

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования**

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ РАДИОТЕХНИКИ, ЭЛЕКТРОНИКИ И АВТОМАТИКИ**

На правах рукописи

Кудрявцев Андрей Владимирович

**НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛОВ
ГЛИЦИНА И ФЕНИЛАЛАНИНОВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Мишина Е.Д.

Москва 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1.1. Применение пьезоэлектрических материалов в микро- и наноразмерных устройствах.....	16
1.2. Самоорганизованные пептидные наноструктуры	20
1.3. Возможности практического применения пептидных структур	30
1.4. Оптические свойства самоорганизованных дифенилаланиновых наноструктур	33
1.5. Фазовый переход в пептидных микро- и нанотрубках на основе дифенилаланина	40
1.6. Пьезоэлектрические свойства самоорганизованных дифенилаланиновых наноструктур	49
1.7. Другие свойства самоорганизованных дифенилаланиновых наноструктур	52
1.8. Микрорекристаллы на основе глицина и их свойства.....	53
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК.....	65
2.1. Исследование нелинейно-оптических свойств методом генерации второй гармоники	65
2.1.1. Общие положения.....	65
2.1.2. Оценка величины эффективной квадратичной нелинейной восприимчивости	67
2.1.3. Анизотропия квадратичной нелинейной поляризации.....	68
2.2. Экспериментальные установки	75
2.2.1. Автоматизированный двухфотонный сканирующий микроскоп.	75

2.2.2. Установка для проведения исследований методом атомно-силовой микроскопии в пьезомоде.	78
2.2.3. Сканирующий ближнепольный оптический микроскоп с функцией сканирующей атомно-силовой и конфокальной микроскопии.....	80
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ САМООРГАНИЗОВАННЫХ ПЕПТИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДИ- И ТРИФЕНИЛАЛАНИНА	82
3.1. Изготовление образцов.....	82
3.2. Исследование самоорганизованных пептидных наноструктур методом ГВГ-микроскопии	83
3.2.1. Нелинейно-оптическое картирование ПНТ на основе дифенилаланина	83
3.2.2. Нелинейно-оптическое картирование ПНТ на основе трифенилаланина	86
3.3. Исследование поляризационных зависимостей интенсивности ВГ в самоорганизованных пептидных наноструктурах.....	88
3.3.1. Исследование поляризационных зависимостей интенсивности ВГ в ПНТ на основе дифенилаланина	88
3.3.2. Исследование поляризационных зависимостей интенсивности ВГ в пептидных нанолентах на основе трифенилаланина	93
3.4. Исследование пьезоэлектрических свойств пептидных нанолент на основе трифенилаланина.	101
3.5. Исследование фазового перехода в ПНТ на основе дифенилаланина методом ГВГ	106
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГЛИЦИНА	108
4.1. Изготовление экспериментальных образцов	108

4.2. Исследование нелинейно-оптических свойств микрокристаллов глицина методом ГВГ	109
ГЛАВА 5. ОДНОФОТОННАЯ И ДВУХФОТОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ПЕПТИДНЫХ НАНОТРУБКАХ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛАЛАНИНА ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ.....	116
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	131
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ	133
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	135

ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) нелинейно-оптических характеристик органических кристаллов на основе глицина и фенилаланинов. Выбор материалов для исследования обусловлен перспективами их применения в биосовместимых экологически чистых микро- и наноустройствах, в первую очередь - нелинейно-оптических преобразователях.

Актуальность

Пептидные наноструктуры и, в частности, пептидные нанотрубки (ПНТ), представляющие собой один из объектов исследования данной работы, являются перспективным биосовместимым материалом. В них обнаружены сильные нелинейно-оптический и пьезоэлектрический эффекты. Другим объектом исследования данной работы являются микрокристаллы γ - и β -глицина. β -глицин считается перспективным нелинейно-оптическим материалом. Он обладает большим количеством полезных оптических свойств: высоким значением коэффициента нелинейно-оптической восприимчивости, сильным двулучепреломлением, широким окном прозрачности, высоким порогом разрушения, и т.д. При этом β -глицин допускает возможность химической модификации с помощью молекулярной инженерии. Кроме того, в глицине было обнаружено сегнетоэлектричество при комнатной температуре, обнаружен значительный пьезоэффект.

Исследование нелинейно-оптических свойств подобных функциональных материалов и, в частности, определение эффективных нелинейных восприимчивостей и вычисление компонент тензоров нелинейной восприимчивости, актуально как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения. Кроме того, тензоры оптической нелинейной восприимчивости и пьезоэффекта являются тензорами третьего ранга и имеют одинаковый вид,

который зависит от типа кристаллической структуры материала. Таким образом, определение таких параметров, как соотношение величин различных компонент тензора нелинейной восприимчивости, несёт информацию и о пьезоэлектрических свойствах данных структур.

Метод генерации второй оптической гармоники с использованием фемтосекундного лазерного излучения является бесконтактным неразрушающим методом исследования функциональных материалов, в том числе органических. Данный метод чувствителен к симметричным особенностям структуры вещества, в результате чего он является более информативным по сравнению с линейно-оптическими методами исследования и позволяет получать информацию не только о величине нелинейно-оптических эффектов в веществе, но и о структурных особенностях данного вещества. Таким образом, исследование функциональных биоорганических материалов методом генерации второй оптической гармоники является актуальной задачей с фундаментальной и прикладной точек зрения.

На данный момент одним из наиболее освоенных направлений применения дифенилаланиновых пептидных наноструктур является использование их в различных электрохимических устройствах, в частности, в биосенсорах и суперконденсаторах – перспективных устройствах накопления энергии. Они могут работать при высокой скорости процессов заряда/разрядки в течение почти неограниченного количества циклов. Это связано с тем, что фарадеевские окислительно-восстановительные реакции на их электродах пренебрежимо малы. Принцип работы суперконденсаторов основан на образовании двойного электростатического слоя между электролитом и электродом. В результате расстояние между электродами определяется толщиной слоя Гельмгольца. Кроме того, дифенилаланиновые нанотрубки или наноточки существенно увеличивают эффективную площадь электродов, а, следовательно, и их ёмкость. На данный момент создан прототип зарядного

устройства на основе дифенилаланиновых наноточек, обладающий малым временем зарядки и высокой продолжительностью работы.

Актуальной задачей является также изучение пептидных микро- и наноструктур различных типов и поиск структур, обладающих наиболее подходящими характеристиками с точки зрения их возможного прикладного применения. Помимо дифенилаланиновых нанотрубок в данной работе исследуются также нелинейно-оптические характеристики наноструктур на основе пептида трифенилаланина, для которых были вычислены компоненты тензора нелинейной восприимчивости.

Цель работы

Целью настоящей работы является изучение нелинейно-оптических характеристик органических микрокристаллов глицина и самоорганизованных пептидных наноструктур на основе фенилаланинов и выявление структурных особенностей экспериментальных образцов на основе полученных характеристик.

Для достижения поставленной цели в работе сформулированы соответствующие **задачи** исследования:

1. Определить величины эффективных восприимчивостей микрокристаллов β -глицина и отдельных компонент тензоров эффективных нелинейных восприимчивостей исследуемых микро- и наноструктур.
2. Определить тип кристаллической структуры пептидных нанолент на основе трифенилаланина.
3. Методом силовой микроскопии пьезоотклика исследовать пьезоэлектрический эффект в пептидных нанолентах на основе трифенилаланина и оценить величину эффективного пьезоэлектрического коэффициента в данных структурах.

4. Определить механизм появления двухфотонной и однофотонной люминесценции в нанотрубках на основе дифенилаланина в процессе термического отжига.

Научная новизна

1. Впервые исследованы нелинейно-оптические характеристики микрокристаллов β -глицина, определена величина эффективной нелинейной восприимчивости данного материала; вычислены значения компонент тензоров нелинейной восприимчивости микрокристаллов глицина и пептидных наноструктур на основе трифенилаланинов.
2. Определён тип кристаллической структуры пептидных нанолент на основе трифенилаланина.
3. Выявлен и исследован пьезоэффект в пептидных нанолентах на основе трифенилаланина, оценена величина эффективного пьезоэлектрического коэффициента.
4. Объяснён механизм появления однофотонной и двухфотонной люминесценции в нанотрубках на основе дифенилаланина в результате термоиндуцированного фазового перехода.

Практическая значимость

Порядок величины вычисленных значений нелинейных восприимчивостей пептидных нанотрубок на основе дифенилаланина, нанолент на основе трифенилаланина и микрокристаллов глицина позволяет использовать данные структуры в качестве нелинейно-оптических элементов устройств микро- и наноэлектроники.

Методы исследования

Образцы самоорганизованных пептидных микро- и наноструктур были изготовлены методом осаждения из раствора на кремниевую подложку. Структуры на основе дифенилаланина были изготовлены в МГТУ МИРЭА,

структуры на основе трифенилаланина были изготовлены в университете г. Тель-Авив, Израиль.

Микрокристаллы глицина были изготовлены методом осаждения из раствора на подложку $(111)Pt/SiO_2/Si$ (Centre for Research in Ceramics and Composite Materials of University of Aveiro, Portugal).

Исследование нелинейно-оптических характеристик экспериментальных образцов проводилось методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ). Для экспериментов по нелинейно-оптическому картированию использовались автоматический двухфотонный сканирующий микроскоп, исследования двухфотонной и однофотонной люминесценции проводились с использованием сканирующего ближнепольного оптического микроскопа с функцией сканирующей атомно-силовой и конфокальной микроскопии Witek. Для получения поляризационных зависимостей интенсивности второй оптической гармоники использовался автоматический двухфотонный сканирующий микроскоп. При проведении нелинейно-оптических исследований использовалось излучение фемтосекундного лазера с длительностью импульса 100 фс, длиной волны 800 нм и средней мощностью от 5 до 150 мВт. Для получения линейных оптических изображений образцов использовался оптический конфокальный микроскоп, а также камера с увеличивающим объективом. Экспериментальное исследование пьезоэлектрических свойств пептидных нанолент на основе трифенилаланина было проведено в ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».

Отжиг образцов дифенилаланиновых нанотрубок осуществлялся двумя способами: образцы первой серии отжигались в печи в воздухе, а также в потоке азота или аргона. Образцы второй серии отжигались в запаянных ампулах с воздухом, кислородом или аргоном. Во всех случаях отжиг проводился в течение часа при температуре 150° С. Измерение спектров

двухфотонной и однофотонной люминесценции образцов проводилось с использованием спектрометра Avantes.

Обработка экспериментальных результатов, а также аппроксимация поляризационных зависимостей интенсивности второй оптической гармоники проводилась с использованием программы Origin 8.1. Моделирование поляризационных зависимостей интенсивности второй оптической гармоники проводилось с помощью системы компьютерной алгебры Wolfram Mathematica 9.0.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Величины компонент тензора нелинейной оптической восприимчивости пептидных нанотрубок на основе дифенилаланина равны $\chi_{113} = -14 \pm 1$ пм/В, $\chi_{123} = 57 \pm 3$ пм/В, $\chi_{311} = -59 \pm 3$ пм/В, $\chi_{333} = 84 \pm 5$ пм/В.
2. Пептидные наноленты на основе трифенилаланина с наибольшей вероятностью обладают моноклинной структурой с точечной группой C_2 , а поверхность роста ленты трифенилаланина на кремниевой подложке представляет собой срез (010).
3. Величины компонент тензора квадратичной нелинейной восприимчивости пептидных нанолент на основе трифенилаланина равны $\chi_{123} = (40 \pm 2) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{213} = -(65.5 \pm 0.9) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{312} = -(32.6 \pm 1.3) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{211} = (1.8 \pm 0.8) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{112} = (11.8 \pm 1.2) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{222} = (38 \pm 3) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{233} = (26 \pm 2) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{323} = (26 \pm 3) * 10^{-2}$ пм/В.
4. Величина эффективной нелинейной восприимчивости микрокристаллов β -глицина составляет 1.0 ± 0.1 пм/В.
Величины компонент тензора нелинейной восприимчивости микрокристаллов β -глицина равны $\chi_{123} = 0.34 \pm 0.04$ пм/В, $\chi_{213} = -32 \pm 1$

пм/В, $\chi_{312} = -46 \pm 1$ пм/В, $\chi_{211} = 0.31 \pm 0.01$ пм/В, $\chi_{112} = 1.74 \pm 0.03$ пм/В, $\chi_{222} = -0.26 \pm 0.03$ пм/В, $\chi_{233} = 10.3 \pm 0.3$ пм/В, $\chi_{323} = 5.7 \pm 0.3$ пм/В.

5. Пептидные наноленты на основе трифенилаланина обладают пьезоэлектрическими свойствами. Оценочная величина эффективного пьезокоэффициента данных структур составляет 2-5 пм/В.
6. С наибольшей вероятностью механизм появления однофотонной и двухфотонной люминесценции в пептидных нанотрубках на основе дифенилаланина в процессе отжига связан с интеркаляцией молекул азота во внутренние гидрофильные каналы нанотрубок, а также в дефекты структуры, образовавшиеся в процессе отжига.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты, в получении и интерпретации которых автору принадлежит определяющая роль. Вклад диссертанта состоит в создании экспериментальных установок, проведении экспериментов по изучению нелинейно-оптических свойств экспериментальных образцов, обработке и анализе экспериментальных результатов, их интерпретации и обсуждении. Постановка задач исследований осуществлялась научным руководителем.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников, включающего 147 наименований. Объем диссертации насчитывает 149 страниц машинописного текста, включая 46 рисунков.

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы, даётся обоснование актуальности темы диссертации, формулируются цель работы и основные положения, выносимые на защиту. Даётся обоснование новизны и

практической значимости полученных результатов, приведены структура и краткое содержание диссертации.

Первая глава представляет собой обзор литературы по теме исследования. В данной главе обсуждаются перспективы применения биосовместимых материалов в различных областях промышленности, в частности, микро- и наноэлектронике, даётся обзор физических свойств микрокристаллов глицина и самоорганизованных пептидных наноструктур, в частности, пептидных нанотрубок на основе дифенилаланина. Особое внимание уделено обсуждению оптических и пьезоэлектрических свойств исследуемых структур.

Во второй главе дано описание экспериментальной методики исследования нелинейно-оптических характеристик изучаемых образцов методом генерации второй оптической гармоники, дано теоретическое описание методики исследования поляризационных зависимостей интенсивности ВГ, дано описание экспериментальных установок.

В третьей главе представлены результаты исследования нелинейно-оптических характеристик пептидных наноструктур на основе ди- и трифенилаланина. Приведены результаты экспериментов по нелинейно-оптическому картированию и измерений поляризационных зависимостей сигнала ВГ данных образцов, рассчитаны значения величин отдельных компонент тензоров нелинейной восприимчивости исследуемых образцов. Приведены результаты исследования методом ГВГ фазового перехода в пептидных дифенилаланиновых нанотрубках. Приведены результаты исследования пептидных нанолент на основе трифенилаланина методом атомно-силовой микроскопии в пьезоде.

В четвёртой главе представлены результаты исследования нелинейно-оптических характеристик микрокристаллов β -глицина. Приведены результаты экспериментов по нелинейно-оптическому картированию и измерений поляризационных зависимостей сигнала ВГ данных образцов, рассчитаны

значения эффективной нелинейной восприимчивости и величин отдельных компонент тензора нелинейной восприимчивости исследуемых образцов.

В пятой главе представлены результаты исследования двухфотонной и однофотонной люминесценции в пептидных нанотрубках на основе дифенилаланина. Проведён анализ спектров люминесценции в дифенилаланиновых нанотрубках, отождённых в различных средах: воздухе, кислороде, азоте и аргоне. Объяснён механизм появления двухфотонной и однофотонной люминесценции в процессе термической обработки нанотрубок.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием современных методов и оборудования для получения и анализа экспериментальных материалов. Результаты работы не противоречат и дополняют ранее полученные данные других авторов.

Апробация результатов

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на 7th International Conference on Materials Science and Engineering MSCMP-2014 (Chisinau, Moldova, 2014), 1st SPIE Student Chapter Symposium (Tel-Aviv, Israel, 2013), Progress In Electromagnetics Research Symposium (Москва, 2012), XI Международной научно-технической конференции INTERMATIC-2014 (Москва, 2014), 62-й научно-технической конференции МГТУ МИРЭА (Москва, 2013), 63-й научно-технической конференции МГТУ МИРЭА (Москва, 2014)

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в журналах, входящих в перечень ВАК РФ:

1. Е.Д.Мишина, С.В.Семина, К.В.Швырков, А.В.Кудрявцев, Н.А.Ильин, Н.Э.Шерстюк, В.М.Мухоротов. Нелинейно-оптическая микроскопия и спектроскопия сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов. // Физика твёрдого тела. 2012. Том 54. Вып.5. С.836-842.
2. А.В.Кудрявцев, К.В.Швырков, Е.Д.Мишина, А.С.Сигов, А.Handelman, N.Admursky, G.Rosenman. Биосегнетоэлектричество и биопьезоэлектричество. // Физика твёрдого тела, 2012. Том 54. Вып.6. сС1180-1185.
3. А.Кудрявцев, Исследование микроструктур на основе глицина методом двухфотонной сканирующей микроскопии. // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Научный журнал. 2013. № 154. С.105-114

Публикации в индексируемых зарубежных журналах:

1. E.Mishina, A. Kudryavtsev, N.Admursky, G.Rosenman. Bioinspired Peptide Nanotubes: Ferroelectricity at Nanoscale. // Integrated Ferroelectrics: An International Journal. 2012. V.134. P.48-49 (Web of Science).
2. A.Handelman, S.Lavrov, A.Kudryavtsev, A.Khatchaturians, Y.Rosenberg, E.Mishina, G.Rosenman. Nonlinear Bioinspired Peptide Nanostructures. // Advanced Optical Materials. 2013. V 1. P.875-884 (Web of Science).
3. E.Seyedhosseini, M.Ivanov, M.Bystrov, I.Bdikin, P.Zelenovskiy, V.Y.Shur, A.Kudryavtsev, E.D.Mishina, A.S.Sigov, and A.L.Kholkin. Growth and Nonlinear Optical Properties of β -Glycine Crystals Grown on Pt substrates. // Cryst. Growth. Des. 2014. V.14. I.6. P.2831-2837 (Web of Science).

Сборники трудов конференций:

1. S.Lavrov, E.Mishina, A.Kudryavtsev, A.Handelman, G.Rosenman. Two-photon Confocal and Near-field Optics of Bio-inspired Peptide Nanostructures // PIERS 2012 in Moscow Proceedings, August 19-23, 2012, Moscow, RUSSIA. P.1483-1486.
2. A.V.Kudryavtsev. Investigation of nonlinear optical properties of glycine microcrystals by the method of confocal nonlinear optical microscopy. // 7-th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics MSCMP-2014, September 16-19, 2014. Abstracts. P.86.
3. А.В.Кудрявцев. Исследование нелинейно-оптических свойств микрокристаллов глицина методом конфокальной нелинейно-оптической микроскопии. // Материалы Международной научно-технической конференции INTERMATIC-2014 (Москва, 1-5 декабря 2014 г.). Часть 1. С.15-16.

ГЛАВА 1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГЛИЦИНА И НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФЕНИЛАЛАНИНОВ

1.1. Применение пьезоэлектрических материалов в микро- и наноразмерных устройствах

Материалы, обладающие пьезоэлектрическими свойствами, являются основой для разработки различных устройств микро- и нанoeлектроники нового поколения. Использование пьезоэффекта возможно в преобразователях различного рода, силовых и температурных датчиках, исполнительных устройствах, пьезомоторах, акселерометрах, гироскопах, устройствах накопления энергии и хранения информации, и т.п. [1-3]

В настоящее время особое внимание уделяется исследованию пьезоэлектрических свойств на наноуровне, то есть при использовании в качестве активных (функциональных) элементов нано- и субмикросруктур, обладающих пьезоэлектрическими свойствами. При переходе к наноразмерам уменьшается количество потребляемой устройством энергии, при этом достигается высокая плотность энергии, что является особенно важным при проектировании сложных многокомпонентных устройств. Кроме того, использование наноразмерных пьезоэлектриков позволяет оперировать гораздо меньшими механическими смещениями, что в итоге приводит к увеличению чувствительности датчиков и других элементов микроэлектромеханических систем (МЭМС) на основе пьезоматериалов [4,5]. Более того, при уменьшении размеров функционального элемента пьезоэлектрические преобразователи имеют неоспоримые преимущества по сравнению с конструкциями, использующими электростатический привод [4,5].

К преимуществам пьезоэлектриков относятся высокая эффективность преобразования энергии или, другими словами, низкий уровень шумов;

возможность осуществления высокоскоростных и высокочастотных процессов; высокие диэлектрические проницаемости и, как следствие, возможность работы с низкими напряжениями; линейная в первом приближении зависимость механических напряжений от приложенного электрического поля, и т.п. [4]

К сожалению, для многих наиболее распространённых пьезоэлектриков было показано, что их основные свойства в значительной степени меняются, искажаются, а в некоторых случаях даже пропадают при переходе к наноразмерам. Наибольшее влияние на свойства наноразмерных пьезоэлектриков оказывают дефекты, отклонения от стехиометрии, свойства интерфейса пленка-подложка, воздействие высоких температур, и другие. Наиболее используемыми неорганическими пьезоэлектриками являются перовскиты (часто содержащие свинец), которые спекаются при высоких температурах. Это не всегда позволяет интегрировать их в кремниевые устройства, а также использовать в биомедицине. Следует отметить, что для многих пьезоэлектрических материалов уменьшение толщины пленки приводит к смещению температуры фазового перехода в сторону более низких температур, что также сужает область их практического применения [4]. Поиск новых материалов для пьезоэлектрических устройств в настоящее время является весьма актуальной задачей.

Одним из наиболее важных практических приложений для тонких пьезоэлектрических пленок и наноструктур является их применение в микро(нано)электромеханических устройствах и системах [4-8], где возможно использование пьезоэлектриков, не обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. К таким материалам можно отнести, например, оксид цинка, который проявляет как полупроводниковые, так и пьезоэлектрические свойства. Так, в работе [9] обсуждается использование нанопроводов и нанолент на основе ZnO в пьезоэлектрических полевых транзисторах, диодах, датчиках давления, резонаторах, обсуждаются перспективы использования этого материала в беспроводных автономных наноустройствах и наносистемах.

Преимуществом этого материала является также сравнительная простота изготовления, а также возможность получения как ансамблей наноэлементов оксида цинка, так и отдельных микро- и наноструктур самой разнообразной формы. Такие материалы демонстрируют хорошие перспективы для разработки устройств микро- и нанoeлектроники нового поколения, так как могут быть встроены в полупроводниковые технологии.

Однако большинство неорганических пьезоэлектриков несовместимы с биологическими объектами и даже могут быть небезопасны для окружающей среды. Это, в частности, относится и к одному из наиболее популярных пьезоэлектрических материалов - цирконату-титанату свинца, PZT. Наличие свинца в композите делает невозможным его применение там, где производится разработка биосовместимых материалов и устройств. Поэтому поиск новых материалов для пьезоэлектрических устройств должен проводиться также и в этом направлении [10,11].

Использование органических и биоорганических материалов, которые обладали бы сильными пьезоэлектрическими свойствами, привело бы к значительному скачку в развитии пьезо-МЭМС [10]. К сожалению, на сегодняшний день пьезоэлектрический эффект, наблюдаемый в биоорганических материалах, является очень слабым [12]. Таким образом, поиск микро- и наноразмерных пьезоэлектрических материалов привлекает существенное внимание исследователей в последние десятилетия [4,5,9,13]. Исследование органических пьезоэлектрических материалов могло бы привести к созданию биосовместимых источников энергии, которые можно было бы имплантировать в живые организмы. Обсуждаются возможности создания имплантатов, преобразующих мышечную энергию в электрическую [9,14]. Одним из важных стимулов изучения пьезоэлектричества в биосистемах является также изучение связи между физиологическими электрическими полями и механическими свойствами, а также функциональностью биологических объектов на молекулярном, клеточном и тканевом уровнях,

разработка синтетических биоматериалов [12]. Исследования в данном направлении важны и для медицины, например, для использования в электростимулированном восстановлении и росте костей, заживлении переломов, [12] восстановлении тканей у больных с генетическими заболеваниями, и т.п. Некоторые биоматериалы обладают электромеханическими свойствами, которые позволяют использовать эти материалы в разработке биоэлектромеханических систем и датчиков с высокоскоростной передачей сигнала [15].

Электромеханические и, в частности, пьезоэлектрические явления в биологических объектах были открыты в середине прошлого века [16-19]. Наличие пьезоэлектричества в биологических системах обусловлено нецентросимметричной кристаллической структурой большинства биополимеров: целлюлозы, коллагена, кератина, хитина, амилозы, ДНК, и т.д. Пьезоэлектричество было обнаружено в целом ряде биологических систем: костях, зубах, дереве, белках, полисахаридах, и т.д. [12,19-21]. Найденный в биоматериалах слабый пьезоэлектрический эффект изучался как классическими, так и нанотехнологическими методами [19,22-24]. Наибольшее значение пьезокоэффициента в биоматериалах, измеренное на сегодняшний день, составляет около 20 пм/В (склеральный коллаген) [25]. Однако, данный материал нестабилен, так как подвержен дегидратации. Таким образом, поиск биоинспирированных материалов, которые обладали бы сильным и стабильным пьезоэффектом, является задачей повышенной важности. Другой важной задачей является разработка наноструктурных материалов, которые можно было бы использовать в пьезоэлектрических наноустройствах. [9]

Известно, что большинство белковых кристаллов обладают нецентросимметричной кристаллической структурой. Белки представляют собой цепочки аминокислот, соединённых пептидной связью, при этом большая часть из 20 известных аминокислот также обладают нецентросимметричной кристаллической структурой. В работах В.В. Леманова

[26-28] было показано, что аминокислоты благодаря своей структуре обладают пьезоэлектрическими свойствами. В данных работах было показано наличие зависящего от температуры пьезоотклика в аминокислотных кристаллах. Этот эффект был объяснён затуханием упругих колебаний в кристалле из-за вращения групп CH_3 и NH_3 [29].

Пептидные наноструктуры также представляют собой один из перспективных классов биологических структур с точки зрения их практического применения в таких областях как электрооптика, микроэлектроника и биоинженерия [30-44]. На основе этих структур возможно создание МЭМС, биосенсоров, каркасных основ для упорядочения других наноструктур.

В данной работе объектами исследования являются две группы перспективных органических веществ, обладающих пьезоэлектрическими свойствами. К первой группе относятся пептидные нано- и микротрубки, а также некоторые другие структуры, самоорганизованные из пептидов – молекул, состоящих из аминокислотных остатков, соединённых пептидными связями. Ко второй группе относятся микрокристаллы на основе глицина – простейшей аминокислоты.

1.2. Самоорганизованные пептидные наноструктуры

Одной из особенностей пептидных микро- и наноструктур является их формирование в результате процесса самосборки (самоорганизации). Молекулярная самосборка представляет собой спонтанный процесс образования упорядоченных структур под действием определённых термодинамических и кинетических условий [45]. Этот процесс представляет собой последовательность локальных взаимодействий молекул между собой. В результате самосборки молекулы образуют сложные комплексные структуры на нано- или микроуровнях [46,47].

При изготовлении наноструктур и молекулярных биоматериалов в частности возможно придерживаться одной из двух стратегий. При т.н. подходе «сверху-вниз» (top-down в англоязычной литературе) формирование наноструктур происходит в результате разделения на отдельные компоненты объекта более крупного масштаба. Изготовление наноструктур в процессе самосборки является частью другого подхода – «снизу-вверх (bottom-up). На данный момент этот подход считается более перспективным в нанотехнологии, так как предоставляет дешёвый и экологически чистый способ изготовления сверхмолекулярных структур без использования дорогостоящего оборудования [34].

Самосборка играет жизненно важную роль во многих биологических системах. При этом она может играть определяющую роль в функционировании биологических объектов или являться частью патогенных процессов в живых системах. В качестве примеров процессов самосборки, играющих положительное значение в функционировании биологических систем, можно привести образование биологических мембран в процессе самоорганизации фосфолипидов; образование двойной спирали ДНК в результате сложных молекулярных взаимодействий, протекающих за счёт водородных связей; формирование белковых микротубул и микроволокон, которые играют важную роль во внутриклеточных взаимодействиях. В качестве примеров болезнетворных процессов можно привести образование амилоидных фибрилл, которые являются причиной различных неврологических расстройств и заболеваний [48].

Процесс организации отдельных блоков в сложную наноструктуру происходит за счёт процессов молекулярного распознавания, которые, в свою очередь, определяются наличием различных нековалентных взаимодействий: водородных связей, электростатических взаимодействий, π -сопряжения, гидрофобных взаимодействий, ван-дер-ваальсовых сил и хиральных диполь-дипольных взаимодействий [49]. По отдельности эти взаимодействия являются

слабыми, но в комбинации друг с другом они управляют процессом самоорганизации молекул в упорядоченные структуры. Поскольку по отдельности упомянутые взаимодействия сравнимы по порядку величины с тепловыми, свойства и морфология образованных структур сильно зависят от внешних параметров.

Наноструктуры на основе биомолекул привлекают интерес исследователей благодаря своей биосовместимости, возможностям молекулярного распознавания, возможности простой химической и биологической модификации [50-54]. Способность самоорганизовываться в сверхмолекулярные структуры присуща многим биологическим молекулам: липидам, нуклеиновым кислотам, белкам и др. [34,45,55]. Наилучшей способностью к самоорганизации обладают те из пептидов, число аминокислотных остатков в которых составляет от нескольких единиц до нескольких десятков. Интерес к процессам самоорганизации пептидов вызван в том числе и тем, что они являются хорошим модельным объектом для изучения различных белковых функциональных процессов, в том числе – процессов самоорганизации белковых молекул. За последние десятилетия на основе пептидов были получены функциональные сверхмолекулярные структуры различных типов, в которых использовались циклические, дендритные, амфифильные пептиды, поверхностно-активные олигопептиды и ароматические пептиды [32-34,48,56].

Конечная форма и размеры полученной наноструктуры зависят не только от типа мономера, но и от параметров синтеза: температуры, полярности растворителя, pH, и т.п. Особый случай представляет собой дифенилаланин: при различных условиях синтеза его мономеры могут самоорганизовываться в нановолокна, нанотрубки или наночастицы.

Образующиеся в результате самоорганизации низкоразмерные высокоупорядоченные области ответственны за уникальные физические

свойства данных материалов, связанные квантово-размерными эффектами. В подобных материалах с асимметричной кристаллической структурой наблюдаются физические явления, описываемые тензорами высших порядков: линейный электрооптический эффект, пьезоэлектричество, нелинейно-оптические эффекты. Некоторые такие материалы предполагают наличие спонтанной электрической поляризации и сегнетоэлектричества [31].

Хорошо известны природные самоорганизованные пептидные наноструктуры. К ним относятся самоорганизованные филаменты: актиновые филаменты, миофибриллы, микротубулы, и т.д. Они обеспечивают подвижность, эластичность, и другие важные свойства живых организмов на любом масштабе. Из них состоят коллаген и эластичные фибриллы, которые в человеческом организме служат для соединения клеток, их защиты и стабилизации. Белковые волокна могут состоять из β -слоёв или же иметь спиралевидную структуру, в которой элементарными блоками являются α -спирали [31].

К природным бионаноструктурам относятся также биологические волокна, например, амилоиды, которые связаны с нейродегенеративными заболеваниями человека: болезнями Паркинсона и Альцгеймера [57-59]. Формирование таких структур связано с преобразованием растворимых глобулярных белков в нерастворимые структуры, т.н. бляшки. Так называемые бета-амилоиды – пептиды длиной в 42 аминокислоты – агрегируются в тканях мозга в длинные нерастворимые фибриллы, которые становятся причиной болезней. Структура амилоидных фибрилл представляет собой спиралевидные кристаллические области, которые расположены перпендикулярно оси фибриллы и связаны между собой водородными связями. В целом сложная надмолекулярная структура фибрилл также поддерживается слабыми нековалентными взаимодействиями. Высокий интерес к пептидным наноструктурам вызван также задачами получения материалов, аналогичных по структуре амилоидным фибриллам [31]. При этом для приложений электроники нерастворимость таких

структур весьма желательна, так как может обеспечить стабильность и длительную работу устройства (например, биосенсора).

Одним из серьёзных преимуществ самоорганизованных пептидных наноструктур является то, что их синтез проходит при комнатной температуре в водной среде и не требует специального оборудования. В этом заключается большая разница между данными структурами и наноматериалами, традиционно используемыми в нанотехнологиях. Так, изготовление углеродных нанотрубок или кремниевых нанопроволок требует наличия специализированного оборудования и проходит при высокой температуре, что, помимо прочего, сильно увеличивает их себестоимость [60].

На данный момент известно множество типов самоорганизованных пептидных наноструктур, различающихся между собой формой и характерными размерами. Структуры, самоорганизующиеся из гидрофобных дипептидов, в том числе дифенилаланина, представляют особый интерес. Такие пептиды могут образовывать различные структуры – нанотрубки, нановолокна, наночастицы – в зависимости от условий формирования [32].

Одним из наиболее изученных типов таких самоорганизованных пептидных структур являются нановолокна, которые в течение долгого времени рассматривались в качестве перспективных материалов и функциональных элементов будущих поколений биосенсоров и других устройств микро- и наноэлектроники [61,62]. Наиболее известными структурами подобного рода являются уже упоминавшиеся амилоидные фибриллы.

Среди различных типов наноструктур большой интерес вызывают полые наночастицы – наносферы [63,64], которые предполагается использовать при доставке лекарственных препаратов в нужную точку организма («drug delivery» в англоязычной литературе). Другим интересным типом наноструктур являются наноленты. В работе [65] описаны подобные структуры, которые формируются в результате процесса упаковки пептидных β -слоёв. Такие структуры могут

взаимодействовать между собой, образуя двухслойные структуры. Интересно, что при превышении концентрации нанолент в растворе некоторого порогового значения могут образовываться гидрогели – ещё один важный тип пептидных наноструктур, считающийся перспективным материалом для регенеративной медицины [66-69]. Характерной особенностью гидрогелей является то, что их свойства изменяются в процессе изменения внешних параметров: температуры, pH , солёности, и т.п. [70].

Нанотрубки являются, пожалуй, наиболее интересным типом самоорганизованных наноструктур. По своей структуре они похожи на нановолокна, но существенное отличие нанотрубок состоит в том, что они являются полыми. Данное свойство можно использовать, например, при доставке лекарственных препаратов [71,72]. В работе [73] описывается методика изготовления металлических нанопроводов за счёт помещения ионов металла в полость дифенилаланиновых нанотрубок. Кроме того, нанотрубки можно использовать в большинстве тех же целей, что и нановолокна. Нанотрубки можно получить из большого количества различных мономеров: циклических пептидов, линейных пептидных фрагментов, и т.д. Горбицем подробно был рассмотрен вопрос о возможности упаковки 160 различных пептидов в трубчатые высокоупорядоченные структуры [74-76]. Количество и тип аминокислот, из которых состоит пептид, определяют возможный вид кристаллической структуры нанотрубок на основе данного пептида. Модель Горбица позволяет моделировать ПНТ с заданной кристаллической структурой и размерами. Эти параметры, в свою очередь, определяют функциональные свойства конкретных структур, что может быть использовано при решении конкретных задач нанотехнологии [31].

Особенности и возможности применения самоорганизованных пептидных наноструктур удобно рассмотреть на примере наноструктур на основе дифенилаланина, в частности, дифенилаланиновых нанотрубок – одного из наиболее перспективных и изученных материалов этого типа.

Дифенилаланин наиболее часто используется в качестве модельного объекта при исследовании процесса самоорганизации [48,77].

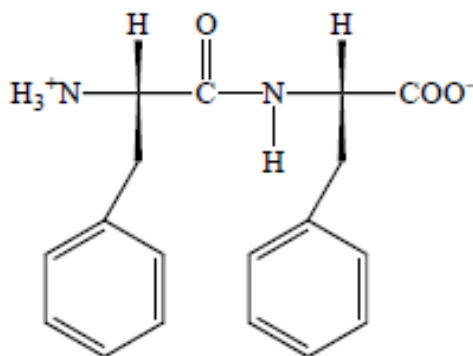


Рисунок 1 - Структура молекулы дифенилаланина [78].

Дифенилаланиновые мономеры образуют целый класс самоорганизующихся молекул, известный как класс FF (рисунок 1). Молекулы, входящие в данную группу, объединяет гидрофобность и наличие нескольких громоздких боковых цепей. При этом они, как и все пептиды, обладают гидрофильным каркасом и содержат свободные амино- и карбоксильные группы на конце молекулы. В наиболее характерной конфигурации таких пептидов две боковые цепи расположены по различные стороны от каркаса молекулы. Тем не менее, когда обе боковые цепочки гидрофобны, более выгодным с термодинамической точки зрения является расположение боковых цепей по одну сторону от основной цепи. Это обеспечивает лучшую защиту гидрофобных участков молекулы.

Способность дифенилаланина самоорганизовываться в нанотрубки с высокоупорядоченной кристаллической структурой была обнаружена и описана в работах [79,80]. С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что мономеры дифенилаланина взаимодействуют между собой посредством водородных связей и соединяются друг с другом в геометрии «голова к хвосту» (т.е. с помощью водородных связей между остатками NH_3^+ и

β -ООС соседних молекул). Образующиеся в результате молекулярные цепочки являются основным структурным элементом дифенилаланиновых наноструктур. Подобные молекулярные цепи могут быть замкнутыми или открытыми и содержать различное количество мономеров. Зачастую цепи представляют собой спирали, содержащие от 4 до 6 мономеров на виток. Спирали формируются таким образом, что боковые стороны молекул пептида находятся на их внешней стороне. Диаметр спирали составляет 9.2 Å [78]. Именно эти спиралевидные структуры образуют внутренние гидрофильные каналы в пептидных нанотрубках.

Структура нанотрубок на основе FF подробно исследована в работах Горбца [78,81]. Сверхмолекулярная структура дифенилаланиновых ПНТ содержит две ярко выраженные области. Первая область является гидрофобной. Её формирование обусловлено взаимодействиями между ароматическими остатками. Другая область является гидрофильной и представляет собой параллельные спиралевидные внутренние каналы, сформированные за счёт водородных связей (см. рисунок 2). Эти каналы содержат по большей части неупорядоченные молекулы воды.

В работе [82] впервые было показано, что пептид трифенилаланин может самоорганизовываться в водном растворе в высокоупорядоченные наноструктуры, образуя т.н. нанопластины (наноленты). На основе моделирования молекулярной динамики в работе показано, что структура трифенилаланиновых нанолент включает в себя большое количество т.н. β -слоёв – образований на основе молекулярных цепей, соединённых друг с другом водородными связями. Ранее возможность образования подобных β -слоёв была продемонстрирована и для дифенилаланина.

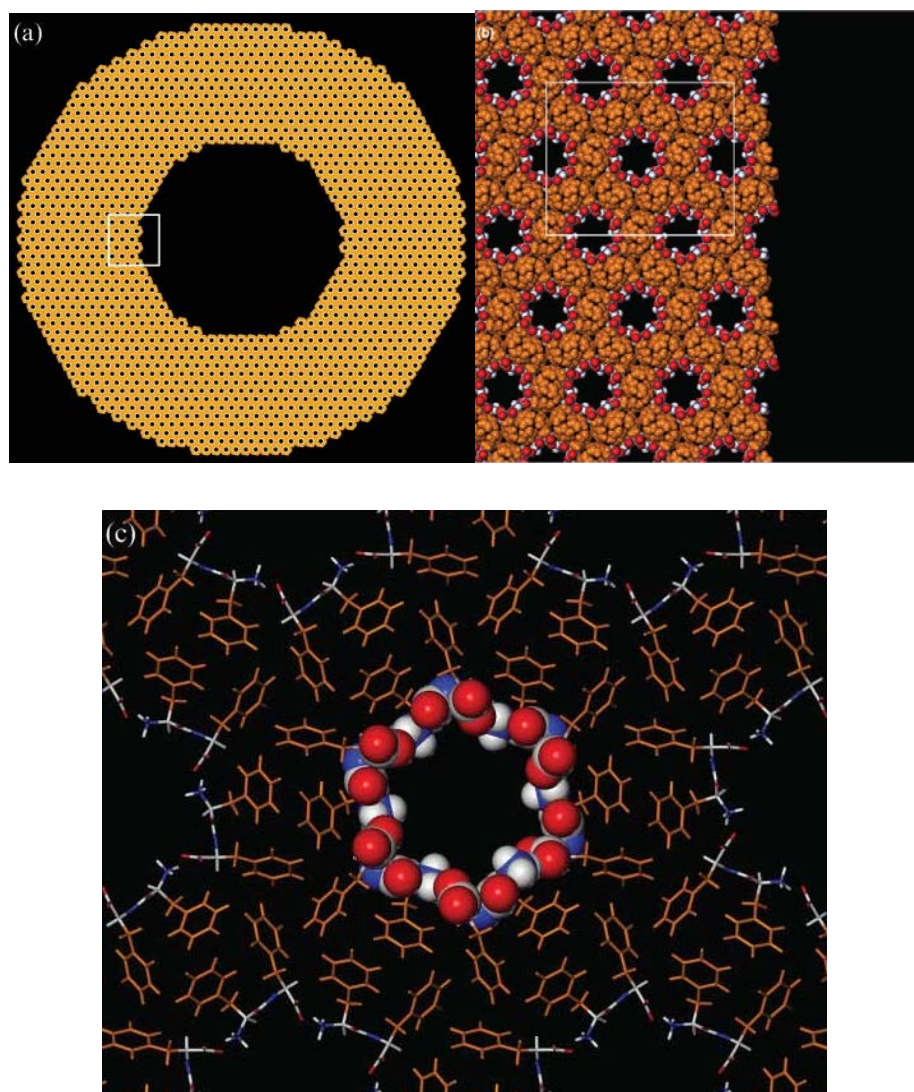


Рисунок 2 - Структура пептидных нанотрубок на основе дифенилаланина согласно модели Горбица [81].

На рисунке 3 представлены изображения полученных в результате моделирования структур колец дифенилаланина и трифенилаланина, состоящих из 6 мономеров. Возможное объяснение различия в морфологии между трифенилаланиновыми и дифенилаланиновыми структурами заключается в том, что в трифенилаланиновых кольцах боковые цепочки молекул могут располагаться не только на внешней стороне кольца, но и на внутренней. Оптические свойства наноструктур на основе трифенилаланина ранее не изучались и в данной работе исследуются впервые.

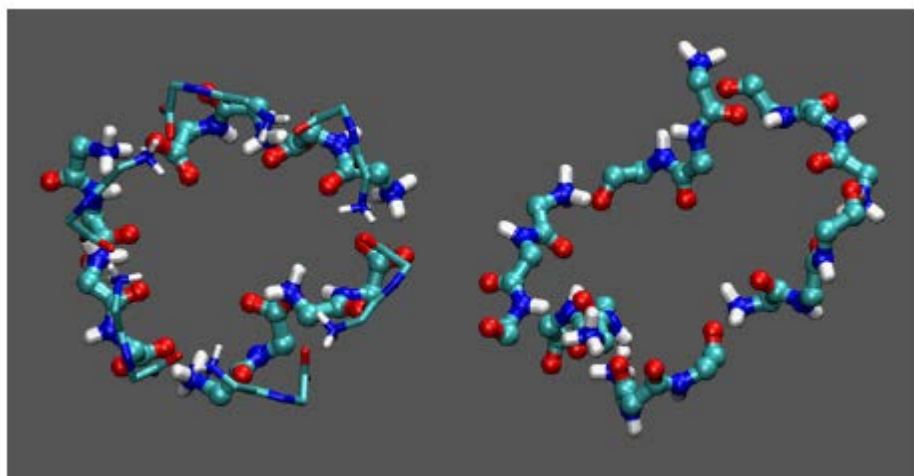


Рисунок 3 - Полученные в результате моделирования молекулярной динамики структуры колец, состоящих из 6 мономеров дифенилаланина (слева) и трифенилаланина (справа). На изображениях опущены боковые цепочки молекул пептидов [82].

Высокоупорядоченная структура на основе отдельных кристаллических блоков определяет исключительные физические свойства данных структур.

Как известно, большинство биомолекулярных кристаллов не обладает центром инверсии или зеркальной симметрией. Это связано с низкосимметричной конфигурацией элементарных ячеек, которые формируют бionаноструктуры. В исследованиях Горбича [75,76] было показано, что пептидные наноструктуры, в том числе дифенилаланиновые, также могут состоять из нецентросимметричных элементарных блоков. Нецентросимметричная структура обуславливает наличие физических свойств, которые описываются тензорами высших порядков. К таким свойствам относятся линейный электрооптический эффект, пьезоэлектричество, нелинейно-оптические эффекты. Также в данных структурах возможно существование сегнетоэлектричества. Некоторые структуры на основе дипептидов обладают пироэлектрическими свойствами, что является прямым следствием наличия в них спонтанной электрической поляризации. [31].

1.3. Возможности практического применения пептидных структур

Наиболее эффективно разработки на основе самоорганизованных органических наноструктур используются в биомедицине. Существует множество перспектив применения подобных структур в этой области: в качестве систем доставки лекарственных препаратов [71,72], в качестве контрастных агентов, модельных объектов для исследования ионных каналов [83], и т.п. Гидрогели на основе самоорганизованных органических наноструктур могут быть использованы при восстановлении повреждённых тканей [68,69].

Как и для других органических наноструктур, основные пути практического применения пептидных нанотрубок на основе дифенилаланина лежат в области биомедицины. В настоящее время активно исследуются возможности применения FF-ПНТ в регенеративной медицине в качестве объёмной основы для создания тканей; разработке и проектировании искусственных нервных тканей; в системах адресной доставки лекарственных препаратов; в качестве антибактериальных агентов [33,34,49,56,84].

Одной из наиболее развивающихся областей практического применения самоорганизованных пептидных структур является биосенсорика. Принцип работы биосенсоров состоит в регистрации контролируемого агента по электрохимическому, химическому и оптическому откликам системы. Изменение какого-либо параметра устройства, например, ёмкости или сопротивления, позволяет судить о наличии и количестве в данной среде определённого вещества. Успехам в данном направлении способствует и возможность модификации пептидных наноструктур с целью улучшения их параметров, например, проводимости. Недавние достижения в химии поверхности и синтезе новых проводящих полимеров ускоряют интеграцию самоорганизованных наноструктур в биосенсорных приложениях [32].

Так, в работе [85] описан биодатчик на основе пептидных нановолокон для обнаружения дофамина. Предел детектирования датчика составлял 3.1 мкМ. Данное значение близко к значению концентрации дофамина в естественных системах. В датчике использовались самоорганизованные пептидные нановолокна, поверхность которых была модифицирована проводящим полимером полипирролом.

Пептидные нанотрубки, модифицированные ферментами, использовались для детектирования таких важных в биомедицине веществ, как глюкоза, этанол, или перекись водорода [86-88]. Ферменты соединялись с пептидными наноструктурами посредством различных матриц: поли(аллиламина гидрохлорида) или глутаральдегида. Модифицированные нанотрубки помещались на поверхность металлических электродов с использованием полимерных матриц, например, полиэтиленimina. Для обнаружения упомянутых веществ использовался амперометрический метод [32].

В работе [89] описан датчик глюкозы на основе пептидных нановолокон, модифицированных с помощью глюкоксидазы. В описанном датчике использовался электрохимический способ детектирования. Характеристики датчика позволяют детектировать с его помощью глюкозу при концентрациях, необходимых для клинических применений. В работах [90] описан биодатчик для детектирования бактерий кишечной палочки и брюшного тифа на основе пептидных нанотрубок, модифицированных соответствующими антителами. Датчик способен детектировать от 10^2 до 10^4 клеток в течение часа за счёт изменения ёмкости устройства, при этом возможно многократное использование датчика.

В работе [91] описан датчик на основе пептидных нанотрубок для детектирования вируса HSV-2. Поверхность нанотрубок была модифицирована антителами соответствующего вируса, трубки помещались между двумя золотыми электродами методом диэлектрофореза. Захват вирусов их антителами на поверхности трубок вызывал изменение ёмкости между

электродами, за счёт чего и происходило детектирование вируса. Существует множество других работ, в которых исследуются возможные применения пептидных наноструктур в биомедицине [32,43,86,92-95].

Помимо биомедицинских приложений, существуют возможности практического применения FF-ПНТ в области нанотехнологий. Так, в работе [96] описан метод использования микро- и нанопористой структуры FF-ПНТ в качестве формы для изготовления коаксиальных нанопроводов из серебра или золота. Аналогичный подход был применён для синтеза платиновых наночастиц, изготовления микротехнологических устройств, в струйной технологии. [31,63,97,98].

Одно из перспективных применений FF-ПНТ связано с их использованием в электрохимических сенсорных устройствах. Принцип работы последних основан на эффекте спонтанного роста ПНТ из растворов [32,99]. Этот тип сенсоров работает за счёт фарадеевских реакций окисления-восстановления. К другому типу электрохимических устройств относятся суперконденсаторы – перспективные устройства накопления энергии [100].

В работах [31,100] подробно описаны суперконденсаторы на основе дифенилаланиновых нанотрубок. Суперконденсаторы могут работать при высокой скорости процессов заряда/разрядки в течение почти неограниченного количества циклов. Это связано с тем, что фарадеевские окислительно-восстановительные реакции на их электродах пренебрежимо малы. Принцип работы суперконденсаторов основан на образовании двойного электростатического слоя между электролитом и электродом. В результате расстояние между электродами определяется толщиной слоя Гельмгольца. На плоскость суперконденсаторов влияет также площадь поверхности электродов. В работе [100] на поверхность электродов суперконденсатора нанесли слой вертикальных FF-ПНТ методом осаждения из газовой фазы. Этот метод позволяет осаждать на большую площадь плотные однородные массивы

упорядоченных ПНТ с высокой адгезией и может рассматриваться как основной метод для модификации электродов суперконденсаторов. [31].

Было обнаружено, что ёмкость суперконденсаторов с ПНТ-модифицированными электродами возрастает в 12 раз по сравнению с немодифицированными электродами и обладает высокой стабильностью даже после 10^4 циклов заряда/разрядки. Как ширина двойного слоя, так и эффективная площадь поверхности модифицированных электродов сильно зависят от смачиваемости ПНТ. Было установлено, что тип структуры нанотрубок оказывает решающее влияние на изменение ёмкости конденсатора. Было установлено, что на ёмкость конденсатора оказывают влияние только полые гидрофильные ПНТ, в то время как сплошные гидрофобные ПНТ не влияют на ёмкость устройства [31].

1.4. Оптические свойства самоорганизованных дифенилаланиновых наноструктур

Высокий интерес к пептидным нанотрубкам на основе дифенилаланина во многом обусловлен их оптическими свойствами, благодаря которым FF-ПНТ рассматриваются множеством исследователей как материал для нелинейно-оптических преобразователей и светоизлучающих устройств нового поколения.

Оптические свойства микро(нано)структур на основе пептидов определяются тем, что характерные размеры материала сравнимы с дебройлевской длиной волны зарядов в таких структурах. Этот факт обуславливает наличие в таких структурах квантоворазмерных эффектов (КРЭ) [66,101,102]. КРЭ определяют специфические физические свойства данных структур, существенно отличающиеся от свойств объёмных кристаллов. Существуют несколько типов квантоворазмерных структур, различающихся по порядку ограничения размерности. Двумерные структуры называют квантовыми ямами, одномерные – квантовыми проволоками, квантовые структуры «нулевой» размерности называют квантовыми точками. Размерность

каждой структуры определяет специфический вид их плотности электронных состояний (ПЭС), сильно отличающийся от плотности электронных состояний в объёмных кристаллах [103].

Плотность электронных состояний кристаллических объёмных сред является квазинепрерывной функцией энергии. Плотность электронных состояний двумерных квантовых ям описывается ступенчатой функцией энергии. В таких структурах электроны и дырки могут свободно двигаться в двух направлениях, в третьем направлении их движение сильно ограничено. В результате этого ПЭС в квантовых ямах разбивается на серию квантовых энергетических уровней. В квантовых точках зависимость ПЭС от энергии имеет вид последовательных острых пиков. Такой вид ПЭС обуславливает существенное изменение электронных и оптических свойств, которые используются в лазерных диодах и светоизлучающих устройствах [103].

Энергетический спектр электронов и дырок в квантоворазмерных структурах определяет специфический вид их спектра оптического поглощения. Коэффициент оптического поглощения прямо пропорционален плотности электронных состояний. В квантовых ямах его поведение описывается ступенчатой функцией энергии фотонов, что находится в полном соответствии с видом плотности электронных состояний данных структур. Исследование спектра оптического поглощения является одним из главных методов исследования квантоворазмерных структур [103].

Оптические свойства дифенилаланиновых ПНТ подробно изучались в работах [31,66,101,104,105], в том числе в сравнении с оптическими свойствами других дифенилаланиновых наноструктур – наносфер на основе дифенилаланина и пептида FFmoc, обладающих свойствами квантовых точек, и гидрогеля на основе пептида Fmoc-FF.

На рисунке 4 приведены спектры оптического поглощения вертикально ориентированных ПНТ, полученных методом осаждения из газовой фазы, в сравнении со спектром поглощения отдельных мономеров в водном растворе.

Спектр поглощения мономеров обуславливается исключительно наличием ароматических колец в фенилаланиновом остатке. Это подтверждается тем фактом, что спектры поглощения мономеров дифенилаланина и дифенилаланиновых остатков содержат пики на одной и той же длине волны – 257 нм. Спектр поглощения ПНТ имеет совсем другой вид: он состоит из двух широких ступенек на длинах волн 245-264 нм и 300-370 нм [101].

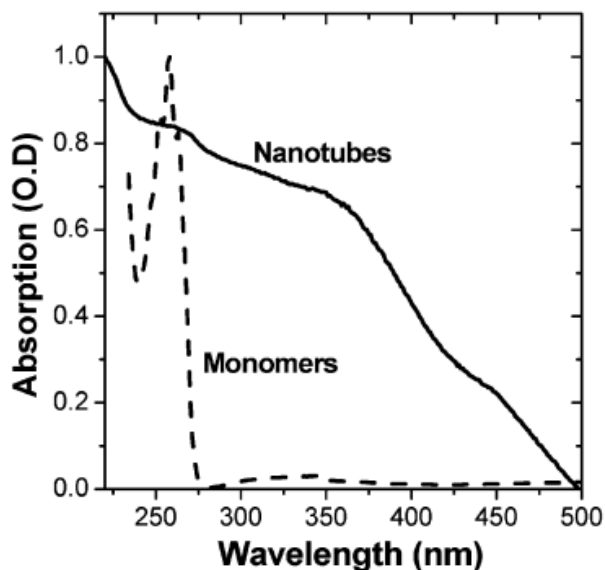


Рисунок 4 - Спектры оптического поглощения дифенилаланиновых нанотрубок, полученных методом осаждения из газовой фазы (сплошная линия) и водного раствора мономеров дифенилаланина (пунктирная линия) [101].

В работе [105] изучались спектры оптического поглощения пептидных наносфер на основе пептида Вос-FF. Наносферы были изготовлены методом самоорганизации из раствора. Спектры оптического поглощения данных структур при различных концентрациях Вос-FF в растворе представлен на рисунке 5. Спектры состоят из нескольких отдельных пиков, расположенных в диапазоне длин волн 240-280 нм. Увеличение концентрации раствора приводит к увеличению интенсивности пиков поглощения, но не влияет на их форму и положение.

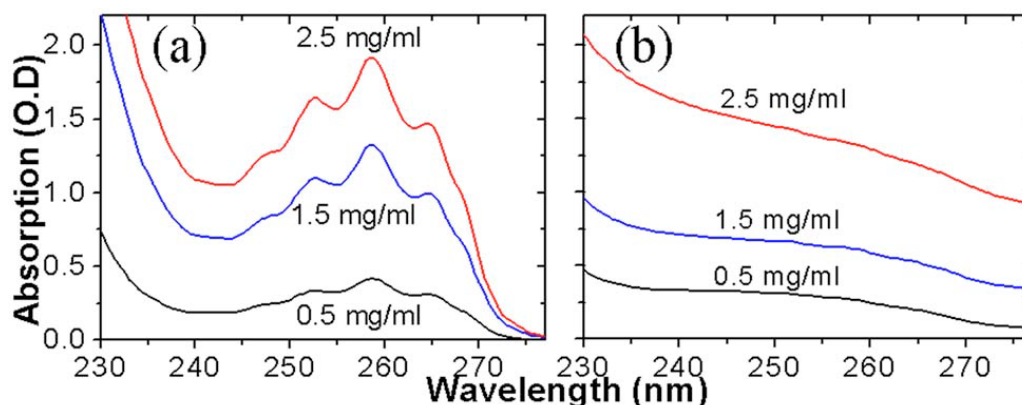


Рисунок 5 - Спектр поглощения пептидных наносфер на основе пептида Woc-FF (a) и неупорядоченных структур Woc-FF (b) [105].

Как упоминалось выше, вид спектра оптического поглощения полностью определяется видом энергетического спектра электронов и дырок. Спектр оптического поглощения пептидных наносфер представляет собой последовательность пиков и, таким образом, идентичен виду плотности электронных состояний квантовых точек. Это является прямым доказательством формирования квантоворазмерных структур нулевой размерности в данном материале. Ступенчатый вид спектра поглощения ПНТ говорит, в свою очередь, о наличии в этих структурах квантовых ям, образующихся в данных структурах в процессе самоорганизации [103].

В работе [66] изучались оптические свойства гидрогеля на основе пептида FF-fmoc. Гидрогель в данном случае представляет собой сеть самоорганизованных пептидных нанотрубок в растворе. Спектры оптического поглощения гидрогеля для различных концентраций пептида в растворе представлены на рисунке 6. Они содержат участки, свидетельствующие о наличии в этом материале квантоворазмерных структур обоих упомянутых выше типов. При небольших концентрациях мономера Fmoc-FF, соответствующих состоянию субгеля, спектр оптического поглощения представляет собой набор пиков. При повышении концентрации мономеров вид спектра поглощения преобразуется в ярко выраженный ступенчатый. При этом гидрогель образуется только при высоких концентрациях пептида. Таким

образом, при низких концентрациях мономеры самоорганизуются в квантовые точки, а при более высоких концентрациях квантовые точки преобразуются в квантовые ямы.

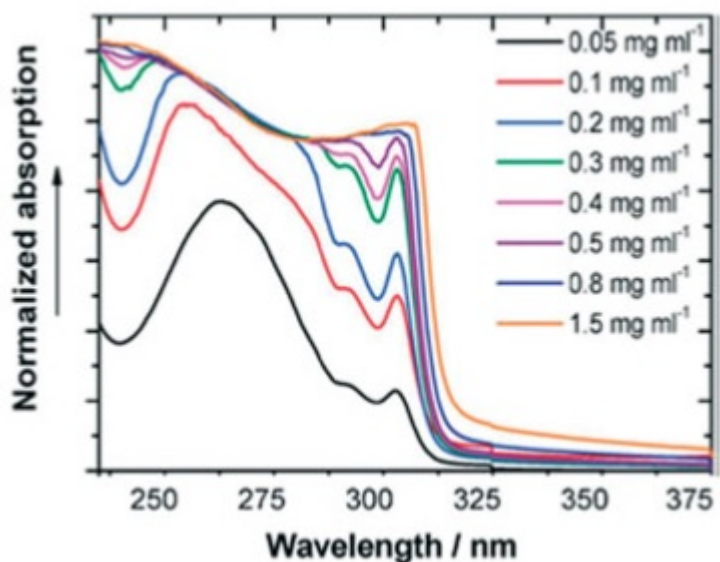


Рисунок 6 - Спектры оптического поглощения гидрогеля на основе пептида FF-tos для различных концентраций пептида в растворе [66].

Приведённые выше данные говорят о том, что все рассматриваемые структуры на основе дифенилаланина и его производных, вне зависимости от их формы и размеров в микрометрическом масштабе, состоят из высокоупорядоченных кристаллических пептидных блоков.

Одной из характерных особенностей квантоворазмерного эффекта является усиление кулоновского взаимодействия между электронами и дырками, что приводит к образованию электронно-дырочных пар – экситонов. Экситоны можно наблюдать на длинноволновом конце спектра поглощения квантовых ям, что и было показано для всех трёх материалов в работах [66,101,105]. Энергия связи экситонов в квантоворазмерных структурах превышает

аналогичное значение для объёмных материалов. Физические свойства экситонов в молекулярных растворах имеют промежуточные значения между экситонами в моделях Ванье и Френкеля [101].

Расчёт энергии связи экситонов на основе экспериментальных результатов показал, что в квантовых точках пептидных наносфер это значение составляет 0.44 эВ, в квантовых ямах в нанотрубках – 0.98 эВ, а в квантовых ямах в гидрогеле – 0.31 эВ [66,99,103]. На основе данных значений была проведена оценка величины характерного размера квантово-ограниченной области. Данная величина составила $L_z = 1.2 - 2.6$ нм [66,101,105].

Найденное значение энергии связи экситона в рассматриваемых пептидных наноструктурах на два порядка больше, чем аналогичное значение в полупроводниковом GaAs. Такое увеличение энергии связи экситона вследствие усиления экситонных эффектов характерно для всех квантоворазмерных наноструктур. Подобные сильно связанные экситоны ответственны за сильную люминесценцию, которую можно наблюдать при комнатной температуре. Данный факт во многом определяет прикладной интерес к пептидным свойствам дифенилаланиновых наноструктур и, в частности, нанотрубок.

В ПНС и гидрогеле фотолюминесценция (ФЛ) наиболее интенсивна в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне и ограничивается красным концом спектра [66,105]. В ПНТ также наблюдается интенсивная ФЛ и в синей области. Её можно наблюдать невооружённым глазом. Это специфическое свойство нанотрубок можно использовать для создания источников света, например, фотодиодов. Подобный фотодиод на основе пептидных нанотрубок представлен в работе [101]. Кроме того, благодаря наличию квантоворазмерных эффектов дифенилаланиновые наноструктуры могут стать основой для разработки нового поколения лазеров на квантовых ямах.

Спектры люминесценции мономеров дифенилаланина и пептидных нанотрубок представлены на рисунке 7. Как и спектры оптического

поглощения данных материалов, они сильно различаются между собой. Спектры были получены на длине волны возбуждения 260 нм (4.77эВ), совпадающей с длиной волны поглощения фенилаланинового остатка. Спектр ФЛ мономеров содержит единственный пик на длине волны 284 нм (4.37 эВ), соответствующей длине волны излучения фенилаланинового остатка. Спектр ФЛ ПНТ содержит два пика. Первый пик узкий и расположен на длине волны. Второй пик широкий и расположен в диапазоне длин волн 400-500 нм, его максимум приходится на длину волны 460 нм. Ширина первого пика составляет 33 нм, ширина второго – 78 нм. Узкий пик сдвинут в красную область по сравнению с пиком для мономеров. Такой же эффект наблюдается и для спектров поглощения мономеров и ПНТ. Данный сдвиг можно объяснить эффектом Стокса. Первый пик приписывается излучательному распаду экситонов, которые образуются в нанотрубках из-за квантоворазмерных эффектов. Второй пик приписывается электрон-фононным взаимодействиям и/или структурным дефектам, которые образуются в процессе формирования трубок. Наличие дефектов может приводить ко многочисленным перекрытиям оптических переходов, что вызывает уширение спектральных полос фотолюминесценции [101].

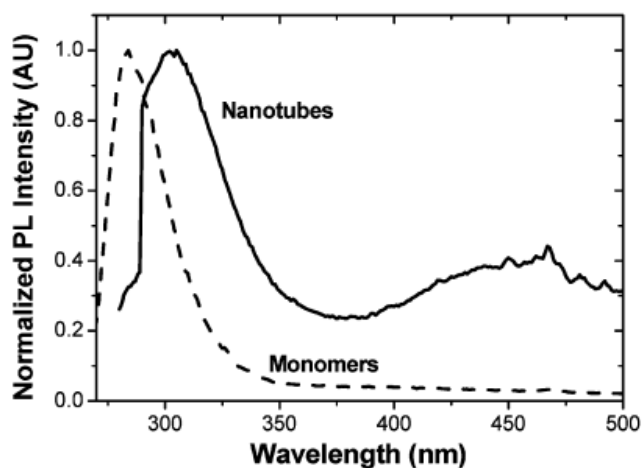


Рисунок 7 - Спектры фотолюминесценции пептидных нанотрубок на основе дифенилаланина (сплошная линия) и мономеров дифенилаланина (пунктирная линия). Длина волны возбуждения составляла 260 нм [101].

Излучательные свойства пептидных нанотрубок в видимом диапазоне являются достаточно слабыми. Тем не менее, как будет указано ниже, люминесценция в дифенилаланиновых пептидных нанотрубках может быть существенно усилена за счёт их термической обработки.

1.5. Фазовый переход в пептидных микро- и нанотрубках на основе дифенилаланина

В серии работ [106-110] исследован и описан термоиндуцированный фазовый переход в дифенилаланиновых нанотрубках при температуре около 150°. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что в результате этого перехода структура трубок меняется с гексагональной на орторомбическую. В процессе фазового перехода линейный дифенилаланин преобразуется в циклический (дикетопиперазин) [106]. При этом процесс разрушения (плавления) трубок происходит лишь при температуре 250°C. [111].

В работе [108] был продемонстрирован фазовый переход в структурах на основе дифенилаланина при помощи методики масс-спектропии вторичных ионов. Состояние фазового перехода характеризовалось изменением молекулярной массы структуры от 313 г/моль, что соответствует линейной форме дифенилаланина, до 295 г/моль, что соответствует циклической форме молекулы. Разница между значениями молекулярных масс до и после фазового перехода связана с тем, что в процессе циклизации аминокислотный и карбоксильный концы линейного дифенилаланина соединяются посредством ковалентной связи, при этом освобождается молекула воды. Данный вывод подтверждают результаты измерения массовых соотношений между атомами углерода, азота и кислорода до и после термической обработки, которые проводились методом фотоэлектронной рентгеновской микроскопии. В процессе фазового перехода массовые доли соответствующих атомов изменялись. При этом значения массовых долей атомов до термической обработки соответствовали теоретическим значениям для линейной формы дифенилаланина, а значения после термической обработки соответствовали теоретическим значениям для циклической формы пептида. Установленный вывод подтверждается также результатами термогравиметрического анализа: зависимость относительной массы вещества от температуры в районе 150° имеет ступенчатый вид [106]. Согласно результатам экспериментов по ЯМР, циклизация молекул дифенилаланина начинается при температуре 100°С [108].

Описываемый фазовый переход является необратимым. Таким образом, все описываемые ниже физические свойства термически обработанных трубок остаются в дальнейшем неизменными. Циклизация дифенилаланина является одной из причин необратимости фазового перехода. Необратимость перехода связана также с тем, что термически индуцированная фаза является термически более стабильной [106].

Для нанотрубок, полученных методом самоорганизации из раствора, изменение структуры с гексагональной на орторомбическую при фазовом

переходе визуально отражается в том, что изначально полые трубки схлопываются. Полость исчезает, трубки становятся сплошными. Фактически, нанотрубки преобразуются в нановолокна [106].

Как упоминалось выше, пептидные дифенилаланиновые трубки, выращенные из раствора, предполагают наличие в них множества гидрофильных/гидрофобных каналов, которые ориентированы параллельно главной оси трубки. При фазовом переходе схлопывается не только центральная полость, но и внутренние каналы. Это, в частности, влияет на смачиваемость термически обработанных трубок. В результате схлопывания внутренних каналов отдельная трубка расщепляется на несколько игл меньшего диаметра. Таким образом, морфологии изучаемых структур до и после термической обработки полностью различны. Действительно, при конденсации воды на поверхности трубок в начальной фазе наблюдалось полное смачивание поверхности каплями воды. В случае термически обработанных трубок наблюдалась прямо противоположная ситуация. Контактный угол был очень большим, капли отталкивались и не всасывались, в отличие от случая исходной фазы. С этой точки зрения термически индуцированная центросимметричная фаза также перспективна с прикладной точки зрения и может использоваться, например, в гидрофобных бионаноповерхностях. [106]

Важно отметить, что кристаллическая структура термически обработанных трубок является центросимметричной. Параметры элементарной ячейки для трубок с гексагональной структурой составляют: $a = b = 24.15$ и $c = 5.46$ Å; параметры орторомбической элементарной ячейки отождённых трубок равны: $a = 10.31$, $b = 8.42$ и $c = 23.87$ Å [106].

Изменение структуры трубок с нецентросимметричной на центросимметричную должно приводить к исчезновению пьезоэлектрических свойств трубок. Данный тезис подтверждён результатами микроскопии пьезоотклика: в отождённых трубках не наблюдается никакого пьезоэлектрического сигнала вне зависимости от приложенного напряжения

[106]. При этом величина пьезоэлектрического коэффициента d_{15} монотонно уменьшается с ростом температуры. При температуре около 150° он становится равен нулю. Такое изменение пьезокоэффициента становится необратимым при нагревании трубок свыше 100° : в этом случае при последующем охлаждении исходное значение пьезокоэффициента не восстанавливается [107].

Изменение кристаллической структуры в процессе фазового перехода существенно влияет также на нелинейно-оптические свойства нанотрубок. В частности, при переходе в centrosymmetric фазу должна прекращаться генерация второй оптической гармоники, так как для данного типа симметрии генерация второй гармоники запрещена. Этот тезис был подтвержден экспериментально: в работе [106] был измерен спектр излучения нанотрубок для обеих фаз на длине волны накачки 800 нм. Полученный результат представлен на рисунке 8. В спектре неcentrosymmetric фазы наблюдается острый интенсивный пик на длине волны 400 нм, в то время как в спектре centrosymmetric фазы этот пик полностью отсутствует. Дополнительно измерялась зависимость интенсивности пика от мощности накачки. Полученная зависимость оказалась квадратичной. Это подтверждает тот факт, что наблюдаемый сигнал является сигналом второй гармоники. Как и в случае пьезоотклика, интенсивность сигнала второй гармоники в нанотрубках монотонно уменьшается с ростом температуры. При температуре около 50° температурная кривая интенсивности претерпевает сильный излом, после чего интенсивность сигнала ВГ стремительно уменьшается и при температуре около 150° падает практически до нуля [107].

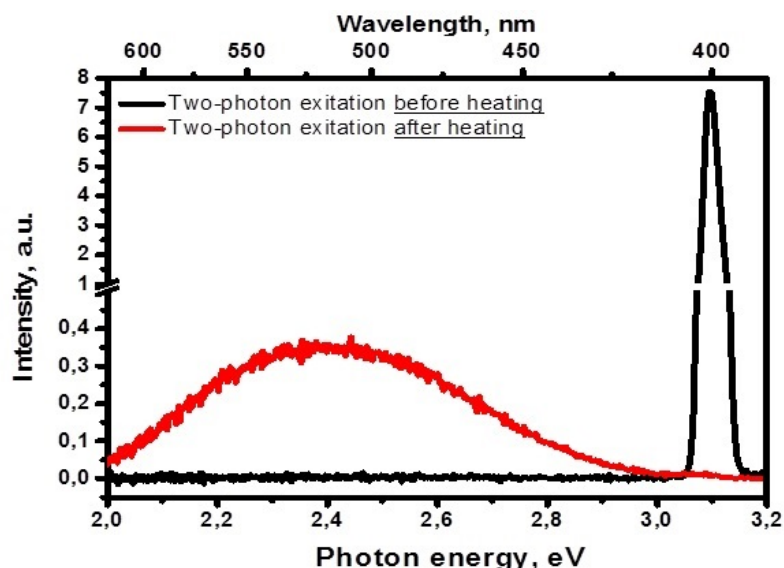


Рисунок 8 - Спектр ГВГ в ненагретых дифенилаланиновых ПНТ (чёрная кривая) и спектр двухфотонной люминесценции в термически обработанных ПНТ (красная кривая) на длине волны возбуждения 800 нм [110].

Важным свойством дифенилаланиновых ПНТ, имеющим прикладное значение, является усиление однофотонной (ОФЛ) и появление двухфотонной (ДФЛ) люминесценции в синем и зелёном диапазонах при термическом отжиге, производимом с помощью лазера или в печи (спектры однофотонной и двухфотонной люминесценции ПНТ, термически обработанных различными способами, примерно одинаковы). Усиление люминесценции происходит в промежуточной фазе после циклизации дифенилаланина и перед фазовым переходом от гексагональной структуры к орторомбической. Важно отметить, что мономеры дифенилаланина, как линейные, так и циклические, не обладают люминесценцией в данном спектральном диапазоне и, более того, играют роль подавителей люминесценции вследствие взаимодействия между π -связями [110].

Спектр ОФЛ неотожжённых трубок при возбуждении фемтосекундным лазерным излучением на длине волны 400 нм (3.1 эВ) обладает очень малой интенсивностью (рисунок 9). Спектр состоит большей частью из широкого

асимметричного пика, максимум которого приходится на длину волны 530 нм. Однако, после отжига в печи интегральная интенсивность ОФЛ возрастает в 75 раз, максимум спектра приходится на длину волны 460 нм. Интенсивность в максимуме возрастает в 5 раз по сравнению со спектром неотожжённых трубок.

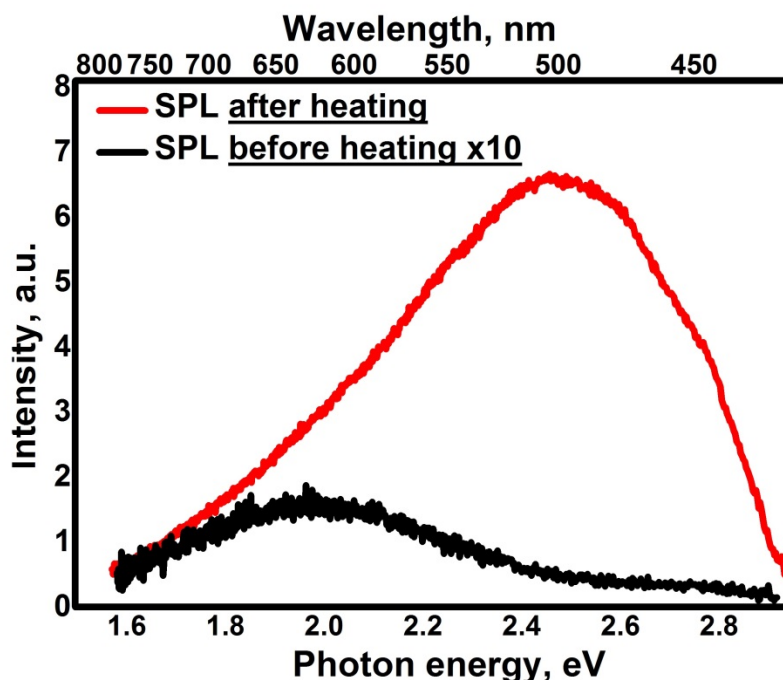


Рисунок 9 - Однофотонная люминесценция в дифенилаланиновых нанотрубках на длине волны возбуждения до нагревания (чёрная кривая) и после нагревания в печи (красная кривая) [110].

Поскольку отжиг ПНТ проводился при температуре выше температуры циклизации (100°C), то отождённые трубки, очевидно, состоят из циклических молекул дифенилаланина. Однако, ПНТ, напрямую самоорганизованные из циклических молекул дифенилаланина без использования термической обработки, не обладают однофотонной люминесценцией. Таким образом, определяющую роль в появлении ОФЛ в ПНТ играет термическая обработка [110].

В неотожжённых ПНТ при возбуждении в диапазоне длин волн 700-1000 нм двухфотонная люминесценция также не наблюдается. В то же время в них

наблюдается сильный эффект ГВГ. В отождённых ПНТ, напротив, генерируется интенсивная двухфотонная люминесценция и отсутствует ГВГ (рисунок 8). Важно отметить, что широкий интенсивный пик ДФЛ в отождённых трубках наблюдается при мощностях лазерного излучения, не превышающих некоторого критического значения. Так как ДФЛ в отождённых трубках возникает при тех же условиях, что и ОФЛ, то логично предположить, что появление как ОФЛ, так и ДФЛ в этих случаях обусловлено одними и теми же причинами. После охлаждения отождённых трубок до комнатной температуры сигнал ВГ в них отсутствует, что подтверждает необратимость фазового перехода. При этом ДФЛ после охлаждения появляется даже при малых мощностях накачки. Кроме того зависимость интенсивности ДФЛ от мощности накачки остаётся экспоненциальной даже после нескольких циклов нагревания и охлаждения [111].

Если мощность лазерной накачки не превышает некоторого критического значения, то зависимость интенсивности ВГ в неотожжённых трубках от мощности накачки является квадратичной, что ожидаемо (рисунок 10). В данном диапазоне мощностей накачки ДФЛ не наблюдается. При достижении некоторого критического значения мощности накачки $P_{\omega} = P_{\omega,1}^{crit}$ наклон зависимости резко уменьшается, наблюдается сильное отклонение от квадратичной зависимости. Это уменьшение сигнала ВГ объясняется фазовым переходом в centrosymmetric фазу. Интересно, что одновременно с этим появляется сигнал ДФЛ, который в дальнейшем растёт экспоненциально с увеличением мощности накачки. После того, как мощность накачки достигает некоторого следующего критического значения $P_{\omega} = P_{\omega,2}^{crit}$, оба сигнала начинают уменьшаться. Это второе критическое значение соответствует, видимо, изменению формы трубок и их плавлению. В диапазоне мощностей накачки $P_{\omega,1}^{crit} < P_{\omega} < P_{\omega,2}^{crit}$ морфология трубок не изменяется, их фаза в этом случае рассматривается как отождённая неcentrosymmetric [110].

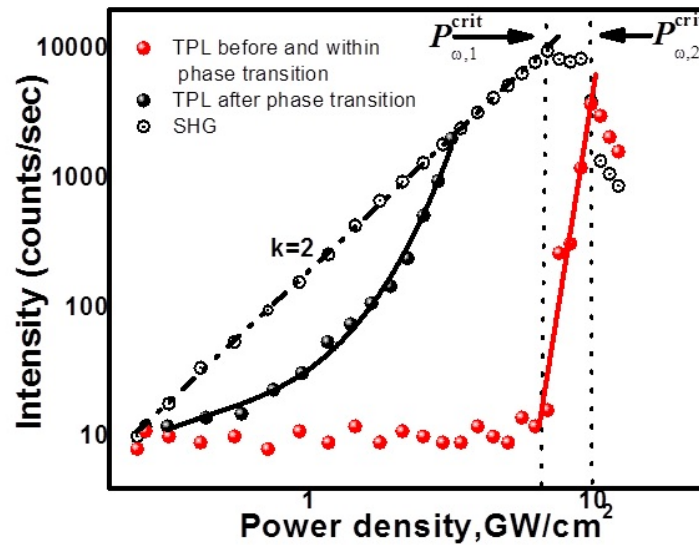


Рисунок 10 - Зависимость интенсивностей второй гармоники и двухфотонной люминесценции для случая $P_{\omega} < P_{\omega,2}^{crit}$ в дифенилаланиновых ПНТ, отождённых с помощью лазера [110].

Важно отметить, что в отождённых трубках сигнал ВГ всё ещё достаточно высок, хоть и заметно ниже по интенсивности, чем сигнал ВГ в неотожжённых трубках. Это означает, что изучаемая фаза является либо смесью centrosymmetric и noncentrosymmetric фаз, либо некой третьей фазой. Смесью двух фаз может образовываться в процессе фазового перехода первого рода, когда внутри низкотемпературной фазы образуется высокотемпературная. Возможность существования третьей, промежуточной, фазы следует из анализа результатов дифференциальной сканирующей калориметрии [108]. В соответствии с этими результатами, отжиг трубок происходит в два этапа, каждый из которых сопровождается потерями воды. На первом этапе молекулы воды удаляются из гидрофильных каналов внутри трубок. На втором этапе молекулы воды теряются в процессе циклизации молекул дифенилаланина [108].

Большая ширина спектра ДФЛ позволяет предположить, что двухфотонные процессы возбуждения в рассматриваемом случае проходят в условиях сильных экситон-вибронных взаимодействий. В этом случае резонансная ДФЛ должна

иметь такой же спектр, что и двухфотонное поглощение, а спектр ВГ можно рассматривать как спектр поглощения на длине волны второй гармоники [111].

Так как спектр ОФЛ состоит из двух полос, то можно заключить, что локальные излучательные центры в данном случае характеризуются двумя возбуждёнными электронными состояниями. В работе [110] была предложена однокоординатная конфигурационная диаграмма, которая качественно объясняет описанные выше особенности спектров ОФЛ и ДФЛ в отождённых ПНТ. На данной диаграмме представлены два возбуждённых состояния. Возбуждённое состояние U_1 , соответствует коротковолновой компоненте λ_1 в спектре ОФЛ и резонансной ГВГ. Оно характеризуется относительно слабым электрон-фононным взаимодействием. Состояние U_2 , характеризуется сильным электрон-фононным взаимодействием. Его положение определяется положением длинноволновой полосы $\lambda_2 \approx 540\text{nm}$ ($E_{\text{TPL}} \approx E_{\text{SPL2}} \approx 2.3\text{eV}$) в спектре излучения ДФЛ и видом спектров возбуждения ОФЛ и ДФЛ. Минимум этого состояния приходится на значение 3.2 эВ. Вероятность излучательного перехода τ_2^{-1} из состояния U_2 намного выше, чем вероятность перехода из состояния U_1 : $\tau_2^{-1} \gg \tau_1^{-1}$. При комнатной температуре T_R высота активационного барьера δ_{12} между минимумами адиабатических потенциальных поверхностей U_1 и U_2 удовлетворяет неравенству $\delta_{12} > kT_R$. Это неравенство объясняет возможность наблюдения обеих полос ОФЛ при низкой интенсивности возбуждения. В случае ДФЛ, локальная температура образца повышается, и соотношение $\delta_{12} > kT_R$ не выполняется. Возбуждённые электроны преодолевают барьер δ_{12} . Это приводит к заселению минимума адиабатической потенциальной поверхности U_2 . Поскольку $\tau_2 \ll \tau_1$, то затем происходит вибранный излучательный переход из состояния U_2 [110].

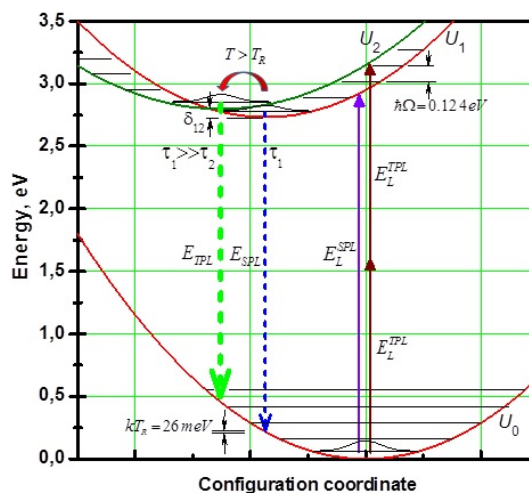


Рисунок 11 - Одномерная конфигурационная координатная диаграмма, на которой показаны положения основного (U_0) и возбуждённых (U_1 и U_2) состояний; данная диаграмма качественно объясняет особенности спектров ГВГ и ДФЛ микротрубок (рисунки 5а и 4b). Энергия фона $\hbar\Omega=0.124eV\approx 1003cm^{-1}$ соответствует симметричным колебаниям фенильной группы [110]

1.6. Пьезоэлектрические свойства самоорганизованных дифенилаланиновых наноструктур

Одним из важнейших физических свойств самоорганизованных пептидных наноструктур является пьезоэлектричество. В частности, исследование большого числа различных дипептидов показало, что сформированные ими структуры не обладают центром симметрии [74]. В работах [11,31] описан пьезоэффект в нанотрубках на основе дифенилаланина и дилейцина. В работе [11] пьезоэффект в дифенилаланиновых нанотрубках изучался методом атомно-силовой микроскопии в пьезомоде. Подробнее о данном методе можно прочитать, например, в работе [112]. Пьезоэлектрический тензор в случае пространственной группы P_{61} , к которой относится дифенилаланин, имеет вид [31]:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{13} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ d_{14} & d_{15} & 0 \\ d_{15} & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (1)$$

Основываясь на виде тензора, можно заключить, что при приложении электрического поля вдоль оси Z (т.е. вдоль оси трубки) можно измерить продольный пьезоэлектрический коэффициент d_{33} (внеплоскостная компонента). Из-за ограничений установки и большой гибкости трубок пьезоотклик измерялся только в горизонтально ориентированных трубках. При этом коэффициенты d_{11} и d_{22} оказались равны нулю. Таким образом, при приложении поля вдоль осей X или Y (компоненты E_1 и E_2) никакого пьезоэлектрического сигнала обнаружено не было. Однако при приложении полей вдоль соответствующих осей может быть измерена сдвиговая компонента d_{15} (плоскостная компонента). На изображении, полученном методом атомно-силовой микроскопии в пьезо-режиме (рисунок 12), хорошо видно, что трубки на нём являются либо светлыми, либо тёмными. Это говорит о том, что различные ПНТ обладают различными по знаку компонентами тензора пьезоэлектрической восприимчивости. Для проверки этого результата было снято повторное изображение образца с поворотом на 180 град. Полученное изображение оказалось инвертированным (негативным) по сравнению с первым, из чего можно сделать вывод, что ПНТ обладают единственным полярным направлением вдоль оси трубки [11,31].

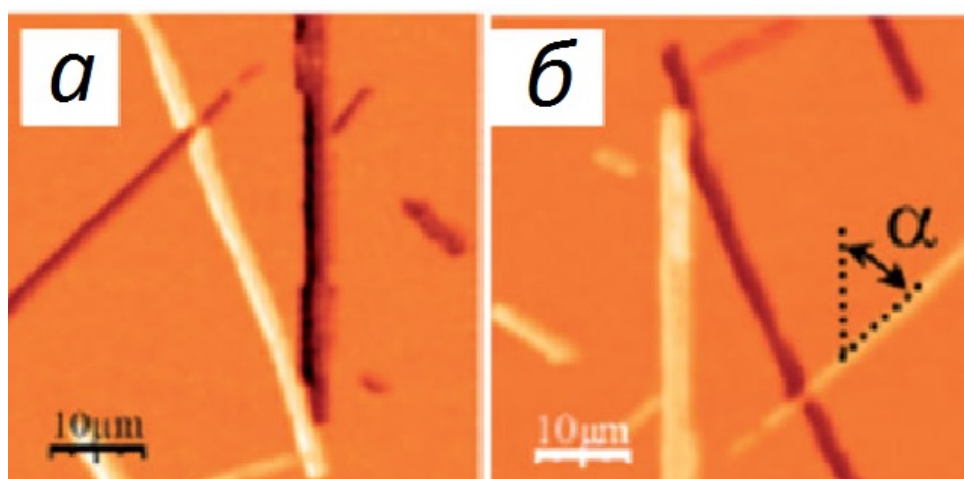


Рисунок 12 - а) полученное методом микроскопии пьезоотклика изображение дифенилаланиновых нанотрубок. б) – изображение того же участка, полученное после поворота образца на 180° [11].

Пьезоэлектрический эффект является линейным диэлектрическим эффектом. Таким образом, зависимость пьезоотклика от величины приложенного напряжения смещения должна быть линейной. Этот факт был экспериментально подтвержден в случае ПНТ [11]. Однако, прямое измерение пьезоэлектрического коэффициента в FF-ПНТ затруднено из-за сложного распределения приложенного электрического поля в полый трубке. Для определения пьезоэлектрического коэффициента можно использовать методику сравнения с эталонным пьезоэлектриком и калибровки полученного сдвигового сигнала. В работе [11] для этой цели был использован хорошо изученный ниобат лития. Для сдвигового отклика в трубках диаметром 200 нм полученное оценочное значение составило 60 пм/В. Для биологических структур данное значение пьезоэлектрического коэффициента является чрезвычайно высоким: величины пьезокоэффициентов, измеренные в различных биологических тканях, не превышают 2 пм/В [11,31].

В отличие от дифенилаланиновых нанотрубок, пьезоэлектрический эффект в пептидных наноструктурах на основе трифенилаланина не изучался и является одним из предметов исследования данной работы.

1.7. Другие свойства самоорганизованных дифенилаланиновых наноструктур

Структура пептидных бионанотрубок обуславливает в том числе их специфические свойства смачиваемости. Исследование смачиваемости важно, в частности, для понимания процессов транспорта воды, ионов и крупных молекул в биологических мембранах. Явление смачиваемости в ПНТ предполагается использовать также при разработке микро- и нанофлюидных чипов и сверхгидрофобных покрытий. В работе [113] описано гидрофобное покрытие, полученное путём выращивания плёнки из пептидных нановолокон при высокой температуре в присутствии пентафлюороанилина. Было показано, что объединение молекул пентафлюороанилина с пептидом вызывает уменьшение свободной энергии поверхности и увеличение её шероховатости на наномасштабах, что и обуславливает высокие гидрофобные свойства полученной плёнки [31].

Важное прикладное значение смачиваемость ПНТ имеет для разработки уже упоминавшихся суперконденсаторов – нового поколения устройств накопления энергии. В данных устройствах смачиваемость играет значительную роль в формировании двойных электрических слоёв [100].

Исследования смачиваемости ПНТ описаны также в работе [106]. Объектом исследования данной работы были как сплошные дифенилаланиновые трубки, так и полые. Первые состоят из циклических молекул дифенилаланина и имеют волоконную структуру, в то время как полые трубки состоят из линейных молекул. Конденсация воды при этом наблюдалась в основном на концах полых трубок. На большинстве сплошных трубок из циклодифенилаланина конденсации воды не наблюдалось. Данное явление можно объяснить более высокой гидрофильностью концов полых ПНТ по сравнению с поверхностью их стенок. Как упоминалось выше, полые ПНТ содержат множество

гидрофильных каналов диаметром около 10 Å, ориентированных вдоль оси трубки. Кроме того, модель Горбица [94] предполагает, что внешняя поверхность стенок трубок представляет собой либо смесь гидрофильных и гидрофобных поверхностей, либо полностью гидрофобную поверхность. Образование капель воды на концах трубок предполагает, что внешние стенки ПНТ на основе линейного дифенилаланина являются преимущественно гидрофобными.

1.8. Микрористаллы на основе глицина и их свойства

Глицин является простейшей аминокислотой. Он входит в состав множества белков и биологически активных соединений, используется в фармацевтике и пищевой промышленности. Глицин представляет собой классический полиморфный материал: в обычных условиях он может существовать в трёх различных полиморфных формах, которые обозначаются как α -, β - и γ -фазы. Эти три фазы различаются между собой способом упаковки в процессе роста кристаллов цвиттер-ионов $+NH_3-CH_2-COO^-$ [114], которые связаны между собой посредством водородных связей. Установлено, что различные полиморфы глицина обладают различной термодинамической стабильностью и различными типами кристаллической структуры. Так, α - и γ -глицин стабильны при комнатных условиях, а β -глицин нестабилен и постепенно трансформируется со временем в α - или γ -фазу. Хорошо известно, что кристаллы α -глицина обладают центросимметричной кристаллической структурой [115] и, следовательно, не обладают физическими свойствами, описываемыми тензорами третьего ранга, к которым относятся пьезоэлектричество и генерация второй оптической гармоники. β - и γ -глицин, напротив, являются нецентросимметричными и могут быть использованы в качестве биосовместимого нелинейно-оптического или пьезоэлектрического материала [116,117].

β -глицин считается перспективным нелинейно-оптическим материалом. Он обладает множеством полезных оптических свойств: высоким значением коэффициента нелинейно-оптической восприимчивости, сильным двулучепреломлением, широким окном прозрачности, высоким порогом разрушения, и т.д. При этом β -глицин допускает возможность химической модификации с помощью молекулярной инженерии [118,119]. Кроме того, в глицине было обнаружено сегнетоэлектричество при комнатной температуре. Упомянутые свойства позволяют рассматривать глицин как перспективный материал, который можно использовать в биосовместимых устройствах памяти, оптических переключателях, затворах транзисторов, и т.п.

Одно из преимуществ глицина состоит в возможности его использования в качестве строительных блоков для формирования белков. Другое важное преимущество глицина состоит в его полиморфной природе, которая открывает простые, но эффективные способы формирования пьезоэлектрических композитов, которые могли бы включать несколько фаз одного материала (например, сегнетоэлектрик-диэлектрик или сегнетоэлектрик-пьезоэлектрик).

Микрокристаллы глицина, использовавшиеся в данной работе, были получены методом осаждения микрокапель водного раствора глицина на подложку (111)Pt/SiO/Si. В полученных таким образом кристаллах присутствовали все три полиморфа глицина, но их относительное распределение и размер полученных кристаллов сильно зависели от концентрации исходного раствора. С помощью экспериментов по рентгеновской дифракции было установлено, что в кристаллах, выращенных из растворов с высокой концентрацией, присутствуют все три полиморфа, в то время как в кристаллах, выращенных из растворов с низкой концентрацией, присутствуют только α - и β -фазы [120].

Полученные кристаллы имеют различную форму. Были получены бипирамидальные, игольчатые и дендритные кристаллы. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния было установлено, что

бипирамидальные кристаллы образованы α -фазой, а игольчатые и дендритные - β -фазой. Было установлено, что при высоких концентрациях растворов бипирамидальные кристаллы содержат также бета- и гамма-фазы. При этом при малых концентрациях гамма-фаза отсутствует [120].

Кристаллизация игольчатых кристаллов бета-глицина при всех концентрациях согласуется с законом Оствальда [121], согласно которому кристаллизоваться из раствора сначала начинают наименее стабильные полиморфы. Затем эти полиморфы трансформируются в более стабильные фазы. Было показано, что вначале формируется β -фаза. При высоких концентрациях время между образованием первых β -кристаллов и полного высыхания раствора достаточно велико (около 20 мин). В результате этого образованные на краю капли микрокристаллы β -глицина могут вырасти в конечном счёте до больших размеров. Тем не менее, часть этих кристаллов легко преобразуется в α - и γ -фазы за счёт контакта с раствором. Прошедшее время достаточно также для того, чтобы в центральной части капли нуклеизовались и выросли бипирамидальные α -кристаллы [120].

При низких концентрациях, напротив, β -фаза является преобладающей, так как раствор в этом случае достигает насыщения ещё до полного высыхания. При этом нуклеация и рост кристаллов происходят в течение нескольких секунд. Таким образом, β -кристаллы в этом случае образуются за несколько минут до высыхания раствора, и этого времени оказывается недостаточно для их преобразования в α -фазу. После полного высыхания раствора кристаллы β -глицина стабилизируются за счёт контакта с платиновой подложкой. При комнатных условиях их преобразования в α -фазу не наблюдалось в течение месяца. В течение этого времени кристаллы оставались однородными и прозрачными, спектр комбинационного рассеяния также остался неизменным. Анализ экспериментов по рентгеновской дифракции показал, что вытянутые кристаллы β -глицина в этом случае растут в направлении оси (100), а их поверхность представляет собой кристаллографическую плоскость (001) [120].

Кроме того, в растворах с низкими концентрациями на подложке между игольчатыми микрокристаллами β -глицина очень быстро вырастают дендритные β -кристаллы. Этот эффект вызван взаимодействием между молекулами глицина и высококристаллической подложкой Pt/SiO₂/Si. В целом кристаллизация молекулярных органических кристаллов на кристаллических подложках определяется химическими взаимодействиями, а не условиями эпитаксии [120].

Хорошо известно [122], что молекулы глицина могут адсорбироваться на поверхности платины с помощью атомов кислорода или азота. Предполагается, что за счёт этих взаимодействий платиновая подложка играет роль центра кристаллизации по отношению ко кристаллам глицина и вызывает связывание и стабилизацию кристаллических зародышей β -кристаллов. Это способствует росту микрокристаллов и предотвращает перегруппировку молекул и последующий переход β -кристаллов в другие фазы. Разработанная методика получения стабильных микрокристаллов β -глицина позволила впервые провести экспериментальные исследования нелинейно-оптических свойств данного материала и осуществить вычисление нелинейно-оптических характеристик на основе полученных экспериментальных результатов [120].

На основе результатов экспериментов по рентгеновской дифракции установлено, что игольчатые β -кристаллы принадлежат к моноклинной системе (точечная группа C_2) и их элементарная ячейка имеет следующие параметры: $a = 5.08 \text{ \AA}$, $b = 6.25 \text{ \AA}$, $c = 5.36 \text{ \AA}$, $\beta = 113.43^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$. Бипирамидальные кристаллы α -глицина обладают моноклинной структурой (точечная группа $P_{21/n}$) и обладают следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 5.08 \text{ \AA}$, $b = 11.90 \text{ \AA}$, $c = 5.46 \text{ \AA}$, $\beta = 111.29^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ [120].

В работе [123] было показано, что β -глицин обладает сегнетоэлектрическими свойствами и квадратной петлёй гистерезиса при комнатной температуре. Возможность вырастить стабильную бета-фазу,

показанная в работе [120], позволила детально изучить возможность переключения и динамику распространения сегнетоэлектрического домена в β -глицине. Результаты данного исследования приведены в работе [124]. Исследования в этом случае проводилось методом силовой микроскопии пьезоотклика [12,112]. Было показано, что β -глицин является одноосным сегнетоэлектриком, а его свойства контролируются заряженными доменными стенками, которыми, в свою очередь, можно манипулировать с помощью поля, приложенного к зонду (в данном случае – к кантилеверу атомно-силового микроскопа).

На рисунке 13 представлены топография и пьезоотклик (амплитуда и фаза) от игольчатого кристалла β -глицина. Данный участок микрокристалла содержит несколько доменных границ. На изображении также хорошо заметны поверхностные дефекты. Данные дефекты, видимо, коррелируют с распределением сегнетоэлектрических доменов. На основе данных изображений можно заключить, что β -глицин растёт слоями. Важно отметить, что при выполнении данных экспериментов был обнаружен только плоскостной (сдвиговый) пьезоотклик, в то время как внеплоскостной сигнал практически был равен нулю.

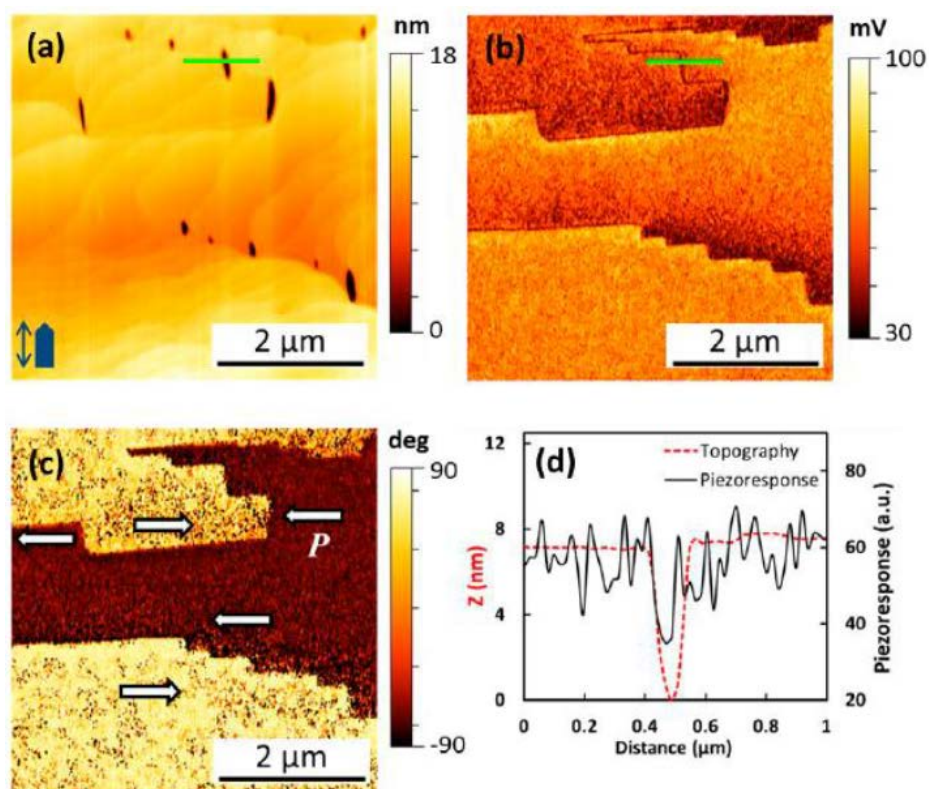


Рисунок 13 - Изображения участка микрокристалла глицина, полученные методом силовой микроскопии пьезоотклика: а) топографическое изображение; б) амплитуда пьезоотклика; в) фаза пьезоотклика; г) топографическое (пунктирная линия) и амплитудное (сплошная линия) сечения образца вдоль доменной стенки [124].

Характерный светлый и тёмный контраст на фазовом изображении (рисунок 13с) свидетельствует о 180-градусной разнице фаз между различными доменами, что позволяет сделать предположение об антипараллельном направлении поляризации в соседних доменах (показано стрелками на рисунке). Сравнение вида плоскостного пьезоотклика с результатами экспериментов по рентгеновской дифракции показало, что спонтанная поляризация доменов направлена параллельно кристаллической оси b кристаллического β -глицина. С помощью калибровки плоскостного сдвига было определено абсолютное значение эффективного сдвигового пьезоэлектрического коэффициента d_{15eff} внутри домена. Расчёт был произведен в соответствии с методикой, описанной в работе [125]. Полученное

значение оказалось равным 6 пм/В. Однако, из-за особенностей методики и наличия экспериментальных и системных погрешностей данное значение не может рассматриваться как истинный объёмный пьезокоэффициент и должно использоваться с осторожностью при оценке пьезоэлектрических свойств аминокислотных кристаллов. Тем не менее, нужно отметить, что полученное значение существенно выше соответствующего коэффициента для кварца ($d_{14}=0.76$ пм/В) [126] и приблизительно равно аналогичному значению для ZnO [127].

Предполагается, что 180-градусные домены разделяют домены с поляризацией, параллельной доменной стенке, и заряженные доменные стенки, в которых скачок поляризации ведет к накоплению дополнительной энергии, обусловленной данной конфигурацией. Комбинация обеих представленных доменных структур типа “ступенька” недавно обнаружена в а-6,6-диметил-2,2-бипиридин хлораниле [128]. На рисунке 14 показана часть структуры домена типа “ступенька”, наложенная на 3D топографию. На рисунке хорошо видно, что 180-градусные домены в большинстве случаев совпадают с плоскостями спайности кристалла. Такие особенности топографии как ступенька соответствуют атомным плоскостям бета-глицина. Так как поверхность кристалла не была полирована, можно предположить, что стабилизация 180-градусных доменов происходит на этих дефектах, а их плотность управляется плотностью атомных ступенек на поверхности. Естественно предположить, что бета-глицин, выращенный при комнатной температуре ниже точки Кюри, может уменьшить энергию доменной стенки, закрепляя 180-градусную доменную стенку на вертикальных ступеньках поверхности (см. рисунок 14). Эти термодинамически стабильные домены затруднительно переключить приложением электрического поля. Таким образом, оставшуюся макроскопическую поляризацию можно уменьшить по сравнению с её значением в одиночном домене [128].

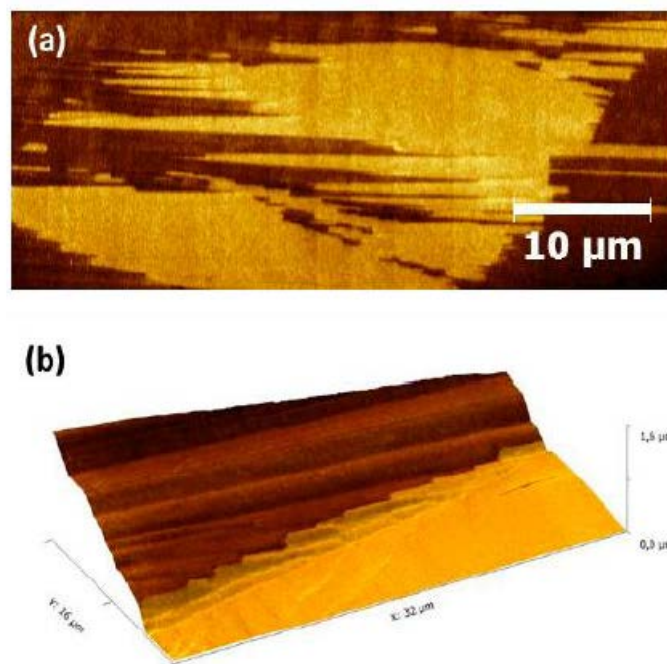


Рисунок 14 - (а) ПСМ контраст на кристалле глицина, не подвергнутому переключению поляризации; (б) – топография, наложенная на ПСМ контраст [124].

Другая особенность микрокристаллов бета-глицина заключается в наличии большого количества заряженных доменных стенок, расположенных в геометрии «голова к голове» или «хвост к хвосту». В одноосных сегнетоэлектриках 180-градусные доменные стенки обычно разделяют антипараллельные домены с вектором поляризации, направленным параллельно плоскости домена. Благодаря такому направлению поляризации предотвращается накопление электростатической энергии, обусловленной поляризационным разрывом в области доменной стенки [129]. По этой причине заряженные доменные стенки наблюдались в сегнетоэлектрических материалах лишь изредка. В качестве примеров можно привести кристаллы PbTiO_3 [130], тонкие плёнки PZT [131]. Также стоит упомянуть недавние результаты исследований одноосных органических сегнетоэлектриков [128]. Кристалл глицина имеет как антипараллельные (нейтральные), так и заряженные сегнетоэлектрические доменные стенки, которые возникают как серии ступенек

(см. рисунок 14). Если сравнить топографическое изображение кристалла с амплитудным изображением пьезоотклика (см. рисунок 13), то можно сделать следующий вывод: начальные границы заряженных доменных стенок в кристалле бета-глицина всегда находятся на канавках 6-7 нм глубиной. Этот факт говорит о наличии топологических дефектов, с которыми может быть связано высокое электростатическое поле. Данное поле компенсировано электронными или ионными зарядами, захваченными на местах дефектов.

С другой стороны, деформации в заряженной доменной стенке составляют около 0,1%. Эти деформации соответствуют изменению размеров кристалла из-за пьезоэлектрического эффекта, обусловленного коэффициентом d_{31} . Данный коэффициент является отрицательным, что объясняет наличие на поверхности кристалла именно канавок, а не выступов.

Также в работе [124] была рассчитана латеральная компонента интенсивности электрического поля на поверхности образца и на двух различных глубинах (10 и 20 нм). Величина прикладываемого напряжения составляла 90 В. Как и ожидалось, неоднородное электрическое поле, индуцированное зондом в направлении X, имело различный знак с правой и левой стороны зонда. Поле достигало максимума на близком к зонду расстоянии и затем медленно уменьшалось при удалении от зонда. Изменение знака смещения меняло направление электрического поля, созданного зондом и, таким образом, создавало домен с обратной поляризацией.

Действительно, после приложения достаточного высокого постоянного смещения на зонд можно было наблюдать появление нового 180-градусного домена, который оставался стабильным после переключения. На рисунке 15 показаны домены, появившиеся после приложения на зонд напряжения -90В. Напряжение прикладывалось к двум противоположным состояниям поляризации, длительность импульсов была различна. Направление возникающего домена чувствительно к начальному направлению поляризации и меняется на противоположное при повороте кристалла на 180°. Возникающие

домены имеют типичную прямоугольную форму и клинообразную кромку. Наличие такой кромки необходимо для уменьшения электростатической энергии заряженной доменной стенки [129].

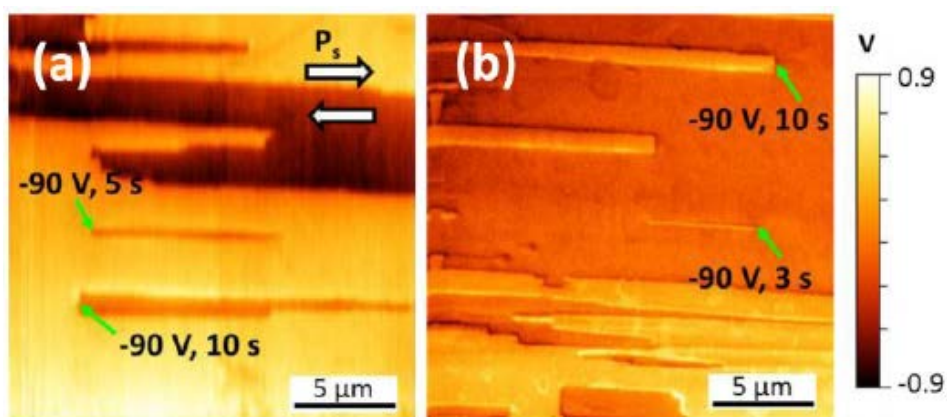


Рисунок 15 - Карты латеральной компоненты пьезоотклика от доменов после приложения на зонд напряжения -90 В [124].

Нужно отметить, что заряженные доменные стенки не связаны с поверхностными дефектами (например, с топологическими изменениями). В результате электрически переключенные домены не были стабильны по сравнению с естественными, появившимися в процессе роста. Предполагается, что высокое электростатическое поле, связанное с ними, может быть частично компенсировано внешними, а не внутренними зарядами от дефектов. Было обнаружено, что заряженные доменные стенки, появившиеся в процессе роста, нельзя переместить даже при очень высоком электрическом смещении, прикладываемом к зонду.

Пороговое напряжение, необходимое для появления доменов на неполярной поверхности, в три раза больше по величине, чем напряжение, необходимое для переключения полярной структуры в глицине ($V_{cr} \approx 20\text{В}$ [123]). Существуют две причины данного явления. Первая заключается в том, что из-за диэлектрической анизотропии поверхности ($\epsilon_z/\epsilon_x > 2$) максимальное значение E_z примерно в два раза выше, чем E_x . Такая же ситуация наблюдается в случае неполярной структуры одноосного LiNbO_3 [132]. Вторая причина

заключается в том, что эффект обратного переключения может быть более выражен для плоскостных доменов, которые из-за неполного экранирования поляризации не являются в достаточной степени стабильными. По-видимому, домены, переключенные более низким напряжением, нестабильны, и после выключения внешнего электрического поля восстанавливается начальное состояние поляризации.

Было обнаружено также, что длины доменов зависят от длительности приложенного напряжения. Пороговое время составило 2 с. На более коротких временах домены не находились в состоянии равновесия после выключения поля: для них наблюдалось явление обратного переключения. Скорость распространения доменной стенки существенно уменьшалась с увеличением длины домена. Это связано с тем, что латеральное электрическое поле уменьшается асимптотически ($E_{xtip} \sim 1/x$) с увеличением расстояния от зонда [132].

Стабильность записанных доменных сегнетоэлектрических структур важна для применения их в устройствах памяти. В глицине домены стабильны только на коротких временах, затем их длина медленно уменьшается до стабильного состояния. В некоторых случаях они полностью исчезают. Однако, время, затраченное доменом на обратное переключение после снятия напряжения, много больше собственного времени переключения.

Сегнетоэлектричество в органических кристаллах возникает из-за коллективного переноса электронов в комплексе с переносом заряда [133] или из-за переноса протонов в кристалле с водородными связями. Данные явления отличаются от ионных сдвигов в структуре перовскитов. Спонтанная поляризация в кристалле глицина формируется в результате взаимодействия дипольного момента молекул глицина в объеме или из-за наличия полярных водородных связей. При этом направление поляризации каждой отдельно взятой цепи может измениться на противоположное за счёт процесса переноса протонов. Этот процесс изменяет связь N-H ... O на связь N ... H-O и наоборот,

как и в случае связи O-H ... O в кроконовой кислоте [134] или связи N-H ... N в производных бензимидазола [135]. Это свойство объясняется амфотерной природой молекул глицина, которые могут выступать друг для друга в качестве доноров или акцепторов протонов.

С увеличением напряжения длина домена может достигать ≈ 15 мкм или больше, при этом управляющее поле от зонда очень слабо или равно нулю. Это явление можно объяснить, например, разрушением домена, процессом роста домена, описанным в работе [136] и др. В этой работе указано, что основной движущей силой для распространения домена является снижение энергии деполяризующего поля системы, а не непосредственное влияние электрического поля, создаваемого от зонда. Возможно, в случае глицина длина домена возрастает из-за последовательного переупорядочивания атомов водорода в межмолекулярных связях N-H ... O. Данный процесс вызван необходимостью удовлетворения условия минимума свободной энергии.

Наличие сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств делает кристаллы β -глицина перспективными с точки зрения разработки микроэлектронных устройств нового типа, в том числе – биосовместимых, а также разработки сложных многокомпонентных систем, где необходимо использование низкотемпературных методик осаждения слоев функциональных материалов. Для более полного понимания свойств данного материала необходимо более полное исследование его физических свойств и сравнения результатов с уже известными данными. Одной из актуальных задач в этой связи является исследование нелинейно-оптических свойств микрокристаллов β -глицина.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК

2.1. Исследование нелинейно-оптических свойств методом генерации второй гармоники

2.1.1. Общие положения

Метод генерации второй оптической гармоники (ГВГ) является эффективным методом для исследования нелинейно-оптических свойств различных функциональных материалов.

Явление генерации второй оптической гармоники состоит в удвоении частоты света при распространении мощного лазерного пучка в кристалле. В общем случае свет большой интенсивности вызывает нелинейно-оптический отклик среды. Эта реакция среды, в свою очередь, нелинейным образом изменяет оптические поля.

Источником светового поля в среде является поляризация среды – дипольный момент единицы объёма. Поляризация среды, в свою очередь, возникает под действием падающей световой волны. Наведение поляризации световым полем описывается материальным уравнением [137]

$$\vec{P} = \vec{P}(\vec{E}), \quad (2)$$

которое отражает свойства и структуру среды.

При приближении по величине значения поля E к атомному поляризация среды P становится нелинейной функцией поля E и в электродипольном приближении может быть представлена в виде разложения в ряд по степеням поля E [137, 138]:

$$\vec{P}(\vec{E}) = \chi^{(1)}\vec{E} + \hat{\chi}^{(2)}\vec{E}^2 + \dots + \hat{\chi}^{(m)}\vec{E}^m + \dots \quad (3)$$

Здесь $\chi^{(1)}$ – линейная восприимчивость вещества, не зависящая от величины поля, $\hat{\chi}^{(m)}$ при $m > 1$ – нелинейные восприимчивости соответствующего

порядка. Последние являются тензорами порядка $(m+1)$ и зависят от свойств среды.

С математической точки зрения именно нелинейность поляризации среды является причиной нарушения принципа суперпозиции для световых волн в нелинейной среде, из чего следует возможность генерации оптических гармоник.

Пусть в среде, обладающей нелинейной восприимчивостью второго порядка $\hat{\chi}^{(2)}$, распространяется плоская монохроматическая световая волна $\vec{E}(r, t) = \vec{E}_0 \exp\{-i\omega t + \vec{k}\vec{r}\}$. Тогда в среде будет возбуждаться волна поляризации $\vec{P}^{NL}(2\omega) = \hat{\chi}^{(2)} E_0^2 \exp\{-i\omega t + \vec{k}\vec{r}\}$. Эта волна на частоте излучения 2ω и будет источником излучения второй гармоники (ВГ).

Волновое уравнение, описывающее распространение световой волны в среде, в общем случае имеет вид [138]:

$$\left[\nabla \times (\nabla \times) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}(\vec{r}, t). \quad (4)$$

В случае плоской монохроматической световой волны для поля ВГ, генерируемого средой с нелинейной поляризацией $\vec{P}^{NL}(2\omega)$, уравнение (4) принимает вид [138]:

$$\left[\nabla \times (\nabla \times) - \frac{(2\omega)^2}{c^2} \varepsilon \right] \vec{E}(2\omega) = \frac{4\pi(2\omega)^2}{c^2} \vec{P}^{NL}(2\omega). \quad (5)$$

Здесь ε - диэлектрическая проницаемость среды на частоте ВГ, $\vec{P}^{NL}(2\omega) = \hat{\chi}^{(2)} \vec{E}^2 + \dots + \hat{\chi}^{(m)} \vec{E}^m + \dots$. Для решения данного уравнения необходимо вычислить локальную нелинейную поляризацию, наведённую в системе полями накачки, и функцию Грина системы в данной геометрии эксперимента.

С помощью математических преобразований из выражения (5) можно получить выражение для поля на частоте ВГ в общем случае полубесконечной нецентросимметричной среды:

$$E_i(2\omega) = \chi_{ijk}^{(2)} f_i^{2\omega} f_j^\omega f_k^\omega E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (6)$$

Здесь f_i^ω , f_j^ω и $f_i^{2\omega}$, $f_j^{2\omega}$ - френелевские факторы на частоте накачки и второй гармоники для соответствующих компонент полей $\vec{E}(\omega)$ и $\vec{E}(2\omega)$.

2.1.2. Оценка величины эффективной квадратичной нелинейной восприимчивости

Для оценки величины тензора нелинейной восприимчивости можно использовать общее соотношение [139]

$$\begin{aligned} (\chi^{(2)})^2 &= \\ &= \left(\chi_{ref}^{(2)}\right)^2 \left(\frac{I^{2\omega}}{I_{ref}^{2\omega}}\right) \left(\frac{I_{ref}^\omega T_{ref}^\omega}{I^\omega T^\omega}\right)^2 \left(\frac{A}{A_{ref}}\right) \left(\frac{n^\omega}{n_{ref}^\omega}\right)^2 \left(\frac{n^{2\omega}}{n_{ref}^{2\omega}}\right) \left(\frac{l_{coh,ref}}{l_{coh}}\right)^2 \frac{e^{-\alpha_{ref}^{2\omega} l_{coh,ref}}}{e^{-\alpha^{2\omega} l_{coh}}} \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь величины с индексом *ref* относятся к материалу, используемому в качестве эталонного. Символы без индекса относятся к исследуемому материалу. Нелинейно-оптическая восприимчивость эталонного материала известна и равна $\chi_{ref}^{(2)}$. В данной работе в качестве эталонного материала был выбран кварц. Величина его нелинейной восприимчивости известна и составляет 0.8 пм/В [140]. $I^{2\omega}$, $I_{ref}^{2\omega}$ – экспериментально измеренные интенсивности сигнала ВГ для обоих материалов; I^ω , I_{ref}^ω – интенсивности излучения накачки; T^ω , T_{ref}^ω – коэффициенты пропускания на частоте накачки; $\alpha^{2\omega}$, $\alpha_{ref}^{2\omega}$ – коэффициенты поглощения на частоте ВГ; A , A_{ref} – площади облучения; n^ω и n_{ref}^ω – коэффициенты преломления на частоте накачки; $n^{2\omega}$ и $n_{ref}^{2\omega}$ – коэффициенты преломления на частоте ВГ; l_{coh} , $l_{coh,ref}$ – когерентные длины.

Данное соотношение использовалось в работе для оценки величины эффективной нелинейной восприимчивости микрокристаллов β - и γ -глицина. Эксперименты для глицина и для кварца проводились в равных условиях, поэтому можно считать, что $I^\omega = I_{ref}^\omega$, $A = A_{ref}$. Микрокристаллы глицина при расчёте считались прозрачными, т.е. $T^\omega = T_{ref}^\omega = 1$, $\alpha^{2\omega} = \alpha_{ref}^{2\omega} = 0$.

Величина когерентной длины определяется из соотношения $l_{coh} = \frac{\lambda}{4(n^\omega \pm n^{2\omega})}$. Знак «-» здесь относится к геометрии «на просвет», а знак «+» - к геометрии «на отражение».

2.1.3. Анизотропия квадратичной нелинейной поляризации

Квадратичная нелинейная восприимчивость среды является тензором третьего ранга, вследствие чего он отражает свойства симметрии данного материала. Тензор нелинейной восприимчивости материала с заданной кристаллической структурой имеет определённое количество независимых ненулевых компонент. Зависимость квадратичной нелинейной поляризации от напряжённости электрического поля падающей световой волны, как указывалось выше, имеет тензорный характер, вследствие чего нелинейно-оптический отклик среды в общем случае зависит от взаимной ориентации образца и плоскости поляризации световой волны. Таким образом, явление ГВГ можно использовать для изучения симметрии кристаллической решётки данного материала.

В данной работе для этой цели проводились измерения поляризационных зависимостей интенсивности второй оптической гармоники. Падающая световая волна была линейно поляризованной. Плоскость поляризации падающей световой волны вращалась при фиксированном положении образца и фиксированной поляризации волны ВГ.

Вид интенсивности ВГ в случае поляризационных измерений можно определить следующим образом. Введём следующие системы координат:

- кристаллографическую систему координат $X^{Cr}Y^{Cr}Z^{Cr}$. Направления осей в ней совпадают с направлениями, соответствующими наименьшим миллеровским индексам в образце.
- лабораторную систему координат XYZ. Её оси фиксированы в пространстве, ось Z направлена по нормали к плоскости образца, плоскость XY лежит в плоскости образца.
- поверхностную систему координат X'Y'Z', ось Z' которой совпадает с осью Z, а плоскость X'Y' совпадает с плоскостью образца, причём при вращении образца вокруг оси Z' оси X' и Y' также вращаются вместе с образцом.

Система координат X'Y'Z' повернута по отношению к системе XYZ на азимутальный угол ψ вокруг оси Z. Он определяется как угол между осями X и X'. Взаимные ориентации всех трёх систем координат и плоскости образца показаны на рисунке 16.

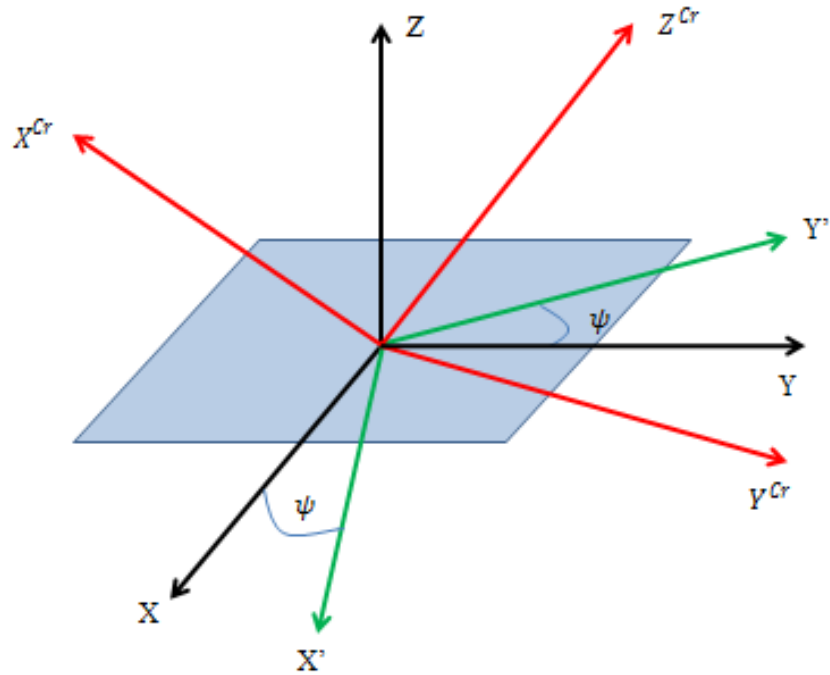


Рисунок 16 - Взаимная ориентация лабораторной (XYZ), поверхностной (X'Y'Z') и кристаллографической ($X^{Cr}Y^{Cr}Z^{Cr}$) систем координат. Ψ – азимутальный угол поворота поверхностной системы координат.

Соотношение (3), которое выражает связь между нелинейной поляризацией и напряжённостью поля падающей световой волны, справедливо как в лабораторной, так в кристаллографической системах координат. Непосредственно экспериментальные анизотропные зависимости интенсивности ВГ измеряются в лабораторной системе координат. При этом компоненты тензора $\chi_{ijk}^{(2)}$ определены в кристаллографической системе координат. Для получения зависимости $I_{2\omega}(\psi)$ необходимо вначале преобразовать вектор напряжённости электрического поля падающей световой волны \vec{E} из лабораторной системы координат в кристаллографическую. Это делается в два этапа: сначала вектор \vec{E} преобразуется из лабораторной системы координат в поверхностную:

$$E_i' = a_{ij}E_j, \quad i = 1,2,3 \quad (8)$$

Затем вектор \vec{E}' переводится из поверхностной системы координат в кристаллографическую:

$$E_i^{Cr} = b_{ij}E_j', \quad i = 1,2,3 \quad (9)$$

Здесь a_{ij} и b_{ij} – соответствующие матрицы преобразования Эйлера:

$$a = \begin{pmatrix} \cos\psi & \sin\psi & 0 \\ -\sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

- матрица перехода от лабораторной системы координат к поверхностной, ψ – азимутальный угол поворота поверхностной системы координат относительно лабораторной.

$$b = b_3 b_2 b_1,$$

$$b_3 = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad b_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\beta & \sin\beta \\ 0 & -\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix},$$

$$b_1 = \begin{pmatrix} \cos\gamma & \sin\gamma & 0 \\ -\sin\gamma & \cos\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (11)$$

b – матрица перехода от поверхностной системы координат ко кристаллографической, α, β, γ - углы Эйлера для данного перехода. В приведённых формулах учтено, что в наших экспериментах плоскость образца вращалась против часовой стрелки относительно лабораторной системы координат.

Затем в соответствии с выражением (6) вычисляется поле на частоте 2Γ в кристаллографической системе координат:

$$E_i^{Cr}(2\omega) = \chi_{ijk} f_i^{2\omega} f_j^\omega f_k^\omega E_j^{Cr}(\omega) E_k^{Cr}(\omega), \quad (12)$$

Далее совершается обратное преобразование поля на частоте ВГ из кристаллографической системы координат в лабораторную. Вначале поле ВГ переводится из кристаллографической системы координат в поверхностную:

$$E'_i(2\omega) = b_{ij}' E_j^{Cr}(2\omega), \quad (13)$$

Затем полученный вектор $\vec{E}'_i(2\omega)$ переводится из поверхностной системы координат в лабораторную:

$$E_i(2\omega) = a_{ij}' E'_j(2\omega). \quad (14)$$

Здесь b' – матрица перехода от кристаллографической системы координат к поверхностной:

$$b' = b_3' b_2' b_1',$$

$$b_3' = \begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad b_2' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\beta & -\sin\beta \\ 0 & \sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}$$

$$b_1' = \begin{pmatrix} \cos\gamma & -\sin\gamma & 0 \\ \sin\gamma & \cos\gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (15)$$

a' – матрица перехода от поверхностной системы координат к лабораторной:

$$a' = \begin{pmatrix} \cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ \sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Во всех экспериментах, результаты которых описаны в данной работе, использовалась геометрия на отражение, угол падения излучения на образец и угол регистрации составляли 45° (см. рисунок 17). Плоскость падения луча совпадает с плоскостью XZ лабораторной системы координат (см. рисунок 17). Падающая волна является поляризованной в плоскости падения (p-поляризация). Таким образом, вид векторов \vec{E} и \vec{E}' можно оценить из простых геометрических соображений. В случае измерения поляризационных

зависимостей плоскость поляризации падающей волны поворачивается на угол ψ по часовой стрелке, а лабораторная система координат совпадает с поверхностной. Векторы \vec{E} и \vec{E}' в этом случае имеют вид (см. рисунок 17):

$$\vec{E} = \vec{E}' = \left\{ \frac{E \cos \psi}{\sqrt{2}} \quad E \sin \psi \quad \frac{E \cos \psi}{\sqrt{2}} \right\}, \quad (17)$$

где E – амплитуда колебаний вектора \vec{E} .

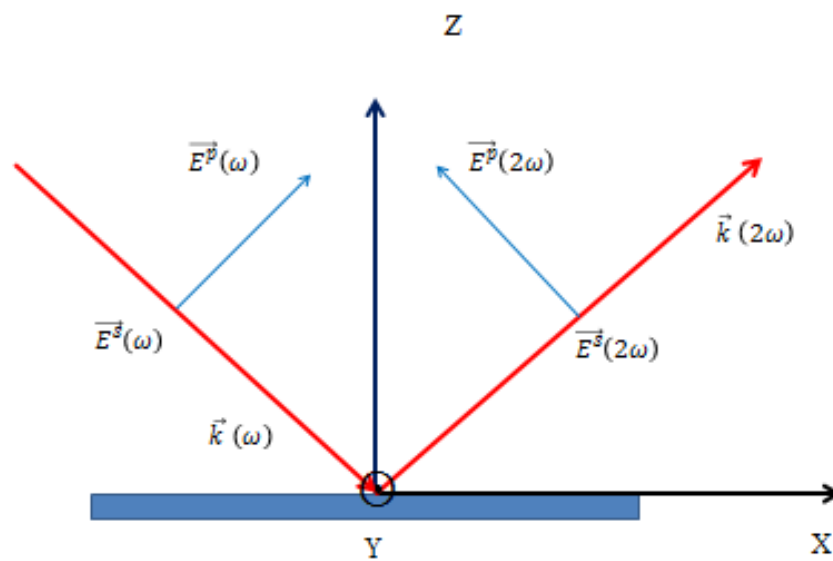


Рисунок 17 - Взаимная ориентация лабораторной системы координат XYZ, волновых векторов $\vec{k}(\omega)$ и $\vec{k}(2\omega)$, а также векторов напряжённости электрического поля световой волны $\vec{E}^p(\omega)$, $\vec{E}^s(\omega)$, $\vec{E}^p(2\omega)$ и $\vec{E}^s(2\omega)$. Плоскость падения излучения совпадает с плоскостью XZ.

В каждом эксперименте регистрировалось р- или s- поляризованное излучение ВГ. Такая регистрация осуществлялась благодаря помещённому перед детектором выходного излучения анализатору. В зависимости от угла

поворота анализатор пропускал волну ВГ с определённым состоянием поляризации. Интенсивность регистрируемого сигнала ВГ при определённом положении анализатора пропорциональна квадрату соответствующей компоненты вектора $\vec{E}(2\omega)$.

В результате преобразований в случае произвольного вида тензора χ_{ijk} выражение для интенсивности сигнала ВГ в лабораторной системе координат можно привести к виду

$$I_{2\omega}(\psi) = \left\{ a_0 + \sum_{n=1}^4 (a_n \cos(n\psi) + b_n \sin(n\psi)) \right\}^2 E_0^4(\omega). \quad (18)$$

Здесь $E_0(\omega)$ – амплитуда волны накачки, a_n и b_n представляют собой линейные комбинации компонент тензора нелинейной восприимчивости χ_{ijk} , умноженных на френелевские факторы. Для заданной геометрии эксперимента и заданного вида тензора нелинейной восприимчивости χ_{ijk} единственными неизвестными величинами в выражении (18) останутся компоненты тензора χ_{ijk} . При наличии экспериментальной зависимости $I_{2\omega}(\psi)$, зная вид выражения (18) и задавая компоненты тензора χ_{ijk} в качестве параметров, можно получить численными методами значения компонент тензора. Таким образом, описанный метод можно использовать для количественного анализа нелинейно-оптических свойств вещества.

На полученных экспериментально поляризационных зависимостях сигнала ВГ интенсивность ВГ была представлена в некоторых относительных единицах. Таким образом, полученные в результате подгонки зависимостей величины компонент тензора χ_{ijk} также были представлены в относительных единицах. Для вычисления абсолютных значений этих величин были измерены аналогичные поляризационные зависимости от z-cut кварца (также в конфигурациях p-out и s-out), после чего была проведена аппроксимация данных зависимостей в соответствии с описанной выше методикой. Так как абсолютная величина нелинейной восприимчивости кварца, как указывалось

выше, известна, благодаря данной процедуре устанавливалась связь между абсолютными значениями χ_{ijk} в пм/В и полученными в результате аппроксимации значениями компонент в относительных единицах. В случае, если поляризационные зависимости ВГ в исследуемых структурах измерялись при мощности накачки, отличной от той, которая использовалась при измерении ВГ в кварце, это учитывалось при определении коэффициента пропорциональности между единицами измерения χ_{ijk} . В этом случае учитывалось, что зависимость интенсивности ВГ от интенсивности накачки в формуле (7) является квадратичной.

2.2. Экспериментальные установки

2.2.1. Автоматизированный двухфотонный сканирующий микроскоп.

Для экспериментов по нелинейно-оптическому картированию, а также для измерения поляризационных и анизотропных зависимостей сигнала ВГ использовался автоматизированный двухфотонный сканирующий микроскоп. Микроскоп был разработан научной группой лаборатории фемтосекундной оптики кафедры физики конденсированного состояния МГТУ МИРЭА при непосредственном участии автора работы. Схема установки представлена на рисунке 18.

В качестве источника излучения (1) использовался лазер на кристалле сапфира, допированном ионами титана (Ti:Sap лазер). Длина волны излучения составляла 800 нм. Использовался импульсный режим работы лазера, частота повторения импульсов составляла 100 МГц, ширина импульсов – не более 100 фс.

Контроль за мощностью падающего излучения осуществлялся с помощью последовательно стоящих друг за другом поляризаторов (3) (призм Глана). Первый поляризатор был фиксирован таким образом, чтобы пропускать р-поляризованное излучение. Мощность излучения на образце непосредственно изменялась с помощью поворота второго поляризатора.

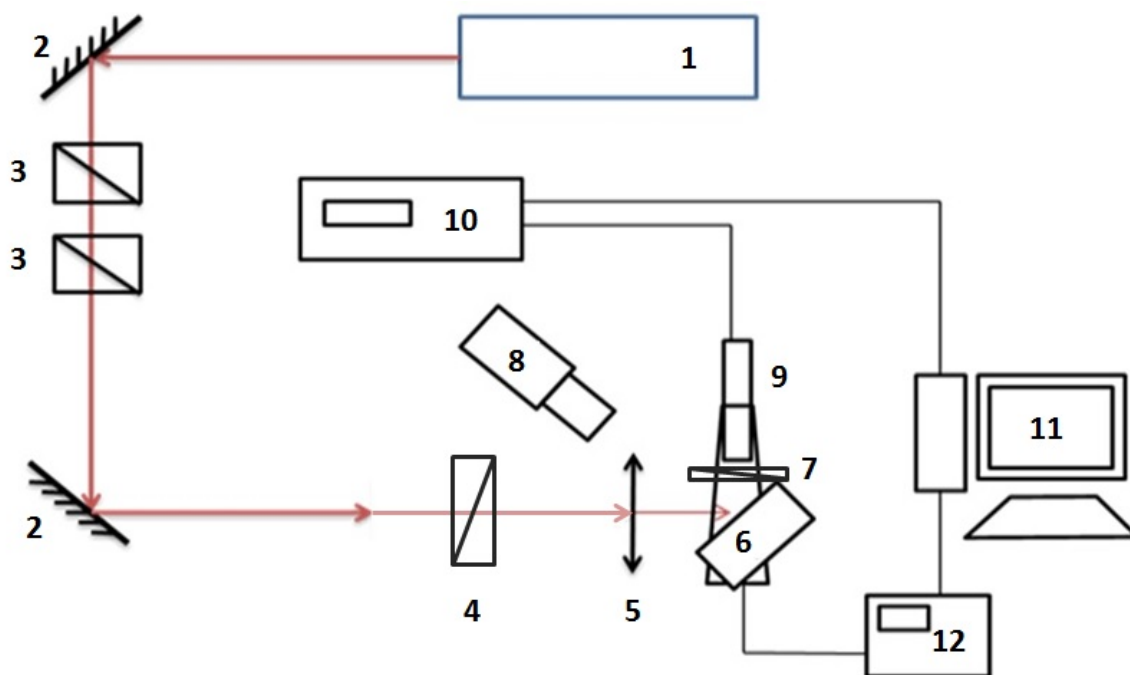


Рисунок 18 - Схема экспериментальной установки: 1 – Ti:Sap лазер; 2 – зеркала; 3 – поляризаторы; 4 – полуволновая пластинка; 5 – фокусирующая линза; 6 – образец на трансляционной платформе; 7 – анализатор; 8 – камера с микроскопом; 9 – фотоэлектронный умножитель на вращательной платформе; 10 – счётчик фотонов; 11 – компьютер; 12 – контроллер трансляционной и поворотной платформ.

После поляризаторов была установлена полуволновая пластинка (4). Она позволяла вращать плоскость поляризации падающего излучения, что использовалось при проведении поляризационных измерений.

Излучение фокусировалось на образец линзой (5) с фокусным расстоянием 10 см. Линза была установлена на микрометрической подвижке.

При снятии поляризационных зависимостей положение образца было фиксировано. Второй поляризатор (3) был фиксирован в положении, при котором поляризация падающего излучения параллельна плоскости падения (р-поляризация). При этом полуволновая пластинка (4) вращалась, изменяя тем самым плоскость поляризации падающего излучения. Эксперимент проводился для двух положений анализатора (7) – р и s. Эти эксперименты позволили

определить значения компонент тензора нелинейной восприимчивости, ответственных за соответствующие зависимости.

Образец был закреплён на вращательной платформе (6), которая позволяла осуществлять его перемещение в вертикальном и горизонтальном направлениях с точностью до 500 нм, а также вращать образец вокруг оси, перпендикулярной плоскости образца. Поступательное движение платформы использовалось при нелинейно-оптическом картировании.

Положение лазерного пятна на образце контролировалось с помощью камеры с увеличивающим объективом (8). Кроме того, с помощью камеры были получены линейно-оптические изображения. С помощью них можно дать первоначальную оценку качества и формы кристаллов. Путём сравнения линейно- и нелинейно-оптических изображений одной и той же области на образце можно сделать выводы об особенностях структуры образца.

Для того, чтобы при детектировании отсеять излучение на основной частоте, перед детектором был установлен фильтр BG-39 (Schott Glass, область пропускания от 320 до 650 нм). Затем излучение фокусировалось короткофокусной линзой на фотоэлектронный умножитель (9) (ФЭУ). Сигнал на ФЭУ регистрировался с помощью счётчика фотонов (10). Сбор данных от счётчика фотонов осуществлялся с помощью интерфейса GPIB. Работа экспериментальной установки была автоматизирована с помощью программной среды LabView.

Установка включает также две соосные поворотные платформы, способные вращаться независимо друг от друга. На одной из платформ была установлена трансляционная платформа. ФЭУ располагался на выносной консоли, расположенной на второй поворотной платформе.

Программа для нелинейно-оптического картирования позволяет изменять область сканирования, шаг сканирования, получать предварительные данные о

топографии поверхности. Функция нелинейно оптического картирования можно также использовалась как вспомогательная при получении поляризационных зависимостей: поскольку исследуемые структуры имеют размеры порядка нескольких микрометров, необходимо убедиться, что регистрируемое излучение непосредственно от структуры, а не от подложки. Для этого проводилось нелинейно-оптическое картирование поверхности образца. Полученное изображение затем сравнивалось с линейным изображением, полученным с помощью камеры, что позволяло определить положение лазерного пятна на образце. Передвижением трансляционной платформы можно было установить определённую точку падения излучения на образец.

При использовании камеры во избежание её засветки перед образцом дополнительно устанавливались нейтральные фильтры.

2.2.2. Установка для проведения исследований методом атомно-силовой микроскопии в пьезоде.

Исследование статической доменной структуры в образцах нанолент на основе трифенилаланина проводилось методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) на сканирующей зондовой Нанолаборатории Ntegra Prima в ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС». Основная идея данного метода заключается в локальном воздействии на пьезоэлектрический образец переменного электрического поля и последующем анализе результирующих колебаний его под зондом. Блок-схема работы атомно-силового микроскопа в режиме СМПО представлена на рисунке 19.

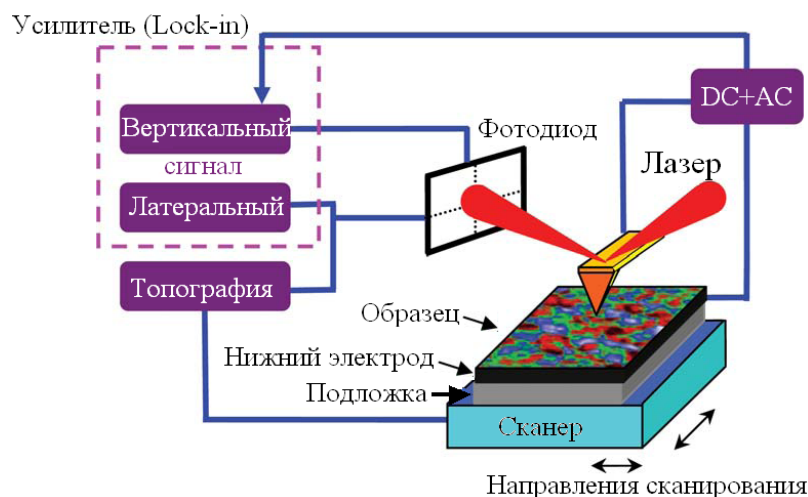


Рисунок 19 - Блок-схема работы АСМ в режиме СМПО

К преимуществам метода СМПО можно отнести высокую чувствительность к локальной поляризации, что позволяет успешно использовать данный метод для изучения пьезоэлектрических характеристик и доменной структуры трифенилаланиновых нанолент на наномасштабном уровне.

Для закрепления образцов на металлической пластине была использована серебряная проводящая паста. Пластина устанавливалась на подложку SU015 с пружинным контактом для электрического соединения образца с прибором. Электрическое поле было приложено между верхним подвижным электродом, представляющим собой проводящий зонд, находящийся в контакте с поверхностью образца, и нижним электродом.

Визуализация доменной структуры FFF-ПНЛ осуществлялась при приложении к кантилеверу марки CSG10/Pt переменного напряжения амплитудой 5 В и частотой 190 кГц.

Измерения проводились в режиме контактной моды, то есть кантилевер находился в непосредственном контакте с поверхностью образца и тем самым играл роль «подвижного» верхнего электрода в экспериментах по локальной поляризации поверхности образцов нанотрубок FFF постоянным напряжением ± 35 В. Все измерения проводились при комнатной температуре. Обработка

полученных топографических изображений и сигнала СМПО проводилась в программах WxSM и Gwyddion.

2.2.3. Сканирующий ближнепольный оптический микроскоп с функцией сканирующей атомно-силовой и конфокальной микроскопии

Исследование люминесценции в пептидных нанотрубках на основе дифенилаланина проводилось с использованием ближнепольного оптического микроскопа WITec (Германия) с функцией сканирующей атомно-силовой и конфокальной микроскопии.

На рисунке 20 представлена схема данной установки. В качестве источника лазерного излучения использовался фемтосекундный титан-сапфировый лазер TIF-50F (ООО «Авеста-проект», Россия) с длиной волны 400 нм, частотой повторения импульсов 100 МГц и длительностью импульсов 90 фс. Средняя выходная мощность излучения составляла 0,1 Вт. В эксперименте использовалась геометрия «на отражение», лазерное излучение падало перпендикулярно поверхности образца. Для фокусировки излучения накачки на поверхности образца и детектирования отраженного излучения однофотонной люминесценции использовался объектив x40 ($NA = 0,65$). Конструкция микроскопа позволяла проводить сканирование образца лазерным лучом как в плоскости образца, так и в направлении нормали к поверхности (вдоль оси Y). Для поиска подходящего для исследования участка образца, позиционирования лазерного луча на образце и сравнения участков образцов до и после термической обработки использовался режим линейной конфокальной микроскопии. При измерении спектров однофотонной люминесценции отражённое излучение заводилось в оптоволокно, с помощью которого оно затем заводилось в спектрометр Avantes.

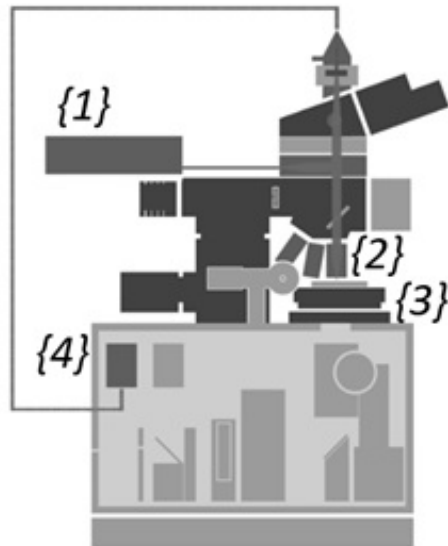


Рисунок 20 - Схема установки на основе ближнепольного оптического микроскопа WITec: (1) – лазер; (2) – объектив; (3) – сканирующий столик с закреплённым на нём образцом; (4) – фотоэлектронный умножитель.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ САМООРГАНИЗОВАННЫХ ПЕПТИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДИ- И ТРИФЕНИЛАЛАНИНА

3.1. Изготовление образцов

Для изготовления ПНТ на основе дифенилаланина (FF) порошок линейного дифенилаланина (L-FF) (Bachem) растворили в 1,1,1,3,3,3-гексафлюоро-2-пропанол (HFIP) (Sigma Aldrich) в исходной концентрации 100 мг/мл, после чего разбавили дистиллированной водой до концентрации 2 мг/мл. Приведённые концентрации обеспечивают формирование нанотрубок, ориентированных в плоскости подложки, с достаточно низкой концентрацией, что позволяет впоследствии выделить для исследования единичные нанотрубки.

Процесс изготовления наноструктур на основе трифенилаланина проходил в два этапа. На первом этапе порошок линейного трифенилаланина (L-FFF) (Bachem) растворили в 1,1,1,3,3,3-гексафлюоро-2-пропанол (HFIP) (Sigma Aldrich) при концентрации 50 мг/мл.

На втором этапе были изготовлены образцы пептидных наносфер (ПНС) и нанолент (ПНЛ). Для изготовления ПНЛ исходный раствор разбавили дистиллированной водой до концентрации 2 мг/мл. Для изготовления ПНС исходный раствор разбавили хлороформом до концентрации 4 мг/мл. Затем капли данных растворов были помещены с помощью дозатора на чистые кремниевые подложки с напылённым на них слоем золота, после чего подложки с раствором были высушены при комнатной температуре.

3.2. Исследование самоорганизованных пептидных наноструктур методом ГВГ-микроскопии

3.2.1. Нелинейно-оптическое картирование ПНТ на основе дифенилаланина

На рисунке 21 а) показана фотография образца FF-ПНТ, полученная с помощью камеры с увеличивающим объективом. Размеры представленного участка образца составляют 400*400 мкм². На снимке видны несколько вытянутых структур различной толщины. Трубки в верхней части фотографии являются сдвоенными. Диаметр представленных на снимке трубок составляет от 10 до 40 мкм.

На рисунке 21 б) представлена карта второй гармоники того же участка образца. Длина волны лазерного излучения составляла 800 нм, мощность на образце – 35 мВт. Шаг сканирования составлял 10 мкм. Падающее излучение лазера было линейно поляризованным в горизонтальной плоскости (р-поляризация). На изображении ВГ также видны вытянутые структуры, положение которых полностью соответствует положению трубок на линейном изображении. Сигнал ВГ вдоль трубки является сильно неоднородным, сигнал от вертикальной очень слабый, горизонтальная трубка почти не видна. Как видно на фотографии, эта трубка заметно тоньше остальных. При этом остальные трубки на линейном изображении видны одинаково отчётливо независимо от их толщины. Кроме того, на фотографии трубки выглядят намного более однородными. Из этого можно заключить, что структура трубок является неоднородной. Кроме того, различная интенсивность сигнала ВГ от трубок, по-разному ориентированных в плоскости подложки, может быть связана с анизотропией сигнала ВГ.

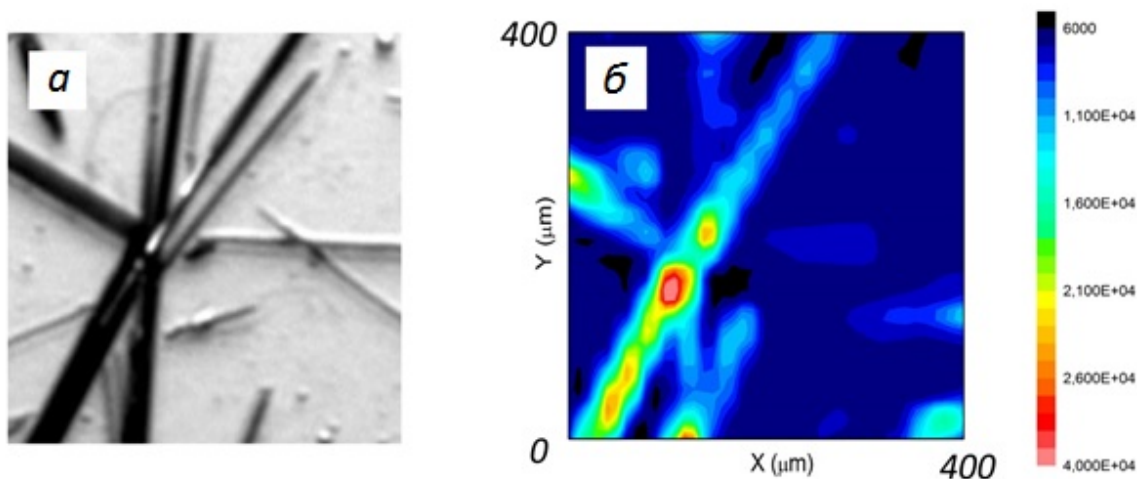
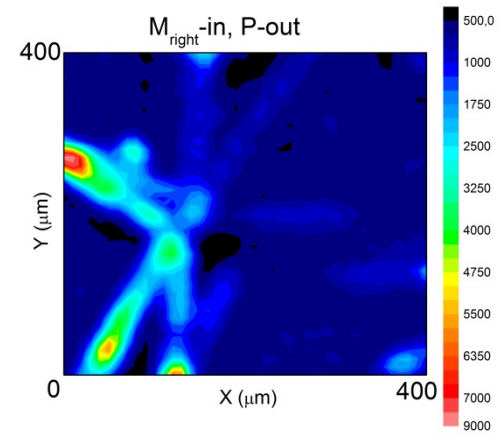
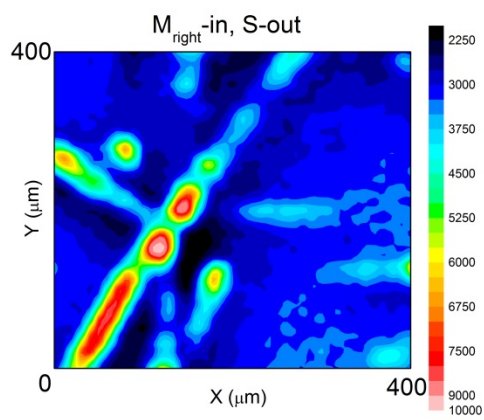
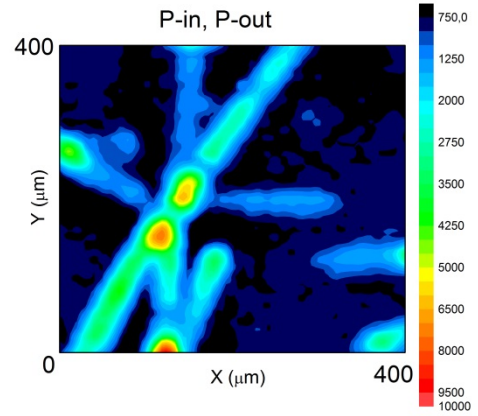
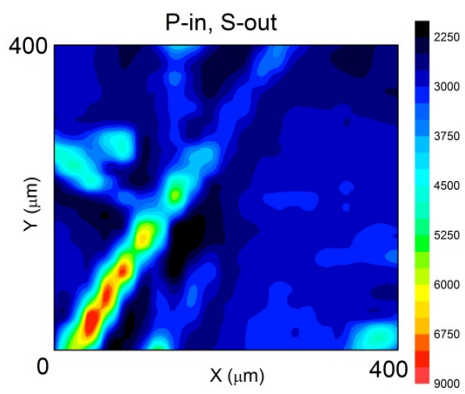
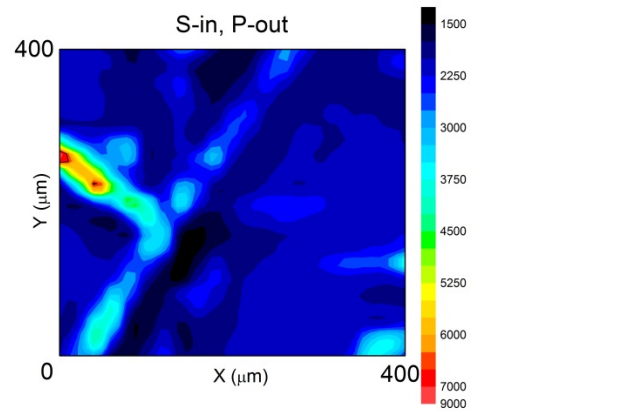
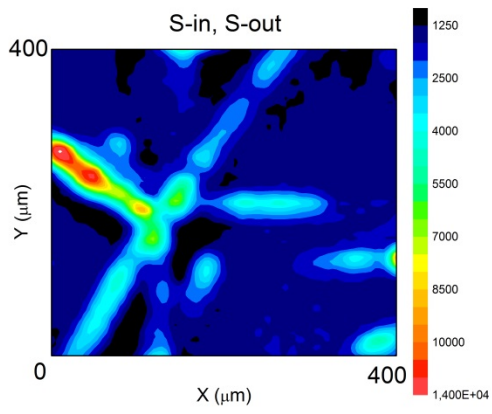


Рисунок 21 - Изображения участка образца FF ПНТ: а) линейное изображение, б) изображение на длине волны ВГ. Длина волны падающего излучения составляла 800 нм, мощность в плоскости образца – 35 мВт. Шаг сканирования – 10 мкм. Размеры изображённого участка образца – 400x400 мкм². Шкала яркости справа – интенсивность ВГ в относительных единицах.

Изображения данного участка образца были получены также для различных состояний поляризации падающего излучения и излучения ВГ. Для получения линейно поляризованного излучения определённой ориентации перед образцом была установлена полуволновая пластинка, а перед фотодетектором – анализатор (призма Глана). На рисунке 22 представлены карты ВГ для различных комбинаций состояний поляризации падающего и выходного излучений. Символами M_{right} и M_{left} обозначены правая и левая круговые поляризации соответственно.



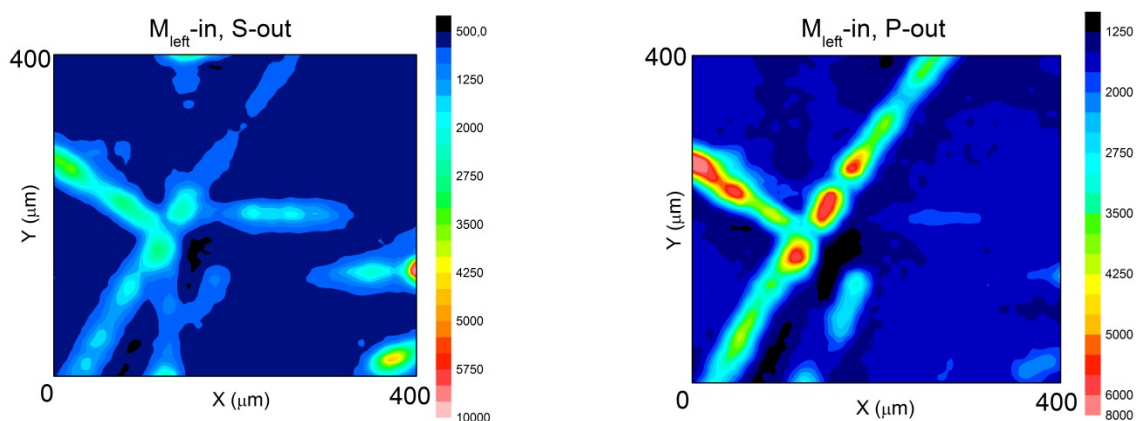


Рисунок 22 - Нелинейно-оптические изображения одного и того же участка образца для различных состояний поляризации падающего и выходного излучений.

На представленных изображениях отчётливо видно, что, в зависимости от поляризации входного и выходного излучений, интенсивность сигнала ВГ от различно ориентированных трубок различна. Данные, представленные на рисунках 21 и 22, свидетельствуют о нецентросимметричной структуре исследуемых нанотрубок. Для получения количественных характеристик нелинейно-оптических свойств ПНТ необходимо провести поляризационные измерения сигнала ВГ.

3.2.2. Нелинейно-оптическое картирование ПНТ на основе трифенилаланина

На рисунке 23 а) представлена фотография образца наносфер на основе трифенилаланина, а на рисунке 23 б) - нелинейно-оптическое изображение участка образца, выделенного на фотографии квадратом. Нелинейно-оптическое изображение было получено при мощности падающего лазерного излучения 5 мВт, площадь сканированного участка составляет 80*80 мкм² при шаге сканирования 2 мкм.

ПНС на фотографии имеют вид тёмных пятен диаметром от 10 до 20 мкм. Наносферы расположены на подложке по отдельности или образуют крупные скопления, несколько из которых видны на фотографии. Расположение и размер ПНС на нелинейно-оптическом изображении соответствуют их размерам и расположению на фотографии, что является подтверждением нецентросимметричной кристаллической структуры наносфер.

На рисунке 23 в) представлена фотография образца трифенилаланиновых нанолент на кремниевой подложке. На рисунке 23 г) представлено нелинейно-оптическое изображение участка образца, выделенного на фотографии. Карта ВГ была получена при тех же условиях, что и для наносфер.

ПНЛ имеют совсем иной вид по сравнению с ПНС и представляют собой вытянутые кристаллические структуры. Положение и форма структур на нелинейном изображении в этом случае также полностью соответствует линейному изображению. Кроме того, сигнал ВГ от нанолент на порядок выше, чем от наносфер. Таким образом, ПНЛ обладают на порядок большей эффективной нелинейной восприимчивостью, чем наносферы. Как указывалось в п. 3.1, при изготовлении наносфер и нанолент использовался один и тот же исходный раствор трифенилаланина в 1,1,1,3,3,3-гексафлюоро-2-пропанол. Различие состояло лишь в растворителях, использовавшихся при приготовлении итоговых растворов. Как видно из рисунка 23, это различие приводит к существенно различной структуре образцов, а также к различию их физических свойств, в нашем случае – нелинейно-оптических. Данное преимущество самоорганизованных пептидных наноструктур предоставляет большие возможности получения структур с заданной кристаллической структурой и физическими свойствами, что можно использовать при разработке и создании функциональных микро- и наноразмерных устройств.

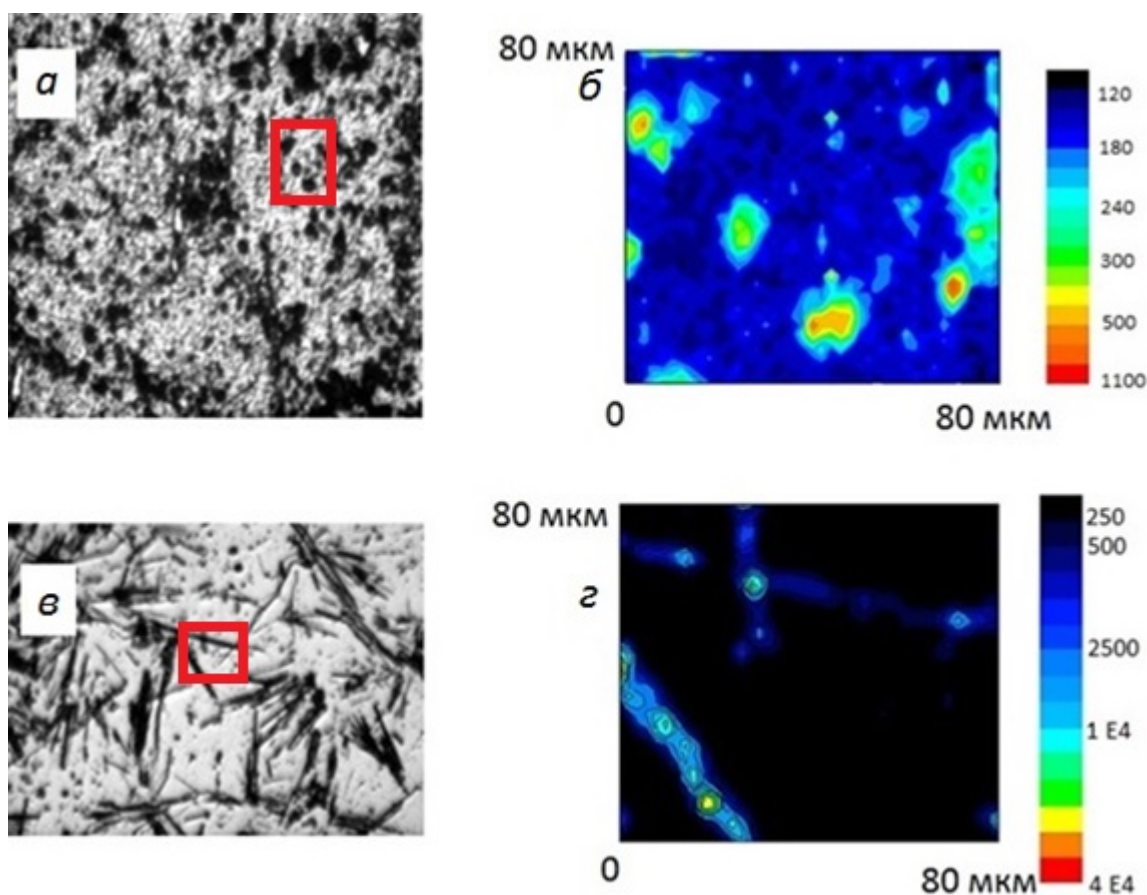


Рисунок 23 - Линейные микроскопические изображения а) - пептидных наносфер (ПНС) и в) - пептидных нанолент (ПНЛ) на основе трифенилаланина. Нелинейно-оптические изображения б) – FFF-ПНС и г) – FFF-ПНЛ. Представлены участки образцов, выделенные на линейных изображениях квадратом. Карты ВГ были получены при мощности падающего излучения в плоскости образца 5 мВт, площадь сканированных участков 80×80 мкм², шаг сканирования 2 мкм. Вертикальные шкалы интенсивности на рисунках б) и г) справа – интенсивность ВГ в относительных единицах.

3.3. Исследование поляризационных зависимостей интенсивности ВГ в самоорганизованных пептидных наноструктурах

3.3.1. Исследование поляризационных зависимостей интенсивности ВГ в ПНТ на основе дифенилаланина

Для измерения поляризационных зависимостей интенсивности ВГ было проведено дополнительное нелинейно-оптическое картирование одного из

участков образца FF-ПНТ. На рисунке 24 а) представлено линейное изображение участка горизонтальной трубки, а на рисунке 24 в) представлено нелинейно-оптическое изображение данного участка образца. Горизонтальная трубка на изображении 24 а) выглядит достаточно однородной, с небольшим утолщением в левой части трубки. Диаметр трубки составляет около 10 мкм. Под углом к данной трубке в нижней части изображения расположена другая трубка, которая выглядит менее однородной и имеет несколько утолщений. Тёмное пятно в нижней части изображения представляет собой побочную структуру, образовавшуюся в процессе самоорганизации, и не представляет интереса для нашего исследования.

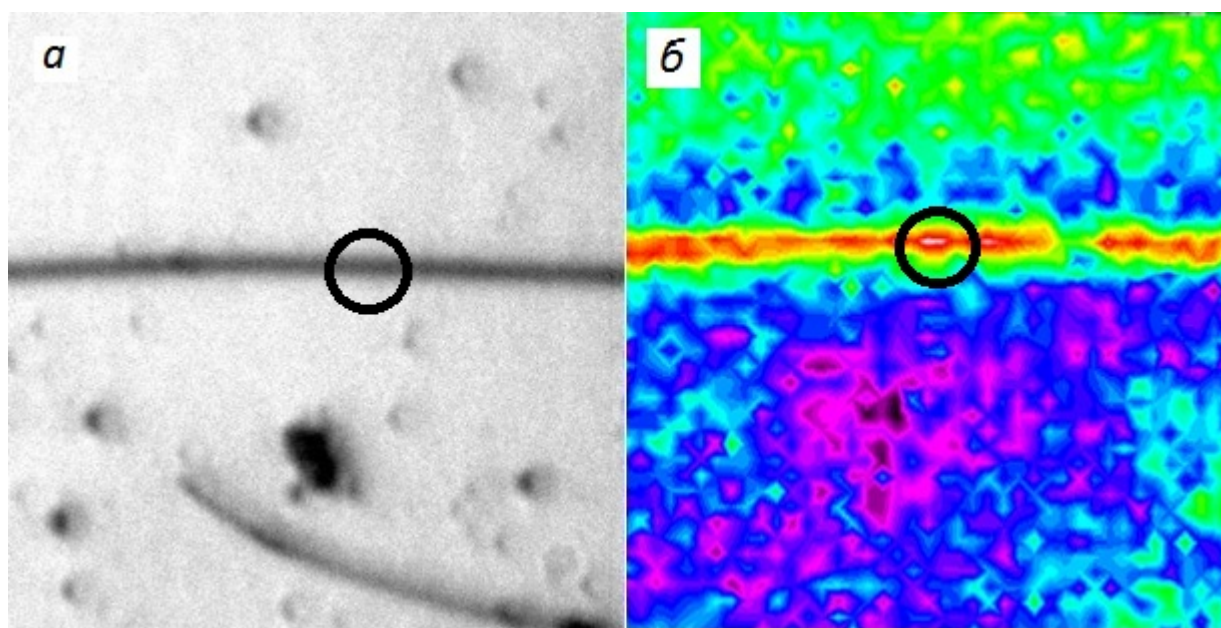


Рисунок 24 - а) – линейное (обычное) и б) – нелинейно-оптическое (в поляризационной конфигурации p-in, p-out) микроскопические изображения дифенилаланиновой нанотрубки. Размеры изображений составляют 200 x 200 мкм².

Отметим отличия между изображениями 24 а) и 24 б). В первую очередь, на изображении 24 б) отсутствует нижняя диагональная трубка, которая, очевидно, не видна в нелинейно-оптическом отклике для данной поляризационной конфигурации. Нелинейно-оптическое изображение горизонтальной трубки является сильно неоднородным: на фоне в основном яркой трубки хорошо видны провалы почти до уровня фона. Такая неоднородность нелинейно-оптического отклика вдоль трубки может быть связана как с неоднородностью кристаллической структуры по всей длине трубки, так и, например, с «испарением» по какой-либо причине воды из пор трубки.

На нелинейно-оптическом изображении была выбрана одна из наиболее ярких точек (обозначена кружком на рисунках 24 а) и б). В данной точке были измерены поляризационные интенсивности ВГ. Зависимости были получены при горизонтальном положении нанотрубки для двух положений анализатора: p и s . Полученные зависимости представлены на рисунке 25. Можно видеть, что представленные зависимости обладают примерно одинаковой абсолютной интенсивностью в максимумах, но ориентированы почти перпендикулярно друг другу.

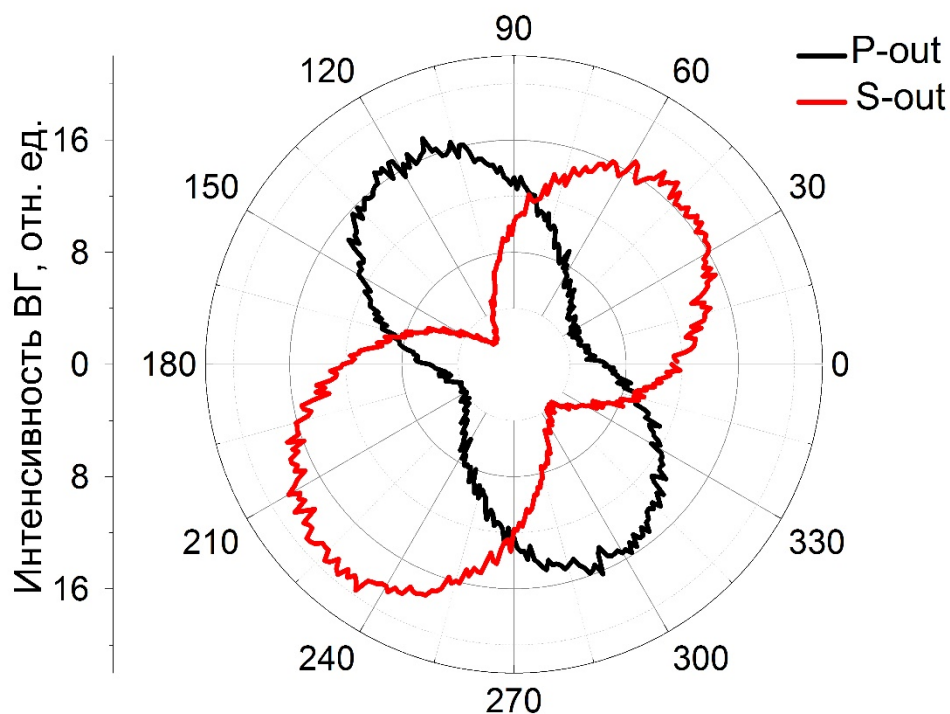


Рисунок 25 - поляризационные зависимости интенсивности ВГ для поляризационных конфигураций p-out и s-out соответственно. Зависимости сняты в точке, отмеченной на изображениях 24 а) и б).

Для вычисления величин компонент тензора нелинейной восприимчивости FF-ПНТ была проведена аппроксимация поляризационных зависимостей в рамках феноменологической модели, описанной в Главе 2.

Как упоминалось в Главе 1, FF-ПНТ принадлежат к гексагональной точечной группе 6. Для этого случая ненулевыми являются следующие компоненты тензора нелинейной восприимчивости:

$$\chi_{113} = \chi_{131} = \chi_{223} = \chi_{232} = \chi_1$$

$$\chi_{123} = \chi_{132} = -\chi_{213} = -\chi_{231} = \chi_2$$

$$\chi_{311} = \chi_{322} = \chi_3$$

$$\chi_{113} = \chi_4$$

Вычисление значений компонент проводилось в соответствии с методикой, описанной в Главе 2. В качестве величины показателя преломления FF-ПНТ, необходимой для вычисления коэффициентов Френеля, использовалось значение $n=1.5$, полученное на основе оценки, сделанной в работе [104]. В данной работе это значение использовалось также для вычисления компонент тензора нелинейной восприимчивости FFF-ПНЛ. Данная оценка со значениями показателей преломления многих известных органических кристаллов.

В результате расчета были получены следующие значения компонент тензора нелинейной восприимчивости FF-ПНТ:

$$\chi_1 = -14 \pm 1 \text{ пм/В};$$

$$\chi_2 = 57 \pm 3 \text{ пм/В}$$

$$\chi_3 = -59 \pm 3 \text{ пм/В}$$

$$\chi_4 = 84 \pm 5 \text{ пм/В}$$

Следующим шагом для выявления связи между нелинейной восприимчивостью и структурой нанотрубок должен стать учёт их хиральности. Для хиральных структур в тензоре нелинейной восприимчивости связанной с кристаллографической симметрией, появляются дополнительные компоненты, учитывающие направление поворота спирали. В настоящее время, однако, не существует теоретической модели, дающей возможность однозначно записать хиральный тензор нелинейной восприимчивости для известного класса молекул.

3.3.2. Исследование поляризационных зависимостей интенсивности ВГ в пептидных нанолентах на основе трифенилаланина

Для вычисления нелинейно-оптических характеристик ПНЛ было дополнительно проведено нелинейно-оптическое картирование одного из участков образца, после чего в точке образца с наиболее интенсивным сигналом были измерены поляризационные зависимости сигнала второй гармоники.

На рисунке 26 а), б) представлены фотографии одного и того же участка образца самоорганизованных FFF-нанолент. На второй фотографии образец повернут на 90° по сравнению с положением на первой фотографии.

На рисунке 26 в), г) представлены карты ВГ участков образца, соответствующие выделенным областям на линейных изображениях. Изображения получены для длины волны лазерного излучения 800 нм при мощности 30 мВт. Размеры сканированного участка составляют 100×100 мкм², шаг сканирования 2 мкм.

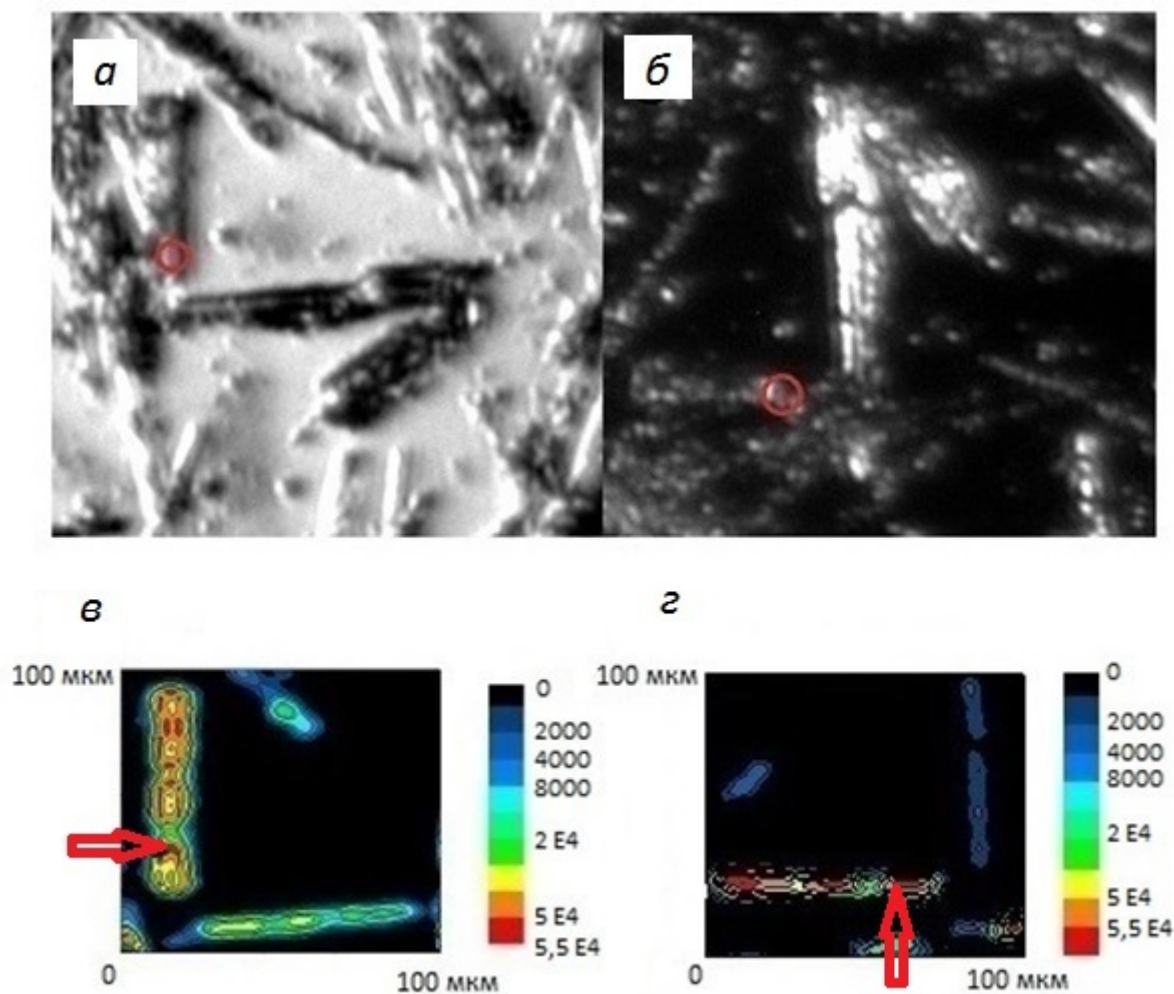


Рисунок 26 - а), б) фотографии FFF-нанолент. Изображения повернуты друг относительно друга на 90° . в), г) Карты ВГ участков образца, составляющие выделенным областям на линейных изображениях. Размеры участка 100×100 мкм², шаг сканирования 2 мкм. Мощность падающего излучения на образце составляла 30 мВт, длина волны – 800 нм. На всех изображениях обозначена точка, в которой были измерены поляризационные зависимости сигнала ВГ.

На изображениях отчётливо различимы структуры, по форме и положению совпадающие с формой и положением структур на линейных изображениях.

Для вычисления нелинейно-оптических характеристик образцов была выбрана точка, соответствующая наиболее яркому сигналу ВГ на картах. В этой

точке были измерены поляризационные зависимости ВГ. Эта точка обозначена стрелкой на нелинейно-оптических изображениях и кружком – на линейных.

Поляризационные зависимости были получены для вертикальной и горизонтальной ориентаций вытянутой структуры. Для каждой ориентации были получены зависимости сигнала ВГ от угла поворота вектора поляризации падающего излучения при двух различных состояниях поляризации выходного излучения: р и s. Данные зависимости представлены на рисунке 27.

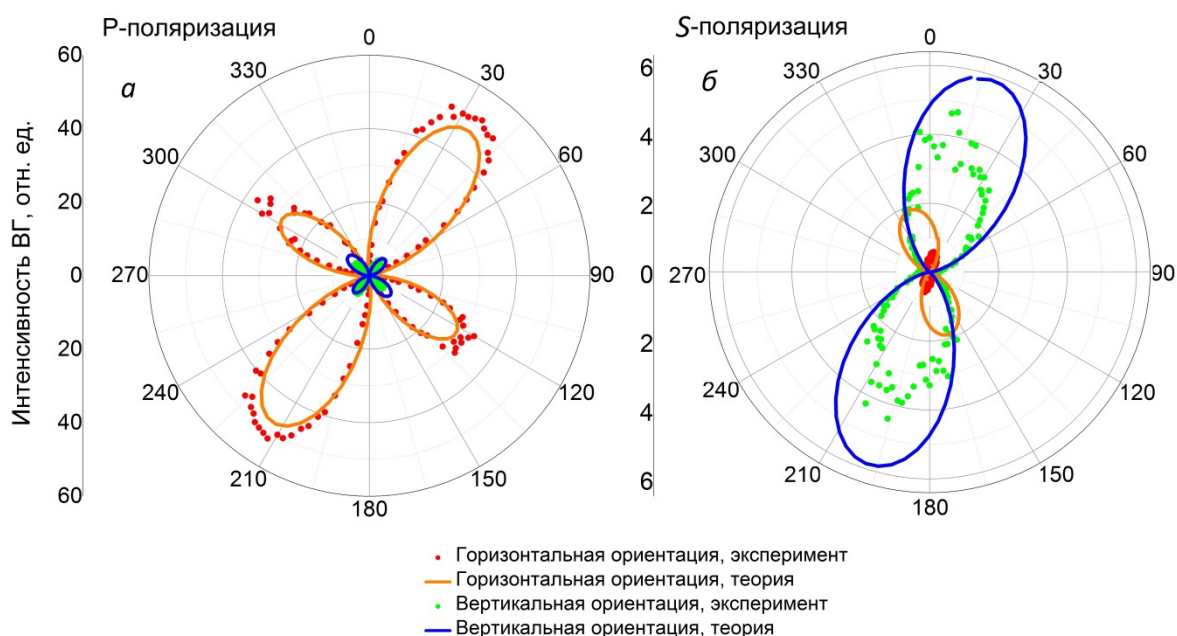


Рисунок 27 - поляризационные зависимости интенсивности второй гармоники (в относительных единицах) в FFF-ПНЛ. Зависимости получены для вертикальной и горизонтальной ориентации наноленты и были измерены для р- и s- ориентаций поляризации выходного излучения. Представлены также расчётные зависимости интенсивности ВГ (см. п.3.4.2).

Представленные зависимости имеют несколько характерных особенностей. Так, для фиксированной ориентации выходного излучения зависимости для вертикального и горизонтального положений наноленты имеют одинаковое количество «петель»: 4 для р-поляризации и 2 для s-поляризации. При этом

петли одинаково ориентированы, причём максимумы зависимостей не приходится ни на значение 0° , ни на значение 90° . Кроме того, для фиксированной выходной поляризации сигнал для одной ориентации наноленты – вертикальной или горизонтальной - заметно превышает сигнал ВГ для случая другой ориентации. Все эти особенности данных зависимостей были учтены при вычислении нелинейно-оптических характеристик данных структур.

Вычисление компонент тензора нелинейной восприимчивости для FFF-ПНЛ проводилось на основе экспериментальных результатов, представленных в п. 3.3.2.

В отличие от пептидных нанотрубок на основе дифенилаланина, кристаллическая структура которых известна, тип кристаллической структуры трифенилаланиновых ПНЛ точно не определён. Согласно результатам рентгеновского дифракционного анализа [141], их структура может быть либо моноклинной с точечной группой C_2 , либо орторомбической с точечной группой D_2 . Обе кристаллические структуры являются нецентросимметричными.

Как будет показано ниже, на основе наших измерений можно сделать вывод о наиболее вероятной кристаллографической структуре исследуемых образцов, а также определить наиболее вероятную кристаллографическую ориентацию структуры на поверхности образца, т.е. кристаллический срез.

В большинстве случаев поверхности выращенных кристаллов представляют собой естественные срезы, т.е. срезы (100), (010) и (001). Зная вид тензора нелинейно-оптической восприимчивости для данной точечной группы можно определить, какой вид будут иметь поляризационные зависимости в каждом случае.

В случае точечной группы C_2 тензор нелинейной восприимчивости обладает следующими ненулевыми компонентами:

$$\chi_1 = \chi_{123} = \chi_{132};$$

$$\chi_2 = \chi_{213} = \chi_{231};$$

$$\chi_3 = \chi_{312} = \chi_{321};$$

$$\chi_4 = \chi_{211};$$

$$\chi_5 = \chi_{112} = \chi_{121};$$

$$\chi_6 = \chi_{222};$$

$$\chi_7 = \chi_{233};$$

$$\chi_8 = \chi_{323} = \chi_{332};$$

В случае точечной группы D_2 тензор нелинейной восприимчивости имеет три независимые ненулевые компоненты:

$$\chi_{123} = \chi_{132} = \chi_1;$$

$$\chi_{213} = \chi_{231} = \chi_2;$$

$$\chi_{312} = \chi_{321} = \chi_3.$$

Начнём с рассмотрения точечной группы D_2 как наиболее простого варианта. Расчёт показывает, что для данной точечной группы для каждого из трёх рассматриваемых срезов ((001), (010) или (100)) s – поляризованный сигнал второй гармоники при вертикальной или горизонтальной ориентации микрокристалла описывается одним из двух выражений:

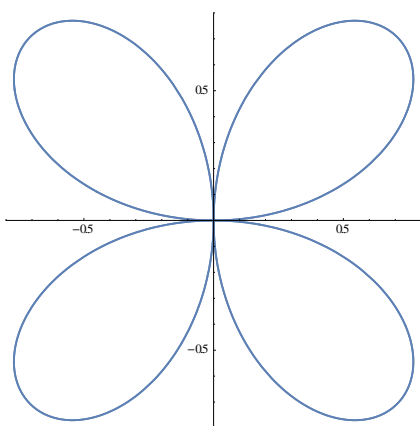
$$I_{s1} = A(\sin 2\varphi)^2,$$

$$I_{s2} = B(\cos \varphi)^4,$$

Где A и B – коэффициенты, в которые в качестве множителей входят компоненты χ_i и френелевские факторы. Индекс «1» или «2» соответствует одной из двух рассматриваемых ориентаций микрокристалла: горизонтальной или вертикальной.

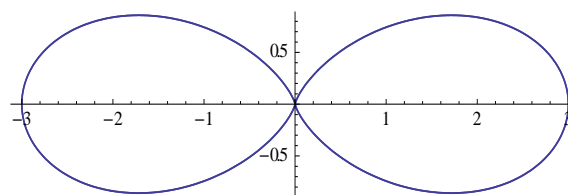
Первая зависимость в полярных координатах имеет вид 4 строго одинаковых петель, расположенных под углом 90° друг к другу (рисунок 28 а)). Вторая зависимость имеет вид горизонтальной «восьмёрки» (рисунок 28 б)). Как можно видеть, данные расчётные зависимости существенно отличаются от экспериментальных. Обе экспериментальные зависимости $I_s(\varphi)$ представляют собой «восьмёрки», повернутые относительно нулевого положения, а не 4 одинаковые петли. Кроме того, поворот «восьмёрок» относительно нулевого положения является существенным, и его нельзя объяснить погрешностью позиционирования наноленты. Этот тезис подтверждает рисунок 26 г), на котором нанолента расположена горизонтально в пределах допустимой погрешности. На основе приведённых рассуждений можно сделать вывод о том, что точечная группа нанолент на основе дифенилаланина отлична от точечной группы D_2 .

$$I = A(\sin 2\varphi)^2$$



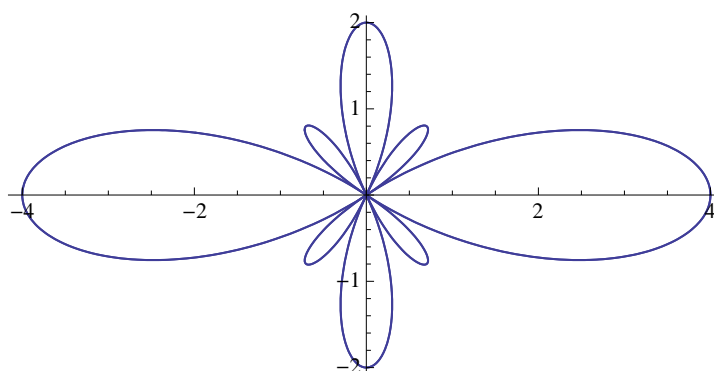
а)

$$I = B(\cos \varphi)^4$$



б)

$$I = A + B \cos 2\varphi + C \cos 4\varphi,$$



в)

Рисунок 28 – Примеры графиков расчётных зависимостей для произвольных значений численных коэффициентов А,В и С.

Рассмотрим теперь точечную группу C_2 . Расчёт показывает, что для горизонтальной ориентации наноленты для случая срезов (001) и (100) s-поляризованный сигнал ВГ описывается выражением

$$I_s = A \pm B \cos 2\varphi + C \cos 4\varphi,$$

где знак «+» после первого слагаемого соответствует случаю среза (001), а знак «-» - срезу (100). Данные зависимости в полярных координатах при ненулевых значениях коэффициентов A , B и C имеют локальные максимумы на значениях 0° и 360° , и/или максимумы на значениях 90° и 270° (рисунок 28 в)). Можно видеть, что подобные расчётные зависимости также не соответствуют экспериментальным: угол поворота экспериментальных «восьмёрок» относительно описанных положений является существенным.

Для среза (010) расчётные зависимости для $I_p(\varphi)$ и $I_s(\varphi)$ имеют вид

$$I_p = (A(\sin \varphi)^2 + B(\cos \varphi)^2 + C \sin \varphi \cos \varphi)^2$$

$$I_s = ((\cos \varphi)^2) * (D \sin \varphi + E \cos \varphi)^2$$

Здесь A , B , C , D и E также представляют собой множители, в которые входят френелевские факторы и отдельные компоненты тензора нелинейной восприимчивости. Данные зависимости имеют место как для вертикальной, так и для горизонтальной ориентаций структуры. Они могут быть использованы для описания и аппроксимации экспериментальных зависимостей. Таким образом, с наибольшей вероятностью, наноленты на основе трифенилаланина обладают моноклинной кристаллической структурой с точечной группой C_2 , причём поверхность роста наноленты представляет собой кристаллографический срез (010). Исходя из этого предположения был проведён расчёт величин отдельных компонент тензора нелинейной восприимчивости для нанолент.

Для вычисления значений компонент тензора нелинейной восприимчивости была проведена совместная аппроксимация экспериментальных зависимостей, представленных на рисунке 27. Абсолютные значения компонент тензора нелинейной восприимчивости были получены на основе оценки эффективной нелинейной восприимчивости FFF-ПНЛ, проведённой в работе [141]. Согласно, данной оценке, это значение составляет 0.67 пм/В. На основе данного значения

были получены следующие величины компонент тензора нелинейной восприимчивости:

$$\chi_1 = (40 \pm 2) * 10^{-2} \text{ пм/В},$$

$$\chi_2 = -(65.5 \pm 0.9) * 10^{-2} \text{ пм/В},$$

$$\chi_3 = -(32.6 \pm 1.3) * 10^{-2} \text{ пм/В},$$

$$\chi_4 = (1.8 \pm 0.8) * 10^{-2} \text{ пм/В}.$$

$$\chi_5 = (11.8 \pm 1.2) * 10^{-2} \text{ пм/В},$$

$$\chi_6 = (38 \pm 3) * 10^{-2} \text{ пм/В},$$

$$\chi_7 = (26 \pm 2) * 10^{-2} \text{ пм/В},$$

$$\chi_8 = (26 \pm 3) * 10^{-2} \text{ пм/В}.$$

Несоответствие между расчётными и экспериментальными зависимостями s-поляризованного сигнала ВГ может быть связано с частичным несовпадением точки падения луча на образец при горизонтальной и вертикальной ориентациях наноленты из-за погрешности вращательной платформы. Данное несоответствие находит отражение в больших относительных погрешностях величин некоторых компонент.

3.4. Исследование пьезоэлектрических свойств пептидных нанолент на основе трифенилаланина.

Для исследования пьезоэлектрических свойств пептидных нанолент на основе трифенилаланина использовался тот же образец, что и при исследовании нелинейно-оптических свойств. Исследование пьезоэффекта в нанолентах проводилось с помощью методики атомно-силовой микроскопии в пьезоде.

В процессе эксперимента были сняты АСМ-изображения нескольких участков образца. Эти изображения отражают топографию данных участков. Также были сняты изображения тех же участков в пьезомоде. В этом случае между проводящим кантилевером микроскопа и золотым слоем, на котором располагался образец, подавалось переменное напряжение. Методика позволяет в этом случае получать изображения как латерального (сдвигового), так и внеплоскостного пьезоотклика.

На рисунке 29 показаны все три типа изображения одного и того же участка образца. Размеры участка составляют 25×25 мкм². В режиме пьезомоды между кантилевером и золотым электродом прикладывалось напряжение 5 В с частотой 190 кГц. На всех трёх изображениях видны очертания нескольких нанолент различной толщины, расположенных в плоскости подложки под различными углами друг к другу. На всех трёх изображениях размеры и положения структур совпадают, изображения соответствуют друг другу. Таким образом, в данном случае в пьезоотклике, в отличие, например, от FF-ПНТ, присутствуют как сдвиговая, так и внеплоскостная компоненты.

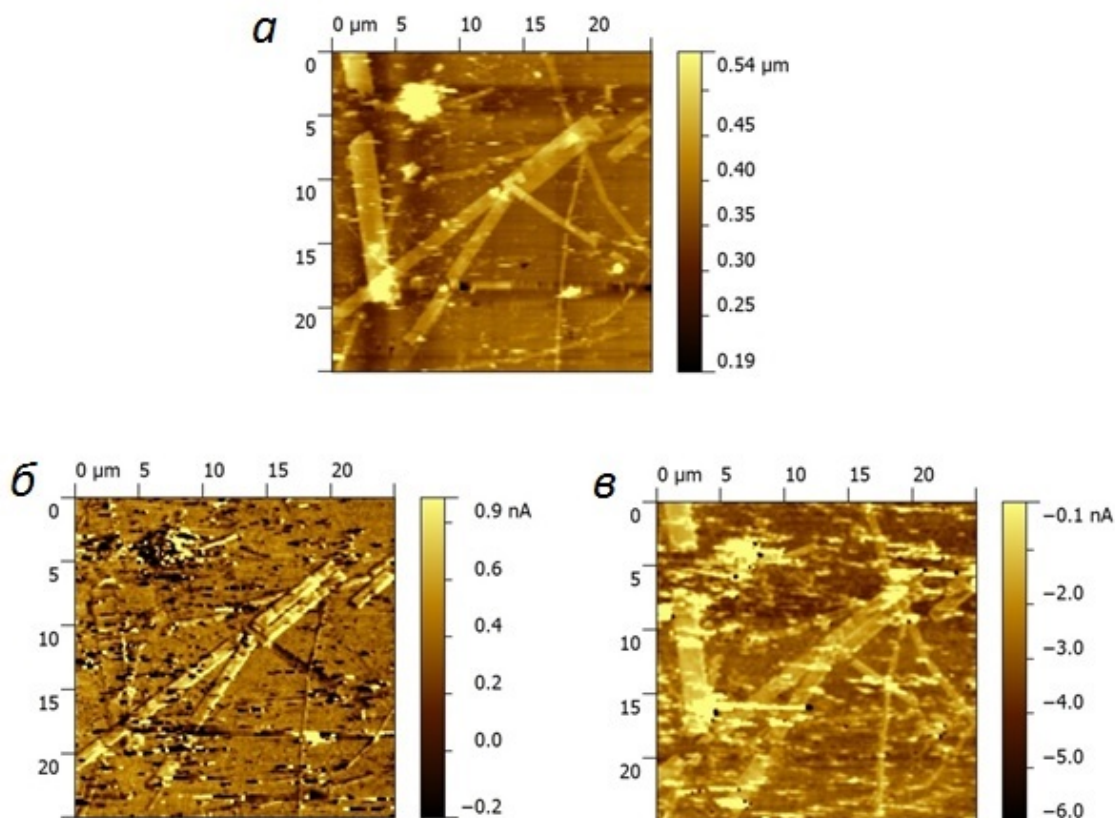


Рисунок 29 - Изображения одного и того же участка образца пептидных нанолент на основе трифенилаланина, полученные методом атомно-силовой микроскопии в пьезоде: а) топография; б) латеральный (сдвиговый) пьезоотклик; в) внеплоскостной (вертикальный) пьезоотклик.

Тем не менее, сдвиговый сигнал заметно слабее внеплоскостного, благодаря чему можно сделать предположение о том, что в FFF-ПНЛ наиболее сильной является поляризация, направленная вдоль оси ленты. На рисунке 29 б) хорошо заметны как две параллельные светлые наноленты, так и тёмная, лежащая под углом к этим двум. Такой различный контраст для разных нанолент может говорить о противоположном направлении поляризации в различных нанолентах. К сожалению, используемая экспериментальная установка не позволяла провести точную оценку эффективного пьезоэлектрического коэффициента образца. На основе других данных, полученных с использованием данной установки, можно лишь сделать грубую оценку

данного параметра. Согласно этой оценке, сдвиговый пьезоэлектрический коэффициент составляет порядка единиц пм/В (2-5 пм/В). Данное значение на порядок ниже величины аналогичного коэффициента в FF-ПНТ (~35 пм/В).

Тем не менее, оказалось возможным экспериментально зарегистрировать переключение ответственной за внеплоскостной сигнал вертикальной поляризации. Для этого на различные участки одной и той же наноленты в течение 1 минуты подавалось напряжение +35В или -35В. На рисунке 30 показаны изображения внеплоскостного пьезоотклика от наноленты до и после подачи напряжения, а также сигнал пьезоотклика вдоль трубки до и после подачи напряжения. На первом изображении нанолента выглядит однородной, в то время как на втором изображении на наноленте отчётливо можно различить три чередующихся светлых и тёмных участка, что говорит о переключении вертикально направленной компоненты поляризации.

Такие же выводы можно сделать и на основе сечения сигнала пьезоотклика вдоль ленты до и после подачи напряжения. До подачи напряжения (чёрная кривая) пьезоотклик от наноленты достаточно однороден, в то время как сечение после подачи напряжения (красная кривая) отчётливо распадается на участки повышения и понижения сигнала. Отдельные точки на обеих кривых представляют собой выбросы сигнала. Первый участок кривой соответствует нижнему светлому участку наноленты. Сигнал от этого участка ниже, чем от второго «светлого» участка. Так как напряжение на этот участок подавалось раньше, чем на остальные, это может быть связано с частичной релаксацией переключённой поляризации на данном участке. Этот факт, в свою очередь, говорит о достаточно высокой нестабильности переключённого состояния.

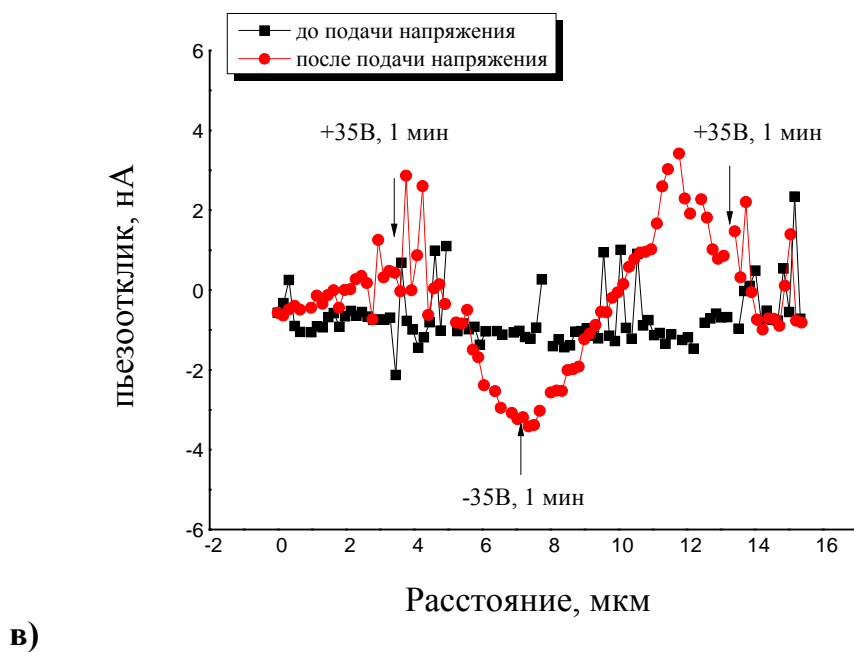
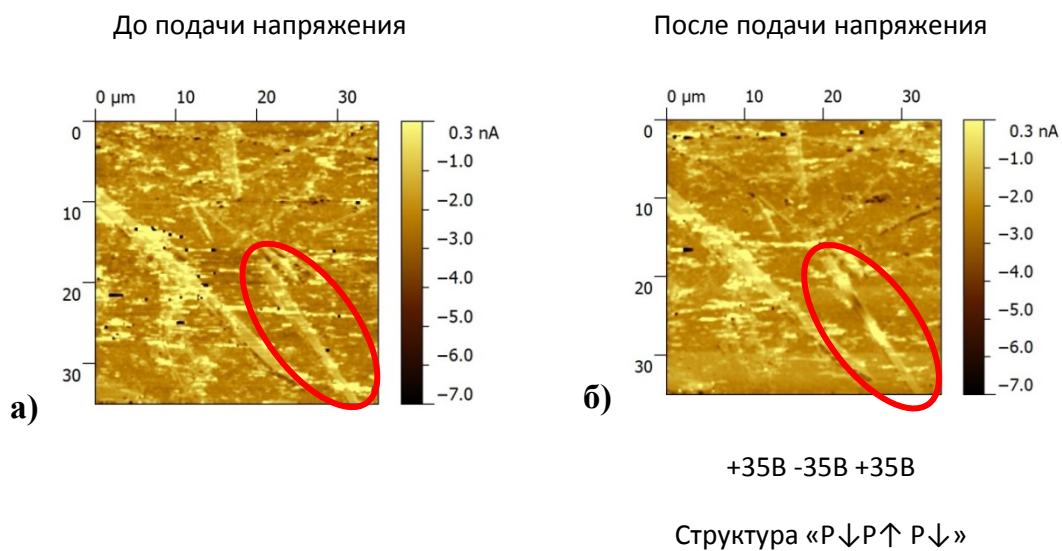


Рисунок 30 - а) и б) – изображения внеплоскостного пьезоотклика до и после подачи напряжения на различные участки одной и той же наноленты соответственно. Красным контуром выделена область наноленты, на участки которой подавалось в течение 1 минуты напряжение +35 В или -35 В. в) – сигнал пьезоотклика вдоль наноленты до (чёрная кривая) и после (красная кривая) подачи напряжения.

3.5. Исследование фазового перехода в ПНТ на основе дифенилаланина методом ГВГ

В работе исследовался локальный фазовый переход в процессе лазерного нагрева в пептидных нанотрубках на основе дифенилаланина. Нагрев трубок проводился при помощи того же лазера, которым осуществлялось нелинейно-оптическое зондирование. Для нагрева мощность излучения повышалась (среднее значение составляло от 40 до 135 мВт) и проводилось локальное облучение образца в течение 10 минут. После этого для каждого значения мощности нагрева выполнялись поляризационные измерения при средней мощности лазерного излучения 35 мВт. Полученные поляризационные зависимости представлены на рисунке 31. Плотность энергии в импульсе при максимальной средней мощности составляла 0.3 мДж/см^2 .

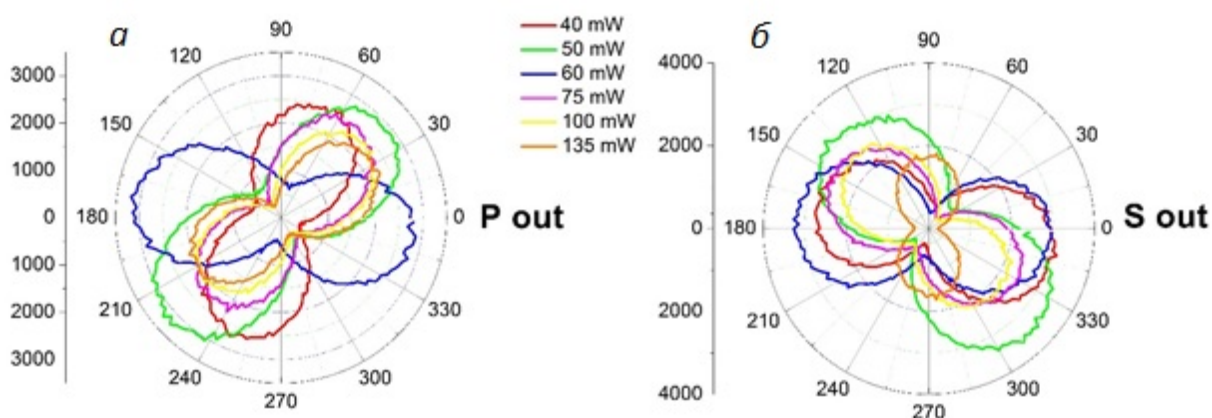


Рисунок 31 - Поляризационные зависимости интенсивности сигнала ВГ для поляризационных конфигураций p-out (а) и s-out (б) при локальном нагреве лазерным лучом с различной средней мощностью.

Из рисунков 30 а) и б) видно, что лазерный нагрев приводит к изменению поляризационных зависимостей. Как было показано выше, данные зависимости имеют форму «восьмёрки» с некоторым углом наклона к осям. В результате нагрева изменяется прежде всего угол наклона «восьмёрки», а начиная с мощности 75 мВт происходит заметное уменьшение амплитуды «восьмёрки». При этом на обычном микроскопическом изображении в точке нагрева не

наблюдается никаких изменений, а на нелинейно-микроскопическом изображении яркость точки уменьшается.

Уменьшение интенсивности ВГ при нагреве подтверждает результаты, полученные ранее (см. Главу 1). Поворот поляризационных «восьмёрок» в процессе нагрева можно было бы объяснить, например, разной скоростью уменьшения различных компонент тензора нелинейной восприимчивости.

Тем не менее, описанный в Главе 2 расчёт этих компонент не приведёт к достоверным результатам. Прежде всего, при расчёте в данном случае необходимо учитывать изменение показателей преломления, при этом их измерение в микрообъекте при нагреве составляет определённые трудности. Необходимо учитывать также изменение симметрии решётки в процессе нагрева, а также пространственное распределение энергии по площади светового пятна. Кроме того, для аппроксимации данных зависимостей необходимо будет учитывать нелинейные восприимчивости более высоких порядков, которые и будут давать вклад в сигнал при переходе образца в centrosymmetric фазу.

Лазерный нагрев интересен не только с точки зрения исследования локального фазового перехода в ПТ, но и как возможность локального изменения структуры «нанотрубки-наностержни», а также, например, лазерной резки, т.е. дальнейшего микроструктурирования этих структур. Последнее, в частности, может быть важно для биомедицинских приложений.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГЛИЦИНА

4.1. Изготовление экспериментальных образцов

Для проведения исследований были изготовлены образцы микрокристаллов γ - и β -глицина. Образцы были изготовлены сотрудниками научной группы А.Л.Холкина (ун-т г.Авейру, Португалия). В качестве исходного материала для изготовления образцов использовался глицин в виде порошка (чистота 99%, Sigma Aldrich). С помощью рентгеновской дифракции было установлено, что используемый порошковый глицин относится к α -полиморфной форме. Для приготовления микрокристаллов γ -глицина и β -глицина порошок был растворён в сверхчистой воде с концентрацией 50 мг/мл и 10 мг/мл соответственно. Растворы тщательно перемешали и профильтровали. Затем небольшое количество полученных растворов (50 мкл) было помещено с помощью дозатора на подложки (111)Pt/SiO₂/Si (Inostek). Предварительно подложки были подвергнуты двухэтапной очистке в ультразвуковой ванне в спирте и дистиллированной воде соответственно. Подложки с растворами были оставлены при комнатных условиях (влажность 30%, температура 21°C) до полного высыхания растворителя.

На рисунках 32 а),б) показаны полученные с помощью микроскопа линейные изображения изготовленных образцов микрокристаллов γ - и β -глицина соответственно. Принадлежность микрокристаллов определённой морфологии к конкретному виду полиморфов была подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа. На изображении 32 б) хорошо различимы кристаллы двух различных типов. Вытянутые игольчатые микрокристаллы относятся к β -фазе, микрокристаллы в виде небольших зёрен относятся к α -фазе и не представляют интереса для наших исследований.

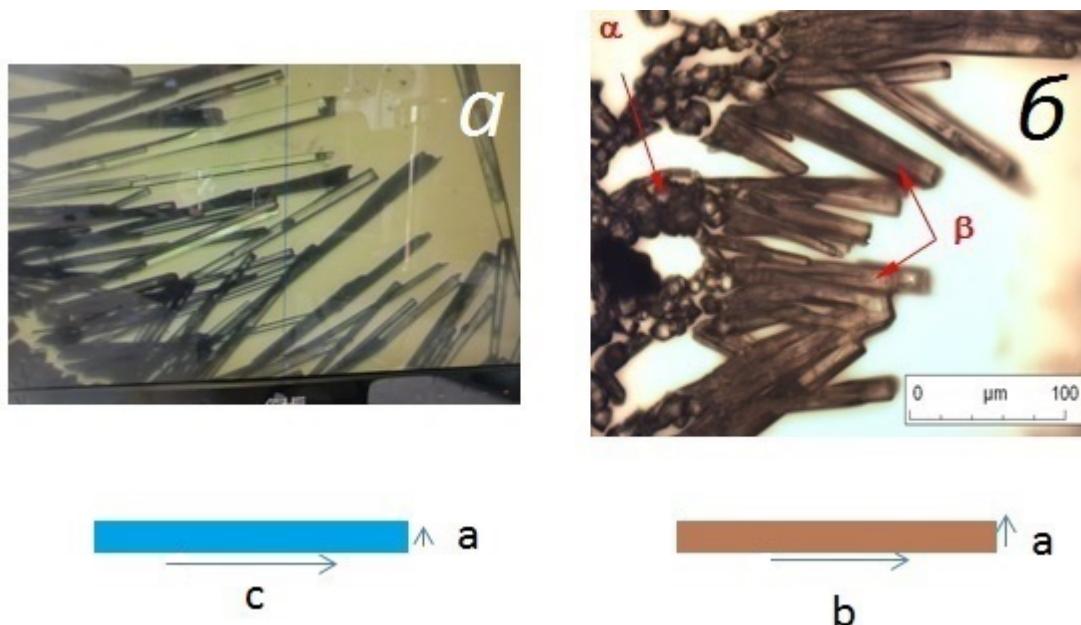


Рисунок 32 - Линейные изображения исследуемых микрокристаллов а) γ -глицина и б) β -глицина. На изображениях указаны точечные группы соответствующих полиморфов глицина и направления кристаллографических осей относительно кристаллов.

4.2. Исследование нелинейно-оптических свойств микрокристаллов глицина методом ГВГ

Для исследования нелинейно-оптических параметров микрокристаллов глицина было проведено их нелинейно-оптическое картирование. На рисунке 33 представлены нелинейно-оптические изображения одного и того же участка микрокристалла гамма-глицина. Изображения были сняты при мощности лазерного излучения 30 мВт с длиной волны 800 нм на длине волны второй гармоники (400 нм). Для возможности вычисления значений всех компонент тензора нелинейной восприимчивости изображения были сняты для вертикального и горизонтального положения микрокристалла. При этом для каждого положения кристалла изображение снималось для двух поляризационных конфигураций – p-out и s-out. Падающее лазерное излучение было p-поляризованным.

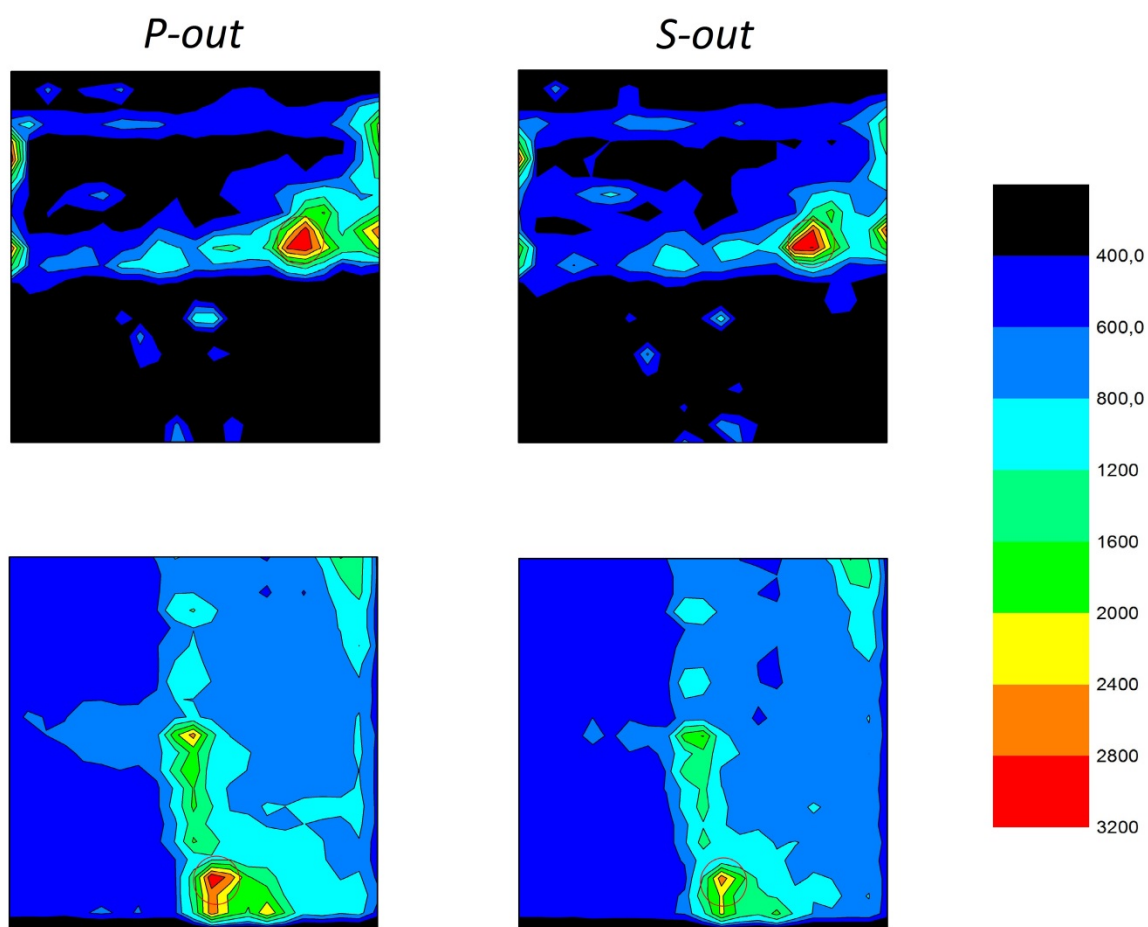


Рисунок 33 - Нелинейно-оптические изображения участка микрокристалла гамма-глицина. Изображения сделаны для горизонтального (верхний ряд) и вертикального (нижний ряд) положения микрокристалла для поляризационных конфигураций *p-out* (левый столбец) и *s-out* (правый столбец). Размеры изображений 400x400 мкм², шаг сканирования 20 мкм. Справа указана цветовая шкала интенсивности сигнала ВГ в относительных единицах, на которую нормированы все четыре изображения.

На нелинейных изображениях хорошо различима вытянутая структура микрокристалла, соответствующая его линейному изображению. При том, что на линейном изображении микрокристалл прозрачен и однороден, его нелинейно-оптические изображения сильно неоднородны. Хорошо заметно, что

участки с наибольшей интенсивностью сигнала ВГ расположены по краям кристалла, что особенно хорошо различимо для его горизонтальных изображений, где сигнал ВГ в центре кристалла совпадает с сигналом от подложки.

Также хорошо заметно, что, несмотря на различия в интенсивности сигнала ВГ, все четыре изображения соответствуют друг другу и являются изображениями одного и того же участка образца. Об этом говорит наличие нескольких характерных деталей, присутствующих на всех изображениях. Одной из таких деталей является яркая область, присутствующая на всех изображениях (для горизонтального положений кристалла данная область находится в правой части изображения).

Для выбора участка образца микрокристаллов β -глицина, наиболее подходящего для проведения нелинейно-оптических исследований, с помощью камеры с увеличивающим объективом было сделано дополнительное линейное изображение данного образца. Данное изображение представлено на рисунке 34. На изображении чёрным квадратом выделена область, подвергшаяся нелинейно-оптическому картированию. Выбор данной области объясняется крупными размерами микрокристалла и отсутствием в непосредственной близости от него побочных кристаллических образований, которые лучше всего заметны в центре образца.

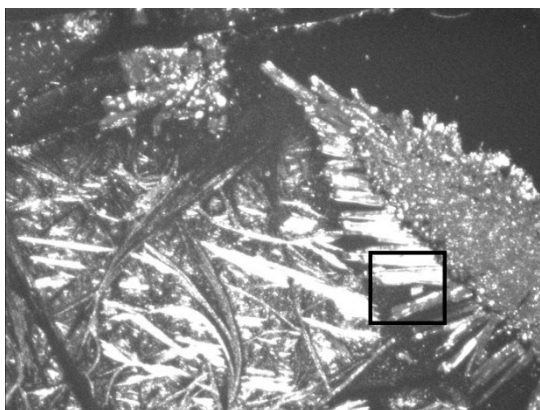


Рисунок 34 - Линейное изображение образца микрокристаллов глицина. Бета-глицину соответствуют вытянутые короткие прямые микрокристаллы. Выделен участок образца, подвергшийся затем нелинейно-оптическому картированию.

Как и для случая гамма-глицина, было проведено нелинейно-оптическое картирование выбранного участка образца бета-глицина. Изображения были сняты для горизонтального и вертикального положений микрокристалла для поляризационных конфигураций p-out и s-out. Площадь изображений составляет 100×100 мкм², шаг сканирования равен 10 мкм. Изображения представлены на рисунке 35.

Вытянутый участок изображения с ярким сигналом соответствует одной из кромок микрокристалла. Изображения для вертикального положения кристалла сделаны с некоторым смещением относительно изображений для горизонтального участка кристалла, но на всех изображениях запечатлён один и тот же яркий участок микрокристалла. На изображениях красным кружком выделена наиболее яркая точка, в которой измерялись поляризационные зависимости сигнала ВГ.

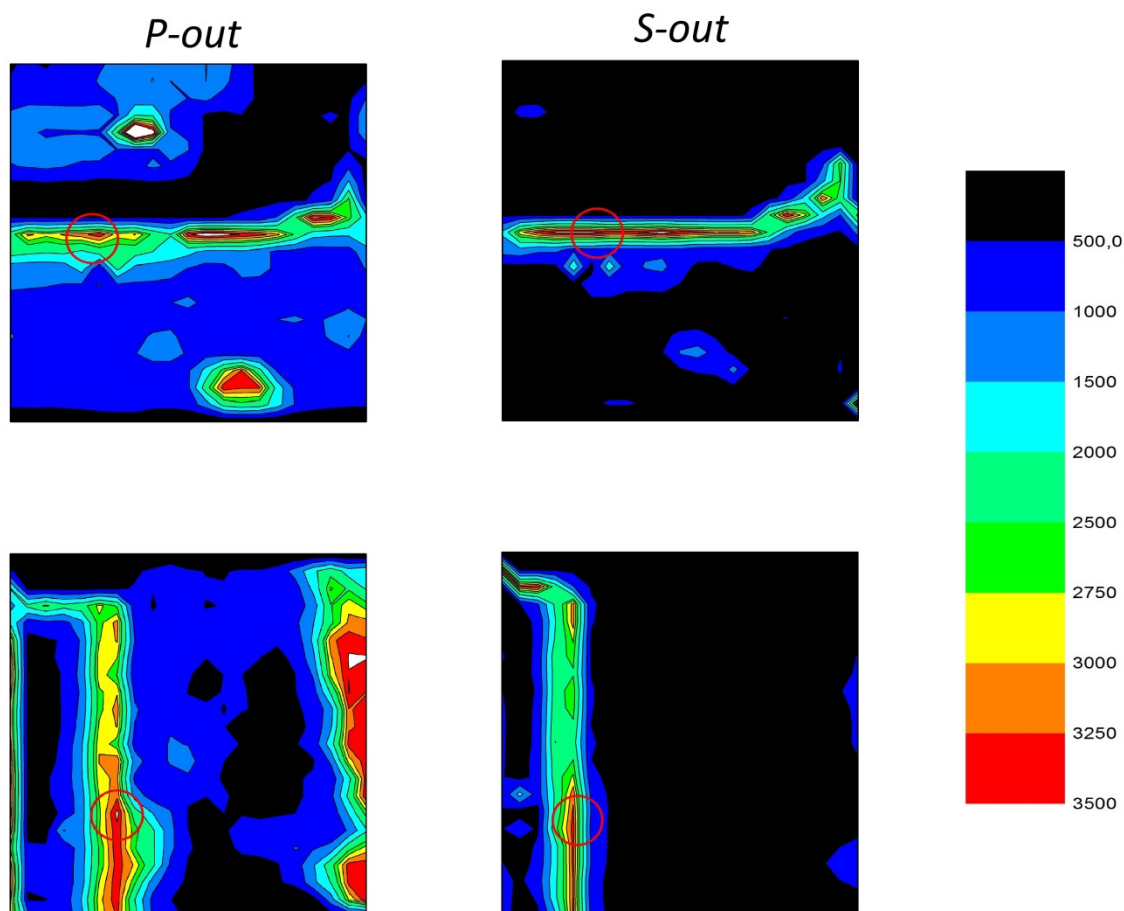


Рисунок 35 - Нелинейно-оптические изображения участка микрокристалла бета-глицина, выделенного на рисунке 34. Изображения сделаны для горизонтального (верхний ряд) и вертикального (нижний ряд) положения микрокристалла для поляризационных конфигураций *p-out* (левый столбец) и *s-out* (правый столбец). Размеры изображений 200x200 мкм², шаг сканирования 10 мкм. Справа указана цветовая шкала интенсивности сигнала ВГ в относительных единицах.

Поляризационные зависимости представлены на рисунке 36. На основе данных зависимостей была вычислена эффективная нелинейная восприимчивость бета-глицина, для чего максимальный из всех четырёх зависимостей сигнал сравнивался по величине с максимальным сигналом от *z-cut* кварца в соответствии с выражением (7). Полученное значение равно около 1 пм/В.

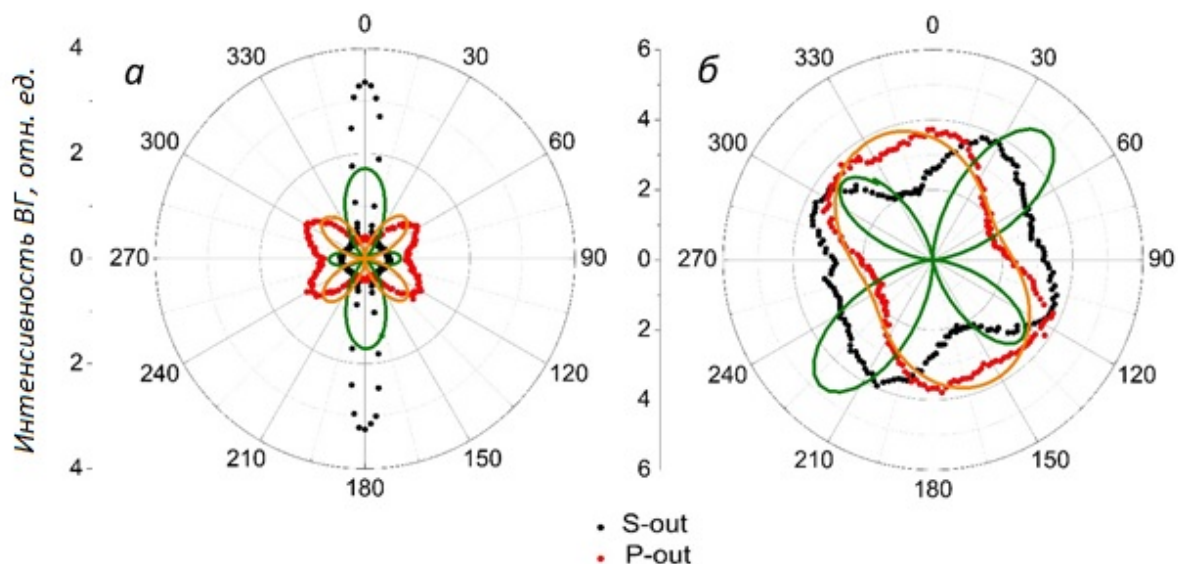


Рисунок 36 - а),б) - поляризационные зависимости сигнала второй оптической гармоники для вертикальной и горизонтальной ориентаций микрокристалла β -глицина соответственно. Точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация. Длина волны падающего излучения составляла 800 нм, мощность в плоскости образца – 28 мВт.

Для вычисления компонент тензора нелинейной восприимчивости бета-глицина также была проведена аппроксимация поляризационных зависимостей в соответствии с методикой, описанной в Главе 2. Данные значения составили

$$\chi_1 = \chi_{123} = \chi_{132} = 0.34 \pm 0.04 \text{ пм/В};$$

$$\chi_2 = \chi_{213} = \chi_{231} = -32 \pm 1 \text{ пм/В};$$

$$\chi_3 = \chi_{312} = \chi_{321} = -46 \pm 1 \text{ пм/В};$$

$$\chi_4 = \chi_{211} = 0.31 \pm 0.01 \text{ пм/В};$$

$$\chi_5 = \chi_{112} = \chi_{121} = 1.74 \pm 0.03 \text{ пм/В};$$

$$\chi_6 = \chi_{222} = -0.26 \pm 0.03 \text{ пм/В};$$

$$\chi_7 = \chi_{233} = 10.3 \pm 0.3 \text{ пм/В};$$

$$\chi_8 = \chi_{323} = \chi_{332} = 5.7 \pm 0.3 \text{ пм/В};$$

Отличительной особенностью экспериментальных поляризационных кривых является наличие большого неполяризованного фона, в то время как в расчётных зависимостях при некоторых значениях угла поворота плоскости поляризации интенсивность достигает нулевого значения.

Ненулевой фон может быть связан с наличием в кристаллах существенной доли некогерентных рассеивателей (например, доменов с размерами порядка длины волны [142]).

ГЛАВА 5. ОДНОФОТОННАЯ И ДВУХФОТОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ПЕПТИДНЫХ НАНОТРУБКАХ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛАЛАНИНА ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

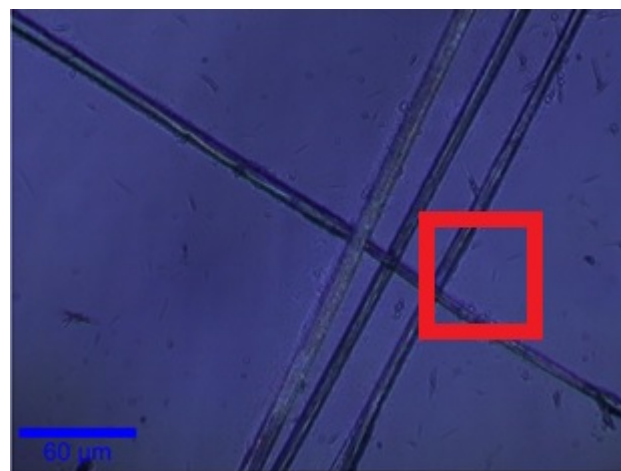
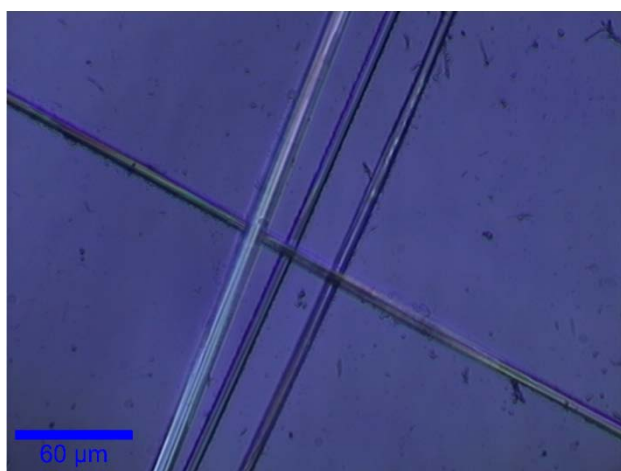
Для исследования природы однофотонной и двухфотонной люминесценции в дифенилаланиновых нанотрубках была изготовлена серия образцов в соответствии с методикой, описанной в п. 3.1. Капли приготовленных растворов были помещены с помощью дозатора на стеклянные подложки, после чего подложки с раствором были высушены при комнатной температуре.

Результаты предыдущих исследований однофотонной и двухфотонной люминесценции в FF-ПНТ при термическом отжиге описаны в разделе 1.5 данной работы. Так, из работы [110] известно, что ДФЛ в ПНТ на основе дифенилаланина появляется при их отжиге на воздухе. Так как воздух представляет собой смесь нескольких газов, для лучшего понимания природы люминесценции в данном случае необходимо установить, оказывает ли какой-либо из газов, входящих в состав воздуха, наибольшее влияние на появление люминесценции. Для этой цели изготовленные образцы FF-ПНТ подверглись отжигу в различных газовых средах. Часть образцов отжигалась на воздухе. Часть образцов была отожжена в откачанных ампулах с кислородом или аргоном. Другая часть образцов отжигалась в печи в потоке одного из газов: аргона или азота. Отжиг всех образцов проводился в течение 1 часа при температуре 150°C.

Экспериментальное исследование ДФЛ и ОФЛ в FF-ПНТ проводилось с помощью ближнепольного оптического микроскопа WITec с функцией сканирующей и атомно-силовой микроскопии. Для каждого из образцов были получены линейные конфокальные изображения, а также микроскопические изображения на длинах волн ВГ (до отжига) и ДФЛ (после отжига) одного и того же участка образца. В точках с наиболее интенсивным сигналом ВГ или ДФЛ снимался спектр излучения. Длина волны накачки при этом была равна

800 нм, мощность излучения накачки составляла 100 мВт. При измерении ОФЛ использовалось излучение накачки на длине волны 400 нм.

На рисунке 37 представлены линейные конфокальные изображения пептидных нанотрубок до и после отжига в воздухе, азоте и аргоне соответственно. На всех изображениях хорошо заметны изменения, произошедшие в трубках в результате термической обработки. Большинство трубок, до отжига выглядевших прозрачными и однородными, после отжига стали визуальными неоднородными и непрозрачными. Вдоль некоторых трубок заметны короткие поперечные линии, которые, вероятно, представляют собой выбросы вещества трубок, произошедших в процессе термической обработки. На всех представленных изображениях контуром выделены области, микроскопические изображения которых снимались в сигнале ВГ до отжига и на длине волны ДФЛ после отжига.



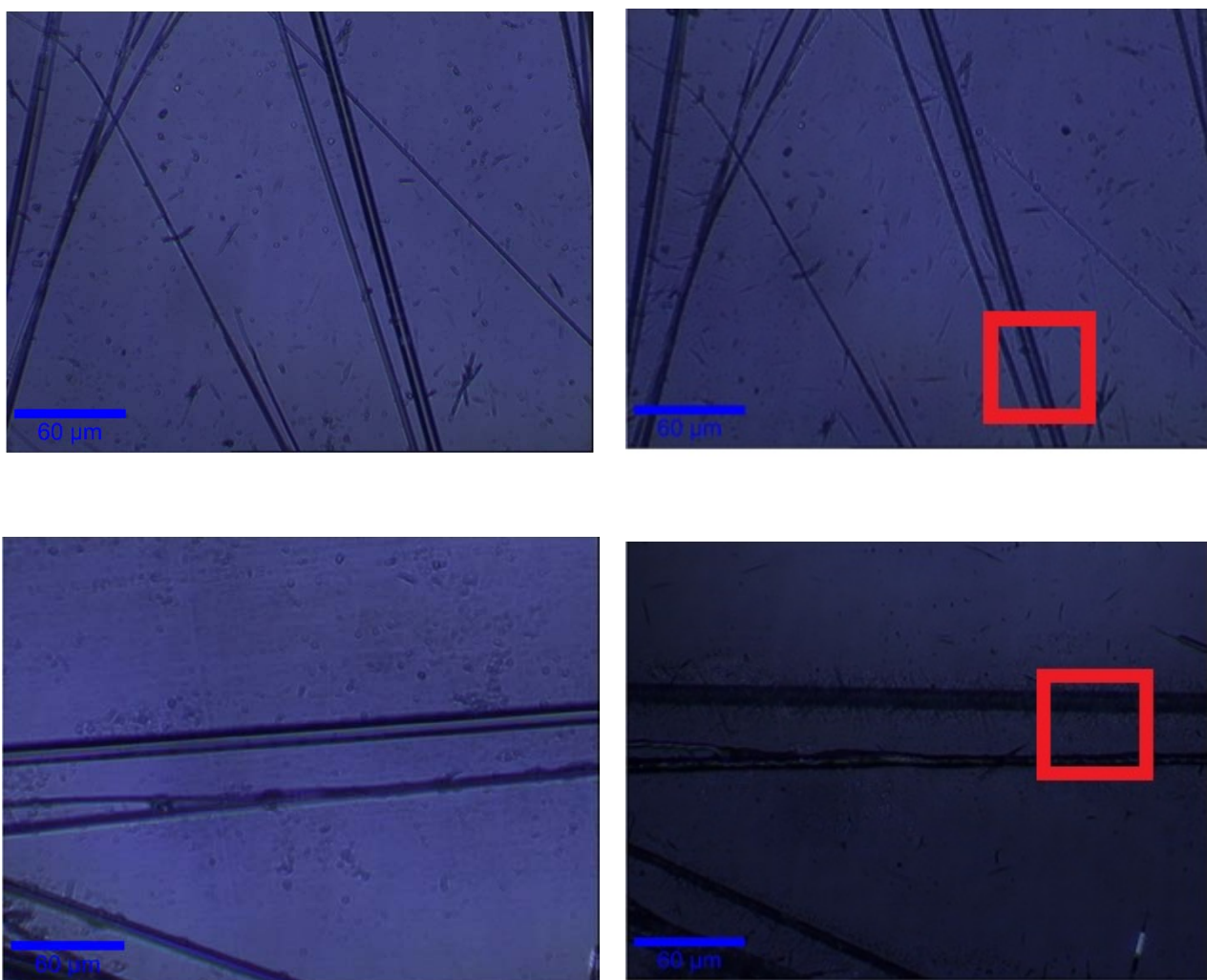


Рисунок 37 - Линейные конфокальные изображения участков образцов пептидных нанотрубок на основе дифенилаланина, снятые до (левый столбец) и после (правый столбец) отжига, проводившегося при температуре 150°C в течение 1 часа. Отжиг образцов проводился в воздухе (верхний ряд), азоте (средний ряд) и аргоне (нижний ряд). На изображениях контуром выделены области, микроскопические изображения которых снимались на длине волны ВГ или ДФЛ (см. рисунок 38).

Были измерены спектры ВГ для длины волны накачки 800 нм. Как и ожидалось, для каждого из образцов спектр излучения представляет собой узкий интенсивный пик на длине волны ВГ (400 нм), ДФЛ отсутствует.

На рисунке 38 представлены микроскопические изображения тех же участков образцов после отжига, полученные для того же диапазона длин волн, что и на рисунке 37. В наиболее интенсивных точках на изображениях были измерены спектры излучения. Спектры представляют собой низкоинтенсивные широкие пики ДФЛ, сигнал ВГ на всех спектрах полностью отсутствует. Эти результаты подтверждают результаты, полученные в работе [110].

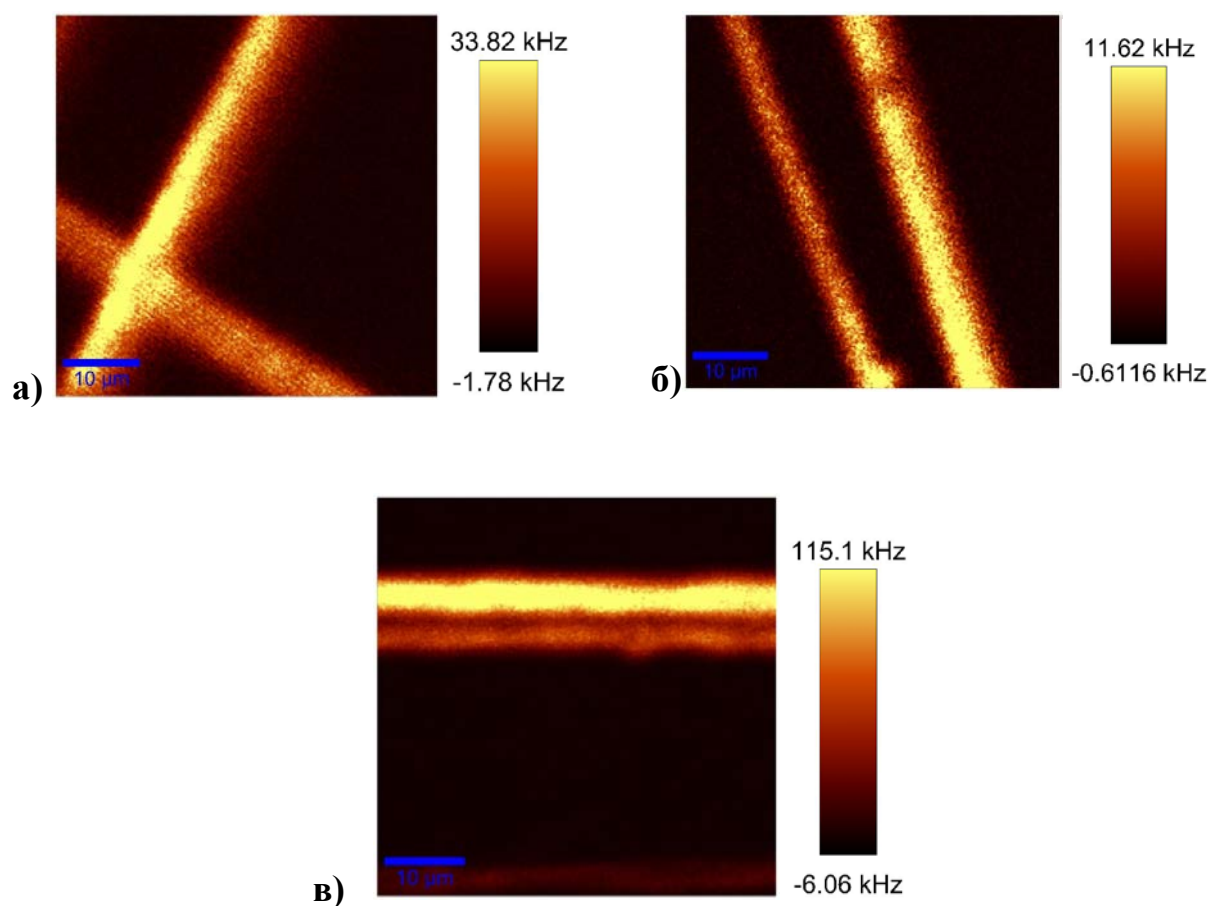


Рисунок 38 - Микроскопические изображения областей, выделенных на рисунке 37, полученные на длине волны ДФЛ. Представлены изображения образцов FF-ПНТ, отожжённых в воздухе (а), азоте (б) и аргоне (в).

Для выявления влияния каждого из газов на интенсивность ДФЛ и сравнения интенсивности спектров ДФЛ для различных случаев необходимо учесть, что представленные спектры ДФЛ были получены от трубок разных размеров. Таким образом, спектры ДФЛ необходимо нормировать на единицу объёма трубки, для которой они были измерены. Для грубой оценки данной величины можно использовать квадрат диаметра трубки. Нормированные подобным образом спектры ДФЛ представлены на рисунке 39.

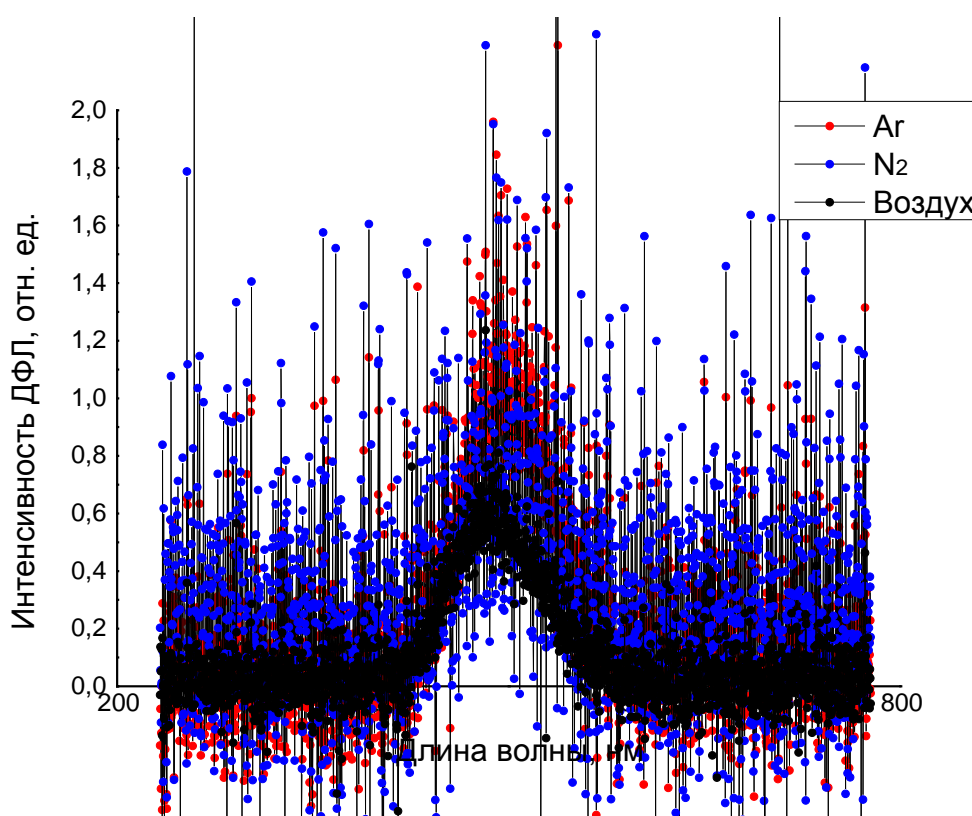


Рисунок 39 - Спектры ДФЛ от образцов FF-ПНТ, отождённых в воздухе (чёрная кривая), а также в потоке азота (синяя кривая) и аргона (красная кривая). Спектры нормированы на квадраты диаметров трубок, от которых были получены.

На рисунке 39 интенсивности ДФЛ от образцов, отождённых в различных газах, примерно одинаковы. Кроме того, ввиду низкой интенсивности сигнала отношение сигнал/шум является очень большим, что особенно заметно для

случаев отжига в азоте и аргоне. Данные детали затрудняют сравнение интенсивностей ДФЛ от трубок, отожжённых в различных газах.

Для сравнения интенсивности ДФЛ после отжига в различных газах были сделаны также сечения интенсивности спектров ДФЛ вдоль трубок. Полученные зависимости интенсивности ДФЛ от координаты участка трубки также были нормированы на квадрат диаметра трубки. Данные результаты представлены на рисунке 40.

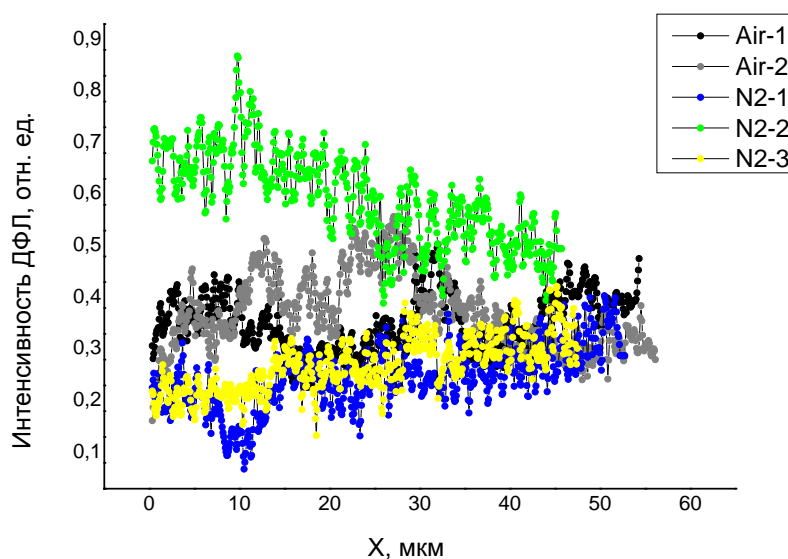


Рисунок 40 - Зависимости интенсивности ДФЛ от координаты X вдоль оси дифенилаланиновых трубок, отожжённых в потоке в воздухе (чёрная и серая кривые) и азоте (синяя, жёлтая и зелёная кривые). Интенсивности нормированы на квадраты толщин трубок. Длина волны накачки составляла 800 нм, мощность – 100 мВт.

Результаты представлены для двух трубок, отожжённых в воздухе, и трёх трубок, отожжённых в азоте. Заметно выделяется кривая для одной из трубок, отожжённых в азоте (зелёная кривая), которая лежит выше остальных кривых. Интенсивности ДФЛ от остальных четырёх трубок примерно совпадают друг с другом. Если предположить, что определяющее влияние на возникновение

ДФЛ в FF-ПНТ оказывает именно азот, то совпадение между собой значений интенсивности ДФЛ для случаев отжига в воздухе и азоте не противоречит этому предположению, так как содержание азота в воздухе составляет до 70% по объёму.

Отжиг в потоке газа обладает определёнными недостатками. Так, печь, в которой проводился отжиг подобным методом, не была герметичной, в связи с чем на спектр ДФЛ трубок неизбежно оказывает влияние воздух, в атмосфере которого находился каждый образец. Кроме того, поток воздуха, проходящий в непосредственной близости от поверхности образца, может приводить к его охлаждению. В результате отличие температур отжига различных образцов может быть существенным.

Принимая во внимание приведённые выше соображения, дополнительно был проведён отжиг другой серии образцов в откачанных ампулах с различными газами: воздухом, кислородом и аргоном. Отжиг этой серии образцов также проводился в течение часа при температуре 150°C. Для данных образцов были измерены спектры как двухфотонной, так и однофотонной люминесценции. Спектры ОФЛ и ДФЛ были также нормированы на квадраты диаметров трубок, в которых они были измерены.

На рисунке 41 представлены микроскопические изображения на длине волны ДФЛ для трубок, отождённых в воздухе, кислороде и аргоне соответственно. На рисунке 42 представлены нормированные спектры ДФЛ для данных трубок.

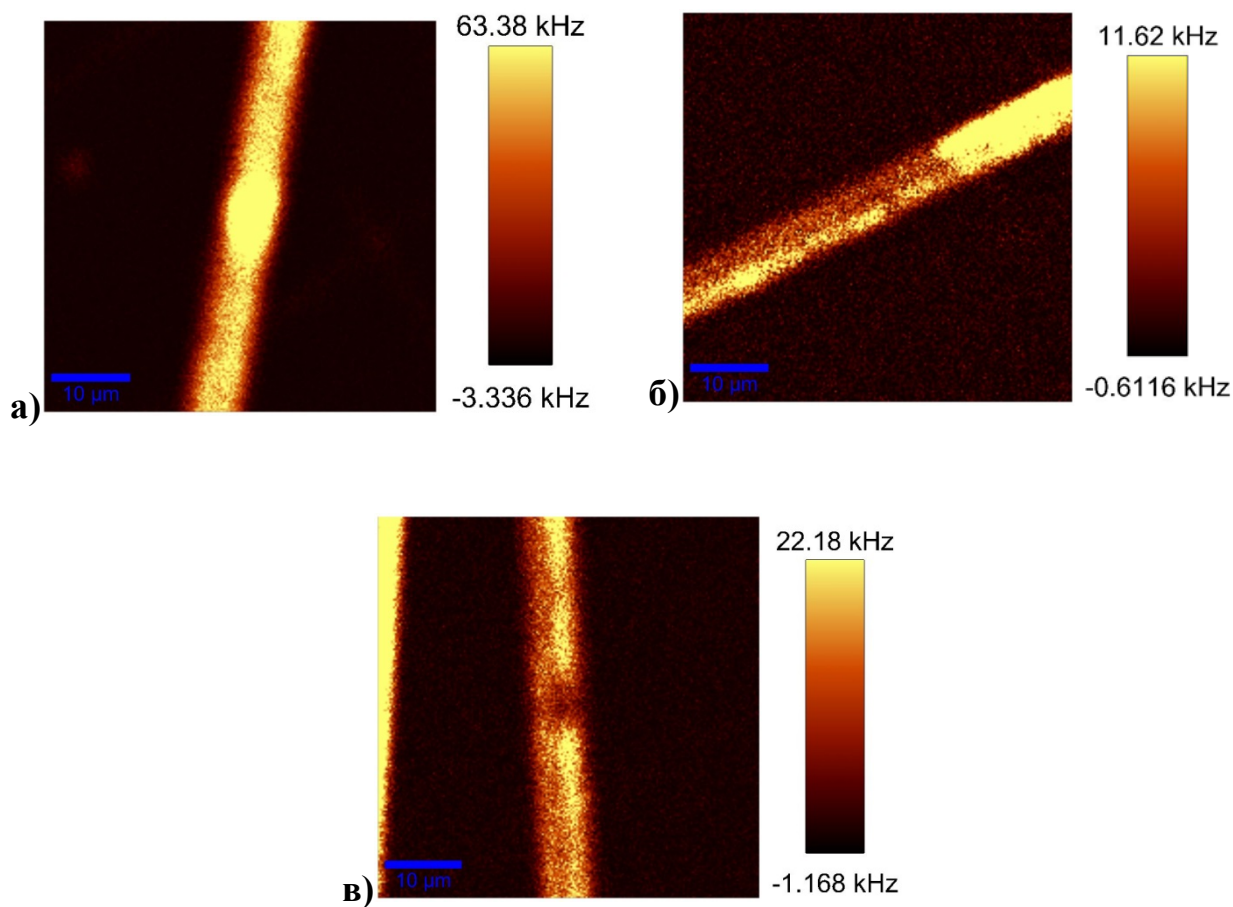


Рисунок 41 - Микроскопические изображения областей FF-ПНТ, отождённых в ампулах в течение 1 часа при температуре 150°С, полученные на длине волны ДФЛ. Представлены изображения образцов FF-ПНТ, отождённых в воздухе (а), кислороде (б) и аргоне (в).

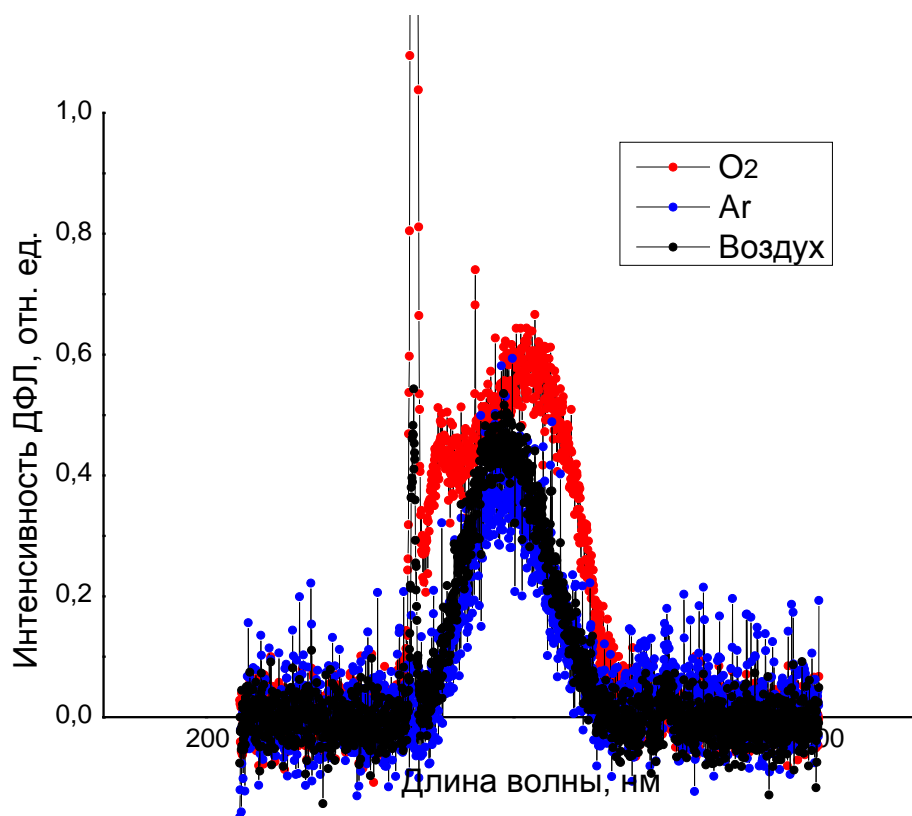


Рисунок 42 - Спектры ДФЛ от образцов FF-ПНТ, отожжённых в ампулах в воздухе (чёрная кривая), кислороде (красная кривая) и аргоне (синяя кривая). Спектры нормированы на квадраты диаметров трубок, от которых были получены.

На приведённых на рисунке 42 графиках видно, что наименьшей интенсивностью ДФЛ обладает аргон, а наибольшей – кислород. Однако, хорошо заметно, что спектр кислорода содержит высокоинтенсивный пик на длине волны 400 нм, соответствующий излучению ВГ. Это свидетельствует о том, что отжиг трубки в кислороде в силу различных причин произошёл не до конца: в трубках частично сохранилась нецентросимметричная фаза. Кроме того, хорошо заметно, что спектр ДФЛ для случая отжига имеет не один широкий пик, а два, которые частично накладываются друг на друга. Такой спектр ДФЛ отличается от спектров для случаев отжига в аргоне и воздухе, в том числе от спектров ДФЛ, полученных в работе [110]. Вероятно, по каким-то причинам при отжиге в кислороде требуемые условия отжига оказались

отличны от остальных случаев. Подобный спектр ДФЛ нельзя использовать в полной мере в сравнении с остальными спектрами. Кроме того, в соотношение интенсивностей спектров ДФЛ может вносить вклад то, что из-за погрешности позиционирования луча некоторые спектры могли сниматься не в самой интенсивной точке. Исходя из этих соображений, для данной серии образцов также были измерены зависимости интенсивности ДФЛ вдоль трубок. Так же, как и в предыдущем случае, они были нормированы на квадраты диаметров трубок. Полученные результаты представлены на рисунке 43.

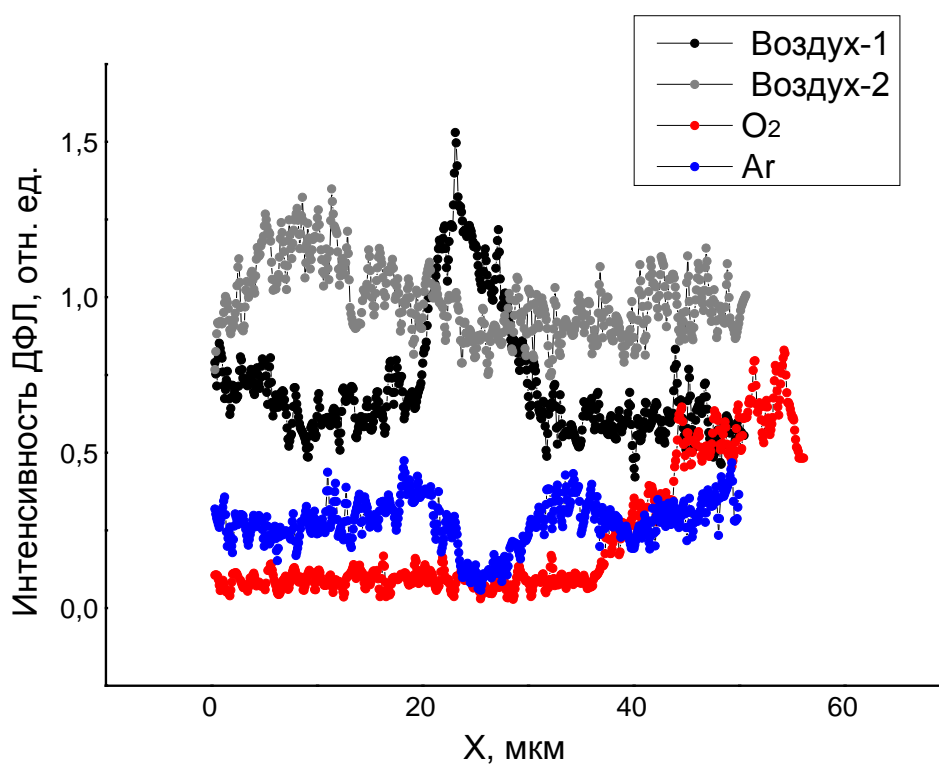


Рисунок 43 - Зависимости интенсивности ДФЛ от координаты X вдоль оси дифенилаланиновых трубок, отождённых в ампулах в воздухе (чёрная и серая кривые), кислороде (красная кривая) и аргоне (синяя кривая). Интенсивности нормированы на квадраты толщин трубок. Длина волны накачки составляла 800 нм, мощность – 100 мВт.

На представленных графиках заметно, что наиболее интенсивной является ДФЛ от образцов, отожжённых в воздухе (чёрная и серая кривые). Так, серая кривая лежит заметно выше кривых интенсивностей для случаев аргона и кислорода, а для чёрной кривой минимальное значение интенсивности ДФЛ примерно совпадает с максимальным значением интенсивности ДФЛ для случая отжига в кислороде. Поскольку кислород и аргон входят в состав воздуха, но не оказывают существенного влияния на интенсивность ДФЛ, то на основе приведённых зависимостей можно делать вывод о том, что на природу ДФЛ в FF-ПНТ существенное влияние оказывает газ, входящий в состав воздуха, но не использованный в данном конкретном эксперименте, а именно азот. Данный вывод совпадает с выводом, сделанным на основе результатов по отжигу FF-ПНТ в потоке газа.

На рисунке 44 представлены спектры однофотонной люминесценции, полученные от второй серии образцов пептидных нанотрубок. Спектры нормированы на максимальное значение интенсивности люминесценции, достигнутое в эксперименте. Нормировка на квадрат диаметров трубок в данном случае не проводилась, так как для данного эксперимента были выбраны трубки одинаковой толщины.

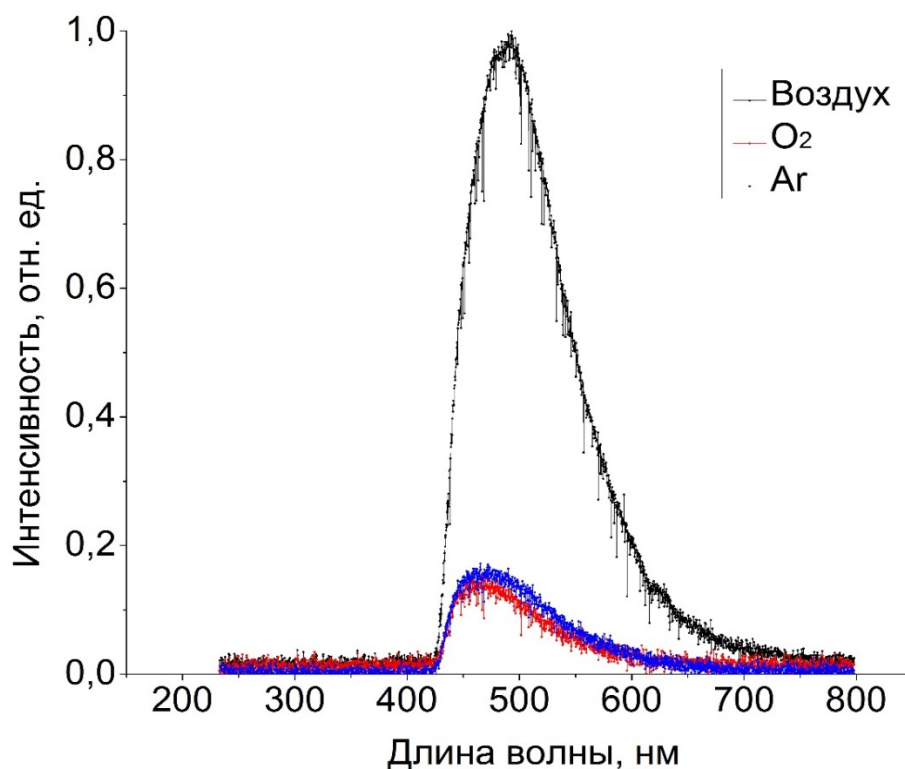


Рисунок 44 - Спектры ОФЛ FF-ПНТ, отождённых на воздухе (чёрная кривая), а также в кислороде и аргоне (красная и синяя кривые, соответственно). Спектры получены при длине накачки 400 нм.

На рисунке 44 хорошо заметно, что максимум спектра интенсивности люминесценции образца, отождённого в воздухе, приблизительно в 5 раз превышает максимумы спектров люминесценции образцов, отождённых в аргоне и кислороде. При этом интенсивности ОФЛ последних двух образцов равны по порядку величины. На основе данных результатов можно сделать вывод о том, что аргон и кислород не оказывают существенного влияния на появление ОФЛ в FF-ПНТ в результате отжига.

На основе обобщения всех представленных в данной главе экспериментальных результатов можно сделать вывод о том, что с наибольшей вероятностью на усиление ОФЛ и появление ДФЛ в пептидных нанотрубках на

основе дифенилаланина в процессе термического отжига наибольшее влияние из всех исследовавшихся газов оказывает азот, содержащийся в воздухе.

В работе [110] делается предположение о том, что ДФЛ и ОФЛ возникают из-за образования дефектов в трубках в процессе отжига. Действительно, в органических кристаллах могут образовываться дефекты различных типов [143]. К таким дефектам относятся фотоиндуцированные поляроны [144] и дефекты молекулярных уровней внутри энергетических полос [145]. Последние при этом можно рассматривать как центры окраски. Известно, например, что центры окраски могут образовываться под действием электронного излучения в кристаллах аланина [146]. Следствием этого процесса является широкополосный спектр люминесценции. Вполне возможно, что такой же процесс имеет место на молекулярном уровне в дифенилаланиновых пептидных нано- и микротрубках во время термической обработки. В процессе образования центров окраски в структуре FF-ПНТ определяющую роль мог бы играть азот. Однако каких-либо экспериментальных и теоретических подтверждений подобного процесса обнаружить не удалось.

Как упоминалось в разделе 1.5, в работе [108] на основе экспериментов по дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что отжиг дифенилаланиновых ПНТ происходит в два этапа, каждый из которых характеризуется потерями воды (рисунок 45). Известно, что в гидрофильных каналах внутри ПНТ могут находиться молекулы воды, связанные с молекулами дифенилаланина посредством водородных связей (рисунок 46). Удалению этих молекул воды из каналов и соответствует первый этап отжига нанотрубок. Второй этап отжига соответствует потере молекулами дифенилаланина воды в результате циклизации. Вода играет существенную роль при отжиге и с точки зрения влияния на люминесцентные свойства: как в FF-ПНТ, отжигаемых в вакууме [108], так и в трубках, непосредственно

самоорганизованных из циклических молекул дифенилаланина, люминесценция не наблюдается [110].

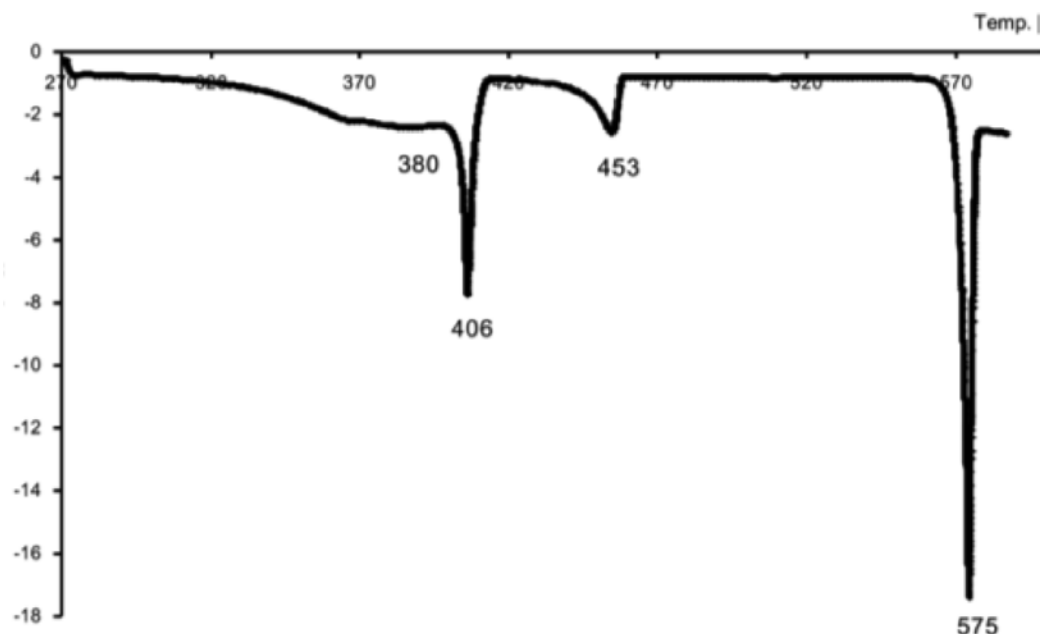


Рисунок 45 – Результаты экспериментов по дифференциальной сканирующей калориметрии (зависимость потока тепла от температуры нагрева) в FF-ПНТ при скорости нагревания 5 К/мин (из работы [108]).

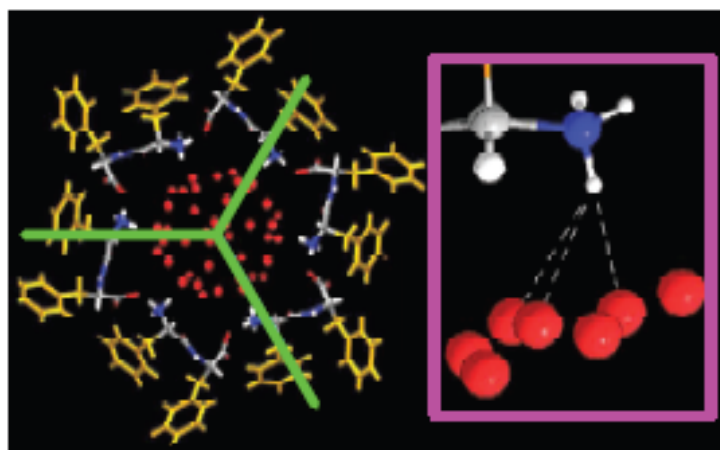


Рисунок 46 – поперечное сечение внутреннего гидрофильного канала в FF-ПНТ: показано взаимное расположение молекул дифенилаланина и молекул воды, содержащихся в канале (из работы [147]).

Кроме того, прямое влияние количества молекул воды во внутренних каналах на люминесцентные свойства дифенилаланиновых нанотрубок было установлено в работе [147]. Также в данной работе было установлено, что процесс заполнения/удаления молекул воды из гидрофильных каналов является обратимым: при выдерживании «высушенных» ПНТ при высокой температуре в насыщенном водяном паре количество молекул воды во внутренних каналах увеличивается.

Вероятно, подобный процесс имеет место и в случае молекул газов. Как указывалось выше, на некоторых линейных изображениях отожжённых трубок заметны выбросы вещества трубок, произошедшие, очевидно, в процессе отжига. Таким образом, можно предположить, что интеркаляция – включение молекул газа в структуру трубок – может происходить не только за счёт заполнения молекулами газа гидрофильных каналов, но и за счёт их включения в дефекты структуры, образовавшиеся в процессе отжига. Тот факт, что наиболее интенсивная люминесценция наблюдается в случае отжига в азоте, который является наиболее лёгким из всех использованных в эксперименте газов, делает данное предположение весьма правдоподобным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с поставленными задачами в результате исследования нелинейно-оптических свойств органических микрокристаллов на основе глицина и фенилаланинов получены следующие результаты:

1. На основе анализа результатов исследований методом ГВГ было установлено, что величина эффективной нелинейной восприимчивости микрокристаллов β -глицина составляет 1.0 ± 0.1 пм/В. На основе анализа поляризационных зависимостей интенсивности ВГ установлено, что пептидные наноленты на основе трифенилаланина обладают моноклинной структурой с точечной группой C_2 , а поверхность роста лент трифенилаланина на кремниевой подложке представляет собой срез (010). Путём подгонки экспериментальных зависимостей установлены величины компонент тензора квадратичной нелинейной восприимчивости FF-ПНТ: $\chi_{113} = -14 \pm 1$ пм/В, $\chi_{123} = 57 \pm 3$ пм/В, $\chi_{311} = -59 \pm 3$ пм/В, $\chi_{333} = 84 \pm 5$ пм/В, а также величины компонент тензора χ_{ijk} для FFF-ПНЛ: $\chi_{123} = (40 \pm 2) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{213} = -(65.5 \pm 0.9) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{312} = -(32.6 \pm 1.3) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{211} = (1.8 \pm 0.8) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{112} = (11.8 \pm 1.2) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{222} = (38 \pm 3) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{233} = (26 \pm 2) * 10^{-2}$ пм/В, $\chi_{323} = (26 \pm 3) * 10^{-2}$ пм/В и β -глицина: $\chi_{123} = 0.34 \pm 0.04$ пм/В, $\chi_{213} = -32 \pm 1$ пм/В, $\chi_{312} = -46 \pm 1$ пм/В, $\chi_{211} = 0.31 \pm 0.01$ пм/В, $\chi_{112} = 1.74 \pm 0.03$ пм/В, $\chi_{222} = -0.26 \pm 0.03$ пм/В, $\chi_{233} = 10.3 \pm 0.3$ пм/В, $\chi_{323} = 5.7 \pm 0.3$ пм/В.

2. Методом атомно-силовой микроскопии в пьезоде обнаружен и исследован пьезоэффект в пептидных нанолентах на основе трифенилаланина. Обнаружено наличие латерального и внеплоскостного пьезоотклика, причём латеральный отклик существенно превышает внеплоскостной. Предполагается, что наибольшей по величине является компонента поляризации, направленная вдоль оси нанолент. Оценочная

величина эффективного латерального пьезокоэффициента составляет 2-5 пм/В.

3. На основе результатов исследования однофотонной и двухфотонной люминесценции в дифенилаланиновых ПНТ, отожжённых в атмосферах различных газов, сделан вывод о том, что наиболее вероятной причиной возникновения люминесценции в FF-ПНТ в процессе отжига является интеркаляция молекул азота в структуру трубок как за счёт заполнения молекулами газа гидрофильных каналов, так и за счёт их включения молекул газа в дефекты структуры, образовавшиеся в процессе отжига.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Е.Д.Мишина, С.В.Семина, К.В.Швырков, А.В.Кудрявцев, Н.А.Ильин, Н.Э.Шерстюк, В.М.Мухоротов. Нелинейно-оптическая микроскопия и спектроскопия сегнетоэлектрических и мультиферроидных материалов. // Физика твёрдого тела. 2012. Том 54. Вып.5. С.836-842.
2. А.В.Кудрявцев, К.В.Швырков, Е.Д.Мишина, А.С.Сигов, А.Handelman, N.Admursky, G.Rosenman. Биосегнетоэлектричество и биопьезоэлектричество. // Физика твёрдого тела, 2012. Том 54. Вып.6. с. 1180-1185.
3. А.Кудрявцев, Исследование микроструктур на основе глицина методом двухфотонной сканирующей микроскопии. // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Научный журнал. 2013. № 154. С.105-114
4. E.Mishina, A. Kudryavtsev, N.Admursky, G.Rosenman. Bioinspired Peptide Nanotubes: Ferroelectricity at Nanoscale. // Integrated Ferroelectrics: An International Journal. 2012. V.134. P.48-49.
5. A.Handelman, S.Lavrov, A.Kudryavtsev, A.Khatchaturians, Y.Rosenberg, E.Mishina, G.Rosenman. Nonlinear Bioinspired Peptide Nanostructures. // Advanced Optical Materials. 2013. V 1. P.875-884
6. E.Seyedhosseini, M.Ivanov, M.Bystrov, I.Bdikin, P.Zelenovskiy, V.Y.Shur, A.Kudryavtsev, E.D.Mishina, A.S.Sigov, and A.L.Kholkin. Growth and Nonlinear Optical Properties of β -Glycine Crystals Grown on Pt substrates. // Cryst. Growth. Des. 2014. V.14. I.6. P.2831-2837 (Web of Science).
7. S.Lavrov, E.Mishina, A.Kudryavtsev, A.Handelman, G.Rosenman. Two-photon Confocal and Near-field Optics of Bio-inspired Peptide Nanostructures // PIERS 2012 in Moscow Proceedings, August 19-23, 2012, Moscow, RUSSIA. P.1483-1486.
8. A.V.Kudryavtsev. Investigation of nonlinear optical properties of glycine microcrystals by the method of confocal nonlinear optical microscopy. // 7-th

International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics
MSCMP-2014, September 16-19, 2014. Abstracts. P.86.

9. А.В.Кудрявцев. Исследование нелинейно-оптических свойств микрокристаллов глицина методом конфокальной нелинейно-оптической микроскопии. // Материалы Международной научно-технической конференции INTERMATIC-2014 (Москва, 1-5 декабря 2014 г.). Часть 1. С.15-16

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.Safari, E.K.Akdogan. Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications. // 2008. Eds. Springer: Boston, MA.
2. M. E. Lines, A. M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. // Charendon press: Oxford, 1977.
3. S.C.Masmanidis, R.B.Karabalin, I. De Vlaminck, G.Borghs, M.R.Freeman, and M.L.Roukes. Multifunctional Nanomechanical Systems via Tunably Coupled Piezoelectric Actuation. // Science. 2007. V.317. P.780-783.
4. P.Muralt. Recent Progress in Materials Issues for Piezoelectric MEMS. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V.91. I.5. P.1385-1396.
5. D.L.Polla, L.F.Francis. Ferroelectric thin films in micromechanical systems applications. // 1996. MRS Bull. V.21. P.59-65.
6. J.L.Arlett, E.B.Myers, M.L.Roukes. Comparative advantages of mechanical biosensors. // Nature Nanotech. 2011. V.6. P.203-215.
7. P.Muralt. Ferroelectric Thin Films for Microsensors and Actuators: A Review. // 2000. Micromech. Microeng. V.10. P.136-146.
8. A.Kingon, P.Muralt, N.Setter, and R.Waser. “Electroceramic Thin Films for Microelectronics and Microsystems. // In «Ceramic Materials for Electronics». Ed. by R.C.Buchanan. Mercel Dekker, New York, 2004.
9. Z.L.Wang. The New Field of Nanopiezotronics. // Mater. Today. 2007. V.10. P.20-28.
10. S.Horiuchi, Y.Tokura. Organic Ferroelectrics. // Nat. Mater. 2008. V.7. P.357-366.
11. A.Kholkin, N.Admursky, I.Bdikin, E.Gazit and G.Rosenman. Strong Piezoelectricity in Bioinspired Peptide nanotubes. // ACS Nano. 2010. V.4. N.2 P.610-614.
12. A.Gruverman, B.J.Rodrigues, S.V.Kalinin. Electromechanical Behaviour in Biological Systems at the Nanoscale. // In Scanning Probe Microscopy:

- Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale. S.Kalinin, A.Gruverman. Eds. Springer, Berlin. 2006. V.1. P. 615-633.
13. F.D.Morrison, Y.Luo, I.Szafraniac, V.Nagarajan, R.B.Wehrspohn, M.Steinhardt, J.H.Wendorff, N.D.Zakharov, E.D.Mishina, K.A.Vorotilov, A.S.Sigov, S.Nakabayashi, M.Alexe, R.Ramesh, and J.F.Scott. Ferroelectric Nanotubes. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2003. V.4 P.114-122.
 14. C.Dagdeviren, B.D.Yang, Y.Su, P.L.Tran, P.Joe, E.Anderson, J.Xia, V.Doraiswamy, B.Dehdashti, X.Feng, B.Lu, R.Poston, Z.Khalpey, R.Ghaffari, Y.Huang, M.J.Slepian, J.A.Rogers. Conformal piezoelectric energy harvesting and storage from motions of the heart, lung, and diaphragm. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2014. V.111. I.5. P.1927-1932.
 15. C. Harnagea, M. Vallie`res, C. P. Pfeffer, D. Wu, B. R. Olsen, A.Pignolet, F. Le´gare´, and A. Gruverman. Two-Dimensional Nanoscale Structural and Functional Imaging in Individual Collagen Type I Fibrils // 2010. *Biophysical Journal*. V.98. 3070-3077.
 16. E.Fukada. Vibrational study of the wood used for the sound boards of pianos. // 1950. *Nature*. V.166. P.772-773.
 17. E.Fukada. Piezoelectricity of wood. // 1955. *J. Phys. Soc. Jpn.* V.10. P.149-154.
 18. E.Fukada, I.Yasuda. Piezoelectric effects in collagen. // 1964. *Jpn. J. Appl. Phys.* V.3. P.117-121.
 19. E.Fukada, I.Yasuda. On the Piezoelectric Effect of Bone. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1957. V.12. P.1158-1162.
 20. V.A.Bazhenov. Piezoelectric properties of wood. // 1961. New York, Consultants Bureau.
 21. M.A.El Messierey. Physical basis for piezoelectricity of bone matrix. // 1981. *IEE Proc. A*. V.128. I.5. p.336-346.
 22. M.H.Shamos, L.Lavine. Piezoelectricity as a Fundamental Property of Biological Tissues. // *Nature*. 1967. V.213. P.267-269.

23. C.Halperin, S.Mutchnik, A.Agronin, M.Molotskii, P.Urenski, M.Salai, G.Rosenman. Piezoelectric Effect in Human Bones Studied in Nanometer Scale. // Nano Lett. 2004 V.4. P.1253-1256.
24. B.J.Rodriguez, S.V.Kalinin, J.Shin, S.Jesse, V.Grichko, T.Thundat, A.P.Baddorf, A.Gruverman. Electromechanical Imaging of Biomaterials by Scanning Probe Microscopy.
25. S.Gosh, B.Z.Mei, V.Lubkin, J.I.Scheinbeim, B.A.Newman, P.Kramer, G.Bennett, N.Feit. Piezoelectric Response of Scleral Collagen. // J.Biomed. Mater. Res. 1998. V.39. P.453-457.
26. В.В.Леманов. Сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства белковых аминокислот и их соединений. // 2012. ФТТ. Т.54. В.9. С.1727-1728.
27. V.V.Lemanov, S.N.Popov, G.A.Pankova. Piezoelectric properties of crystals of some protein aminoacids and their related compounds. // 2002. Phys. Sol. Stat. V.44. P.1929-1935.
28. V.V.Lemanov, S.N.Popov, G.A.Pankova. Protein amino acid crystals: Structure, symmetry, physical properties. // 2003. Ferroelectrics. V.285. P.581-590
29. V.S.Bystrov, I.Bdikin, A.Heredia, R.C.Pullar, E.Mishina, A.S.Sigov, and A.L.Kholkin. Piezoelectricity and Ferroelectricity in Biomaterials: From Proteins to Self-Assembled Peptide Nanotubes. // In G.Ciofani, A.Menciassi. Piezoelectric Nanomaterials for Biomedical Applications. Eds. Springer, Berlin. 2012. P.187-211.
30. C.A.E.Hauser, S.Zhang. Peptides as biological semiconductors // Nature. 2010. V.468. P.516-57.
31. G.Rosenman, P.Beker, I.Koren, M.Yevnin, B.Bank-Srour, E.Mishina and S.Semin. Bioinspired peptide nanotubes: deposition technology, basic physics and nanotechnology applications. // J.Pept.Sci. 2011. V.17. P.75-87.

32. J.Castillo-Leon, K.B.Andersen and W.E.Svendsen. Self-Assembled Peptide Nanostructures for Biomedical Applications: Advantages and Challenges. // In Biomaterials Science and Engineering, ed. by R.Pignatello. InTech, 2011.
33. R.V.Ulijn, A.M.Smith. Designing peptide based nanomaterials. // Chem. Soc. Rev. 2008. V.37. P.664-675.
34. S.Zhang. Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly. // Nature Biotechnology. 2003. V.21. N.10. P.1171-1178.
35. E.D.Bosne, A.Heredia, S.Kopyl, D.V.Karpinsky, A.G.Pinto, and A.L.Kholkin. Piezoelectric resonators based on self-assembled diphenylalanine microtubes. // Appl. Phys. Lett. 2013. V.102. P.073504.
36. N.Kol, L.Adler-Abramovich, D.Barlam, R.Z.Shneck, E.Gazit, I.Rousso. Self-Assembled Peptide Nanotubes are Uniquely Rigid Bioinspired Supramolecular Structures. // Nano Lett. 2005. V.5. P.1343-346.
37. K.B.Andersen, N.O.Christiansen, J.Castillo-Leon, N.Rozlosnik, W.E.Svendsen. Fabrication and characterization of PEDOT nanowires based on self-assembled peptide nanotube lithography. // Organic Electronics. 2013. V.14. P.1370-1375.
38. M.Mizrahi, A.Zakrassov, J.Lerner-Yardeni and N.Ashkenasy. Charge transport in vertically aligned, self-assembled peptide nanotube junctions. // Nanoscale. 2012. V.4. P.518-524.
39. K.B.Andersen, J.Castillo-Leon, T.Bakmand, and W.E.Svendsen. Alignment and Use of Self-Assembled Peptide Nanotubes as Dry-Etching Mask. // Jpn. J. Appl. Phys. 2012. V.51. P.06FF13.
40. L.Adler-Abramovich, M.Reches, V.L.Sedman, S.Allen, S.J.B.Tandler, and E.Gazit. Thermal and Chemical Stability of Diphenylalanine Peptide Nanotubes: Implications for Nanotechnological Applications. // Langmuir. 2006. V.22. P.1313-1320.

41. A.Lakshmanan, S.Zhang and C.A.E.Hauser. Short self-assembling peptides as building blocks for modern nanodevices. // Trends Biotechnol. 2012. V.30. I.3. P.155-165.
42. A.Petrov, G.F.Audette. Peptide and protein-based nanotubes for nanobiotechnology. // Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol. 2012. V.4. I.5. P.575-585.
43. R. de la Rica and H.Matsui. Applications of peptide and protein-based materials in bionanotechnology. // Chem. Soc. Rev. 2010. V.39. P.3499-3509.
44. L.Adler-Abramovich, M.Badihi-Mossberg, E.Gazit, J.Rishpon. Characterization of peptide-nanostructure-modified electrodes and their application for ultrasensitive environmental monitoring. // Small. 2010. V.6. P.825-831.
45. B.H.Robinson. Self-Assembly. // Eds.: IOS Press, Amsterdam, 2003.
46. J.M.Lehn. Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization. // 2002. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. V.99. P.4763-4768.
47. G.M.Whitesides, B.Grzybowski. Self-Assembly at All Scales. // 2002. Science. V.295. P.2418-2421.
48. X.Yan. P.Zhu, J.Li. Self-assembly and application of diphenylalanine-based nanostructures. // Chem. Soc. Rev. 2020. V.39. P.1877-1890.
49. Y.Yang, U.Khoe, X.Wang, A.Horii, H.Yokoi, S.Zhang. Designer self-assembling peptide-based nanomaterials. // Nano Today. 2009. V.4. I.2. P.193-210.
50. J.Aizenberg, P.Fratzl. Biological and Biomimetic Materials. // 2009. Adv. Mater. V.21. P.387-388.
51. C.Sanchez, H.Arribart, M.Madeleine, and G.Guille. Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems. // 2005. Nat. Mater. V.4. P.277-288.

52. K.Ariga, J.P.Hill, M.V.Lee, A.Vinu, R.Charvet, and S.Acharya. Challenges and breakthroughs of recent research on self-assembly. // 2008. *Sci. Technol. Adv. Mater.* V.9. P.014109.
53. E.Ruiz-Hitzky, M.Darder, P.Aranda, K.Ariga. Advances in Biomimetic and Nanostructured Biohybrid Materials. // 2010. *Adv. Mater.* V.22. P.323-336.
54. A.Postma, Y.Yan, Y.Wang, A.N.Zelikin, E.Tjipto, F.Caruso. Self-Polymerization of Dopamine as a Versatile and Robust Technique to Prepare Polymer capsules. // 2009. *Chem. Mater.* V.21. P.3042-3044.
55. Q.He, L.Duan, W.Qi, K.W.Wang, Y.Cui, C.H.Yan, J.B.Li. Microcapsules Containing Biomolecular Motor for ATP Biosynthesis. // 2008. *Adv. Mater.* V.20. P.2933-2937.
56. E.Gazit. Self-assembled peptide nanostructures: the design of molecular building blocks and their technological utilization. // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V.36. P.1263-1269.
57. J.Jimenez, E.Nettleton, M.Bouchard, C.Robinson, C.Dobson, H.Saibil. The protofilament structure of insulin amyloid fibrils. // 2002. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* V.99. P.9197–9201.
58. O.Makin, L.Serpell. Examining the structure of the mature amyloid fibril. // 2002. *Biochem. Soc. Transact.* V.30. P.521–526.
59. Serpell L, Berriman J, Jakes R, Goedert M, Crowther R. Fiber diffraction of synthetic α -synuclein filaments shows amyloid-like cross- β conformation. // 2000. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* V.97. 4897–4902.
60. G.Praveena, P.Kolandivel, N.Santhamoorthi, V.Renugopalakrishnan, and S.Ramakrishna. Looking Beyond Carbon Nanotubes: Polypeptide nanotubes as Alternatives? // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007. V.7. 2253-2259.
61. J.Kim, T.H.Han, Y.Kim, J.Park, J.Choi, D.G.Churchill, S.Kim, H.Ihee. Role of Water in Directing Diphenylalanine Assembly into Nanotubes and Nanowires. // 2010. *Adv. Mater.* V.22. P.583-587.

62. J.J.W.Wiltzius, M.Landau, R.Nelson, M.R.Sawaya, M.I.Apostol, L.Goldshmidt, A.B.Soriaga, D.Cascio, K.Rajashankar, D.Eisenberg. Molecular mechanisms for protein encoded inheritance. // 2009. Nature Structural and Molecular Biology. V.16. P.973-998.
63. L.Adler-Abramovich, E.Gazit. Controlled patterning of peptide nanotubes and nanospheres using inkjet printing technology. // J.Pept.Sci. 2008. V.14. P.217-223.
64. M.Nigen, C.Gaillard, T.Croguennec, M.N.Madec, and S.Bouhallab. Dynamic and supramolecular organisation of alpha-lactalbumin/lysozyme microspheres: A microscopic study. // 2010. Biophys. Chem. V.146. P.30-35.
65. C.W.G.Fishwick, A.J.Beevers, L.M.Carrick, C.D.Whitehouse, A.Aggeli, and N.Boden. Structures of helical beta-tapes and twisted ribbons: The role of side-chain interactions on twist and bend behavior. // 2003. Nano Lett. V.3. P.1475-1479.
66. N.Admursky, E.Gazit and G.Rosenman. Quantum Confinement in Self-Assembled Bioinspired Peptide Hydrogels. // Adv. Mater. 2010. V.22. P.2311-2315.
67. T.Liebmann, S.Rydholm, V.Akpe, H.Brismar. Self-assembling Fmoc dipeptide hydrogel for in situ 3D cell culturing. // BMC Biotechnol. 2007. V.7. P.88.
68. J.Kisiday, M.Lin, H.Hung, C.Semino, S.Zhang, A.J.Grodzinsky. Self assembling peptide hydrogel fosters chondrocyte extracellular matrix production and cell division: Implications for cartilage tissue repair. // 2002. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. V.99. P.9996-10001.
69. S.Kyle, A.Aggeli, E.Ingham, M.J.McPherson. Recombinant self-assembling peptides as biomaterials for tissue engineering. // Biomaterials. V.31. P.9395-9405.
70. R.Fairman, K.S.Akerfeldt. Peptides as novel smart materials. // Current Opinion in Structure Biology. 2005. V.15. P.453-463.

71. R.Silva, D.Araujo, E.Silva, R.Ando, and W.Alves. L-Diphenylalanine Microtubes As a Potential Drug-Delivery System: Characterization, Release Kinetics, and Cytotoxicity. // 2013. Langmuir. V.29. P.10205-10212.
72. X.Yan, Q.He, K.Wang, L.Duan, Y.Cui, J.Li. Transition of Cationic Dipeptide Nanotubes into Vesicles and Oligonucleotide Delivery. // 2007. Angew. Chem. Int. Ed. V.46. P.2431-2434.
73. M.Reches, M.Gazit. Casting Metal Nanowires within Discrete Self-Assembled Peptide Nanotubes. // Science. 2003. V.300. P.625-627.
74. C.Gorbitz. Microporous organic materials from hydrophobic dipeptides. // 2007. Chem. Eur. J. V.13. P.1022-1031.
75. C.Gorbitz. Structures of dipeptides: the head-to-tail story. // 2010. Acta Cryst. V.66. P.84–93.
76. C.Gorbitz. Peptide structures. // 2002. Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci. V.6. P.109–116.
77. R.Huang, R.Su, W.Qi, J.Zhao, J.He. Hierarchical, interface-induced self-assembly of diphenylalanine: formation of peptide nanofibers and microvesicles. // 2011. Nanotech. V.22. P.245609-245616.
78. C.H.Gorbitz. Nanotube Formation by Hydrophobic Dipeptides. // Chem. – Eur. J. 2001. V.7. P. 5153-5159.
79. M.Reches, E.Gazit. Casting metal nanowires within discrete self-assembled peptide nanotubes. // 2003. Science. V.300. P.625–627.
80. M.Reches, E.Gazit. Controlled patterning of aligned self-assembled peptide nanotubes. // 2006. Nat. Nanotechnol. V.1. P.195–200.
81. G.Gorbitz. The structure of nanotubes formed by diphenylalanine, the core recognition motif of Alzheimer's β -amyloid polypeptide. // Chem. Commun. // 2006. P.2332-2334.
82. P.Tamamis, L.Adler-Abramovich, M.Reches, K.Marshall, P.Sikorski, L.Serpell, E.Gazit, G.Archontis. Self-Assembly of Phenylalanine

- Oligopeptides: Insights from Experiments and Simulations. // 2009. Biophysical Journal. V.96. P.5020-5029.
83. F.Rahmat, N.Thamwattana, B.J.Cox. Modelling peptide nanotubes for artificial ion channels. // 2011. Nanotech. V.22. P.445707-445715.
84. X.Gao and H.Matsui. Peptide-Based Nanotubes and Their Applications in Bionanotechnology. // Adv. Mater. 2005. V.17. P.2037-2050.
85. L.Sasso, I.Vedarethinam, J.Emnéus, W.E.Svendsen, and J.Castillo-León. Self-Assembled Diphenylalanine Nanowires for Cellular Studies and Sensor Applications. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2012. V.12. I.4. P.3077-3083.
86. M.Yemini, M.Reches, E.Gazit, J.Rishpon. Peptide nanotube-modified electrodes for enzyme-biosensor applications. // Anal. Chem. 2005. V.77. P.5155-5159.
87. T.C.Cipriano, P.M.Takahashi, D. de Lima, V.X.Oliveira Jr., J.A.Souza, H.Martihno, W.A.Alves. Spatial organization of peptide nanotubes for electrochemical devices. // J. Mater. Sci. 2010. V.45. P.5101-5108.
88. M.Yemini, M.Reches, J.Rishpon, E.Gazit. Novel Electrochemical Biosensing Platform Using Self-Assembled Peptide Nanotubes. // Nano Lett. 2005. V.5. N.1. P.183-186.
89. H.Yang, S.Y.Fung, M.Pritzker, and P.Chen. Ionic-Complementary Peptide Matrix for Enzyme Immobilization and Biomolecular Sensing. // Langmuir . 2009. V.25. I.14. 7773-7777.
90. R. de la Rica, C.Pejoux, C.Fernandez-Sanchez, A.Baldi, and H.Matsui. Peptide-Nanotube Biochips for Label-Free Detection of Multiple pathogens. // 2010. Small. V.6. P.1092-1095.
91. R. de la Rica, E.Mendoza, L.M.Lechuga, H.Matsui, Label-free Pathogen Detection with Sensor Chips Assembled from Peptide nanotubes. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V.47. P.9752-9755.

92. R. de la Rica, C.Pejoux, and H.Matsui. Assemblies of Functional Peptides and Their Applications in Building Blocks for Biosensors. // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V.21. P.1018-1026.
93. N.Santhamoorthi, P.Kolandaivel, L.Adler-Abramovich, E.Gazit, S.Filipek, S.Viswanathan, A.Strzelczyk, V.Renugopalakrishnan. Diphenylalanine peptide nanotube: charge transport, band gap and its relevance to potential biomedical applications. // *Adv. Mat. Lett.* 2011. V.2 P. 100-105.
94. L.Yu, I.A.Banerjee, X.Gao, N.Nuraje, and H.Matsui. Fabrication and Application of Enzyme-Incorporated Peptide nanotubes. // *Bioconjugate Chem.* 2005. V.16. P. 1484-1487.
95. A.B.Seabra, N.Duran. Biological applications of peptide nanotubes: An overview. // *Peptides.* 2013. V.39. P.47-54.
96. O.Carny, D.E.Shalev, and E.Gazit. Fabrication of Coaxial Metal Nanocables Using a Self-Assembled Peptide Nanotube Scaffold. // *Nano Letters.* 2006. V.6 N.8 P.1594-1597.
97. Y.Song, S.R.Challa, C.J.Medforth, Y.Qiu, R.K.Watt, D.Pena, J.E.Miller, F. van Swol, J.A.Shellnut. Synthesis of peptide-nanotube platinum-nanoparticle composites. // *Chem. Commun.* 2004. V.9. P.1044-1045.
98. N.Sopher, Z.Abrams, M.Reches, E.Gazit, Y.Hanein. Integrating peptide nanotubes in micro-fabrication processes. // 2007. *J. Micromech. Microeng.* V.17. P.2360–2365.
99. L.Adler-Abramovich, M.Badihi-Mossberg, E.Gazit, J.Rishpon. Characterization of peptide nanostructure-modified electrodes and their application for ultrasensitive environmental monitoring. // 2010. *Small.* V.6. P.825–831.
100. L.Adler-Abramovich, D.Aronov, P.Beker, M.Yevnin, S.Stempler, L.Buzhansky, G.Rosenman and E.Gazit. Self-assembled arrays of peptide nanotubes by vapour deposition. // *Nature nanotechnology.* 2009. V.4. P.849-854.

101. N.Admursky, M.Molotskii, D.Aronov, L.Adler-Abramovich, E.Gazit and G.Rosenman. Blue Luminescence Based on Quantum Confinement at Peptide nanotubes // Nano Letters. 2009. V.9. N.9. 3111-3115.
102. A.Handleman, P.Beker, N.Admursky, G.Rosenman. Physics and engineering of peptide supramolecular nanostructures. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V.14. P.6391-6408.
103. O.Svelto. Principles of Lasers. // Plenum Press: New York, 1998.
104. N.Admursky, M.Molotskii, E.Gazit and G.Rosenman. Elementary Building Blocks of Self-Assembled Peptide nanotubes. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V.132. P.15632-15636.
105. N.Admursky, E.Molotskii, E.Gazit and G.Rosenman. Self-assembled bioinspired quantum dots: Optical properties. // Appl. Phys. Lett. 2009. V.94. P.216907.
106. N.Admursky, P.Beker, I.Koren, B.Bank-Srour, E.Mishina, S.Semin, T.Rasing, Y.Rosenberg, Z.Barkay, E.Gazit, and G.Rosenman. Structural Transition in Peptide Nanotubes. // Biomacromolecules. 2011. V.12. P.1349-1354.
107. A.Heredia, I.Bdikin, S.Kopyl, E.Mishina, S.Semin, A.Sigov, K.German, V.Bystrov, J.Gracio and A.Kholkin. Temperature-driven phase transformation in self-assembled diphenylalanine peptide nanotubes. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2010. V.43. P.462001.
108. M.Jaworska, A.Jeziorna, E.Drabik, and M.J.Potrzebowski. Solid State NMR Study of Thermal Processes in Nanoassemblies Formed by Dipeptides. // J. Phys. Chem. C. 2012. V.116. P. 12330-12338.
109. I.Bdikin, V.Bystrov, S.Kopyl, R.P.G.Lopez, I.Delgadillo, J.Gracio, E.Mishina, A.Sigov, and A.L.Kholkin. Evidence of ferroelectricity and phase transition in pressed diphenylalanine peptide nanotubes. // J. Appl. Phys. 2012. V.100. P.043702.
110. S.Semin, A. van Etteger, L.Cattaneo, N.Admursky, L.Kulyuk, S.Lavrov, A.Sigov, E.Mishina, G.Rosenman, T.Rasing. Strong Thermo-Induced Single

- and Two-Photon Green Luminescence in Self-Organized Peptide Microtubes. // 2014. *Small*. Published online. Doi: 10.1002/sml.201401602.
111. N.Admursky, P.Beker, J.Schklovsky, E.Gazit and G.Rosenman. Ferroelectric and Related Phenomena in Bioinspired Nanostructures. // *Ferroelectrics*. 2010. V.399. P.107-117.
 112. N.Balke, I.Bdikin, S.V.Kalinin, and A.L.Kholkin. Electromechanical Imaging and spectroscopy of Ferroelectric and Piezoelectric Materials: State of the Art and Prospects to the Future. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. V.92. P.1629-1647.
 113. J.Lee, J.Ryu, C.Park. Bio-inspired fabrication of superhydrophobic surfaces through peptide self-assembly. // 2009. *Soft Matter*. V.5. P.2717–2720.
 114. G.L.Pervolich, L.K.Hansen, A.J.Bauer-Brandl. The Polymorphism of Glycine. // 2001. *Therm. Anal. Calorim.* V.66. P.699–715.
 115. G.Albrecht, R.B.Corey. The Crystal Structure of Glycine. // 1939. *J. Am. Chem. Soc.* V.61. P.1087-1103.
 116. Y.Iitaka. The crystal structure of γ -glycine. // 1961. *Acta Crystallogr.* V.14. P.1-10.
 117. Y.Iitaka. The crystal structure of β -glycine. // 1960. *Acta Crystallogr.* V.13. P.35-45.
 118. G.Hofmann, N.Neumann, H.Budzier. Pyroelectric single-element detectors and arrays based on modified TGS. // 1992. *Ferroelectrics*. V.133. P.41-45.
 119. R.Pepinsky, K.Vedam, S.Hoshino, Y.Okaya. Ferroelectricity in D-glycine nitrate $(NH_2CH_2COOH)_2 * HNO_3$. // 1958. *Phys. Rev.* V.111. P.430-432.
 120. E.Seyedhosseini, M.Ivanov, M.Bystrov, I.Bdikin, P.Zelenovskiy, V.Y.Shur, A.Kudryavtsev, E.D.Mishina, A.S.Sigov, and A.L.Kholkin. Growth and Nonlinear Optical Properties of β -Glycine Crystals Grown on Pt substrates. // *Cryst. Growth. Des.* 2014. V.14. I.6. P.2831-2837.
 121. R.A.Van Santen. The Ostwald step rule. // 1984. *J. Phys. Chem.* V.88. P.5768-5769.

122. K.H.Ernst, K.Christmann. The interaction of glycine with a platinum (111) surface. // 1989. Surf. Sci. V.224. P.277-310.
123. A.Heredia, V.Meunier, I.K.Bdikin, J.Gracio, N.Balke, S.Jesse, A.Tselev, P.Agarwal, B.G.Sumpter, S.V.Kalinin, and A.L.Kholkin. Nanoscale Ferroelectricity in Crystalline γ -Glycine. // Adv. Func. Mat. 2012. V.22. I.14. P.2996-3003.
124. E.Seyedhosseini, I.Bdikin, M.Ivanov, D.Vasileva, A.Kudryavtsev, B.J.Rodriguez, A.L.Kholkin. Tip-induced domain structures and polarization switching in ferroelectric amino acid glycine. // 2015. J. Appl. Phys.
125. F.Peter, A.Rudiger, K.Szot, R.Waser, B.Reichenberg. Sample-tip interaction of piezoresponse force microscopy in ferroelectric nanostructures. // 2006. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. V.53. P.2253-2260.
126. R.E.Newnham. Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure. // Oxford University Press, 2005.
127. U.Ozgur, Ya.I.Alivov, C.Liu, A.Teke, M.A.Reshchikov, S.Dogan, V.Avrutin, S.-J.Cho, H.Morcoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices. // 2005. J. Appl. Phys. V.98. P.041301.
128. F. Kagawa, S. Horiuchi, N. Minami, S. Ishibashi, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, Y. Tokura. Polarization Switching Ability Dependent on Multidomain Topology in a Uniaxial Organic Ferroelectric. // 2014. Nano Lett. V.14. P.239-243.
129. A. K. Tagantsev, L. E. Cross, J. Fousek. Domains in Ferroic Crystals and Thin Films. // Springer, New York, 2010.
130. E. G. Fesenko, V. G. Gavriyachenko, M. A. Martinenko, A. F. Semenchov, I. P. Lapin. Structure of rhombohedral ferroelectric barium titanate. // 1973. Ferroelectrics. V.6 P.215-218.
131. C. L. Jea, S. B. Mi, K. Urban, I. Vrejoiu, M. Alexe, D. Hesse. Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films. // 2008. Nat. Mater. V.7. P.57-61.

132. N. A. Pertsev, A. L. Kholkin. Subsurface nanodomains with in-plane polarization in uniaxial ferroelectrics via scanning force microscopy. // Phys. Rev. B. V.88. P.174109.
133. K. Kobayashi, S. Horiuchi, R. Kumai, F. Kagawa, Y. Murakami, Y. Tokura. Electronic Ferroelectricity in a Molecular Crystal with Large Polarization Directing Antiparallel to Ionic Displacement. // 2012. Phys. Rev.Lett. V.108. P.237601.
134. S. Horiuchi, R. Kumai Y. Tokura. Hydrogen-Bonding Molecular Chains for High-Temperature Ferroelectricity. // 2011. Adv. Mater. V.23. P.2098-2103.
135. S. Horiuchi, F. Kagawa, K. Hatahara, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami, Y. Tokura. Above-room-temperature ferroelectricity and antiferroelectricity in benzimidazoles. // 2012. Nat. Comm. V.3. P.1308.
136. M. Molotskii, A. Agronin, P. Urenski, M. Shvebelman, G. Rosenman, Y. Rosenwaks. Ferroelectric Domain Breakdown. // 2003. Phys. Rev. Lett. V.90. P.107601.
137. Н.Бломберген. Нелинейная оптика. М.: Мир, 1996. 424 с.
138. И.П.Шен. Принципы нелинейной оптики, пер. с англ. М.: Наука, 1989. 561 с.
139. Nystrom M. J., Wessels B. P., Lin. W. W., Wong. PG. K., Neumayer D. A., Marks T. J. Nonlinear optical properties of textured strontium barium niobate thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition // Appl. Phys. Lett. 1995. V.66. P.1726.
140. R.W.Boyd. Nonlinear Optics. Academic Press, San Diego, CA. 2003, 578 pp.
141. A.Handelman, S.Lavrov, A.Kudryavtsev, A.Khatchaturiants, Y.Rosenberg, E.Mishina, G.Rosenman. Nonlinear Bioinspired Peptide Nanostructures. // Advanced Optical Materials. 2013. V 1. P.875-884.
142. E.D.Mishina, N.E.Sherstyuk, D.R.Barskiy, A.S.Sigov, Yu.I.Golovko, V.M.Mukhortov, M.De Santo, and Th.Rasing. // J. Appl. Phys. 2003. V.93. P. 6216.

143. N.I. Ostapenko, V.I. Sugakov, and M.T. Shpak. Spectroscopy of defects in organic crystals. // 1993, Dordrecht Boston: Kluwer Academic Publishers. viii, 261 p.
144. J.C. Hicks and E.J. Mele. Continuum Model for Vibrational Excitations of Conjugated Polymers. // Physical Review B. 1986. V.34. P. 1091-1100.
145. A.Wojciechowski, L.Alzayed, I.Kityk, J.Berdowski, Z.Tylczynski. Laser induced phenomena in gamma-glycine crystals. // Optica Applicata. 2010. V.40. P. 1007-1012.
146. E.Winkler, P.Etchegoin, A.Fainstein, C.Fainstein. Luminescence and resonant Raman scattering of color centers in irradiated crystalline L-alanine. // Physical Review B. 1998. V.57. P. 13477-13484.
147. M.Wang, S.Xiong, X.Wu, P.K.Chu. Effects of water molecules on photoluminescence from hierarchical peptide nanotubes and water probing capability. // Small. 2011. V.7. P.2801-2807.