

# Дисеринсульфат моногидрат: симметрия, пьезосвойства и фазовые переходы

© В.В. Леманов, С.Н. Попов, В.В. Бахурин, Н.В. Зайцева

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

(Поступила в Редакцию 26 декабря 2000 г.)

Синтезировано новое соединение дисеринсульфат моногидрат и выращены монокристаллы этого соединения. Проведены рентгенодифракционные исследования и измерены температурные зависимости пьезоотклика кристаллов. Сделан предварительный вывод, что кристаллы являются орторомбическими с группой симметрии  $D_2$  или  $C_{2v}$  и что в этих кристаллах при температурах 340 и 255 К, по-видимому, происходят фазовые переходы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 99-02-18307) и в рамках Государственной программы поддержки ведущих научных школ (проект 00-15-96754).

Исследование кристаллов белковых аминокислот и соединений на их основе представляет большой интерес в плане поиска новых сегнетоэлектрических материалов, а также в связи с возможностью выяснения роли пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрических свойств белковых аминокислот и самих белков в функционировании живых организмов [1,2].

В настоящей работе синтезировано новое соединение дисеринсульфат моногидрат (DSSM), выращены монокристаллы этого соединения, проведены рентгенодифракционные исследования монокристаллов и изучены температурные зависимости пьезоотклика.

Аминокислота серин (serin (ser)) относится к белковым аминокислотам, содержащим оксигруппу [3]:  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH}$ . Структурная формула молекулы серина в  $L$ - и  $D$ -конфигурациях приведена на рис. 1.

Для синтеза соединения серина с серной кислотой использовался реактив  $DL$ -серин (рацемат) марки ч, который смешивался с концентрированной серной кислотой марки чда в молярном соотношении компонентов 2:1. Монокристаллы выращивались из водного раствора на затравках при медленном снижении температуры от 35 до 30°C. Выращенные монокристаллы преимущественно имели форму призм с максимальным размером  $20 \times 10 \times 7$  мм (рис. 2).

Элементарный анализ показал, что выращенные монокристаллы имеют состав  $(\text{Ser})_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , т.е. соответствуют соединению дисеринсульфат моногидрат.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проводился дифрактометрическим методом ( $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр) и фотометодом (W-излучение). Фотометод показал наличие у монокристалла трех взаимно перпендикулярных осей второго порядка с плоскостями симметрии; это означает, что кристаллы DSSM относятся к дифракционному классу  $D_{2h}-mmm$  ромбической сингонии. В этот же класс входят точечные группы симметрии  $D_2-222$  и  $C_{2v}-mm2$ .

Методом колебаний вокруг каждой из трех осей симметрии были определены параметры кристаллической

решетки, которые были уточнены дифрактометрическим методом:

$$a = 21.260 \pm 0.002 \text{ \AA}, \quad b = 10.580 \pm 0.002 \text{ \AA}, \\ c = 5.8470 \pm 0.0006 \text{ \AA}.$$

Дифрактометрическим методом исследовался также порошок DSSM. Типичная дифрактограмма порошка приведена на рис. 3 с указанием индексов различных рефлексов.

Расчетное значение рентгеновской плотности при четырех молекулах DSSM в элементарной ячейке ( $\rho_x = 1.636 \text{ g/cm}^3$ ) совпадает в пределах ошибок опыта с экспериментальным значением плотности ( $\rho = 1.638 \text{ g/cm}^3$ ). Таким образом, для кристаллов DSSM  $Z = 4$ , и в спектре оптических колебаний кристалла существуют 453 ветви.

Пьезоотклик кристаллов изучался на установке ядерного квадрупольного резонанса ИС-2. Образец помещался в конденсатор контура, на который подавались импульсы напряжения длительностью  $4 \mu\text{s}$  с радиочастотным заполнением с частотой 10 MHz при частоте следования импульсов 12 Hz. Максимальная амплитуда напряжения на контуре составляла 4 kV, что соответствовало напряженности электрического поля на образце около 1 kV/cm. Регистрация сигналов пьезо-

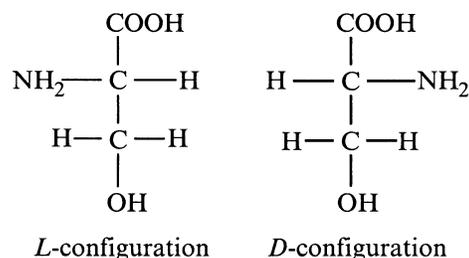


Рис. 1. Структурные формулы молекулы серина в  $L$ - и  $D$ -конфигурациях.

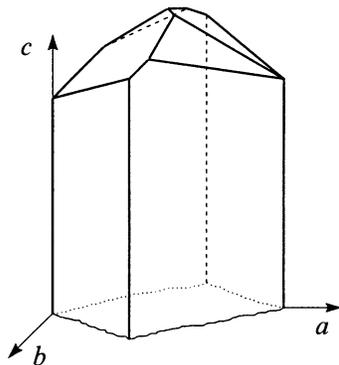


Рис. 2. Монокристалл дисеринсульфата моногидрата (показана только верхняя часть монокристалла).

отклика производилась с помощью многоканального накопителя АИ-1024. В пьезоэлектрическом кристалле под действием радиочастотных импульсов возбуждаются упругие колебания за счет обратного пьезоэлектрического эффекта. После окончания импульса упругие колебания существуют еще в течение времени порядка  $\Delta t(\mu s) \approx 10/\alpha$  (dB/ $\mu s$ ), где  $\alpha$  — затухание упругих волн. Это "звучание" образца регистрируется приемником за счет прямого пьезоэлектрического эффекта. Более или

менее обычные величины затухания упругих волн в "мягких" кристаллах составляют порядка  $\alpha \approx 10^{-1}$  dB/ $\mu s$  при комнатной температуре и при частоте 10 MHz. Это означает, что время звучания образца составляет  $\Delta t \approx 100 \mu s$ . Измерение этого времени позволяет оценить величину затухания, а величина сигнала пьезоотклика в момент  $\Delta t \approx 0$  определяется константой электромеханической связи, т.е. зависит от пьезокоэффициентов.

Измерения показали, что при комнатной температуре дисеринсульфат моногидрат является пьезоэлектриком. Отметим, что кристаллы исходной аминокислоты DL-серина принадлежат к голоэдрическому классу  $C_{2h}$  моноклинной сингонии и пьезоэффектом не обладают. Измерения пьезоэффекта при различных направлениях радиочастотного электрического поля  $E$  по отношению к кристаллографическим осям показали, что наибольший сигнал наблюдается при  $E \parallel c$ , в случае  $E \parallel a$  сигнал уменьшается примерно в 10 раз, а при  $E \parallel b$  сигнал уменьшается еще более чем на порядок.

Как уже отмечалось, согласно рентгенодифракционным данным, точечная группа симметрии исследуемых кристаллов может быть  $D_{2h}-mmm$ ,  $D_2-222$  или  $C_{2v}-mm2$ . Поскольку кристаллы обладают пьезоэлектрическими свойствами, они должны принадлежать к группам симметрии  $D_2-222$  или  $C_{2v}-mm2$ . В классе  $D_2$

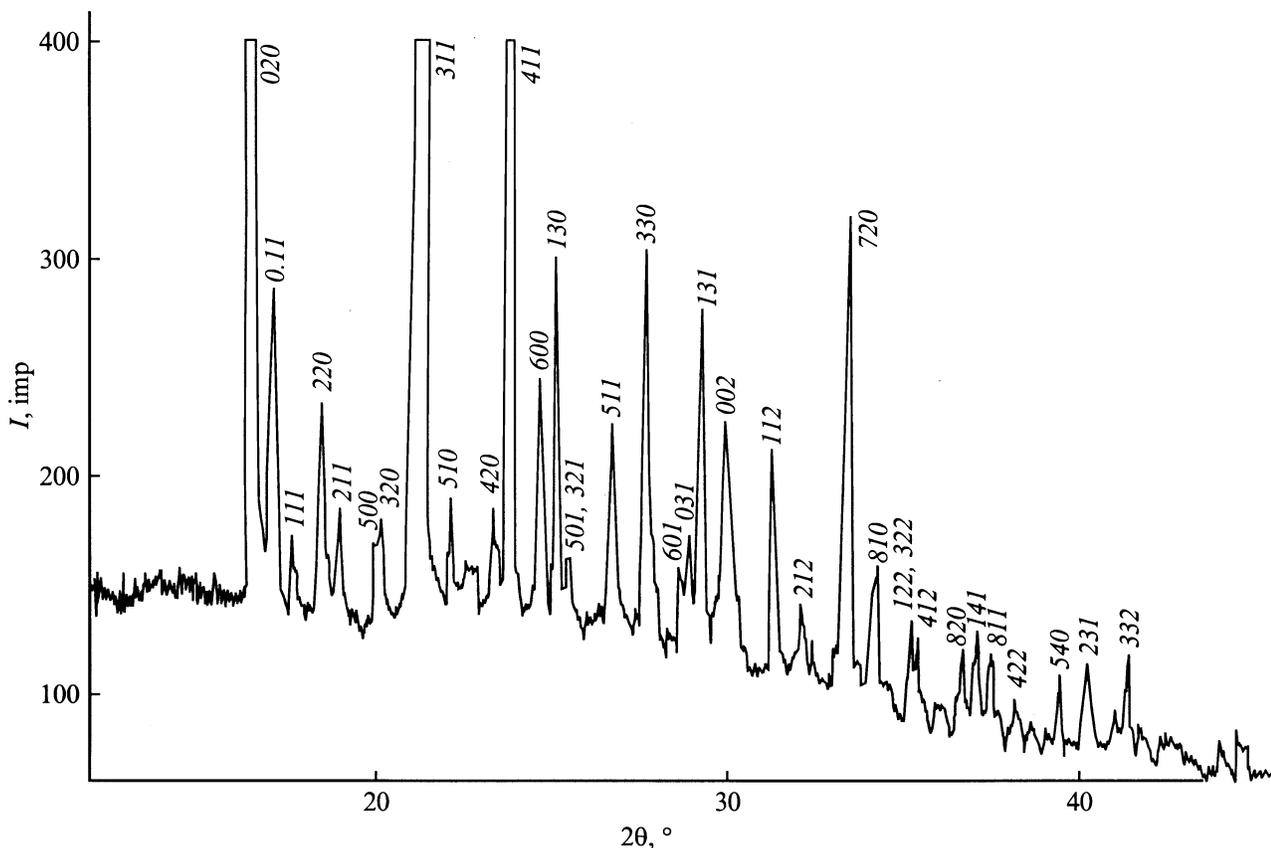


Рис. 3. Дифрактограмма порошка дисеринсульфата моногидрата.

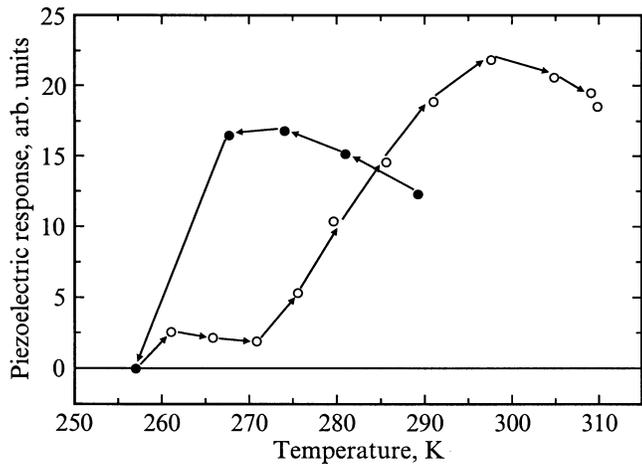


Рис. 4. Температурная зависимость пьезоотклика.

отличны от нуля пьезокоэффициенты  $x_{yz}$ ,  $yxz$  и  $zxy$ . В классе  $C_{2v}$  имеются пьезокоэффициенты  $xxz$ ,  $yyz$ ,  $zxx$ ,  $zyy$  и  $zzz$ . Отсюда следует, что при радиочастотном поле  $\mathbf{E}$  вдоль кристаллографических осей  $a(x)$ ,  $b(y)$  и  $c(z)$  упругие колебания с волновым вектором  $\mathbf{q} \parallel \mathbf{E}$  в классе  $D_2$  вообще не возбуждаются. В классе же  $C_{2v}$  при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}(z)$  возбуждаются продольные колебания  $zz$ , а при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}(x)$  и при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}(y)$  возбуждаются поперечные колебания  $xz$  и  $yz$  соответственно. Однако, в условиях нашего эксперимента точность задания направления поля  $E$  по отношению к кристаллографическим осям невелика, поэтому пока можно сделать лишь вывод, что кристаллы дисеринсульфата относятся к группе симметрии  $D_2$  или  $C_{2v}$ .

Измерения температурной зависимости пьезоотклика показали, что при повышении температуры от комнатной до 335 К сигнал пьезоотклика резко падает и стремится к нулю при температуре  $T_{c1} \approx 340$  К. С другой стороны, при охлаждении кристалла пьезоотклик исчезает при  $T_{c2} \approx 255$  К. Поведение пьезоотклика в этой области температур при нагревании зависит от того, насколько глубоко был охлажден кристалл. После охлаждения до температуры  $T_{c2} \approx 255$  К температурная зависимость пьезоотклика при нагревании качественно повторяет температурную зависимость при охлаждении, но с большим температурным гистерезисом около 30 К. Если же образец был охлажден до 240 К, то при нагревании пьезоотклик вообще не возникал. Сигнал пьезоотклика при комнатной температуре восстанавливался от нуля до исходной величины лишь по истечении нескольких дней. Типичные температурные зависимости пьезоотклика показаны на рис. 4. Таким образом, можно предположить, что при температурах  $T_{c1} \approx 340$  К и  $T_{c2} \approx 255$  К в кристаллах дисеринсульфата моногидрата происходят фазовые переходы, причем низкотемпературный фазовый переход является ярко выраженным переходом первого рода. Выяснение природы этих переходов, а точнее говоря, природы пьезоэлектрической аномалий требует, конечно, более детальных исследований.

Авторы благодарят А.С. Колосову за помощь в рентгеноструктурных исследованиях и Н.Ф. Картенко за обсуждение результатов работы.

## Список литературы

- [1] V.V. Lemanov. Piezoelectric Materials: Advances in Science, Technology and Applications / Ed. C. Galassi et al. Kluwer Academic Publ. (2000). P. 1.
- [2] V.V. Lemanov. Ferroelectrics **238**, 211 (2000).
- [3] Г.В. Гурская. Структуры аминокислот. Наука, М. (1966). 159 с.
- [4] International Tables for X-Ray Crystallography. The International Union of Crystallography, Kynoch Press, England. (1952).