

## Фононное эхо в *L*-аланине

© В.В. Леманов, С.Н. Попов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 28 мая 1998 г.)

В мелкокристаллическом порошке аминокислоты *L*-аланина на частоте 10 МГц наблюдались сигналы фононного эха. Проведены измерения времени релаксации  $T_2$ , которые показали, что при температуре около 170 К в кристаллах *L*-аланина происходит фазовый переход.

Аланин ( $\text{NH}_2\text{CHCH}_3\text{COOH}$ ) — это одна из двадцати белковых аминокислот, из которых строятся белки живых организмов. Молекулы аланина, как и все белковые аминокислоты, за исключением глицина, могут существовать в форме двух зеркальных антиподов *L* или *D*. Кристаллы аланина, построенные из таких молекул, имеют ромбическую симметрию с пространственной группой  $P2_12_12_1$  (точечная группа  $D_2$ ) [1]. (Интересно при этом отметить, что кристаллы *DL*-аланина (рацемат) имеют, согласно литературным данным (см. [1]), симметрию  $Pna2_1$ , т.е. являются полярными с точечной группой  $C_{2v}$ ). Кристаллы белковых аминокислот — мягкие, лабильные объекты, в которых большую роль играют водородные связи. Эти кристаллы характеризуются высокой степенью упорядочения структуры (низкая симметрия) с ярко выраженной пространственной дисперсией (оптическая активность); при изменении температуры и давления они, по-видимому, склонны к фазовым превращениям.

Согласно литературным данным по температурным зависимостям спектров ЯМР [2] и времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  [3], в кристаллах *L*-аланина существует фазовый переход при температуре 178 К. Спектры рамановского рассеяния света [4] не дают прямого подтверждения такого перехода. Однако на основании необычного поведения интенсивности двух самых низких по частоте фононных мод ( $42$  и  $49\text{ см}^{-1}$ ) сделан вывод о модовой нестабильности с энергией активации 500 К, что, по мнению авторов [4], свидетельствует о динамической локализации колебательной энергии в кристалле с дисперсией и нелинейностью (солитон). В температурной зависимости теплопроводности монокристаллов *L*-аланина [5] также отсутствуют какие-либо заметные аномалии в области 178 К, но, как известно, теплопроводность кристаллов в отличие от теплоемкости изменяется при фазовых переходах незначительно.

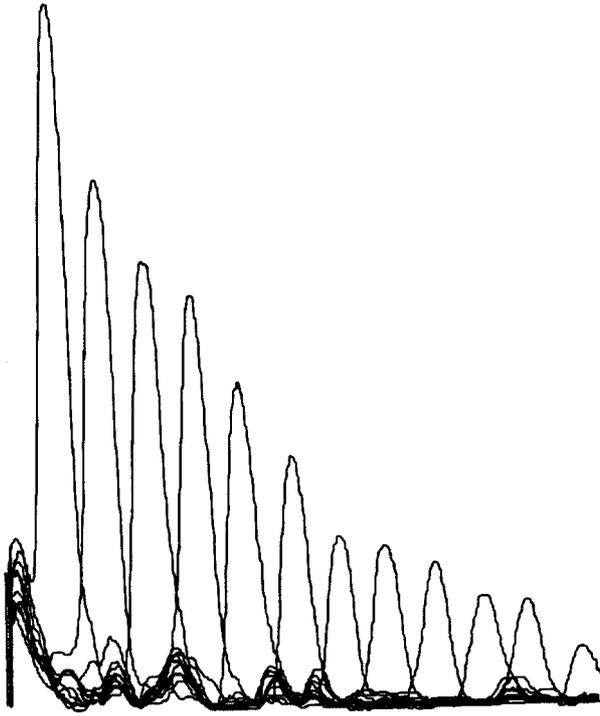
Для получения дополнительных сведений о возможном фазовом переходе в *L*-аланине мы провели измерения температурной зависимости сигналов двухимпульсного фононного эха. Фононное, или электроакустическое, эхо заключается, как известно [6,7], в том, что при воздействии на образец пьезоэлектрика двумя электромагнитными импульсами с радиочастотным заполнением, разделенными промежутком времени  $\tau$ , через время  $2\tau$  возникает отклик образца в виде им-

пульса с той же длительностью и с тем же частотным заполнением. Механизм формирования фононного эха в порошке заключается в следующем. Приложенный радиочастотный импульс возбуждает за счет обратного пьезоэлектрического эффекта колебания тех частиц, собственные частоты которых лежат в интервале, соответствующем спектральной ширине импульса. Отклик системы возникает благодаря прямому пьезоэлектрическому эффекту при акустических колебаниях. Поскольку частоты колебаний возбужденных частиц различаются, фазы их колебаний, связанные в момент воздействия импульса, со временем хаотизируются, т.е. колебания утрачивают свою когерентность. В результате отклик системы осцилляторов затухает, хотя колебания каждого из возбужденных осцилляторов еще продолжают. Роль второго импульса сводится к тому, что в ангармонических осцилляторах он возбуждает колебания, фазы которых развиваются со временем в противоположную сторону. В результате в момент  $t = 2\tau$  происходит совпадение фаз, и возникает сигнал эха.

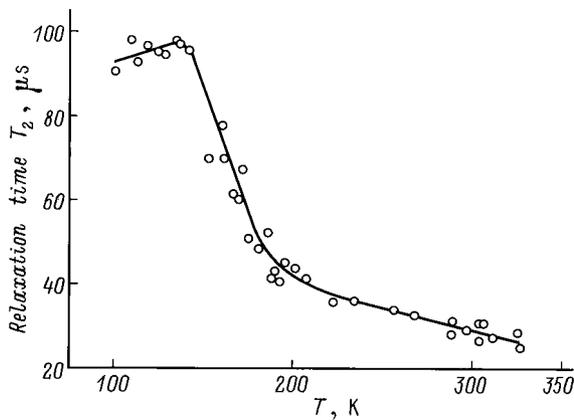
При изменении времени  $\tau$  амплитуда сигналов эха изменяется по закону  $\exp(-2\tau/T_2)$ , где время релаксации  $T_2$  обратно пропорционально затуханию акустических волн в образце на данной частоте.

Мы использовали коммерческий порошок *L*-аланина, мелкокристаллический, хроматографически гомогенный, марки "чистый", содержание основного вещества не менее 98% (фирма "REANAL", Budapest). Для измерений использовалась фракция  $100\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ , полученная просеиванием через мерные сита. Измерения проводились на импульсном спектрометре ядерного квадрупольного резонанса ИС-2 с регистрацией сигналов на многоканальном анализаторе импульсов АИ-1024. Образец объемом около  $1\text{ см}^3$  помещался в конденсатор резонансного контура. Амплитуда радиочастотных импульсов соответствовала электрическому полю на образце около  $5\text{ кВ/см}$ . Рабочая частота (радиочастотное заполнение импульсов) была равна 10 МГц. Длительность импульсов составляла  $6\text{ }\mu\text{s}$ . Интервал между импульсами  $\tau$  изменялся от 55 до  $165\text{ }\mu\text{s}$ . Период следования пар импульсов равнялся 25 мс.

Скорость распространения ультразвуковых волн в *L*-аланине составляет  $6.2 \cdot 10^5$  и  $4 \cdot 10^5\text{ см/с}$  для продольных волн и  $2 \cdot 10^5\text{ см/с}$  для поперечных [5]. В кристаллах с симметрией  $D_2$  отличны от нуля пьезоэлектрические



**Рис. 1.** Серия сигналов фоновго эха в порошке *L*-аланина при 136 К. Частота 10 МГц, длительность импульса 6  $\mu$ s, расстояние между импульсами меняется от 55 до 165  $\mu$ s. Запуск развертки вторым импульсом с задержкой 50  $\mu$ s.



**Рис. 2.** Температурная зависимость времени релаксации  $T_2$  фоновго эха.

коэффициенты  $\chi_{yz}$ ,  $\chi_{xz}$  и  $\chi_{xy}$ , т. е. под действием радиочастотного электрического поля возбуждаются поперечные волны. При размере частиц в образце от 100 до 200  $\mu$ m резонансная частота изменяется от 10 до 5 МГц, т. е. рабочая частота 10 МГц в нашем случае совпадала с резонансной частотой частиц с размером 100  $\mu$ m.

На рис. 1 представлена картина эхо-сигналов, возникающих при изменении времени задержки  $\tau$  между импульсами от 55 до 165  $\mu$ s, при температуре 136 К. Экспоненциальный спад эхо-сигналов определяется вре-

менем релаксации  $T_2$ . Отметим, что, насколько нам известно, это первый случай наблюдения фоновго эха в аминокислотах.

На рис. 2 представлена зависимость  $T_2$  от температуры в интервале температур 100–330 К. Время  $T_2$  определялось путем аппроксимации огибающих сигналов эха экспонентой. Из этого рисунка следует, что время релаксации  $T_2$  изменяется очень сильно в области температур 140–180 К. Затухание ультразвука, обратно пропорциональное времени  $T_2$ , изменяется в этом интервале температур примерно от 0.1 до 0.2 dB/ $\mu$ s. Столь сильное изменение затухания в узком температурном интервале не может быть связано с решеточным затуханием по механизму Ахиезера (который обычно описывает затухание в кристаллах при таких частотах) и определяется, скорее всего, каким-то фазовым переходом.

Отметим, что существование в этой области температур фазового перехода подтверждается также диэлектрическими измерениями на частотах  $10^2$ – $10^6$  Hz. По данным В.А. Трепакова диэлектрическая проницаемость кристаллов *L*-аланина при температуре 176 К претерпевает скачок, величина которого составляет около 15%.

С понижением температуры амплитуда эха при  $\tau = 55 \mu$ s незначительно уменьшается выше температуры фазового перехода, резко возрастает в области фазового перехода и выходит на насыщение при температурах ниже 150 К.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных (спектры ЯМР [2], времена спин-решеточной релаксации  $T_1$  [3] и наши данные по фоновному эху и диэлектрическим свойствам) подтверждает наличие фазового перехода в кристаллах *L*-аланина при температуре около 170 К. Выяснение механизмов этого перехода требует дальнейших исследований и, прежде всего, рентгеноструктурных.

Авторы благодарят В.А. Трепакова за обсуждение результатов.

## Список литературы

- [1] H.J. Simpson, R.E. Marsh. Acta Cryst. **20**, 550 (1966).
- [2] K. Beshah, E.T. Olejniczak, R.G. Griffin. J. Chem. Phys. **86**, 4730 (1987).
- [3] P. Jackson, R.K. Harris. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **91**, 805 (1995).
- [4] A. Migliori, P.M. Maxton, A.M. Glogston, E. Zirngiebl, M. Lowe. Phys. Rev. **B38**, 13 464 (1988).
- [5] R.S. Kwok, P. Maxton, A. Migliori. Solid State Commun. **74**, 1193 (1990).
- [6] С.Н. Попов, Н.Н. Крайник. ФТТ **12**, 10, 3022 (1970).
- [7] А.Р. Кессель, И.А. Сафин, А.М. Гольдман. ФТТ **12**, 10, 3070 (1970).