

## Фазовый переход в кристаллах саркозинфосфита

© В.В. Леманов<sup>1</sup>, С.Н. Попов<sup>1</sup>, Г.А. Панкова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 ноября 2010 г.)

Выращены монокристаллы саркозинфосфита ( $\text{SarcH}_3\text{PO}_3$ ). Аминокислота саркозин представляет собой изомер белковой аминокислоты аланина. Обе аминокислоты имеют одинаковую химическую формулу, но разную структуру: в отличие от аланина молекула саркозина является симметричной. В соединении саркозинфосфит обнаружен структурный фазовый переход при температуре около 200 К. Этот результат показывает, что соединения нехиральных аминокислот более склонны к структурным фазовым переходам.

Работа поддержана грантом РФФИ № 08-02-00112.

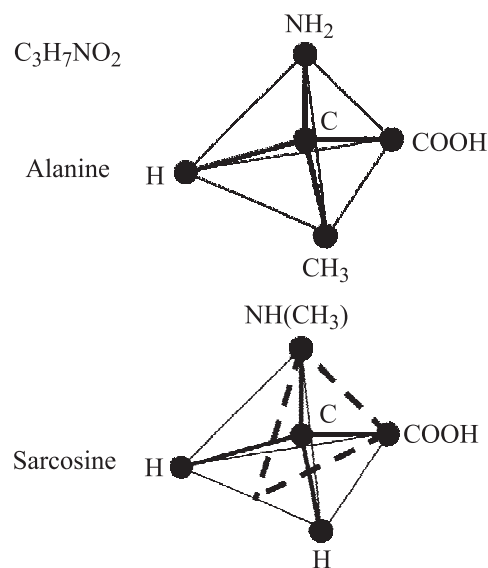
Известно, что в некоторых соединениях белковой аминокислоты  $\alpha$ -глицина (соединения  $\alpha$ -глицина с неорганической кислотой или солью) существуют сегнетоэлектрические фазовые переходы. Можно привести несколько примеров: прежде всего хорошо известный сегнетоэлектрик триглицинсульфат,  $\text{Gly}_3\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $T_C = 322$  К), затем диглициннитрат,  $\text{Gly}_2\text{HNO}_3$  ( $T_C = 206$  К), или недавно открытый глицинфосфит [1,2],  $\text{GlyH}_3\text{PO}_3$  ( $T_C = 224$  К).

В то же время сегнетоэлектрические переходы в соединениях 19 других белковых аминокислот пока не обнаружены. Отличие этих аминокислот от  $\alpha$ -глицина состоит в том, что в молекулах  $\alpha$ -глицина два элемента из четырех, связанных с центральным углеродом, являются одинаковыми (водород), а в 19 других аминокислотах эти элементы разные (один — водород, второй — радикал сложного состава). Хотя и непонятно, каким образом эти различия могут влиять на наличие или отсутствие сегнетоэлектрических свойств, но для выяснения самого факта такого влияния мы решили исследовать один из изомеров белковых аминокислот, а именно аминокислоту саркозин, которая является изомером белковой аминокислоты аланина, т.е. имеет такую же химическую формулу,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ , но структура ее похожа на структуру  $\alpha$ -глицина в том смысле, что два элемента, связанных с центральным углеродом, являются, как и в  $\alpha$ -глицине, одинаковыми (водород). Таким образом, саркозин, как и  $\alpha$ -глицин, в отличие от других аминокислот является нехиральным.

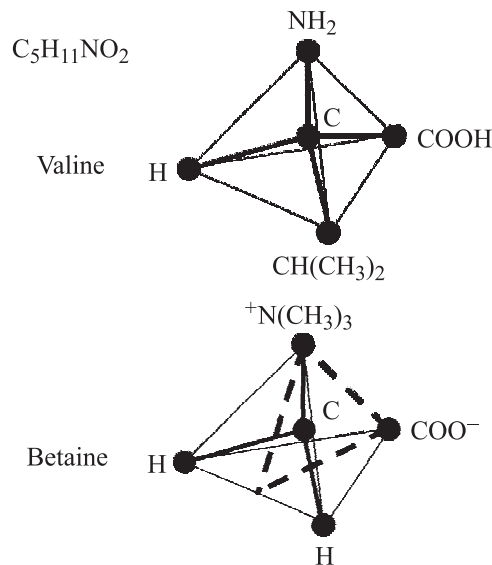
При одинаковой химической формуле саркозин и аланин имеют разную структуру. Общая структурная формула этих аминокислот имеет вид  $\text{NH}_2\text{-RCH-COOH}$ , где радикал  $R = \text{H}$  в саркозине и  $\text{CH}_3$  в аланине. При этом аминогруппы равны  $\text{NH}(\text{CH}_3)$  в саркозине и  $\text{NH}_2$  в аланине. Если структуру молекул аминокислот, имеющих тетраэдрическую координацию, представлять в виде тетраэдра, то молекула саркозина будет иметь плоскость симметрии (рис. 1).

Следует отметить, что известно по крайней мере одно соединение на основе саркозина, которое является сегнетоэлектриком, —  $\text{Sarc}_3\text{CaCl}_2$  (Trisarcosine Calcium Chloride — TSSC),  $T_C \approx 130$  К, так называемый „слабый“ сегнетоэлектрик [3]. Отметим, что в соединениях на основе другой симметричной аминокислоты бетаина,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , которая является изомером белковой аминокислоты валина (рис. 2), также существуют сегнетоэлектрические фазовые переходы [4].

Далее мы используем температурную зависимость пьезоотклика для выявления структурных фазовых переходов с фиксацией температуры фазового перехода  $T_C$  по температуре резкого увеличения („возгорания“) пьезоотклика. Рассмотрим, как может быть об-



**Рис. 1.** Аминокислоты-изомеры аланин и саркозин, изображенные в виде тетраэдров с  $\alpha$ -углеродом в центре. Штриховыми линиями показана плоскость симметрии, проходящая через амино- и карбоксильную группы и через  $\alpha$ -С.



**Рис. 2.** То же, что на рис. 1, для аминокислот валина и бетаина (бетаин существует только в цвиттер-форме).

основана такая методика. При снижении температуры структурный фазовый переход обычно происходит в фазу с более низкой симметрией (хотя возможны и обратные случаи), при этом группа симметрии низкотемпературной фазы является подгруппой группы симметрии высокотемпературной фазы и, следовательно, пьезоэффект в низкотемпературной фазе является более богатым. Рассмотрим два варианта переходов:  $D_{2h}-C_{2v}$  (это случай TSCC) и переход  $D_2-C_2$ . В первом случае при переходе появляется пьезоэффект (пять отличных от нуля пьезокоэффициентов), который отсутствовал в высокотемпературной фазе, во втором случае в фазе  $D_2$  существует пьезоэффект (три отличных от нуля пьезокоэффициента), а в низкотемпературной фазе  $C_2$  эти коэффициенты сохраняются и появляются пять новых (морфических) коэффициентов. В обоих случаях должно наблюдаться возгорание пьезоотклика при  $T_C$ .

Для проверки адекватности нашей методики выявления структурных фазовых переходов по резкому увеличению сигналов пьезоэлектрического отклика мы провели измерения пьезоэлектрической активности в известном сегнетоэлектрике TSCC с температурой сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_C \approx 130$  К и с изменением симметрии  $D_{2h}-C_{2v}$  ( $Z = 4$ ) [3].

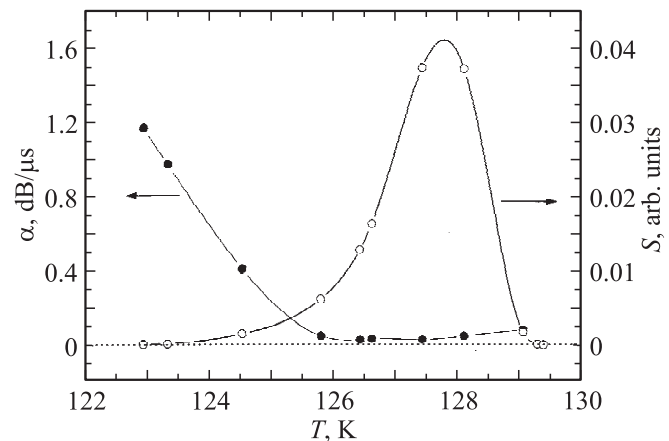
Действительно, при температуре около 130 К было обнаружено резкое возрастание пьезоотклика, которое при дальнейшем снижении температуры сменилось его уменьшением. Как видно из рис. 3, пьезоотклик  $S$  возникает при  $T \approx 129$  К, быстро нарастает, достигая максимальной величины при 127.5 К и затем резко падает. На том же рис. 3 приведена температурная зависимость затухания пьезоотклика  $\alpha$ (dB/ $\mu$ s). Видно, что затухание растет при снижении температуры, очень сильно возрастает, начиная с температуры около 125 К,

и быстро достигает величины 1.2 dB/ $\mu$ s. Столь большое затухание и может привести к почти полному исчезновению пьезоотклика [5].

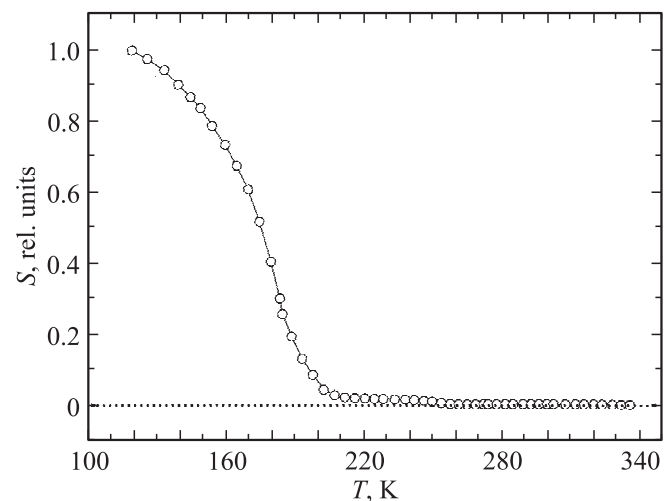
Затухание пьезоотклика определяется в основном затуханием упругих волн, которые возбуждаются в образце и регистрируются за счет обратного и прямого пьезоэффектов соответственно.

В целом результаты, полученные для кристаллов TSCC, показывают, что температура резкого возрастания пьезоотклика действительно является температурой фазового перехода.

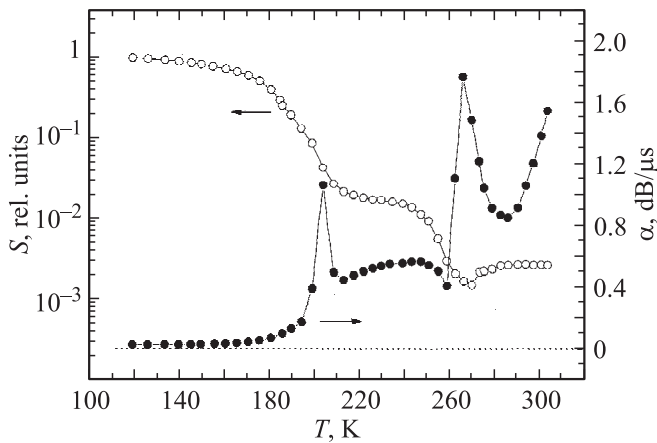
На рис. 4 приведена температурная зависимость пьезоотклика  $S$  в кристаллах  $SarcH_3PO_3$ . Видно, что происходит увеличение сигнала пьезоотклика при температурах около 200 К (возрастание примерно в 50 раз). На основании указанного выше температуру 200 К можно рассматривать как температуру фазового перехода:  $T_C \approx 200$  К. Для того чтобы иметь более полную картину, мы приводим на рис. 5 зависимость  $S(T)$  в логарифмическом масштабе и температурную зависимость



**Рис. 3.** Пьезоотклик  $S(T)$  и затухание  $\alpha(T)$  для кристаллов TSCC.



**Рис. 4.** Пьезоотклик  $S(T)$  в кристаллах  $SarcH_3PO_3$ .



**Рис. 5.** Пьезоотклик  $S(T)$  в логарифмическом масштабе и затухание  $\alpha(T)$  в кристаллах  $\text{SarcH}_3\text{PO}_3$ .

коэффициента затухания  $\alpha(T)$ . Видно, что наблюдаются два пика затухания при 266 К ( $\alpha_{\text{max}} = 1.8 \text{ dB}/\mu\text{s}$ ) и при 203 К ( $\alpha_{\text{max}} = 1.0 \text{ dB}/\mu\text{s}$ ).

Мы предполагаем, что пик затухания при 203 К при резком возрастании пьезоотклика  $S(T)$  связан со структурным фазовым переходом. Что касается изменения  $S(T)$  и пика затухания при 266 К, то это может быть вызвано проявлением еще одного структурного фазового перехода либо связано с какими-то дефектами.

Таким образом, проведенные исследования подтверждают на примере аминокислоты саркозина, что соединения нехиральных аминокислот более склонны к структурным фазовым переходам.

Отметим здесь же, что, когда рассматриваются соединения на основе аминокислот, важную роль может играть и „сегнетоэлектрическая активность“ неорганической компоненты. Так, например, пьезоэлектрический отклик (а следовательно, и фазовый переход) в интервале температур 320–120 К полностью отсутствует в глицинфосфате, в то время как он четко наблюдается в глицинфосфите.

В заключение заметим, что проведенные исследования остаются незаконченными, поскольку не установлена природа фазового перехода в  $\text{SarcH}_3\text{PO}_3$ , т.е. не определен параметр порядка для перехода.

## Список литературы

- [1] S. Dacko, Z. Czaplá, J. Baran, V. Drozd. *Phys. Lett. A* **223**, 217 (1996).
- [2] В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. *ФТТ* **44**, 10, 1840 (2002).
- [3] L. Laiho, T. Levola, С.Д. Прохорова, И.Г. Синий, А.К. Таганцев, W. Windsch. *Письма в ЖЭТФ* **46**, 7, 278 (1987).
- [4] J. Albers. *Ferroelectrics* **78**, 3 (1988).
- [5] В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. *ФТТ* **53**, 6, 1126 (2011).