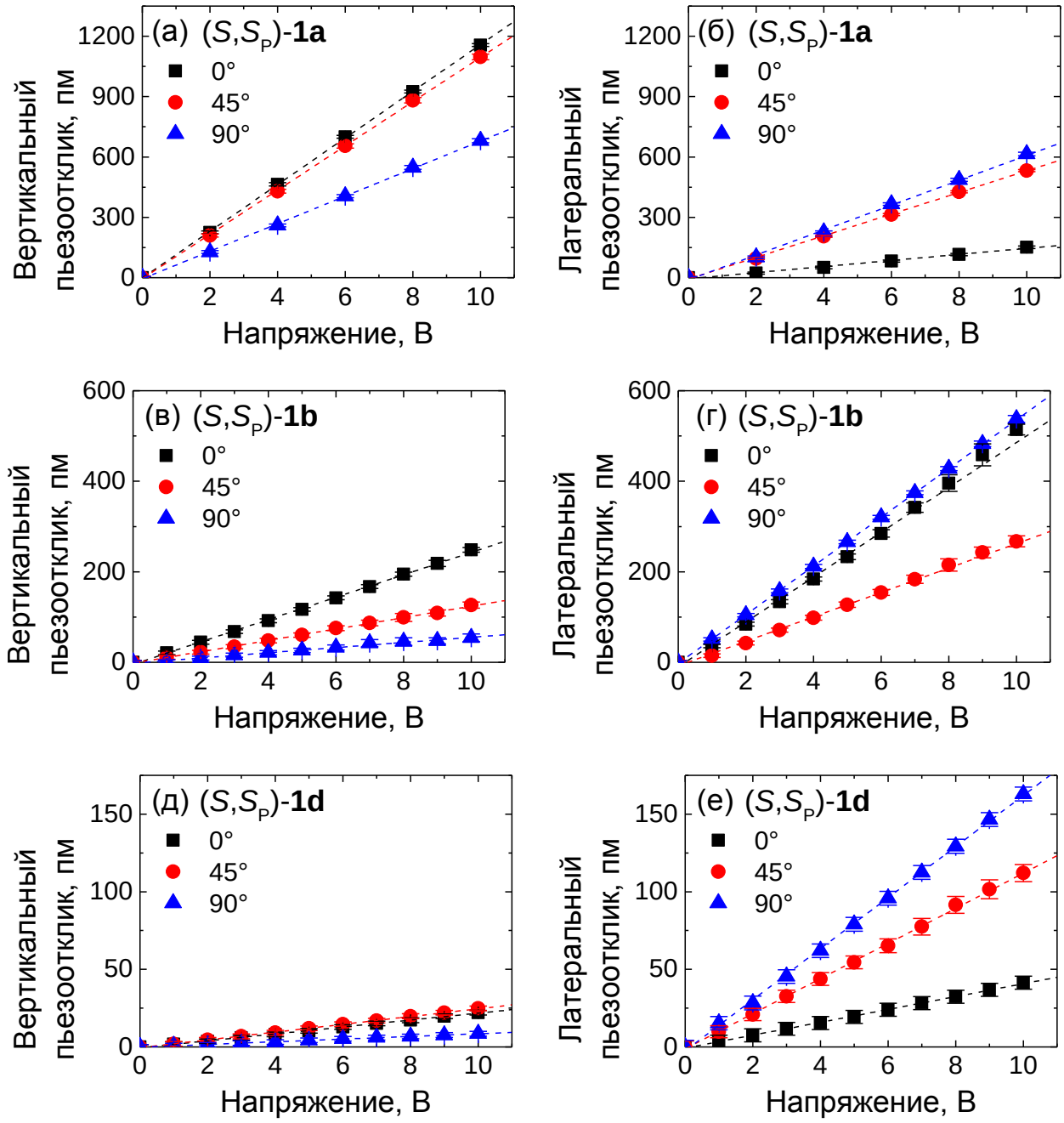


Рисунок 5.4 – Типичный вид зависимостей вертикального и латерального пьезоэлектрического откликов для монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот: (а,б) (S,S_P)-**1a**, (в,г) (S,S_P)-**1b**, (д,е) (S,S_P)-**1d**.

Вычисленные пьезоэлектрические коэффициенты монокристаллов сравнивались с пьезоэлектрическими коэффициентами классических неорганических сегнетоэлектриков ниобата лития (LN), танталата лития (LT) и

кварца (Q). В качестве эталонных значений были взяты d_{15}^{LN} = 69 пм/В [197,198], d_{15}^{LT} = 26 пм/В [197,198] и d_{33}^{Q} = 2,3 пм/В [63]. Все исследованные кристаллы были разделены на три группы по максимальному значению 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 5.1).

Таблица 5.1 – 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

5.3 Анализ структуры монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот

Известно, что пьезоэлектрический отклик в органических кристаллах обусловлен наличием нескомпенсированных дипольных моментов, зависящих от взаимной ориентации полярных групп и направленности водородных связей [199,200]. РСА энантиомерно чистых дикарборан-производных аминокислот **1a-e** показал, что соединения данного ряда формируют кристаллы моноклинной или ромбической системы, которые допускают наличие пьезоэлектрических свойств. 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 единственный хиральный центр; соединения **1a-e** имеют в своей структуре два элемента хиральности и представлены в виде (*S*,R_P)- и (*S*,S_P)-диастереомеров. В случае производного **1a** исследованы также свойства кристаллов (*R*,R_P)-изомера.

Кристаллы дикарборан-содержащих производных аминокислот (*S*,S_P)-**1a**, (*R*,R_P)-**1a** и (*S*,R_P)-**1a** кристаллизуются в виде вытянутых призм, принадлежащих к моноклинной системе, причем главная кристаллическая ось совпадает с осью *b* элементарной ячейки. Молекулярная упаковка диастереомеров аминокислоты **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, чем в случае кристаллов (*S*,R_P)-**1a**. В результате этого величина результирующего дипольного момента должна быть больше для энантиомеров (*S*,S_P)-**1a** и (*R*,R_P)-**1a** и, соответственно, они должны иметь больший пьезоэлектрический отклик, что подтверждается экспериментально полученными данными (Таблица 5.1). Различия в величине пьезоотклика кристаллов (*S*,S_P)-**1a** и (*R*,R_P)-**1a** связаны с различиями в качестве кристаллов. Следует отметить, что 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 кристаллической оси *a* или *b* элементарной ячейки.

Несмотря на структурные различия в аминокислотных остатках и пространственной конфигурации дикарборанового кластера, 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» (Рисунок 5.5). В результате происходит формирование полимерных лент, ориентированных вдоль винтовых осей кристалла. Такая упаковка обеспечивает преимущественный рост кристалла вдоль оси *b*, развитие граней с индексом $k = 0$ и ненулевой дипольный момент, ориентированный вдоль направления максимального роста (Рисунок 5.5а).

Молекулы соединения (S,S_P)-**1b**, содержащие ароматический заместитель в боковой цепи, организованы в виде двумерных «сетей», располагающихся в плоскости (0 0 1). Водородные связи при этом направлены вдоль диагональной оси *ab* (Рисунок 5.5б). Такая организация системы ММВС обуславливает кристаллизацию вещества в виде слоистых пластин с направлением максимального роста в плоскости *ab*. При этом результирующий дипольный момент также должен быть направлен вдоль плоскости ab, и как следствие, кристаллы (S,S_P)-**1b** должны обладать максимальной пьезоэлектрической активности в латеральном направлении, что подтверждается экспериментальными данными (Таблица 5.1).

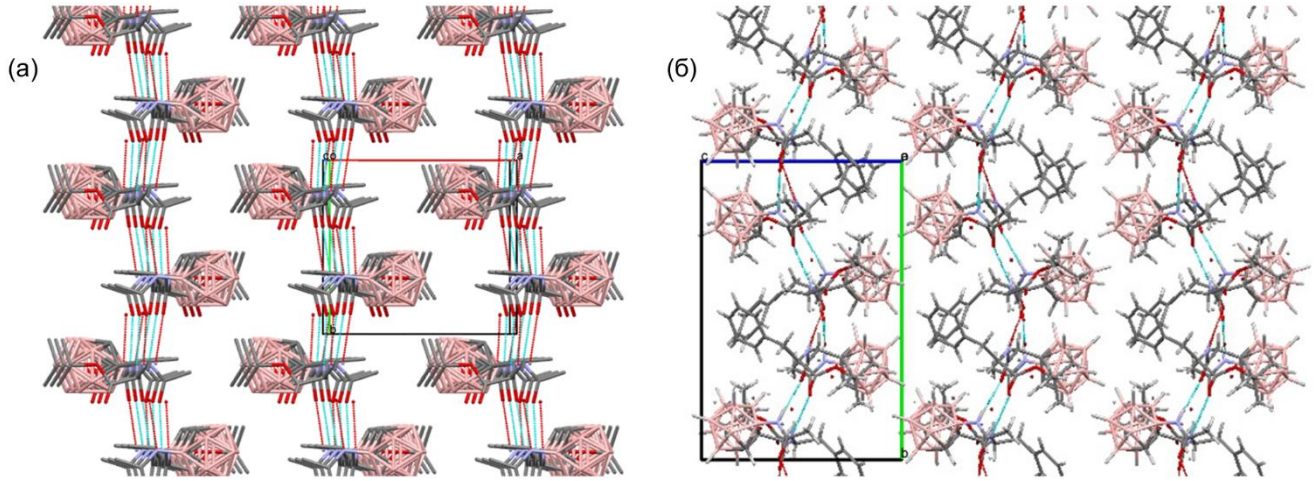


Рисунок 5.5 – Молекулярная упаковка соединений (а) (S,R_P)-**1a** и (б) (S,S_P)-**1b**. Межмолекулярные водородные связи обозначены синими и красными линиями.

Таким образом, величина пьезоэлектрических коэффициентов 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 аминокислотного остатка.

Соединение (S,S_P)-**1e** кристаллизуется в относительно редкой хиральной пространственной группе симметрии $P22_12_1$ ромбической системы. Кристаллическая упаковка характеризуется наличием «димерных» ММВС. В результате формируются полимерные цепи, вытянутые вдоль оси a и связанные друг с другом неспецифическими Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Преобразования симметрии ориентируют полимерные цепи разнонаправленно, вследствие чего дипольные моменты отдельных молекул и, следовательно, анизотропные свойства кристалла в целом оказываются частично скомпенсированными. Вследствие этого величина пьезокоэффициентов кристаллов соединения (S,S_P)-**1e** должна быть значительно ниже по сравнению с кристаллами аминокислот (S,S_P)-**1a** и (S,R_P)-**1a**. Как было выявлено с помощью СМПО кристаллы соединения (S,S_P)-**1e** обладают вдвое меньшими пьезоэлектрическими коэффициентами по сравнению с кристаллами аминокислот (S,S_P)-**1a** и (S,R_P)-**1a**, в которых дипольные моменты отдельных молекул ориентированы преимущественно в одном направлении (Таблица 5.1).

Соединение (S)-**2** кристаллизуется в виде кристаллогидрата с пятью молекулами воды на две молекулы соединения (S)-**2** (Рисунок 5.6а) в пространственной группе $C121$ моноклинной системы. Молекулы (S)-**2** формируют слои, ориентированные вдоль плоскости (1 0 0) (Рисунок 5.6б). Молекулярная упаковка кристаллов (S)-**2** состоит из чередующихся слоев, сформированных гидрофобными карборановыми кластерами и полярными аминокислотными остатками (Рисунок 5.6в). В каждом слое аминокислотные «хвосты» ориентированы под углом 20-25 градусов к плоскости слоя и имеют противоположную ориентацию в смежных слоях. Таким образом, результирующий дипольный момент кристаллов должен быть направлен в плоскости (1 0 0). Наблюдаемый значительный латеральный пьезоэлектрический отклик подтверждает это предположение (Таблица 5.1).

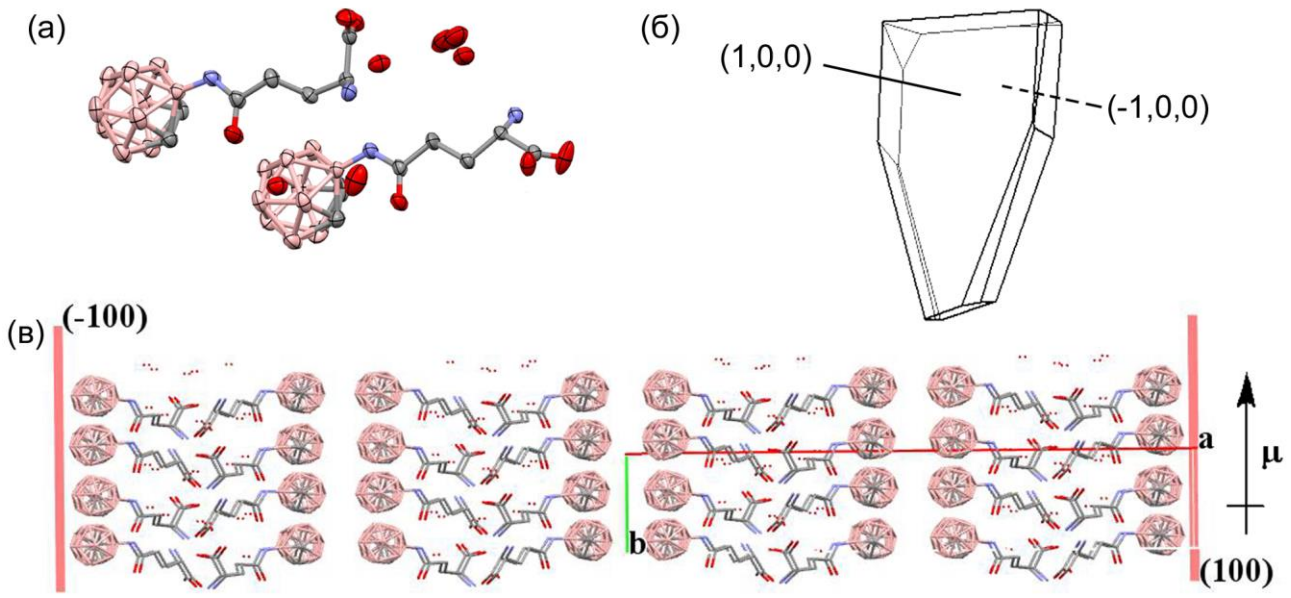


Рисунок 5.6 – Структура аминокислоты (*S*)-**2**: (а) общий вид молекулы (эллипсоиды с 50% вероятностью); (б) миллеровские индексы наиболее развитых граней кристалла в соответствие с данными РСА; (в) фрагмент молекулярной упаковки (стрелкой обозначено направление полного электрического дипольного момента в кристалле).

Изучение молекулярной упаковки (*R*,*R*)-**3** показало, что соединение кристаллизуется в моноклинной системе (пространственная группа *C*2). Кристаллическая структура (*R*,*R*)-**3** отличается разупорядоченной ориентацией ароматических фрагментов молекул. При этом незначительная пьезоэлектрическая активность (Таблица 5.1) свидетельствует о том, что дипольные моменты разнонаправленных индивидуальных молекул в кристаллической упаковке практически полностью компенсируются. Кристаллы соединения (*S*,*R*)-**4** относятся к орторомбической системе и также обладают пьезоэлектрической активностью (в вертикальном направлении d_{loc} до 14 пм/В). По данным РСА в формировании кристаллической структуры производных (*R*,*R*)-**3** и (*S*,*R*)-**4** не принимают участия водородные связи, поэтому наблюдаемая пьезоэлектрическая активность может быть связана с подвижностью молекул в кристаллической упаковке.

5.4 Краткие выводы

1) Дикарборан-содержащие производные аминокислот образую монокристаллы с выделенной кристаллической осью с размерами от десятков микрон до нескольких миллиметров.
2) Показано, что монокристаллы дикарборан-содержащих производных аминокислот обладают однородным пьезоэлектрическим откликом как в вертикальном, так и в латеральном направлениях.
3) Систематические исследования пьезоэлектрических свойств монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот позволили выявить соединения со пьезоэлектрическими коэффициентами, превосходящими пьезоэлектрические коэффициенты классических пьезоэлектриков, таких как ниобат лития.
4) Установлена связь пьезоэлектрических свойств монокристаллов дикарборан-содержащих производных аминокислот с их молекулярной упаковкой, ориентацией водородных связей в кристаллической решетке и структурой аминокислотного остатка.

Заключение

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 присутствие 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.

Благодарности

В заключение хочу поблагодарить всех, кто помогал мне в работе над диссертацией, за поддержку и вдохновение.

В первую очередь хочу выразить благодарность моему научному руководителю профессору Владимиру Яковлевичу Шуру за то, что являлся для меня примером целеустремленного ученого, с вдохновением занимающегося любимым делом, за его поддержку, за время, потраченное на мое обучение, за предоставленную возможность работать над интересной темой.

Также хочется поблагодарить Андрея Леонидовича Холкина за активное участие в выборе направления исследований, плодотворные обсуждение и сотрудничество.

Особую благодарность хочется выразить Васильеву С.Г, Васильевой Д.С. и Зеленовскому П.С. за помощь в освоении исследовательских методик и проведении экспериментов, а также за их активное участие в обсуждении результатов и подготовке материалов для текста диссертации.

Отдельное спасибо Южакову В.В. за помощь в подготовке образцов и Линкеру Э.А. за помощь в создании графических материалов.

Спасибо коллективу лаборатории за теплую атмосферу, готовность прийти на помощь в трудных ситуациях и приятные воспоминания.

Спасибо Уральскому федеральному университету, преподавателям и сотрудникам Института естественных наук и математик за предоставленную возможность обучаться в научном коллективе и работать на оборудовании мирового класса.

Большое спасибо моей семье за их поддержку, терпение и веру в меня, а также за проявленный неподдельный интерес к моей работе.

С уважением,

Алла Нураева

Список сокращений и условных обозначений

$\vec{E}$ – вектор напряженности электрического поля

$\vec{P}$ – вектор поляризации

A – колебания поверхности образца в результате обратного пьезоэлектрического эффекта

a, b, c – кристаллографические оси

A_0 – амплитуда пьезоэлектрических колебаний поверхности образца

$C121$, $C2$ – моноклинная группа симметрии

d_{15}^{LN} – пьезоэлектрический коэффициент ниобата лития

d_{15}^{LT} – пьезоэлектрический коэффициент танталата лития

d_{33}^{Q} – пьезоэлектрический коэффициент кварца

D-FF – энантиомер дифенилаланина D-конфигурации

D-FF/HFP – раствор мономеров D-FF в HFP с концентрацией 2 мг/мл

d_{ijk}, d_{ij} (i,j,k=1, 2, 3, 4, 5, 6) – пьезоэлектрический коэффициент

d_L – эффективный локальный латеральный пьезоэлектрический коэффициент

DL (оно же LD) – смесь энантиомеров D- и L-конфигураций

$d_{L(0)}$ – эффективный локальный пьезоэлектрический коэффициент чистых микротрубок FF

d_{loc} – эффективный локальный вертикальный или латеральный пьезоэлектрический коэффициент

d_V – эффективный локальный вертикальный пьезоэлектрический коэффициент

E_0 – минимум энергии взаимодействия двух колец при продольной и радиальной агрегации

E_i $(i = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$ – напряженность электрического поля

F – фенилаланин

FF – дифенилаланин

HFP – 1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-пропанол

l – высота кристалла в нормальном состоянии

L-FF – энантиомер дифенилаланина L-конфигурации

L-FF/HFP – раствор мономеров L-FF в HFP с концентрацией 2 мг/мл

LN – ниобат лития

LT – танталат лития

MEMS – микроэлектромеханические системы

p - полный дипольный момент

$P22_12_1$ – ромбическая группа симметрии

$P6_1$, $P6_5$ – гексагональная группа симметрии

P_i (i=1, 2, 3, 4, 5, 6), – поляризация

PZT – цирконат-титанат свинца

Q – кварц

R- – правовращающая конфигурация «асимметричного» (хирального) атома углерода в молекуле

R – расстояние между центрами двух колец FF из шести мономеров

R_0 – равновесное расстояние между двумя кольцами при продольной и радиальной агрегации

RS- (оно же *SR*-) - смесь энантиомеров *R*- и *S*-конфигураций

S- – левовращающая конфигурация «асимметричного» (хирального) атома углерода в молекуле

SiO_2 – наночастицы диоксида кремния

t – время

TiO_2 – наночастицы диоксида титана

U – напряжение, прикладываемое к зонду

U – переменного напряжение, прикладываемое к зонду

U_0 – амплитуда переменного напряжения, прикладываемого к зонду

ZnO – наночастицы оксида цинка

ΔE– изменение полной энергии системы

Δl – величина изменения высоты кристалла после приложения поля

ε_{jk} (j,k=1, 2, 3, 4, 5, 6) – деформация

σ_{jk} (j,k=1, 2, 3, 4, 5, 6) – механическое напряжение

φ – фаза пьезоэлектрического отклика

ω – частота переменного напряжения, , прикладываемого к зонду

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота

ЖК – жидкие кристаллы

ММВС – межмолекулярные водородные связи

ОДА – ограниченная диффузией агрегация

ПВДФ – поливинилиденфторид

РНК –рибонуклеиновая кислота

РСА – рентгеноструктурный анализ

СМПО – силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

цикло-FF – циклизованная молекула FF

Список литературы

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 Piezoelectric properties of diphenylalanine microtubes prepared from the solution / S. Vasilev et al. // J. Phys. Chem. Solids – 2016. – Vol. 93. – P. 68–72.

4 Кэди, У. Пьезоэлектричество и его практические применения / У. Кэди; пер. с англ. Б.Н. Достовалова, В.П. Константиновой; под ред. А.В. Шубникова – Москва : Издательство иностранной литературы, – 1949. – 718 с.

5 William, D. Materials science and engineering: An introduction / D. William, J. Callister – 7th ed. – New York : John Wiley & Sons, Inc., – 1987. – 721 p.

6 Головин, В.А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов / В.А. Головин и др. – Москва : Техносфера, – 2013. – 272 с.

7 Най, Дж. Физические свойства кристаллов / Дж. Най. – Москва : Издательство иностранной литературы, – 1960. – 386 с.

8 Зоркий, П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур. / П.М. Зоркий – Москва : Изд-во МГУ, – 1986. – 232 с.

9 Шувалов, Л.А. Современная кристаллография. Том 4. Физические свойства кристаллов / Л.А. Шувалов и др; под ред. Т.М. Перекалиной – Москва : Наука, – 1981. – 496 с.

10 Fukada, E. Vibrational study of the wood used for the sound boards of pianos / E. Fukada // Nature. – 1950. – Vol. 166. – P. 772–773.

11 Fukada, E. Piezoelectricity of wood / E. Fukada // J. Phys. Soc. Jpn. – 1955. – Vol. 10. – P. 149–154.

12 Fukada, E. On the piezoelectric effect of bone / E. Fukada, I. Yasuda // J. Phys. Soc. Jpn. – 1957. – Vol. 12. – P. 1158–1162.

13 Fukada, E. Piezoelectric effects in collagen / E. Fukada, I. Yasuda // Jpn. J. Appl. Phys. – 1964. – Vol. 3. – P. 117–121.

14 Fukada, E. Piezoelectric effect in blood vessel walls / E. Fukada, K. Hara // J. Phys. Soc. Jpn. – 1969. – Vol. 26, Iss. 3. – P. 777–780.

15 Fukada E. Piezoelectric Effect in Muscle / E. Fukada, H. Ueda // Jpn. J. Appl. Phys. – 1970. – Vol. 9, Iss. 7. – P. 844–845.

16 Fukada E. Piezoelectricity of natural biomaterials / E. Fukada // Ferroelectrics. – 1984. – Vol. 60. – P. 285–296.

17 Shamos, M.H. Piezoelectricity as a fundamental property of biological tissues / M.H. Shamos, L.S. Lavine // Nature. – 1967. – Vol. 213. – P. 267–269.

18 Piezoelectric nanomaterials for biomedical applications // Electrically Active Materials for Medical Devices / ed. Ciofani G., Menciassi A. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2012. – 250 p.

19 Lemanov, V.V. Piezo-, pyro-, and ferroelectricity in biological materials / V.V. Lemanov // Piezoelectric Materials: Advances in Science, Technology and Applications / ed. Galassi C. et al. – Netherlands : Springer, – 2000. – P. 1–9.

20 Овчинников, Ю. А. Биоорганическая химия / Ю. А. Овчинников. – Москва : Просвещение, – 1987. – 816 с.

21 Березов, Т. Т. Биологическая химия / Т. Т. Березов, Б. Ф. Коровкин. – 3–е изд. – Москва : Медицина, – 1998. – 704 с.

22 Chen-Glasser, M. Piezoelectric materials for medical applications / M. Chen-Glasser et al. // Piezoelectricity - Organic and Inorganic Materials and Applications / ed. S.G. Vassiliadis, D. Matsouka – London: IntechOpen, – 2018. – P. 125–145.

23 Human skin interactive self-powered wearable piezoelectric bio-e-skin by electrospun poly-L-lactic acid nanofibers for non-invasive physiological signal monitoring / A. Sultana et al. // J. Mater. Chem. B. – 2017. – Vol. 5. – P. 7352–7359.

24 Zhu Y. Influence of orientation on the piezoelectric properties of deoxyribonucleic acid / Y. Zhu, S. Zhang, J. Wen // Ferroelectrics. – 1990. – Vol. 101, Iss. 1. – P. 129–139.

25 De Rossi, D. Piezoelectric properties of dry human skin / D. De Rossi, C. Domenici, P. Pastacaldi // IEEE Trans. Electr. Insul. – 1986. – Vol. El-21, Iss. 3 – P. 511-517.

26 Sadoc, J.F. Boerdijk-Coxeter helix and biological helices / J.F. Sadoc, N. Rivier // Eur. Phys. J. B. – 1999. – Vol. 12 – P. 309–318.

27 Minary-Jolandan, M. Uncovering nanoscale electromechanical heterogeneity in the subfibrillar structure of collagen fibrils responsible for the piezoelectricity of bone / M. Minary-Jolandan, M.F. Yu // ACS Nano. – 2009. – Vol. 3, Iss. 7. – P. 1859–1863.

28 Suitability of PZT ceramics for mass sensors versus widespread used quartz crystals / M.I.S. Veríssimo et al. // Sens. Actuators, B. – 2003. – Vol. 95, Iss. 1-3. – P. 25–31.

29 Rajabi, A.H. Piezoelectric materials for tissue regeneration: A review / A.H. Rajabi, M. Jaffe, T.L..Arinzeh // Acta Biomater. – 2015. – Vol. 24. – P. 12–23.

30 Zhang Y. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications / Y. Zhang, F. Zhang, D. Zhu // Mater. Horiz. – 2015. – Vol. 2. – P. 140–156.

31 A survey of wearable devices and challenges / S. Seneviratne et al. // IEEE Commun. Surv. Tutor. – 2017. – Vol. 19, Iss. 4. – P. 2573–2620.

32 Martins P. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications / P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez // Prog. Polym. Sci. – 2014. – Vol. 39, Iss. 4. – P. 683–706.

33 Pohanka, M. The piezoelectric biosensors: Principles and applications, a review / M. Pohanka // Int. J. Electrochem. Sci – 2017. – Vol. 12. – P. 496–506.

34 Quartz microbalance sensors for gas detection / R. Lucklum et al. // Sens. Actuators, A. – 1991. – Vol. 27. – P. 705–710.

35 Lee, S.H. Recent advances in the development of bioelectronic nose / S.H. Lee, T.H. Park // Biotechnol. Bioprocess Eng. – 2010. – Vol. 15. – P. 22–29.

36 Guilbault, G. G. Analytical uses of piezoelectric crystals: A review / G. G. Guilbault, J. M. Jordan, E. Scheide // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. – 1988. – Vol. 19. – P. 1–28.

37 The principle and applications of piezoelectric crystal sensors / S.-M. Chang et al. // Mater. Sci. Eng. C – 2000. – Vol. 12. – P. 111–123.

38 Vashist, S.K. Recent advances in quartz crystal microbalance-based sensors / S.K. Vashist, P. Vashist // J. Sens. – 2011. – Vol. 2011. – P. 5714045.

39 Marx, K.A. Quartz crystal microbalance: A useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution surface interface / K.A. Marx // Biomacromolecules. – 2003. – Vol. 4, Iss. 5. – P. 1099–1120.

40 Ko, H.J. Piezoelectric olfactory biosensor: Ligand specificity and dose-dependence of an olfactory receptor expressed in a heterologous cell system / H.J. Ko, T.H. Park // Biosens Bioelectron. – 2005. – Vol. 20, Iss. 7. – P. 1327–1332.

41 Lasky, S.J. Sensors based on biomolecules immobilized on the piezoelectric quartz crystal microbalance: Detection of glucose using hexokinase / S.J. Lasky, D.A. Buttry // Cemical Sensors and Microinstrumentation / Washington DC : American Chemical Society, – 1989. – P. 237–246.

42 An enzyme-free quartz crystal microbalance biosensor for sensitive glucose detection in biological fluids based on glucose/dextran displacement approach / D. Tang et al. // Anal. Chim. Acta. – 2011. – Vol. 686. – P. 144–149.

43 Systemic delivery of atropine sulfate by the microdose dry-powder inhaler / T.K. Corcoran et al. // J. Aerosol Med. Pulm. Drug Delivery. – 2013. – Vol. 26. – P. 46–55.

44 Novel dry powder inhaler particle-dispersion systems / M. J. Donovan et al. // Ther. Deliv. – 2011. – Vol. 2. – P. 1295–1311.

45 Wiktor P. Piezoelectric pipetting device : пат. 6232129 США. – 2001.

46 Zengerle R. et al. Microdosing device : пат. 6416294 США. – 2002.

47 Microvalves for implantable microdosage systems / H. Ernst et al. // Conference Proceedings Second Joint EMBS-BMES Conference. – 2002. – Vol. 3. – P. 1840–1841.

48 Hybrid-assembled micro dosing system using silicon-based micropump/ valve and mass flow sensor / N. T. Nguyen et al. // Sens. Actuators, A. – 1998. – Vol. 69. – P. 85–91.

49 Smits J. G. Piezoelectric micropump with microvalves : пат. 4938742 США. – 1990.

50 Anton, S. R. A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003–2006) / S. R. Anton, H. A. Sodano // Smart Mater. Struct. – 2007. – Vol. 16. – P. R1–R21.

51 Kim, H. Piezoelectric energy harvesting / H. Kim, Y. Tadesse, S. Priya // Energy Harvesting Technologies /ed. S.Priya, D.J. Inman – Boston, MA: Springer US, – 2009. – P. 3–39.

52 Erturk, A. Introduction to piezoelectric energy harvesting / A. Erturk, D. J. Inman // Piezoelectric Energy Harvesting / Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, – 2011. – P. 1–18.

53 Poly (vinylidene fluoride) transducers with highly conducting poly (3,4-ethylenedioxythiophene) electrodes / C.S. Lee et al. // Synth. Met. – 2005. – Vol. 152. – P. 49–52.

54 The use of piezoelectric ceramics for electric power generation within orthopedic implants / S.R. Platt et al. // IEEE/ASME Trans. Mechatronics – 2005. – Vol. 10. – P. 455–461.

55 Clark, W. W. Piezoelectric energy harvesting for bio MEMS applications / W.W. Clark, C. Mo // Energy Harvesting Technologies / ed. S.Priya, D.J. Inman – Boston, MA: Springer US, – 2009. – P. 405–430.

56 Recent progress on piezoelectric and triboelectric energy harvesters in biomedical systems / Q. Zheng et al. // Adv. Sci. (Weinh). – 2017. – Vol. 4. – P. 1700029.

57 Lu, F. Modeling and analysis of micro piezoelectric power generators for micro-electromechanical-systems applications / F. Lu, H.P. Lee, S.P. Lim // Smart Mater. Struct. – 2004. – Vol. 13. – P. 57–63.

58 González, J.L. Human powered piezoelectric batteries to supply power to wearable electronic devices / J.L. González, A. Rubio, F. Moll // Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour. – 2002. – Vol. 10. – P. 34–40.

59 Evaluation of motions and actuation methods for biomechanical energy harvesting / P. Niu et al. // IEEE 35th Annual Power Electronics Specialists Conference. – 2004. – P. 2100–2106.

60 Howells, C. A. Piezoelectric energy harvesting / C. A. Howells // Energy Convers. Manag. – 2009. – Vol. 50. – P. 1847–1850.

61 Zhu, T. Fatigue crack growth in ferroelectric ceramics below the coercive field / T. Zhu, F. Fang, W. Yang // J. Mater. Sci. Lett. – 1999. – Vol. 18. – P. 1025–1027.

62 Fang, D. Fatigue crack growth in ferroelectric ceramics driven by alternating electric fields / D. Fang, B. Liu, C. T. Sun // J. Am. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87. – P. 840–846.

63 Saigusa, Y. Quartz-Based Piezoelectric Materials / Y. Saigusa // Adv. Piezoelectr. Mater. – 2017. – P. 197–233.

64 Direct Piezoelectric Coefficient Measurements of PVDF and PLLA under Controlled Strain and Stress / F. Bernard et al. // Proceedings. – 2017. – Vol. 1. – P. 335.

65 Wagner, I. New naturally occurring amino acids / I. Wagner, H. Musso // Angew. Chemie Int. Ed. English. – 1983. – Vol. 22. – P. 816–828.

66 Vasilescu, D. Piezoelectric resonances in amino-acids / D. Vasilescu, R. Cornillon, G. Mallet // Nature. – 1970. – Vol. 225. – P. 635–635.

67 Lemanov, V.V. Piezoelectric and pyroelectric properties of protein amino acids as basic materials of Soft State Physics / V.V. Lemanov // Ferroelectrics. – 2000. – Vol. 238. – P. 211–218.

68 Леманов, В. В. Пьезоэлектрические свойства кристаллов некоторых белковых аминокислот и соединений на их основе / В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова // ФТТ. – 2002. – Vol. 44. – P. 1840–1846.

69 Леманов В.В. Пьезоэлектричество в белковых аминокислотах / В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова // ФТТ. – 2011. – Т. 53. – С. 1126–1128.

70 Леманов В. В. Сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства белковых аминокислот и их соединений / В. В. Леманов // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – С. 1727–1728.

71 Solomons, T.W.G. Organic chemistry / T.W.G. Solomons, C.B. Fryhle, S.A. Snyder. – 12th ed. – Wiley, – 2016. – 1200 p.

72 Moss G.P. Basic terminology of stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996) / G.P. Moss // Pure Appl. Chem. – 1996. – Vol. 68. – P. 2193–2222.

73 Bruice, P.Y. Organic Chemistry / P.Y. Bruice. – 4th ed. – Prentice Hall, – 2003. – 1344 p.

74 Fox, M.A. Organic Chemistry / M.A. Fox, J.K. Whitesell – 3rd ed. – Jones & Bartlett Publishers, – 2004. – 1140 p.

75 Потапов, В.М. Стереохимия. / В.М. Потапов – Москва : Химия, – 1988. – 464 с.

76 Rosanoff M.A. On Fischer's classification of stereo-isomers / M.A. Rosanoff // J. Am. Chem. Soc. – 1906. – Vol. 28, no. 1. – P. 114–121.

77 Streitwieser, A. Introduction to Organic Chemistry / A. Streitwieser, C.H. Heathcock – 4th ed. – Prentice Hall,– 1998. –1256 p.

78 Кан, Р. Введение в химическую номенклатуру = Introduction to Chemical Nomenclature / Р. Кан, О. Дермер; пер. с англ. Н. Н. Щербиновской, под ред. В.М. Потапова, Р.А. Лидина. – Москва : Химия, – 1983. – 224 с.

79 Nomenclature and symbolism for amino acids and peptides / H.B.F. Dixon et al. // Pure Appl. Chem. – 1984. – Vol. 56. – P. 595–624.

80 Determination of absolute configuration using ab initio calculation of optical rotation / P. J. Stephens et al. // Chirality. – 2003. – Vol. 15. – P. S57–S64.

81 Илиел, Э. Основы органической стереохимии / Э. Илиел, С. Вайлен, М. Дойл; пер. с англ. – Москва : Бином. Лаборатория знаний, – 2007. – 703 с.

82 Yan, X. Self-assembly and application of diphenylalanine-based nanostructures / X. Yan, P. Zhu, J. Li // Chem. Soc. Rev. – 2010. – Т. 39. – №. 6. – С. 1877–1890.

83 Dobson, C.M. Protein misfolding, evolution and disease / C.M. Dobson // Trends Biochem. Sci. – 1999. – Vol. 24. – P. 329–332.

84 Hardy, J. The amyloid hypothesis of Alzheimer’s disease: progress and problems on the road to therapeutics. / J. Hardy, D.J. Selkoe // Science. – 2002. – Vol. 297. – P. 353–356.

85 Reches, M. Casting metal nanowires within discrete self-assembled peptide nanotubes / M. Reches // Science. – 2003. – Vol. 300. – P. 625–627.

86 Gazit, E. Reductionist approach in peptide-based nanotechnology / E. Gazit // Annu. Rev. Biochem. – 2018. – Vol. 87. – P. 533–553.\

87 Amyloid fibril formation by an SH3 domain. / J.I. Guijarro et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. – 1998. – Vol. 95. – P. 4224–4228.

88 Designing conditions for in vitro formation of amyloid protofilaments and fibrils. / F. Chiti et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. – 1999. – Vol. 96. – P. 3590–3594.

89 Fändrich, M. Amyloid fibrils from muscle myoglobin / M. Fändrich, M. A. Fletcher, C. M. Dobson // Nature. – 2001. – Vol. 410. – P. 165–166.

90 Gazit, E. The “correctly folded” state of proteins: is it a metastable state? / E. Gazit // Angew. Chemie Int. Ed. – 2002. – Vol. 41. – P. 257.

91 Metastability of native proteins and the phenomenon of amyloid formation / A. J. Baldwin et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 133. – P. 14160–14163.

92 Trace water as prominent factor to induce peptide self-assembly: dynamic evolution and governing interactions in ionic liquids / J. Wang et al. // Small – 2017. – Vol. 13. – P. 1702175.

93 Conti Nibali, V. New insights into the role of water in biological function: studying solvated biomolecules using terahertz absorption spectroscopy in conjunction with molecular dynamics simulations / V. Conti Nibali, M. Havenith // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136. – P. 12800–12807.

94 Yan, X. Self-assembly of hexagonal peptide microtubes and their optical waveguiding / X. Yan, J. Li, H. Möhwald // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23. – P. 2796–2801.

95 Huang, R. Hierarchical, interface-induced self-assembly of diphenylalanine: formation of peptide nanofibers and microvesicles / R. Huang et al. // Nanotechnology. – 2011. – Vol. 22. – P. 245609.

96 Expanding the solvent chemical space for self-assembly of dipeptide nanostructures / T. O. Mason et al. // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8. – P. 1243–1253.

97 Gazit, E. Self-assembled peptide nanostructures: the design of molecular building blocks and their technological utilization. / E. Gazit // Chem. Soc. Rev. – 2007. – Vol. 36. – P. 1263–1269.

98 Trace solvent as a predominant factor to tune dipeptide self-assembly / J. Wang et al. // ACS Nano – 2016. – Vol. 10. – P. 2138–2143.

99 Görbitz, C. H. Nanotube formation by hydrophobic dipeptides / C. H. Görbitz // Chem. - A Eur. J. – 2001. – Vol. 7. – P. 5153–5159.

100 Görbitz, C. H. The structure of nanotubes formed by diphenylalanine, the core recognition motif of Alzheimer's beta-amyloid polypeptide / C. H. Görbitz // Chem. Commun. – 2006. – P. 2332–2334.

101 Bioinspired peptide nanotubes: Deposition technology, basic physics and nanotechnology applications / G. Rosenman et al. // J. Pept. Sci. – 2011. – Vol. 17. – P. 75–87.

102 Role of water in directing diphenylalanine assembly into nanotubes and nanowires / J. Kim et al. // Adv. Mater. – 2010. – Vol. 22. – P. 583–587.

103 Two-step kinetic model of the self-assembly mechanism for diphenylalanine micro/nanotube formation / M. S. Ishikawa et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – Vol. 19. – P. 31647–31654.

104 Effects of water molecules on photoluminescence from hierarchical peptide nanotubes and water probing capability / M. Wang et al. // Small. – 2011. – Vol. 7. – P. 2801–2807.

105 Charged diphenylalanine nanotubes and controlled hierarchical self-assembly / M. Wang et al. // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5. – P. 4448–4454.

106 Aminoacid zwitterions in solution: Geometric, energetic, and vibrational analysis using density functional theory-continuum model calculations / F. R. Tortonda et al. // J. Chem. Phys. – 1998. – Vol. 109. – P. 592.

107 Water-driven stabilization of diphenylalanine nanotube structures / T. Andrade-Filho et al. // Theor. Chem. Acc. – 2016. – Vol. 135. – P. 1–8.

108 Cowie, J.M.G. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials / J.M.G. Cowie, V. Arrighi. – 3rd ed. – Boca Raton : CRC Press, – 2007. – 520 p.

109 Young, R. J. Introduction to polymers / R.J. Young, P.A. Lovell. – 3rd ed. – Boca Raton : CRC Press, – 2011. – 688 p.

110 Минц, Р.И. Жидкие кристаллы в биологических системах // Р.И. Минц, Е.В. Кононенко – Москва : ВИНИТИ. – 1982. – 150 с.

111 Минц, Р.И. Дефекты биологических жидких кристаллов // Р.И. Минц, Е.В. Кононенко // Природа. – 1984. – №. 6. – С. 56-63.

112 Чандрасекар, С. Жидкие кристаллы / С. Чандрасекар; пер. с англ.; под ред. Веденов А.А., Чистяков И.Ч. – Москва : Мир, – 1980. – 344 с.

113 Brown, G. H. Advances in liquid crystals. Vol. 2 / G. H. Brown – New York : Academic Press, – 1976. – 320 p.

114 Liquid crystal // Wikipedia, the free encyclopedia. Дата обновления: 14.10.2018. – URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_crystal (дата обращения: 16.10.2018)

115 Федер Е. Фракталы / Е. Федер, Ю.А. Данилов, А. Шукуров – Москва : Мир, – 1991. – 260 с.

116 Vekilov, P.G. What determines the rate of growth of crystals from solution? / P.G. Vekilov // Cryst. Growth Des. – 2007. – Vol. 7. – P. 2796–2810.

117 Directed self-assembly of dipeptide single crystal in a capillary / B. Sun et al. // ACS Nano. – 2018. – Vol. 12. – P. 1934–1939.

118 Hierarchical assembly of diphenylalanine into dendritic nanoarchitectures / T.H. Han et al. // Colloids Surf., B. – 2010. – Vol. 79. – P. 440–445.

119 Parkinson, J. Simple physical model of collagen fibrillogenesis based on diffusion limited aggregation / J. Parkinson, K.E. Kadler, A. Brass // J. Mol. Biol. – 1995. – Vol. 247. – P. 823–831.

120 Обобщенная диффузионная теория кристаллизации лактозы из пересыщенных растворов / Е.А. Фиалкова и др.// Фундаментальные исследования. – 2006. – № 7. – С. 23-24

121 Koley, P. Tunable morphology from 2D to 3D in the formation of hierarchical architectures from a self-assembling dipeptide: thermal-induced morphological transition to 1D nanostructures / P. Koley, M. Sakurai, M. Aono // J. Mater. Sci. – 2015. – Vol. 50. – P. 3139–3148.

122 Lyotropic liquid crystal // Wikipedia, the free encyclopedia. Дата обновления: 3.05.2018. – URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_crystal (дата обращения: 16.10.2018)

123 Self-assembled organic nanostructures with metallic-like stiffness / L. Adler-Abramovich et al. // Angew. Chemie Int. Ed. – 2010. – Vol. 49. – P. 9939–9942.

124 Hauser, C.A.E. Nanotechnology: Peptides as biological semiconductors. / C.A.E. Hauser, S. Zhang // Nature. – 2010. – Vol. 468. – P. 516–517.

125 Elementary building blocks of self-assembled peptide nanotubes / N. Amdursky et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132. – P. 15632–15636.

126 Akdim, B. Self-assembled peptide nanotubes as electronic materials: An evaluation from first-principles calculations / B. Akdim, R. Pachter, R. R. Naik // Appl. Phys. Lett. – 2015. – Vol. 106. – P. 183707.

127 Self-assembled peptide nanotubes are uniquely rigid bioinspired supramolecular structures / N. Kol et al. // Nano Lett. – 2005. – Vol. 5. – P. 1343–1346.

128 Using the bending beam model to estimate the elasticity of diphenylalanine nanotubes / L. Niu et al. // Langmuir. – 2007. – Vol. 23. – P. 7443–7446.

129 Why are diphenylalanine-based peptide nanostructures so rigid? Insights from first principles calculations / I. Azuri et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136. – P. 963–969.

130 Strong piezoelectricity in bioinspired peptide nanotubes / A. Kholkin et al. // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4. – P. 610–614.

131 Morphology and piezoelectric properties of diphenylalanine microcrystals grown from methanol-water solution / P.S. Zelenovskiy et al. // Ferroelectrics. – 2015. – Vol. 475. – P. 127–134.

132 Pyroelectric effect and polarization instability in self-assembled diphenylalanine microtubes / A. Esin et al. // Appl. Phys. Lett. – 2016. – Vol. 109. – P. 142902.

133 Blue luminescence based on quantum confinement at peptide nanotubes / G. Rosenman et al. // Nano Lett. – 2009. – Vol. 9. – P. 3111–3115.

134 A Label-Free, Quantitative assay of amyloid fibril growth based on intrinsic fluorescence / D. Pinotsi et al. // ChemBioChem. – 2013. – Vol. 14. – P. 846–850.

135 Self-assembly of diphenylalanine peptide with controlled polarization for power generation / V. Nguyen et al. // Nat. Commun. – 2016. – Vol. 7. – P. 13566.

136 Piezoelectric diphenylalanine peptide for greatly improved flexible nanogenerators / K. Jenkins et al. // Nano Energy. – 2018. – Vol. 51. – P. 317–323.

137 Diphenylalanine peptide nanotubes self-assembled on functionalized metal surfaces for potential application in drug-eluting stent / T. Zohrabi et al. // J. Biomed. Mater. Res. Part A. – 2016. – Vol. 104. – P. 2280–2290.

138 Novel electrochemical biosensing platform using self-assembled peptide nanotubes / M. Yemini et al. // Nano Lett. – 2005. – Vol. 5. – P. 183–186.

139 In situ thermal imaging and absolute temperature monitoring by luminescent diphenylalanine nanotubes / Z. Gan et al. // Biomacromolecules. – 2013. – Vol. 14. – P. 2112–2116.

140 Low-temperature photoluminescence in self-assembled diphenylalanine microtubes / T. Nikitin et al. // Phys. Lett. A – 2016. – Vol. 380. – P. 1658–1662.

141 Temperature-driven phase transformation in self-assembled diphenylalanine peptide nanotubes / A. Heredia et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43. – P. 462001.

142 Ferroelectric properties and phase transition in dipeptide nanotubes / A. Handelman et al. // Ferroelectrics. – 2012. – Vol. 430. – P. 84–91.

143 Reconstructive phase transition in ultrashort peptide nanostructures and induced visible photoluminescence / A. Handelman et al. // Langmuir – 2016. – Vol. 32. – P. 2847–2862.

144 Thermally induced diphenylalanine cyclization in solid phase / M. A. Ziganshin et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2016. – Vol. 125. – P. 905–912.

145 Structural transition in peptide nanotubes / N. Amdursky et al. // Biomacromolecules. – 2011. – Vol. 12. – P. 1349–1354.

146 Fischer, P. Nonlinear optical spectroscopy of chiral molecules / P. Fischer, F. Hache // Chirality. – 2005. – Vol. 17. – P. 421–437.

147 Chirality-induced spin polarization places symmetry constraints on biomolecular interactions. / A. Kumar et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. – 2017. – Vol. 114. – P. 2474–2478.

148 Liu, E. Calibration procedures for frictional measurements with a lateral force microscope / E. Liu, B. Blanpain, J. P. Celis // Wear. – 1996. – Vol. 192 – P. 141–150.

149 Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method / J.J.P. Stewart // J. Comput. Chem. – 1989. – Vol. 10, Iss. 2. – P. 209–220.

150 Tools for Molecular Simulations // The Amber Home Page. Дата обновления: 04.10.2018 – URL: http://ambermd.org (дата обращения 02.12.2018)

151 Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics // CHARMM 2018.– URL: https://www.charmm.org/ (дата обращения 02.12.2018)

152 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.

153 Depth resolution of piezoresponse force microscopy / F. Johann [et al.] // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 94. – Art. num. 172904.

154 Bauer, S. Phosphorus-substituted carboranes in catalysis / S. Bauer, E. Hey-Hawkins // Boron Science: New Technologies and Applications / ed. N.S. Hosmane – Boca Raton : CRC Press, – 2012. – P. 529–577.

155 Ringstrand B. Boron clusters as structural elements of novel liquid crystalline materials / B. Ringstrand // Liq. Cryst. Today. – 2013. – Vol. 22. – P. 22–35.

156 Kaszynski, P. Four decades of organic chemistry of *closo*-boranes: A synthetic toolbox for constructing liquid crystal materials. A review / P. Kaszynski // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. – 1999. – Vol. 64. – P. 895–926.

157 Vöge, A. Boron derivatives for application in nonlinear optics / A. Vöge, D. Gabel // Boron Science: New Technologies and Applications / ed. N.S. Hosmane – Boca Raton: CRC Press, – 2012. – P. 295–317.

158 Grimes, R. N. Carboranes in other applications / R. N. Grimes // Carboranes. – 2016. – P. 985–1019.

159 N,O-type carborane-based materials / J. Planas et al. // Crystals. – 2016. – Vol. 6. – P. 50.

160 The medicinal chemistry of carboranes / J. F. Valliant et al. // Coord. Chem. Rev. – 2002. – Vol. 232. – P. 173–230.

161 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.

162 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.

163 Carborane clusters: Versatile synthetic building blocks for dendritic, nanostructured, and polymeric materials / B. P. Dash et al. // Boron Science: New Technologies and Applications / ed. N.S. Hosmane – Boca Raton: CRC Press, – 2012. – P. 675–699.

164 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.

165 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.

166 Scholz, M. Carbaboranes as pharmacophores: properties, synthesis, and application strategies / M. Scholz, E. Hey-Hawkins // Chem. Rev. – 2011. – Vol. 111. – P. 7035–7062.

167 Metal boranes: Progress and applications / B.R.S. Hansen et al. // Coord. Chem. Rev. – 2016. – Vol. 323. – P. 60–70.

168 Icosahedral boron clusters: a perfect tool for the enhancement of polymer features / R. Núñez et al. // Chem. Soc. Rev. – 2016. – Vol. 45. – P. 5147–5173.

169 Grimes, R.N. Carboranes in the chemist’s toolbox / R.N. Grimes // Dalt. Trans. – 2015. – Vol. 44. – P. 5939–5956.

170 Carborane-containing poly(fluorene): Response to solvent vapors and amines / J. J. Peterson et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2011. – Vol. 3. – P. 1796–1799.

171 Electropolymerizable 2,2′-carboranyldithiophenes. structure−property investigations of the corresponding conducting polymer films by electrochemistry, uv−visible spectroscopy and conducting probe atomic force microscopy / F. Barrière et al. // Macromolecules. – 2009. – Vol. 42. – P. 2981–2987.

172 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.

173 Electrochemistry and photoluminescence of icosahedral carboranes, boranes, metallacarboranes, and their derivatives / R. Núñez et al. // Chem. Rev. – 2016. – Vol. 116. – P. 14307–14378.

174 Davis, A. R. Effect of *o*-carborane on the optoelectronic and device-level properties of poly(fluorene)s / A. R. Davis, J. J. Peterson, K. R. Carter // ACS Macro Lett. – 2012. – Vol. 1. – P. 469–472.

175 Colour-tunable aggregation-induced emission of trifunctional o-carborane dyes / M. Tominaga et al. // New J. Chem. – 2014. – Vol. 38. – P. 5686–5690.

176 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.

177 Sheldrick, G.M. A short history of *SHELX* / G. M. Sheldrick // Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr. – 2008. – Vol. 64. – P. 112–122.

178 OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O.V. Dolomanov et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2009. – Vol. 42. – P. 339–341.

179 Eliel E.L. Basic organic stereochemistry / E.L. Eliel, S.H. Wilen, M.P. Doyle – New York : Wiley-Interscience, – 2001. – 704 p.

180 Chambron, J.-C. Principles of molecular chirality / J.-C. Chambron, F.R. Keene // Chirality in Supramolecular Assemblies / ed. Keene F.R. – Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, – 2016. – P. 1–43.

181 Jacques, J. Enantiomers, racemates, and resolutions / J. Jacques, A. Collet, S.H. Wilen – Malabar, FL: Krieger Publishing Co., – 1994. – 447 p.

182 Okada, Y. Synthesis of peptides by solution methods / Y. Okada // Curr. Org. Chem. – 2001. – Vol. 5. – P. 1–43.

183 Spontaneous diketopiperazine formation via end-to-end cyclization of a nonactivated linear tripeptide: an unusual chemical reaction / K. A. Carpenter et al. // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – Vol. 116. – P. 8450–8458.

184 Evaporation-driven crystallization of diphenylalanine microtubes for microelectronic applications / A. Nuraeva et al. // Cryst. Growth Des. – 2016. – Vol. 16. – P. 1472–1479.

185 Васильев, С.Г. Пьезоэлектрические, пироэлектрические и упругие свойства микротрубок дифенилаланина : дис. … канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Васильев Семен Григорьевич. – Екатеринбург, 2016. – 123 с.

186 Flack, H.D. The use of X-ray crystallography to determine absolute configuration / H. D. Flack, G. Bernardinelli // Chirality – 2008. – Vol. 20. – P. 681–690.

187 Crystallographic space group diagrams and tables // A Hypertext Book of Crystallographic Space Group Diagrams and Tables. – 1997. – URL: http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/mainmenu.htm (Дата обращения 19.10.2018)

188 Liu, M. Supramolecular chirality in self-assembled systems / M. Liu, L. Zhang, T. Wang // Chem. Rev. – 2015. – Vol. 115. – P. 7304–7397.

189 Right handed chiral superstructures from achiral molecules: self-assembly with a twist / Anuradha et al. // Sci. Rep. – 2015. – Vol. 5. – P. 15652.

190 Fasel, R. Chirality transfer from single molecules into self-assembled monolayers / R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst // Angew. Chemie Int. Ed. – 2003. – Vol. 42. – P. 5178–5181.

191 Conservation of chirality in a hierarchical supramolecular self-assembled structure with pentagonal symmetry / M.-C. Blüm et al. // Angew. Chemie Int. Ed. – 2005. – Vol. 44. – P. 5334–5337.

192 Malyshko, E. V Chirality as a physical aspect of structure formation in biological macromolecular systems / E. V Malyshko, V. A. Tverdislov // J. Phys. Conf. Ser. – 2016. – Vol. 741. – P. 012065.

193 A periodic system of chiral structures in molecular biology / V. A. Tverdislov et al. // Biophysics (Oxf). – 2017. – Vol. 62. – P. 331–341.

194 Overcoming the “coffee-stain” effect by compositional Marangoni-flow-assisted drop-drying / M. Majumde et al. // J. Phys. Chem. B. – 2012. – Vol. 116. – P. 6536–6542.

195 Wang, Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications / Z.L. Wang // J. Phys. Condens. Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. R829–R858.

196 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.

197 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.

198 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.

199 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.

200 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 ведущих рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами цитирований и рекомендованных ВАК РФ:

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.
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.
3) Синтез и пьезоэлектрические свойства производных *N*-фталоилглутаминовой 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.
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.
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.

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.