

НАНОСТРУКТУРИ КРИСТАЛІЧНОЇ БУДОВИ: ВЛАСТИВОСТІ, БІОЛОГІЧНЕ, МЕДИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ



Нагорна Томіла,
tamilanagornaya@ukr.net

Нагорна Т.І.¹, Горчакова Н.О.¹, Шаторна В.Ф.², Чекман І.С.¹

¹ Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, м. Київ, Україна

² ДУ "Дніпропетровська медична академія МОЗ України", м. Дніпропетровськ, Україна

Ключові слова: нанокристали, кристалічна решітка, квазікристали, транспорт лікарських засобів.

Актуальність. Сучасний етап розвитку нанонауки характеризується появою нових класів нанорозмірних матеріалів, які мають кристалічну будову. Кристалічна будова речовин надає наноматеріалам особливі фізичні, хімічні, фізико-хімічні, біологічні, структурні властивості. Тому нанокристалічні матеріали, як наноструктури, є перспективними для створення ефективних лікарських препаратів, засобів діагностики, новітніх приладів медичного призначення [12-15].

Нанокристалічні структури характеризуються оптимальною впорядкованістю внутрішньої будови та тривимірною просторовістю. **Кристалом** називається тіло, що в силу своїх властивостей приймає форму, обмежену площинами, що відіграють грані, які можуть набувати характеристики багатогранності. Кристал може мати форму багатогранника, з визначеною симетрією, фізичними властивостями, яка визначає анізотропію багатьох фізичних характеристик. Монокристал набуває електричних, теплових, механічних (іноді й магнітних) параметрів. Детальним вивченням їх властивостей займається кристалофізика. **Полікристали** складаються з великої кількості блоків з вираженою мікроскопічною структурою та подібними властивостями монокристалу [9].

Існують також двовимірні системи, до яких належать плівки, квантові ями. Будь-які зв'язки атомів, молекул або іонів в цих системах здійснюються за допомогою електричної взаємодії (між частинками домінують електричні сили притягання), баланс між далеко діючим притяганням та короткодійним відштовхуванням зумовлює основні властивості тих чи інших речовин. Хімічний зв'язок – це явище взаємодії атомів, що обумовлене перекиванням електронних хмар частинок, зв'язками між сусідніми

частинками. В кристалах можуть утворюватися молекулярні і йонні зв'язки. При утворенні іонних зв'язків (наприклад, Na+Cl-) відбувається розподіл електричного заряду, який практично повністю локалізований поблизу іонів, внаслідок цього їх можна розглядати як молекулярний кристал, де провідну роль зазнають не нейтральні атоми, а заряджені іони [9].

Методи синтезу, пошуку та досліджень наноструктур кристалічної будови. Наночастинки виготовляють за допомогою різних методів, які включають в себе самозбірку з атомів ("знизу вверху") та подрібнення мікрочастинок ("зверху вниз"). Наночастинки, отримані в рідкому середовищі, відрізняються від інших класів неорганічних матеріалів високим ступенем контролю за їх кристалічною структурою. Розмір, форма, фізичні властивості можуть змінюватися в процесі синтезу, тому універсальність методів синтезу передбачає впровадження наноматеріалів в медицину, фармакологію, фармацію, хірургічну практику, в інженерні прилади та додатки обстежувальної техніки хворих.

Знаючи структуру елементарної комірки кристалу, силу тривимірної періодичності, можна встановити будову атомів у будь-якій іншій комірці. Показана можливість внесення атомів срібла в кубічні решітки цинку селеніду та встановлені їх структурні і оптичні властивості. Отримання порошкоподібних наночастинок Ag-ZnSe хімічним способом дозволяє контролювати структуру, поверхневі властивості та змінювати функції матеріалу. За допомогою рентгенівської дифракції, УФ-видимої спектроскопії, фотолюмінесценції, просвічуючої електронної мікроскопії встановлені фізичні та фізико-хімічні властивості цього композиту [32].

Квазікристали мають новий тип симетрії, являючи собою періодичну структуру з атомів та молекул, що реалізується шляхом трансляцій елементарних блоків з відповідним розміщенням атомів в композиті. Квазікристали також можуть бути розташовані в орієнтаційному порядку, тобто їх положення реалізується співпадінням атомних позицій один з одним за умови повороту навколо певної осі. Якщо кристал має вісь симетрії восьмого порядку, то це значить, що його кристалічна решітка не зміниться після повороту на одну восьму кола. Одержання квазікристалів та квазікристалічних фаз пов'язане з великими швидкостями переходу ($10^4 - 10^6$ K/c) із рідкого або газоподібного стану у твердий. В 1984 році описаний металевий сплав з незвичайними властивостями – віссю симетрії 5-го порядку (Шехтман, Нобелівська премія за 2011 р.), що був отриманий швидким охолодженням розплаву алюмінію і марганцю. Пізніше були отримані речовини, у яких вісь симетрії досягала сьомого, восьмого, дванадцятого порядків та ін., що не характерно для звичайних кристалів [2]. Показано, що в новому матеріалі реалізується некристалічний і неаморфний тип порядку, тому речовину назвали квазікристалом. Наявність різких дифракційних максимумів свідчило про присутність атомів, які характерні для кристалів, оскільки атоми в різних ділянках відбивають пучок електронів, однак, разом з тим, симетрія дифракційної картини, що спостерігалася, не повинна існувати в будь-яких кристалічних речовинах. Тому **квазікристал** – це твердий металічний сплав з дальнім порядком, дифракційні піки якого розміщені з некристаліграфічною симетрією [3].

Фонон – квазічастинка в кристалічному твердому тілі, яка за своєю природою є хвилею коливань атомів навколо їхніх рівноважних положень, відіграє важливу роль у фізиці твердого тіла, зумовлює теплопровідність кристалів і обмежує електричну провідність. Дослідження нанокристалів в сплаві $Al_{50}Ni_{50}$ належить до моделі, за допомогою якої вивчають структуру та теплові характеристики центрів кристалізації. За умов утворення центрів кристалізації досліджують локальні структурні зміни у переохолоджених розплавах. Електрони переносять теплову енергію. Висока швидкість поширення пружних хвиль зумовлює підвищену теплопровідність, тому розробники апаратури медичного та фармакологічного призначення зацікавлені в регулюванні термоелектричних ефектів для виготовлення якісних засобів технічної підтримки приладів. Підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну набуло особливого значення. Опис кінетики зростання великих нанокристалів розміром > 3 нм V_2 -фази в початкових умовах проводили за допомогою “аморфізування” частини моделі так, щоб початково заданий нанокристал зміг зростати площинами типу (100) і (110). Якщо в початкових умовах задати достатньо велику грань типу (100), то дуже швидко ріст стає багатоголовим з виступами, які обмежені гранями типу (110). Значення стратегії покращення параметрів перетворення теплової енергії в електричну за рахунок збільшення коефіцієнта термоелектричної потужності, модифікації хімічного складу матеріалу, використання просторово-неоднорідних матеріалів є важливим, оскільки термоелектроперетворювачі нового покоління складаються на основі наноб'єктів типу надграток, нанодотів і квантових точок. Теплова енергія твердого тіла зосереджена в пружних ко-

ливаннях його частинок, тому швидкість звуку легко вимірюють у твердих тілах [4, 8, 10].

Цілеспрямований транспорт наночастинок обумовлює проникнення лікарського засобу до органу мішені та тканин хворого організму [12]. В якості доставки лікарських речовин використовують фулерени, ліпосоми, дендримери, наносфери, полімерні міцели та ін. Наночастинки сферичної монологічної форми, які містять нанорозмірні компоненти, мають більшу активність за рахунок швидкого всмоктування через мембрани, зайняття більшої площі за рахунок зовнішньої поверхні мембрани. Швидкість виділення залежить від їх розмірів, що дозволяє частинкам розчинятися зі швидкістю, яка перевищує звичайні лікарські засоби. Нанокapsули, ліпосоми, дендримери відносять до сферичних контейнерів з товщиною стінки 10–30 нм. Нанокристали в порівнянні з іншими наноматеріалами мають вагомі переваги. Перш за все до переваг використання нанокристалів в фармакології є можливість виготовлення нових лікарських засобів. Нанокристалічну структуру в сплавах отримувати методом контролювання кристалізації аморфної фази, що дозволяє створювати двохфазні системи, в складі яких по мірі росту нанокристалів мікроструктура вагово змінюється. Нанокристали одного і того ж розміру в різних системах можуть бути як бездефектними, так і містити значну кількість дефектів, важливу роль в цьому процесі відіграє зміна складу [1].

Дія ліків залежить від багатьох важливих факторів, в першу чергу, від хімічної будови. Саме хімічна структура має вирішальне значення для цілеспрямованого синтезу нових лікарських препаратів. Фармакологічна активність речовин залежить також від квантово-хімічних властивостей: величини зарядів на атомах, загальної енергії, дипольного моменту, теплоти утворення, вищої зайнятої молекулярної орбіталі й нижчої вакантної молекулярної орбіталі, функціональних груп, типів зв'язку та розміщення, просторової будови молекули, просторової ізометрії молекул тощо. Має значення метод конденсації з пари, оскільки пара однієї рідини (дисперсна фаза) диспергується в об'ємі іншої рідини (дисперсійне середовище) [12, 14].

Фулерени можуть створювати нанокристалічні структури. Фулерени володіють високою електровід'ємністю, внаслідок цього вони активно вступають у різні реакції з атомами, іонами, радикалами тощо і можуть застосовуватися в медицині, техніці, фармакології, фармації. Якщо атоми іншої речовини приєднують до фулеренів зсередини їхньої структури, то такі композити називають “ендофулерени”, а за умови приєднання до вуглецевого каркаса інших речовин ззовні, то утворюються “екзофулерени”. Закристалізований фулерен C_{60} за типом хімічного зв'язку належить до молекулярних кристалів. Кристал формують ван-дер-ваальсівські взаємодії, тому кристалічна ґратка забудовується за принципом щільної упаковки [6].

Зі збільшенням кількості атомів вуглецю у фулереновій молекулі збільшується одна з її осей, що зумовлює перетворення його на вуглецеву нанотрубку. На основі фулеренів розроблюють високоефективні сорбенти для стаціонарних захисних систем медичного призначення. Сорбенти у біологічно активних середовищах захоплюють радіонукліди, токсини, хімічні сполуки. Функціоналізація кристалічних структур дозволяє керувати розчинністю у рідинах, створювати водорозчинні нетоксичні сполуки, які

можна використовувати для доставки лікарських засобів. Мінерал шунгіт містить фулерени, тому його застосовують для лікування захворювань шкіри та в косметології. Фулерени та нанотрубки дозволяють збільшити термін використання протезів у травматології [16].

Епітаксія. Гомо- та гетеро епітаксія. Епітаксія – вирощування монокристалу при температурі, меншій за температуру його плавлення. Епітаксія використовується для отримання монокристалічних тонких плівок, поділяється на гомоепітаксію та гетероепітаксію. **Гомоепітаксія** являє собою виготовлення плівки і підкладки з однаковою кристалічною решіткою. Спрямований ріст монокристалічної структури може спостерігатися за рахунок дотику приблизно однакових комірок.

Гетероепітаксія – це вид епітаксії, коли зростаючий шар відрізняється за хімічним складом від речовини підкладки. Ефект невідповідності добре вивчений в атомах з кінетикою росту. На неузгодженість кристалізації частинки більшого розміру, наприклад, при використанні глобулярних білків і наночастинок, впливає енергія взаємодії між частинками, яку часто можна порівняти з тепловими флуктуаціями [37].

Сучасно технічно добре розроблені методи отримання монокристалів за напівпровідниковими характеристиками матеріалів. Узгоджені когерентні структури, частково узгоджені структури та неузгоджені структури характеризуються енергетичними позиціями атомів за характером кристалографічної відповідності двовимірної структури, повне узгодження кристалічних структур плівки і підкладки можливе тільки за гомоепітаксії. До переваги вирощування кристалів із сплаву відносять високу швидкість росту і можливість вирощувати великі монокристали. Підтверджено розрахунками – гетероепітаксія може спостерігатися за достатньо малих невідповідностей. Початкове утворення великої кількості зародків, які володіють великою швидкістю формування, належить до орієнтованого зародження, тому переважаюча швидкість росту одного виду зародків над іншими зазначає орієнтований ріст, зміна кристалічного стану певних зародків після їх стикання з іншими зародками покликана забезпечити утворення плівки кристалічної орієнтації з найнижчою вільною енергією. Це явище називається рекристалізацією. Метод низькотемпературної кристалізації є єдиним можливим для отримання кристалів речовин, плавлячись інконгруентно або маючи фазовий перехід поблизу температур плавлення, недоліком методу кристалізації з розчину або з парової пари є повільний ріст кристалу, важкості підбору розчинників, які б не спричинили забруднень кристалів. Комбінація великої кількості дискретних систем низької вимірності належить структурі типу надгратки. Закон дисперсії вільних носіїв заряду та ширина забороненої зони належать до основних показників вивчення будови надгратки. Закон дисперсії відповідає умові періодичності залежності енергії електрона від хвильового числа, яка задається співвідношенням. Заборонена зона – смуга заборонених для електрона енергій між найнижчим дозволеним для нього енергетичним рівнем зони провідності і найвищим дозволеним енергетичним рівнем валентної зони. Вивчення показників забороненої зони проводять для вивчення діелектричних властивостей матеріалів. Для виготовлення світлодіодів та лазерів використовують прямозонні напівпровідники [6, 7].

Спрямована збірка з ліганд-стабілізованими наночастинками може призвести до утворення наноструктур. Дальні кулонівські взаємодії між наночастинками при нанесенні блок-сополімерів зумовлюють явище, яке відповідає стратегії виготовлення нагдраток наночастинок. Надгратки можна використовувати для досліджень в області метаматеріалів [28]. **Метаматеріали** – це штучні, композитні матеріали, які відрізняються за електромагнітними показниками, що формують склад та визначаються особливим розміщенням і структурою (кільцеподібна, рулонна тощо) компонентів, які не зустрічаються в природі. З метою медичного використання за допомогою метаматеріалів можна проектувати електромагнітні та оптичні властивості матеріалів, структурними одиницями яких є структури з кубічною симетрією. Існують також метаматеріали зі збільшеною електричною проникністю і магнітною сприйнятливостю, ефективність яких збільшується на багато порядків у порівнянні зі звичайними речовинами. Термін “метаматеріали” особливо часто застосовують по відношенню саме до таких матеріалів, управлінням структурою компонентів матеріалу дає нову ступінь свободи в конструюванні їх властивостей [23].

Надгратка – це періодична послідовність шарів різних напівпровідників, нарощених один на одного у напрямку, перпендикулярному до площини шарів, товщина яких більша за період їхньої кристалічної ґратки, але менша за довжину вільного пробігу носіїв заряду. Мінізони показують енергетичні рівні квазічастинок, у спектрах поглинання й люмінесценції багатьох кристалів з’являються єдині власні, не пов’язані з домішками й дефектами вузькі смуги, обумовлені поглинанням і випромінюванням екситонів. Важливого значення набуває співвідношення підбар’єрних мінізон з величиною невизначеної енергії, спричиненою процесами розсіювання. Підхід до розв’язання рівняння Больцмана для надгратки по відношенню до тривимірних кристалів має певну специфіку, оскільки закони дисперсії носіїв заряду, що рухаються паралельно і перпендикулярно до осі надгратки, принципово різні, немає підстав очікувати, що час релаксації носіїв у надгратці, як у звичайних напівпровідниках, залежить тільки від енергії носія. У змінному електричному полі електропровідність стає величиною комплексною, тому за відсутності зовнішнього електричного поля носії заряду в певний спосіб розподілені за енергією, і цей розподіл описується функцією Фермі-Дірака. Накладення електричного поля змінює енергію носіїв заряду і відповідно їхній розподіл за енергією також. [6; 18, 41].

Виготовлення сфалеритів/вюрцитів. Кристали сульфіду цинку (ZnS) кристалізуються у вигляді кубічної сфалеритної структури. Таку структуру ще називають структурою цинкової обманки. Структура сфалериту має кубічну упаковку, тим самим нагадує структуру алмазу, елементарна комірка містить чотири аніони сірки і чотири катіони цинку, координаційне число 4, на відміну від цього структура вюрциту має гексональну упаковку, елементарна комірка якої відрізняється від сфалериту, структури сфалериту і вюрциту характерні для більшості напівпровідникових кристалів: AgI, AlP, GaP [9]. Екситони вюрцит (2-3,5 нм) та цинкової обманки квантових точок кадмію селеніду CdSe досліджуються за допомогою різних методів, наприклад, з використанням фотолумінесценції спектроскопії в діапа-

зоні температур від 5 К до кімнатної температури. Встановлено, що подібно до кристалічних структур, в вюрцитах та цинкових обманках спостерігається рівень розщеплення енергії на рівні 2,4-5 MeV (мегаелектронвольт). Розроблені нові квантові точки витягнутої форми, з співвідношенням сторін 1,15:1, які допомагають в дослідженнях кристалічної будови вюрцита та цинкової обманки. Вюрцита і цинкова обманка CdSe оптично невиразні, тому експериментальні та теоретичні результати підтверджуються за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії. Анізотропія – неподібність властивостей середовищ, наприклад, показників теплопровідності, швидкості звуку та ін. по різних напрямках всередині одного середовища. Анізотропія є характерною властивістю кристалічних тіл, які мають кубічну симетрію, при цьому властивості виявляються зазвичай в монокристалах. А також з експериментальних досліджень встановлено, що існує зв'язок між формою анізотропії та обмінними взаємодіями, які домінують за своїми ефектами над полями анізотропії (термін, характеризуючий величину магнітної анізотропії) та поділом, який індукується в потрібному діапазоні розмірів [26].

Кристалізація речовини залежить від перетворення неупорядкованої сукупності атомів рідини або газу (молекулярний тип кристалічної решітки: у вузлах кристалічних ґраток знаходяться молекули вуглекислого газу, мають міжмолекулярну взаємодію) у регулярні кристалічні решітки. Відомі процеси гвинтової осі, площини дзеркального ковзання і трансляції. Механічні властивості твердих тіл відповідають внутрішнім зв'язкам між молекулами й атомами речовини. Пружність, міцність, твердість і в'язкість залежить від сили зв'язку атомів у кристалах, погодження питомої густини. Вивчення керування кінетикою росту дозволило створити зростаючу наноархітектурну вюрциту двійкової тривимірної сполуки $ZnSexS1-x$. Структура вюрциту – це подібна до структури сфалериту (ZnS) (природний сульфід цинку, який кристалізується в кубічній сингонії) речовина, яка складається з двох вставлених одне в одного гексональних решіток. Зрідка зустрічаються двійники з дублюванням по площинам, можливе існування часткових дислокацій з утворенням дефекту упаковки. Дислокація може утворювати нескінченну спіраль. Гексональна елементарна чарунка містить виконання тетраедричної координації, тому цікавим є відношення різних видів зв'язку в кристалографічних напрямках. Направленість векторів електричного поля, поляризованості, векторних величин різна в анізотропії [47].

Стехіометрія – наука, що вивчає кількісний (елементний) склад речовин, їх енергетичний стан та зміни, що відбуваються за проведення перетворення як у природі, так і в промислових процесах. Двійкова вюрцита є компонентом для дослідження блоків $ZnSexS1-x$ з метою створення бікристалічних та трикристалічних 3D розгалужених наноархітектур різноманітної конфігурації, морфології, де ріст відбувається повздовжньо (кут відносно напрямку – 148 градусів, 109,5 градуса між гілками). Синтез нанодротів ZnO проводять за допомогою гідротермального процесу, вюрцита ZnO має гексональну структуру, також добре кристалізована з високим ступенем чистоти. Пігмент карамельного кольору відіграє важливу роль в побудові нанодротів, тому на підставі цих результатів пропонують спосіб утилізації екологічних забруднень [35, 47].

Проводять вивчення нанодротиниок галію фосфіду (GaP) за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) з високою роздільною здатністю. Теоретично в широкому діапазоні довжин хвиль можна налаштувати формування потрібних $Al_xGa_{1-x}P$ і $GaAs_yP_{1-y}$ сполук гексональної кристалічної структури. Нанодротинки GaP показали сильне випромінювання в діапазоні довжини хвиль 594 нм. Шляхом введення алюмінію або арсену в нанодротинки GaP можна отримати напівпровідники [17].

За допомогою рентгенівської дифракції, просвічуючої електронної мікроскопії, відповідності швидкого перетворення Фур'є, нанорозмірних елементарних масштабувань охарактеризовані монокристалічні потрібні або четвертинні вюрцити нанострічок напівпровідника, який містить мідь, індій, галій та сульфур ($CuInS(2)$, $CuIn(x)Ga(1-x)S(2)$), де детальне дослідження механізму росту шляхом моніторингу структури та морфології визначає те, що нанокристали $Cu(1,75)S$ формуються першими в якості каталізатора для подальшого зростання нанострічки [9]. Нанострічки $Cu(1,75)S$, $Cu-In-S$ і $Cu-In-Ga-S$ зазнають перенасичення з використанням каталізатора, тому вони кристалізуються з утворенням вюрцитної $CuInS(2)$ або $CuIn(x)Ga(1-x)S(2)$ фази. Отриманий метод може відкрити нові шляхи для синтезу інших різних наноструктурованих потрібних і четвертинних напівпровідників, таких як $CuInSe(2)$ і $CuIn(x)Ga(1-x)Se(2)$ [34].

Надґратки викликають зміни в фізичних властивостях матеріалів, до складу яких вони входять, що полягає в спонтанній сегрегації нанокристалізації, яка відбувається в колоїдному розчині після самозбірки 5 нм додекантіол-пасивних нанокристалів Au (dodecanethiol-passivated Au nanocrystals). Окремий домен в кристалічній решітці відіграє важливу роль відносно стехіометрії матеріалів. Поділ дозволяє ексклюзивний вибір одного домену та полікристалічних наночастинок тому, що виробництво вищих кристалів проводиться цільними компонентами [25].

Надґратки кристалічної форми найчастіше виготовляють з синтетичних наночастинок, тому що виготовлення біогібридних структур, включаючи біологічні будівельні матеріали, належить до складних задач. Наноклітини на основі білків забезпечують складний, монодисперсний і чіткий геометричний каркас для функціоналізації різними матеріалами, такі клітини використовують для програмування самозбірки інкапсульованих речовин, тому можна інкапсулювати РНК або суперпарамагнітні наночастинки оксиду заліза [31].

Надґратки з алюмінієм, нітритом галію $GaN/Al(Ga)N$ мають великий потенціал в якості активних елементів оптоелектронних приладів. Наявні технології мають низку недоліків, заснованих на невідповідності між нітритом галію GaN з квантовими ямами, бар'єрі нітриту алюмінію AlN . Незалежно від напрямку температури росту властивості надґратки пов'язані з підкладкою, на якій вона росте, ефект відбувається за рахунок залишкової деформації у півці. Показано, що Ga -представник GaN/AlN надґратки на AlN на сапфірі має вищі структурні якості, ніж N -представник GaN/AlN CP на C -подібних 4 підкладках, до складу яких входить сіліцій [30, 45, 48].

Одинарні надґратки володіють одностороннім проникненням, тобто проникненням електронів з еміттера в базу. Двійкова гетероструктура відповідно характеризується

закриваючим широкозонним р3-шаром подібного до бази типу провідності, тому другий потенціальний бар'єр перешкоджає виходу електронів з базового регіону. Плазмонні властивості самоорганізованих двійкових надграток нанокристалів пов'язані з вивченням сили ближнього поля зв'язків між сусідніми плазмонними нанокристаллами, які вивчають методом мікроспектрофотометрії та електронної мікроскопії. Самоорганізовані багатокомпонентні нанокристали надгратки являють собою поліфункціональну платформу для раціонального проектування макроскопічних тривимірних плазмонних метаматеріалів з виникаючими оптичними характеристиками [46].

Температурна залежність ширини забороненої зони напівпровідника полягає в температурних змінах енергетичної щільності, з ростом температури кордони між забороненою зоною і дозволеними зонами починають розмиватися. Коливання решітки стимулює різні ефекти. Побудова графіків щільності станів для різних значень температур дозволяє дослідити вплив температури на ширину забороненої зони напівпровідника. Авторами встановлено висновок, що температура впливає на ширину забороненої зони [5].

Аморфний кремнезем (SiO₂) являє собою неорганічну речовину, яку використовують в напівпровідникових схемах. Через його механічні властивості, високу діелектричну міцність, селективність відносно хімічної модифікації, аморфний кремнезем став ключовим матеріалом у хроматографії [21].

Проведений новий спосіб виготовлення матеріалів і конструкцій оксиду олова (SnO₂). Виготовлення нанокристалічних частинок за допомогою електронно-стимульованого окислення досліджене просвічуючою електронною мікроскопією, де нанокристали оксиду олова (SnO) розмірами від кількох до десятиків нанометрів були перетворені з монокристалічного олова при опроміненні 200 кеВ. Процес включає кристалізацію шару аморфної поверхні SnO і окислення внутрішньої кристалічної підкладки олова [33].

Нанокристали оксиду кобальту CoO та Co кубічної кристалічної будови отримують шляхом термічного розкладання кобальту (II), ацетат тетрагідрату в суміші з олеїламином і олеїною кислотою під захистом газоподібного азоту при 300° С протягом 2 год. Застосування магнітної поведінки CoO і комбінація наданих наночастинок також пролити світло на синтез і магнітні властивості антиферомагнітних і феромагнітних наноматеріалів [22].

Нанокристалічний оксид титану TiO₂ отримують за допомогою золь-гель методу й золь-гель методу в поєднанні з гідротермальною обробкою. В проведенні дослідів використали рутилізацію. Рутилізація – отримання із використаної готової продукції шляхом її переробки нової продукції (виробництво паперу з макулатури, металу із металобрухту та ін.). Порівняні властивості двох серій фотокатализатора, тому явище рутилізації має ефективність в серії фотокатализаторів, які додатково зазнавали проведення гідротермального процесу. При порівнянні цих двох фотокатализаторів та комерційного P25 фотокатализатора, SG-1023 встановлено, що найбільш світлочутливий фотокатализатор має фотодеградацію і мінералізацію фенолом [38].

Прогрес відбувається в дослідницькій діяльності самозбірки багатограних нанокристалів. Досвід комп'ютерного моделювання показує, що нанорозмірні багатогранники Ag самостійно збираються в щільні пакування. За участю адсорбції багатогранники називають квазітвердими частинками. Осаджуючим шляхом компоненти збираються до тривимірних суперкристалів міліметрового розміру [27; 42].

Огляд проблем формування наноматеріалів зосереджує увагу дослідників та вчених на процедури вилучення, особливо з лігноцелюлозної біомаси, технологічні розробки, застосування на основі матеріалів нанокристалічної целюлози. Нанокристалічна целюлоза – найпоширеніший біополімер, є одним з найбільш перспективних матеріалів. Використання поновлюваних джерел енергії як матеріалів для промислового застосування стає рушійним у зв'язку із зростанням попиту альтернативних джерел топлива. У зв'язку з цим можлива розробка великої кількості джерел целюлози, її поновлювальності та природної безпечності, її механічних властивостей нанорозмірних компонентів для можливих практичних втілень [20].

Виготовлення, зміна, модернізація структури наноматеріалів дозволяє контролювати їх властивості. Масштабований метод синтезу двокомпонентних наночастинок оксиду заліза та оксиду титану α -Fe₂O₃/TiO₂ проводять хімічним способом шляхом іонної імплантації. Встановлено підвищення енергії зразків після імплантації іонів. Результати також показують, що перетворення фази з гематиту до магнетиту відбувається встановленим тепловим ефектом [40].

Оптичні та електронні властивості нанокристалічних тонких плівок оксиду вольфраму WO₃ вивчали методом оптичної спектроскопії та за допомогою проведення розрахунків теорії функціональної щільності. Електронна структура триклинного δ -WO₃ і моноклінного γ -і ϵ -WO₃ була розрахована з використанням функції Гріна за допомогою кулонівської взаємодії. Аналіз оптичних даних має результати, що ґрунтуються на виході забороненої зони з енергією E_g≈3,1 еВ. Досліджені Δ -WO₃ і γ -фази WO₃ схожі електронними властивостями, зі слабкою дисперсією валентної зони і зоною провідності, відповідно з прямою забороненою зоною [29].

Деформація решітки на основі платинових Pt-катализаторів D-групи є вирішальним чинником їх каталітичної активності стосовно реакції відновлення кисню. Осі кристалічної системи координат можуть бути і не взаємно перпендикулярними кристалічної системи координат. Ґрунтуючись на розширеному рентгенівському поглинанні тонкої структури моношару атомів Pt, на різних аспектах використання одного кристала, використовують ефективні методи оцінки деформації решітки каркасу моношару Pt основних наночастинок. Встановлена пряма кореляція з моношаром Pt з реакцією відновлення кисню оболонки наноматеріалу [43].

Одномірні наноструктури оксиду молибдену з шаруватою мезоструктурою отримані безпосередньо з об'ємних кристалів MoO₃, отриманих поверхнево-шаблонним гідротермальним вивченням методом. Для характеристики отриманих наноматеріалів оксиду молибдену використовували рентгенівську дифракцію, скануюча електронна мікроскопія та інфрачервоні спектри. При використанні

броміду цитилтриметиамонію отримані нові нановолокна оксиду молібдену з потрійним прошарком 2,84, 2,66 і 2,46 нм. Термічна стабільність поверхнево-активних речовин була поліпшена шляхом інтеркаляції. Крім того, нанопроміжки оксид молібдену з двома видами перемешаних структур проводять у присутності n-алкіламінів. Зростання багат шарових нановолокон оксиду молібдену може бути інтерпретоване за допомогою комбінації поверхнево-активних речовин/неорганічний процесу самозбірки, хімічної інтеркаляції "господар/гість". Нановолокна мають діаметр 20-100 нм і довжиною до 20 мікрон. Дослідження є перспективним в галузі поліпшення приладобудування [39].

Золоті наночастинки, покриті N-ізобутирил-L-цистеїном і N-ізобутирил-D-цистеїном з середнім розміром частинок менше 2 нм добре розчиняються у воді. Розраховані спектри для різних конформерів, карбоксильна група взаємодіє з золотими частинками та частинками сірки, спектри оптичні поглинання показали добре квантовану електронну структуру і систематичне червоне зміщення поглинання, збільшення розміру основного золота. Певні сполуки показали в основному ідентичні спектри поглинання. Проведені дослідження вказують на взаємодію розміру з оптичним поглинанням, складом та розмірами матеріалу [24].

Розроблені різні методи для підготовки високоефективних каталітичних матеріалів. Контроль за атомною дисперсністю і формою каталізаторів з благородних матеріалів є основним способом для вивчення реалізації, ефективності нанорозмірних компонентів. Синтез нанокристалів є перспективним напрямком для отримання потрібних властивостей для біологічного, медичного та фармацевтичного використання через вплив конкретних кристалічних граней на фізичні, фізико-хімічні, морфологічні властивості [19; 44]. Вивчення нанокристалів дозволяє проводити дослідження в галузі розвитку біологічної, медичної науки та фармацевтичної промисловості за рахунок наведених характеристик наноструктур, що використовуються як системи доставки лікарських речовин у нанорозмірах.

Заключення. Стратегічним завданням є інтеграція знань і досягнень в області вивчення нанотехнологій, будови кристалічної решітки, фізичних, фізико-хімічних, морфологічних властивостей наноматеріалів з метою розробки перспективних лікарських засобів для попередження і діагностики спадкових, мультифакторних і інфекційних захворювань людини з урахуванням нових форм доставки молекул до місця їх дії в організмі людини. Кристалічна будова відіграє важливу роль в реалізації фармакологічного ефекту наноматеріалів. Оскільки міжатомну будову, взаємозв'язки та молекулярні взаємодії продовжують досліджувати, використання нанокристалічних складових компонентів являє собою перспективну галузь наукових пошуків.

Рецензент: д.х.н., професор В.О. Калібабчук

ЛІТЕРАТУРА

1. Абросимова Г.Е. Влияние размера на образование дефектов в нанокристаллах / Г. Е. Абросимова, А. С. Аронин // Вестник умуртского университета. Физика и химия. – 2008. – №1. – С. 5–13.

2. Адеева Л.И. Квазикристаллические сплавы как новый перспективный материал для защитных покрытий / Л.И. Адеева, А.Л. Борисова // ФИЗИКА И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА. – 2002. – Т. 3, №3. – С. 454–465.
3. Веклюв Ю.Х. Что такое квазикристаллы / Ю. Х. Веклюв // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №1. – С. 87–91.
4. Гайдар Г.П. На шляху до створення термоелектронепретворювачів на основі нанооб'єктів типу квантових точок, нанодіотодів і наддіотодів / Г. П. Гайдар // Sensor Electronics and Microsystem Technologies – 2012. – Т. 3, №9. – С. 25–35.
5. Гулямов Г. Влияние температуры на ширину запрещенной зоны полупроводника / Г. Гулямов, Н. Ю. Шарипбаев // ФІП ФІП PSE. – 2011. –Т. 9, №1. – С. 40–43.
6. Заячук Д.М. Нанотехнології і наноструктури: навч. посібник / Д. М. Заячук. – Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2009. – 580 с.
7. Игнатов А.Н. Оптоэлектронные приборы и устройства / А. Н. Игнатов. – М.: Эко-Трендз, 2006. – 272 с.
8. Карпов С.В. Фононы в нанокристаллах / С.В. Карпов. – Санкт-Петербург, 2006. – 47 с
9. Поплавко Ю.М. Електрофізика твердих тіл / Ю.М. Поплавко. – Київ, 2012. – 768 с.
10. Прохода О.С. Особенности зарождения та зростання нанокристалів В2-фази в сплаві Al50Ni50. Результати моделювання / О. С. Прохода, А. М. Овруцький, В. Ф. Башев // Вісник Дніпропетровського університету. Фізика. Радіоелектроніка. – 2012. – Т. 20, №12. – С. 58–62
11. Сичікова Я.О. Отримання наддіотодів рор-InP/моно-InP шляхом електрохімічного травління / Я. О. Сичікова // ФІП ФІП PSE. – 2011. – Т. 9, №1. – С. 60–62.
12. Тихонова С.О. Перспективи розробки інноваційних лікарських препаратів на основі нанотехнологій / С. О. Тихонова, О. І. Тихонов, О. О. Гайдукова // ВІСНИК ФАРМАЦІЇ. – 2012. – Т. 3, №71. – С. 3–7.
13. Чекман И.С. Наноматериалы и наночастицы: классификация / И. С. Чекман, Н. О. Горчакова, О. Ю. Озейчук // Науковий вісник. – 2009. – Т.23, №2. – С. 188–201.
14. Чекман І. С. Нанофармакологія / І. С. Чекман. – Київ: ПВП "Задруга", 2011.– 424 с.
15. Чекман І.С. Природні наноструктури та наномеханізми / І.С. Чекман, П.В. Сімонов. – Київ: ПВП "Задруга", 2012.– 104 с.
16. Щур Д.В. Фуллерени: перспективи практичного застосування в медицині, біології та екології / Д. В. Щур, З. А. Матисіна, С. Ю. Загинайченко [та ін.] // Вісник Дніпропетровського університету. Біологія. Екологія. – 2012. – Вип. 20, Т. 1. – С. 139–145.
17. Assali S. Direct band gap wurtzite gallium phosphide nanowires / S. Assali, I. Zardo, S. Plissard [et al.] // Nano Lett. – 2013. – Vol. 13, №4. – P. 1559–1563.
18. Auyeung E. Synthetically programmable nanoparticle superlattices using a hollow three-dimensional spacer approach / E. Auyeung, J. I. Cutler, R. J. Macfarlane [et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2011. – Vol. 7, №1. – P. 24–28.
19. Bettini J. Experimental realization of suspended atomic chains composed of different atomic species / J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura [et al.] // Nat. Nanotechnol. – 2006. – Vol. 1, №3. – P. 182–185.
20. Brinchi L. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications / L. Brinchi, F. Cotana, E. Fortunati, J. M. Kenny // Carbohydr. Polym. – 2013. – Vol. 94, №1. – P. 154–169.
21. Cruz-Chu E.R Water-silica force field for simulating nanodevices / E. R. Cruz-Chu, A. Aksimentiev, K. Schulten // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110, №43. – P. 21497–21508
22. Dai Q. The optical and magnetic properties of CoO and Co nanocrystals prepared by a facile technique / Q. Dai, J. Tang // Nanoscale. – 2013. – Vol. 5, №16. – P. 7512–7519.
23. Engheta N. Metamaterials Physics and Engineering Explorations / N. Engheta, W. R. Ziolkowski. – Wiley-IEEE Press, Piscataway, 2006. – 414 p.
24. Gautier C. Chiral N-isobutyryl-cysteine protected gold nanoparticles: preparation, size selection, and optical activity in the UV-vis and infrared / C. Gautier, T. Bьrgi // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128, №34. – P. 11079–11087.
25. Goubet N. Modulating physical properties of isolated and self-assembled nanocrystals through change in nanocrystallinity / N. Goubet, C. Yan, D. Polli [et al.] // Nano Lett. – 2013. – Vol. 13, №2. – P. 504–508.

26. Hens Z. Band-edge exciton fine structure of small, nearly spherical colloidal CdSe/ZnS quantum dots / Z. Hens, T. Stufferle, R.F. Mahrt // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5, №10. – P. 8033–8039.
27. Henzie J. Self-assembly of uniform polyhedral silver nanocrystals into densest packings and exotic superlattices / J. Henzie, M. Gr̃ynwald, A. Widmer-Cooper [et al.] // *Nat. Mater.* – 2011. – Vol. 11, №2. – P. 131–137.
28. Hur K. Predicting chiral nanostructures, lattices and superlattices in complex multicomponent nanoparticle self-assembly / K. Hur, R. G. Hennig, F. A. Escobedo, U. Wiesner // *Nano Lett.* – 2012. – Vol. 12, №6. – P. 3218–3223.
29. Johansson M.B. Electronic and optical properties of nanocrystalline WO thin films studied by optical spectroscopy and density functional calculations / M.B. Johansson, G. Baldissera, I. Vahyukh [et al.] // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2013. – Vol. 25, №20. – e205502.
30. Kladko V. Substrate effects on the strain relaxation in GaN/AlN short-period superlattices / V. Kladko, A. Kuchuk, P. Lytvyn [et al.] // *Nanoscale Res. Lett.* – 2012. – Vol. 7, №1. – P. 289.
31. Kostianinen M.A. Electrostatic assembly of binary nanoparticle superlattices using protein cages / M.A. Kostianinen, P. Hiekkataipale, A. Laiho [et al.] // *Nat. Nanotechnol.* – 2013. – Vol. 8, №1. – P. 52–56.
32. Kumar P. ZnSe/ZnSe:Ag nanoparticles: synthesis, characterizations, optical and raman studies / P. Kumar, J. Singh, K. Ramam, A. C. Pandey // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2013. – Vol. 13, №1. – P. 377–383.
33. Li C.F. Fabrication of nanocrystalline SnO using electron stimulated oxidation / C. F. Li, Z. Q. Liu // *Nanotechnology*. – 2013. – Vol. 24, №20. – e205303.
34. Li Q. Wurtzite CuInS and CuIn_xGa_{1-x}S nanoribbons: synthesis, optical and photoelectrical properties / Q. Li, L. Zhai, C. Zou [et al.] // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5, №4. – P. 1638–1648.
35. Li X. Preparation of ZnO nanowire using sludge from wastewater treatment / X. Li, F. Zhang, C. Ma [et al.] // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2013. – Vol. 13, №8. – P. 5859–5863.
36. Macfarlane R.J. Nanoparticle superlattice engineering with DNA / R. J. Macfarlane, B. Lee, M. R. Jones [et al.] // *Science*. – 2011. – Vol. 334, №6053. – P. 204–208.
37. Savage J.R. Entropy-driven crystal formation on highly strained substrates / Savage J. R., S. F. Hopp, R. Ganapathy [et al.] // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. – 2013. – Vol. 110, №23. – P. 9301–9304.
38. Seck E.I. Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol-gel and sol-gel-hydrothermal synthesis / E. I. Seck, J. M. Doca-Rodríguez, E. Pulido Melián [et al.] // *J. Colloid. Interface. Sci.* – 2013. – №400. – P. 31–40.
39. Song R.Q. Novel multilamellar mesostructured molybdenum oxide nanofibers and nanobelts: synthesis and characterization / R.Q. Song, A. W. Xu, B. Deng, Y. P. Fang // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109, №48. – P. 22758–22766.
40. Sun L. Spindle-like alpha-Fe₂O₃ embedded with TiO₂ nanocrystalline: ion implantation preparation and enhanced magnetic properties / L. Sun, W. Wu, S. Zhang [et al.] // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2013. – Vol. 13, №8. – P. 5428–5433.
41. Tsu R. Superlattices: problems and new opportunities, nanosolids / R. Tsu // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – Vol. 6, №1. – P. 127.
42. Wang L. Dynamic nanoparticle assemblies / L. Wang, L. Xu, H. Kuang [et al.] // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 45, №11. – P. 1916–1926.
43. Wang X. Quantitating the lattice strain dependence of monolayer Pt shell activity toward oxygen reduction / X. Wang, Y. Orikasa, Y. Takesue [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135, №16. – P. 5938–5941.
44. Xiang G. Size effects in atomic-level epitaxial redistribution process of RuO over TiO / G. Xiang, X. Shi, Y. Wu [et al.] // *Sci. Rep.* – 2012. – №2. – P. 801.
45. Xu X. An improved AFM cross-sectional method for piezoelectric nanostructures properties investigation: application to GaN nanowires / X. Xu, A. Potiü, R. Songmuang [et al.] // *Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 22, №10. – e105704.
46. Ye X. Tunable plasmonic coupling in self-assembled binary nanocrystal superlattices studied by correlated optical microspectrophotometry and electron microscopy / X. Ye, J. Chen, B.T. Diroll, C.B. Murray // *Nano Lett.* – 2013. – Vol. 13, №3. – P. 1291–1297.
47. Yin L.W., Lee S.T. Wurtzite-twinning-induced growth of three-dimensional II-VI ternary alloyed nanoarchitectures and their tunable band gap energy properties / L. W. Yin, S. T. Lee // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9, №3. – P. 957–963.
48. Zhang Y., Liu Y., Wang Z.L. Fundamental theory of piezotronics / Y. Zhang, Y. Liu, Z. L. Wang // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23, №27. – P. 3004–3013.

НАНОСТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ: СВОЙСТВА, БИОЛОГИЧЕСКОЕ, МЕДИЦИНСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Нагорная Т.И., Горчакова Н.А.,
Шаторна В.Ф., Чекман И.

Национальный медицинский университет
имени А.А. Богомольца, г. Киев
ГУ “Днепропетровская медицинская академия
МЗ Украины”, г. Днепропетровск

Резюме. В обзоре представлены главные свойства наноразмерных материалов кристаллического строения. Определена возможность нанокристаллов образовывать кристаллические решетки. Показаны методы, с помощью которых устанавливаются физические и физико-химические свойства композитов микрокристаллов. Представленные различия фонона от других композитов. Раскрыты особенности структуры квазикристаллов и квазикристаллических фаз. Описана роль нанокристаллов в процессе транспорта лекарственных средств и их преимущества относительно других наночастиц. Представлены толкования процессов, которые объясняют этапы кристаллизации.

Ключевые слова: нанокристаллы, кристаллическая решетка, квазикристаллы, транспорт лекарственных средств.

NANOSTRUCTURES OF CRYSTAL ASSEMBLY: PROPERTIES, BIOLOGICAL, MEDICINE USE

Nagorna T.I., Gorchakova N.A.,
Shatornaya V.F., Chekman I.S.

Bogomolets National Medical University, Kyiv, Ukraine
State establishment “Dnipropetrovsk medical
academy of health ministry of Ukraine”,
Dnipropetrovsk

Summary. In the review it is presented the main nanosize materials of crystal structure properties. It is marked the nanocrystals can born the crystal superlattices. It is shown the methods of physical and physico-chemical crystal properties may be established. It is given phonon in distination from oter composites. It is discovered quasicrystals and quasicrystals phases' peculiarity. It is described the nanocrystals' role in the drug delivery process and its preference relatively other nanoparticles. It is given the processes definition explaining the crestalization stages.

Key words: nanocrystals, crystals superlattices, quasicrystals, drug delivery.