

## Фазовые переходы в кристаллах белковых аминокислот

© 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

(Поступила в Редакцию 7 декабря 2010 г.)

В температурной зависимости пьезоотклика многих белковых аминокислот и их соединений при определенной температуре наблюдается резкое увеличение сигналов пьезоотклика. На примере известных сегнетоэлектриков без пьезоэффекта в парафазе (триглицинсульфат, глицинфосфит, трисаркозин кальцийхлорид) показано, что такое возгорание пьезоотклика связано со структурным фазовым переходом в низкосимметричную пьезоэлектрическую фазу с большим числом пьезокоэффициентов. Обсуждаются особенности фазовых переходов при изменении симметрии  $D_2-C_2$ .

Работа поддержана грантом РФФИ № 08-02-00112.

После открытия сегнетоэлектричества в  $\text{BaTiO}_3$  в 1940-х годах (см., например, [1] и приведенные там ссылки) многие физики стали считать, что сегнетоэлектричество является общим и широко распространенным явлением, которое может играть важную роль не только в разных физических процессах, но даже в функционировании живых организмов. „Говорите, что угодно, но мы все сделаны из сегнетоэлектриков“ (и кто знает, может быть, это хотя бы частично верно) — эти слова приписываются Матиасу [2], который открыл много новых сегнетоэлектриков. Конечно, чтобы подтвердить эти слова, нужно прежде всего выяснить, какие биологические материалы обладают сегнетоэлектрическими свойствами. Настоящая работа — определенный шаг в этом направлении.

Кристаллы белковых аминокислот и многих их соединений являются хиральными (могут существовать в левой ( $L$ ) и правой ( $D$ ) модификациях), т.е. относятся к энантиоморфным группам симметрии (одноосные группы  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_6$ ; многоосные  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$ ,  $D_6$ ; кубические  $T$ ,  $O$ ). На основании наших рентгенодифракционных измерений и литературных данных мы приходим к выводу, что кристаллы белковых аминокислот в основном имеют низшие энантиоморфные группы симметрии  $C_2$  и  $D_2$  (низкая симметрия — это высокая упорядоченность).

Как известно, белки всех живых организмов построены из 20 белковых, или первичных, аминокислот (по последним данным таких аминокислот больше, до 28, причем только 22 из них принимают участие в синтезе белка). Эти аминокислоты, как уже отмечалось, являются хиральными [3], за исключением простейшей аминокислоты  $\alpha$ -глицина, в которой в качестве радикала  $R$  выступает водород  $H$ , т.е. молекула является симметричной [4].

Поскольку кристаллы белковых аминокислот относятся к энантиоморфным группам симметрии (по-видимому,  $C_2$  и  $D_2$ ), они обладают пьезоэффектом. Группа  $C_2$ ,

кроме того, является полярной, кристаллы этой группы обладают пьезоэлектрическими свойствами и в принципе могут быть сегнетоэлектриками. Для кристаллов с симметрией  $D_2$  возможен фазовый переход  $D_2-C_2$ . Именно такой фазовый переход происходит в кристаллах первого сегнетоэлектрика — сегнетовой соли  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При охлаждении при температуре  $+24^\circ\text{C}$  в этих кристаллах наблюдается переход  $D_2 \rightarrow C_2$  из пьезоэлектрической неполярной фазы в ферроэлектрическую полярную, а при дальнейшем охлаждении при  $-18^\circ\text{C}$  происходит переход  $C_2 \rightarrow D_2$  из ферроэлектрической фазы в пьезоэлектрическую неполярную фазу.

В настоящей работе была поставлена задача выявить температурное возгорание пьезоотклика (резкое увеличение сигналов пьезоотклика) и зафиксировать температуру структурного фазового перехода по температуре возгорания пьезоотклика в кристаллах белковых аминокислот и их соединений. Отметим, что определение температуры фазового перехода по температуре возгорания пьезоотклика не может быть очень точным; пьезоотклик определяется коэффициентом электромеханической связи, который зависит от пьезокоэффициента  $d$ , модуля упругости  $c$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ :  $K^2 = d^2c/\epsilon$ . Все эти параметры могут сильно зависеть от температуры в области фазового перехода, что приводит к размытию возгорания пьезоотклика.

Измерения пьезоотклика проводились на мелких монокристаллах с размерами порядка миллиметра и с общим объемом около  $0.5\text{ cm}^3$ . Кристаллы помещались в конденсатор резонансного контура, и в них за счет пьезоэффекта возбуждались упругие колебания на частоте  $10\text{ MHz}$ . При случайном расположении кристалликов высокочастотное электрическое поле было направлено вдоль разных кристаллографических направлений, так что возбуждались все возможные упругие колебания.

Кристаллы для исследований выращивались при медленном охлаждении насыщенных водных растворов от комнатной температуры до  $+4^\circ\text{C}$  в термостате

„LKB-Brommo“. Насыщенные водные растворы *L*-аминокислот и неорганических соединений приготавливались при температуре 40°C. При выращивании крупных кристаллов скорость охлаждения составляла около 1°C в сутки, и процесс длился около месяца. Мелкие кристаллы (около 1 mm) выращивались быстрее.

В группе  $D_2$  произведение  $P_y u_{xz}$  (ось симметрии  $C_2 \parallel y$ ) является инвариантом, поскольку  $P_y$  и  $u_{xz}$  преобразуются одинаково, причем и  $P_y$ , и  $u_{xz}$  можно рассматривать как параметр порядка, т.е. это случай ферроэлектрического и ферроэластического фазовых переходов (ситуация аналогична фазовому переходу в KDP,  $D_{2d} \rightarrow C_{2v}$ ) [5].

Как показали наши исследования, в температурной зависимости пьезоотклика для кристаллов многих аминокислот и их соединений при некоторой температуре наблюдается переход от слабого пьезоотклика к сильному (большему примерно на порядок), что свидетельствует о фазовом переходе из одной фазы в другую, более низкой симметрии, при этом температуру возгорания пьезоотклика можно принять за температуру фазового перехода [4]. Сразу отметим, что, по-видимому, все наши кристаллы являются униполярными в том смысле, что число доменов одного знака превышает число доменов противоположного знака, так как в противном случае пьезоотклик отсутствовал бы полностью.

При рассмотрении возможных фазовых переходов будем использовать понятие о ферроиках и их симметрии. Отметим, что первая симметричная классификация сегнетоэлектриков была проведена в работах [6,7].

По определению [8] (см. также [9–11]), ферроики — это кристаллы, в которых существует не менее двух ориентационных состояний при отсутствии магнитных и электрических полей и упругих напряжений, причем эти состояния можно переключать одно в другое под действием магнитных и электрических полей и упругих напряжений или их комбинаций. Возникновение ферроиков сопровождается появлением определенных доменных структур.

Если при фазовом переходе спонтанно возникают компоненты тензоров первого или второго рангов, например электрическая поляризация или упругая деформация, то такие фазовые переходы называются ферроэлектрическими или ферроэластическими соответственно, и эти ферроики называют ферроиками первого рода (низшие ферроики).

Если при фазовом переходе спонтанно возникают компоненты тензоров третьего и более высокого ранга (например, пьезоэлектрические коэффициенты и коэффициенты, описывающие оптическую активность), то такие ферроики принято называть ферроэластоэлектрическими и феррогиротропными (высшие ферроики).

Для компонент тензоров более высокого ранга (например, модулей упругости) ферроики называют ферробизэластическими, а эти ферробизэластики также относят к высшим ферроикам.

Ферроики бывают полными и частичными в зависимости от соотношения числа возможных ориентационных состояний  $n_s$  и фактического числа доменов  $n_d$  в несимметричной фазе. Число возможных ориентационных состояний  $n_s$  равно отношению порядков групп симметрии исходной симметричной  $h_i$  и конечной несимметричной  $h_f$  фаз:  $n_s = h_i/h_f$ . Фактическое число доменов  $n_d$  в несимметричной фазе может быть равным или меньшим числа возможных ориентационных состояний:  $n_d \leq n_s$ . В случае равенства  $n_d = n_s$  ферроик называется полным, при  $n_d < n_s$  говорят о частичном ферроике.

Все указанные ферроики реализуются при фазовом переходе  $D_2 \rightarrow C_2$ .

Рассмотрим теперь подробнее особенности этого фазового перехода.

В кристаллах с симметрией  $D_2$  имеются три отличных от нуля пьезокоэффициента  $d_{ikl}$ : 14, 25 и 36. Кристаллы с симметрией  $C_2$  имеют восемь пьезокоэффициентов, из которых пять являются морфическими (ось  $C_2 \parallel y$ ): 14, 16, 21, 22, 23, 25, 34, 36 [12,13].

В группе симметрии  $D_2$  имеются девять отличных от нуля коэффициентов упругой податливости  $s_{iklm}$ : 11, 12, 13, 22, 23, 33, 44, 55, 66.

Кристаллы с симметрией  $C_2$  имеют те же коэффициенты плюс четыре новых, морфических: 15, 25, 35, 46.

Феррогиротропный ферроик характеризуется антисимметричным тензором  $\gamma_{ikl}$ , который описывает пространственную дисперсию диэлектрических свойств и оптическую активность:  $D_i = \varepsilon_{ik} E_k + \gamma_{ikl} \partial E_k / \partial x_l$ ,  $\varepsilon_{ik}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ik}(\omega) + i\gamma_{ikl} k_l$ . При отсутствии поглощения тензор  $\gamma_{ikl}$  эрмитов, т.е. его вещественная часть симметрична, а мнимая часть антисимметрична ( $\gamma_{ikl} = -\gamma_{kil}$ ). В группе  $D_2$  имеются три коэффициента  $\gamma_{ikl}$ : 231, 312, 123. Кристаллы с симметрией  $C_2$  имеют те же коэффициенты плюс два новых, морфических: 121 и 233 (см. [14] и приведенные там ссылки).

Таким образом, при переходе  $D_2 \rightarrow C_2$  возникают новые (морфические) компоненты тензоров пьезоэффекта, гирации и упругости. Именно эти новые морфические коэффициенты меняют знак под действием утраченных при фазовом переходе элементов симметрии ( $C_{2x}$  и  $C_{2z}$ ), которые и являются элементами двойникования. Таким образом, два домена в фазе  $C_2$  имеют разные знаки спонтанной поляризации и спонтанной деформации и разные знаки морфических коэффициентов для тензоров  $d_{ikl}$ ,  $\gamma_{ikl}$ ,  $s_{iklm}$ .

Отметим, что аномальное температурное поведение некоторых морфических коэффициентов  $d_{ikl}$  и  $s_{iklm}$  при фазовом переходе  $D_2 \rightarrow C_2$  рассмотрено в [5], но в настоящей работе такие зависимости прямо не измерялись.

Для разных ферроидных доменов можно записать „сопряженные силы“, которые должны вызывать переключение доменов. Приведем выражения для таких сил: электрическое поле  $E_i$  (ферроэлектрический фазовый переход); упругое напряжение  $\sigma_{lm}$  (ферроэластический переход); комбинация  $\sigma_{lm} E_i$  (ферроэластоэлектри-

ческий ферроик); комбинация  $\sigma_{ki}\sigma_{lm}$  (ферробизластический ферроик).

Отметим, что для феррогиротропных ферроиков оказывается невозможным составить комбинацию сил, вызывающих переключение энантиоморфных доменов.

Таким образом, для ферроиков высшего порядка переключающие поля являются комбинациями разных воздействий значительной величины, что затрудняет их экспериментальную реализацию.

В экспериментальной работе [15] предпринята попытка переключения ферроэластоэлектрических доменов в кристаллах триглицинсульфата (TGS) при комбинированном воздействии типа  $\sigma_{lm}E_j$ . Авторы сообщают, что такое переключение происходило при комнатной температуре под воздействием комбинации  $E_3\sigma_{12}$ , что фиксировалось по изменению знака пьезоотклика.

На рис. 1 представлены температурные зависимости пьезоотклика в кристаллах TGS и глицинфосфита с известными фазовыми переходами при 322 и 224 К соответственно и с изменением симметрии  $C_{2h} \rightarrow C_2$ . В случае перехода с таким изменением симметрии пьезоэффект в симметричной фазе вообще отсутствует, а в фазе  $C_2$ , как уже отмечалась, имеется восемь независимых коэффициентов.

Как видно из рис. 1, температура начала возгорания пьезоотклика соответствует литературным данным о температурах фазовых переходов хорошо известных сегнетоэлектриков: глицинфосфита (224 К) и триглицинсульфата (322 К).

Сходные температурные зависимости пьезоотклика наблюдаются и для кристаллов трисаркозин кальций-хлорида [4]. Температура возгорания пьезоотклика в этом случае находится вблизи 130 К, что согласуется с литературными данными о температуре перехода.

На рис. 2–5 приведены температурные зависимости пьезоотклика для ряда других кристаллов. Возгорание пьезоотклика примерно при тех же температурах наблюдалось и в других соединениях белковых аминокислот, например  $\text{GlyNaNO}_3$ ,  $L\text{-Ser}_2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $L\text{-LysHCl}$ .

Отметим, что состав соединений во многих случаях приводится по составу водных растворов, из которых выращивались кристаллы, только в отдельных случаях выполнялся элементный анализ. Все использованные нами аминокислоты имели  $L$ -модификацию, поэтому эту модификацию мы приписываем и их соединениям, хотя это и не всегда обосновано.

По поводу монодоменизации ферроиков, в том числе феррогиротропных, для которых не существуют переключающие поля, можно сделать следующее предположение.

При  $n_s = n_d = 2$  домены разных ферроиков могут быть связаны друг с другом. Действительно, при охлаждении кристалла при температуре  $T_C$  (фазовый переход  $D_2 \rightarrow C_2$ ) происходит ферроэлектрический фазовый переход в состояние со спонтанной поляризацией  $P_y$  и одновременно в кристалле возникают доменные структуры со спонтанной поляризацией  $\pm P_y$  и с морфическими

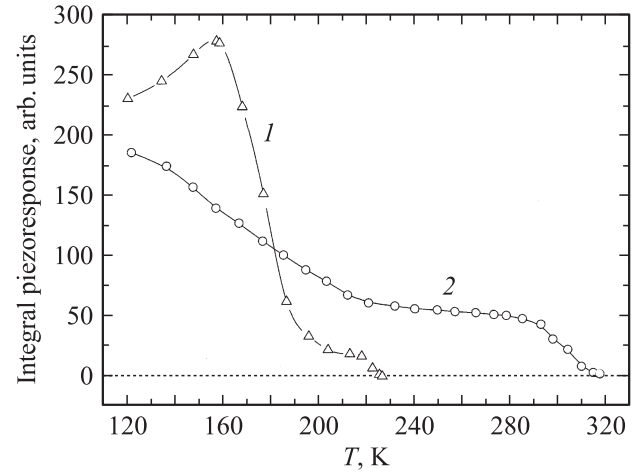


Рис. 1. Температурная зависимость пьезоотклика кристаллов глицинфосфита ( $\text{GlyH}_3\text{PO}_3$ ) (1) и триглицинсульфата ( $\text{Gly}_3\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (2). Здесь и на рис. 2–5 значения пьезоотклика приведены в произвольных, но сопоставимых единицах.

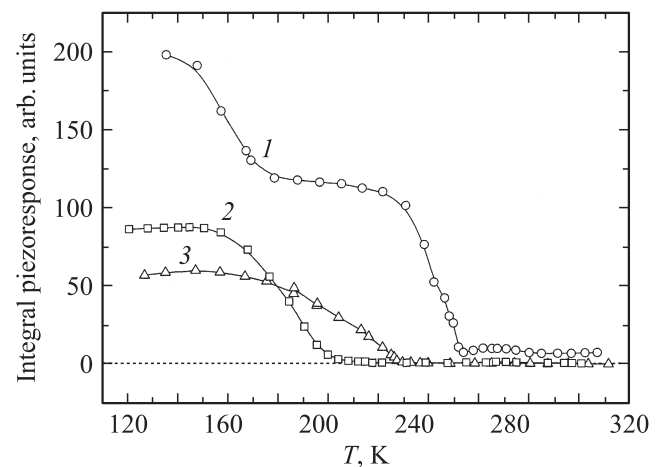


Рис. 2. Температурная зависимость пьезоотклика кристаллов  $L$ -alanine (1) и  $L$ -alanine с примесью 5 mol.%  $\text{CaCl}_2$  (2) и 5 mol.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3) по данным элементного анализа.

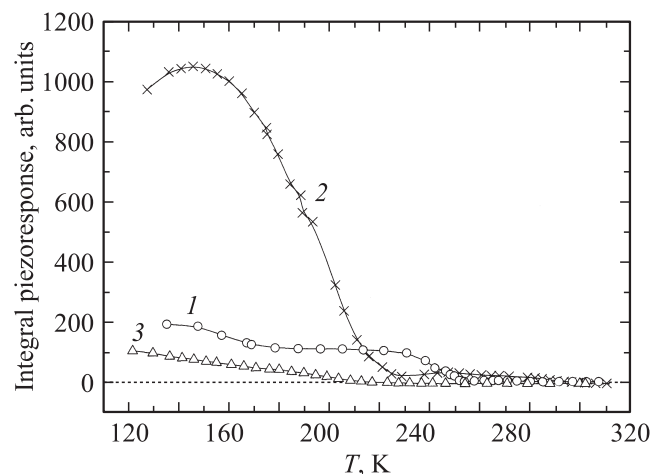
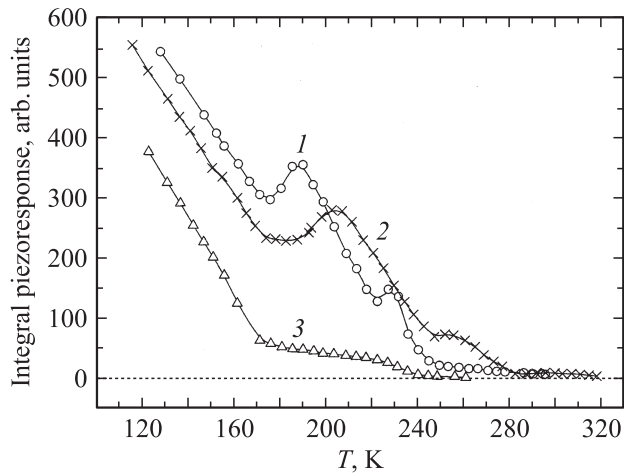
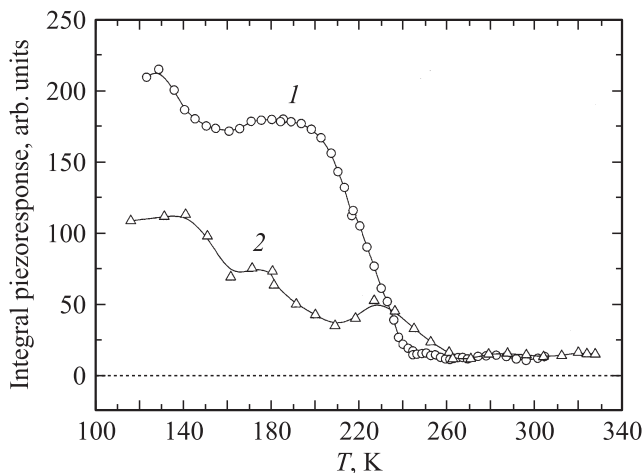


Рис. 3. Температурная зависимость пьезоотклика кристаллов  $L$ -valine (1),  $L$ -valine $\text{H}_3\text{PO}_3$  (2),  $L$ -valine $\text{H}_3\text{PO}_4$  (3).



**Рис. 4.** Температурная зависимость пьезоотклика кристаллов *L*-alanine (1), *L*-alanine<sub>2</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (2), *L*-alanineH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3). Для зависимости 3 значения пьезоотклика увеличены в 2 раза.



**Рис. 5.** Температурная зависимость пьезоотклика кристаллов *L*-asparagine (1) и *L*-glutamic acid (2).

коэффициентами  $\pm d_{ikl}$ ,  $\pm \gamma_{ikl}$ ,  $\pm s_{iklm}$ . Все эти домены, отвечающие ферроикам разных типов, перекрываются в пространстве и оказываются связанными. Так, знак поляризации  $P_y$  определяется знаком пьезокоэффициента  $d_{ikl}$ , при этом в фазе  $C_2$  из восьми пьезокоэффициентов  $d_{ikl}$  четыре связаны с поляризацией  $P_y$  (из пяти морфических коэффициентов с поляризацией связаны три).

Если такая связь действительно существует, то переключение, например, сегнетоэлектрических доменов с помощью электрического поля  $E_y$  может приводить к переключению доменов с другими ферроидными свойствами (например, поле  $+E_y$ , переключая сегнетоэлектрические домены, одновременно превращает энантиоморфную доменную структуру, сформированную из *L*- и *D*-доменов, в монодоменную структуру, состоящую только из одного домена (*L*- или *D*-модификации), а поле  $-E_y$  совершает обратное преобразование). Такой механизм преобразования *D*-модификации в *L*-модифи-

кацию, если он существует, мог бы явиться еще одним сценарием для объяснения гомохиральности жизни, которая состоит в том, что белки всех живых организмов построены только из *L*-аминокислот.

Таким образом, экспериментальные данные по температурной зависимости пьезоотклика (рис. 1–5) показывают, что в кристаллах белковых аминокислот (и во многих их соединениях) при некоторых температурах в примерном интервале от 200 до 300 К наблюдается резкое возрастание амплитуды пьезоотклика, которое, как мы предполагаем, связано с фазовым переходом  $D_2 \rightarrow C_2$ .

Авторы благодарят А.П. Леванюка и О.Е. Квятковско-го за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **354**, 69 (2007).
- [2] В.А. Боков. Частное сообщение.
- [3] Г.В. Гурская. Структура аминокислот. М. (1956). 159 с. [G.V. Gurskaya. The molecular structure of amino acids. Consultant Bureau, N.Y. (1968)].
- [4] В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова. *ФТТ* **53**, 6, 1208 (2011).
- [5] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). 302 с.
- [6] И.С. Желудев, Л.А. Шувалов. *Кристаллография* **1**, 681 (1956).
- [7] Л.А. Шувалов, К.С. Александрова, И.С. Желудев. *Кристаллография* **4**, 130 (1959).
- [8] K. Aizu. *Phys. Rev. B* **2**, 754 (1970).
- [9] R.E. Newnham, L.E. Cross. *Ferroelectrics* **10**, 269 (1976).
- [10] S.V. Akimov, E.F. Dudnik, V.M. Duda, A.N. Tomchakov. *Ferroelectrics* **307**, 13 (2004).
- [11] С.В. Акимов, В.М. Дуда, Е.Ф. Дудник, А.И. Кушнеров, А.Н. Томчаков. *ФТТ* **48**, 1010 (2006).
- [12] Дж. Най. Физические свойства кристаллов. Мир, М. (1967). 386 с.
- [13] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. Наука, М. (1975). 680 с.
- [14] С.В. Акимов, Е.Ф. Дудник. *ФТТ* **51**, 1344 (2009).
- [15] Е.Ф. Дудник, В.М. Дуда, А.И. Кушнерев. *ФТТ* **42**, 133 (2000).