

# Пьезоэлектрические свойства кристаллов некоторых белковых аминокислот и соединений на их основе

© В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова\*

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

\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lemanov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2001 г.)

Приводятся данные о выращивании монокристаллов некоторых белковых аминокислот и о синтезе и выращивании монокристаллов соединений на их основе. Для полученных монокристаллов изучены температурные зависимости интегрального пьезоотклика в интервале температур 120–320 К. Показано, что особенности температурных зависимостей обусловлены увеличением затухания упругих колебаний в кристаллах из-за связи упругих колебаний с термоактивационным вращением молекулярных групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{NH}_3$ .

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-18307) и Программы поддержки ведущих научных школ (грант № 00-15-96754).

Кристаллы белковых аминокислот *L*- и *D*-модификаций, а также многие соединения на их основе относятся к группам симметрии без центра инверсии, а в большинстве случаев и к полярным группам симметрии [1]. Эти кристаллы обладают свойствами, симметрия которых описывается тензорами нечетных рангов, такими как пьезоэлектрический эффект и спонтанная электрическая поляризация, как пьезоэлектрический эффект [2], генерация второй оптической гармоники [3] и др. Кристаллы, принадлежащие к одиннадцати энантиоморфным точечным группам без плоскостей зеркального отражения, проявляют, кроме того, и естественную оптическую гиротропию (оптическую активность), и это их свойство описывается аксиальным тензором гирации. Кристаллы белковых аминокислот *L*- и *D*-модификаций являются по определению энантиоморфными и обладают оптической активностью [4,5]. До сих пор неясно, какую роль играют все перечисленные выше свойства, характерные для систем с низкой симметрией, в функционировании живых организмов, однако изучение таких свойств представляет безусловный интерес не только для физики кристаллов, но и для биофизики (см. обзоры [6,7] и приведенные там ссылки).

В настоящей работе приводятся результаты измерений температурной зависимости интегрального пьезоэлектрического отклика в монокристаллах ряда чистых белковых аминокислот и соединений на их основе.

## 1. Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Кристаллы чистых аминокислот и соединений на их основе выращивались при медленном охлаждении их насыщенных водных растворов. Аминокислоты растворялись в дистиллированной воде при нагревании до

40°C (нагрев *L*-аминокислот выше 40°C нежелателен, так как может приводить к рацемизации — образованию *DL*-модификации).

Типичные скорости изменения температуры составляли около 1°C в сутки, процесс роста продолжался, как правило, около одного месяца. Рост кристаллов производился на затравку.

При синтезе и выращивании соединений на основе аминокислот к раствору добавлялось соответствующее количество неорганических соединений. При необходимости изменения *pH* раствора добавлялась уксусная кислота или водный раствор аммиака, которые не связываются с аминокислотами и поэтому не участвуют в образовании кристаллов. Далее растворы охлаждались до комнатной температуры, отфильтровывались и помещались в термостат. В некоторых случаях, например при смешивании *L*-аланина и *DL*-аланина с серной, фосфорной и фосфористой кислотами, растворимость комплексов значительно возрастала. Тогда сначала использовалось медленное испарение при комнатной температуре до появления небольшого количества зародышей. Далее раствор отфильтровывался и медленно охлаждался.

В табл. 1 и 2 дан перечень аминокислот и соединений на их основе, монокристаллы которых выращивались в настоящей работе. Там же приведены точечные группы симметрии кристаллов.

Мы не проводили специальной оптимизации условий роста кристаллов (подбор скорости охлаждения и *pH* растворителя), но в целом можно отметить следующие особенности роста кристаллов чистых аминокислот и их соединений. Довольно легко можно было получить крупные объемные кристаллы (около 1 см<sup>3</sup>) глицина  $\alpha$ -модификации ( $\alpha$ -Gly) и *L*-аланина (*L*-Ala). Кристаллы *DL*-Ala получались только в виде тонких игл. В виде мелких объемных (линейные размеры 3–5 мм) кристаллов вырастали кристаллы аспарагина моногидрата

**Таблица 1.** Белковые аминокислоты, их радикалы *R* и симметрия кристаллов при  $T = 295$  К

Аминокислота	Сокращение	Радикал <i>R</i>	Симметрия
$\alpha$ -glycine	$\alpha$ -Gly	H	$C_{2h}$
$\gamma$ -glycine	$\gamma$ -Gly	H	$C_3$
<i>L</i> -alanine	<i>L</i> -Ala	CH <sub>3</sub>	$D_2$
<i>DL</i> -alanine	<i>DL</i> -Ala	CH <sub>3</sub>	$C_{2v}$
<i>L</i> -valine	<i>L</i> -Val	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$C_2$
<i>L</i> -isoleucine	<i>L</i> -Ile	CHCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$C_2, D_2$
<i>L</i> -serine	<i>L</i> -Ser	CH <sub>2</sub> OH	$D_2$
<i>L</i> -glutamic acid	<i>L</i> -Glu	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	$C_2, D_2$
<i>L</i> -asparagine	<i>L</i> -Asn	CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	$D_2$
<i>L</i> -lysine	<i>L</i> -Lys	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>3</sub>	$C_2$
<i>L</i> -arginine	<i>L</i> -Arg	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	$C_2, D_2$
<i>L</i> -methionine	<i>L</i> -Met	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	$C_2$

**Таблица 2.** Соединения на основе белковых аминокислот и их симметрия при  $T = 295$  К

Соединение	Симметрия
Gly.H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	$C_{2h}, C_2 (\leq 225$ К)
Gly.H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$C_{2h}$
<i>L</i> -Ala <sub>2</sub> .H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	$C_2$
<i>L</i> -Ala.H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$C_2$
<i>DL</i> -Ala <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$C_{2h} (?)$
<i>L</i> -Val.H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	$C_2$
<i>L</i> -Val <sub>2</sub> .H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$C_2$
<i>L</i> -Ser <sub>2</sub> .H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	$C_{2h}$ или $C_2$
<i>DL</i> -Ser <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	$D_2$
<i>L</i> -Glu.Na	$D_2$
<i>L</i> -Lys.HCl	$C_2$
<i>L</i> -Arg.H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	$C_2$

(*L*-Asn.H<sub>2</sub>O) и *DL*-метионина (*DL*-Met); *L*-валин (*L*-Val) и *L*-метионин (*L*-Met) получались в виде тонких чешуек, а *L*- и *DL*-изолейцин (*L*- и *DL*-Ile) — в виде тонких пластинок и иголок соответственно. Кристаллы *L*-серина (*L*-Ser) выросли в виде довольно толстых пластинок (8 × 5 × 2 mm), которые были прозрачными в растворе, но быстро мутнели на воздухе.

Были выращены монокристаллы ряда соединений белковых аминокислот (состав соединений определялся элементным анализом). Для соединений белковых аминокислот объемные кристаллы больших размеров (около 1 cm<sup>3</sup>) получались в случае глицинфосфита (Gly.H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>), глицинфосфата (Gly.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) и *DL*-дисеринсульфата моногидрата (*DL*-Ser<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O). Более мелкие объемные кристаллы получались для соединений *L*-Ala<sub>2</sub>.H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O, *L*-Ala.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *DL*-Ala<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *L*-Lys.HCl и *L*-Ser<sub>2</sub>.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Кристаллы *L*-валина с примесью H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> и *L*-Val.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> выросли в виде чешуек и иголок. Объемные кристаллы больших размеров получались для соединения *L*-Arg.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O [8].

Была предпринята попытка синтеза соединений *L*-Ala.CaCl<sub>2</sub> и *L*-Ala.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; при этом удавалось вырастить крупные кристаллы, но, как показал элементный анализ, полученные кристаллы представляли собой чистый аланин с небольшой примесью (около 5 mol.%) CaCl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответственно.

Пьезоотклик кристаллов изучался на установке ядерного квадрупольного резонанса ИС-2. Образец в виде отдельного кристалла или набора мелких кристалликов помещался в конденсатор контура, на который подавались импульсы напряжения длительностью 4 μs с радиочастотным заполнением с частотой 10 MHz при частоте следования импульсов 12 Hz. Максимальная амплитуда напряжения на контуре составляла около 4 kV. Регистрация сигналов пьезоэлектрического отклика производилась с помощью многоканального анализатора импульсов АИ-1024. В пьезоэлектрических кристаллах 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/μs), где  $\alpha$  — затухание упругих волн. Это „звучание“ образца регистрируется приемником за счет прямого пьезоэлектрического эффекта. Более или менее обычные величины затухания упругих волн в таких „мягких“ кристаллах, как кристаллы белковых аминокислот и их соединений, составляют порядка  $\alpha \approx 10^{-1}$  dB/μs при комнатной температуре и частоте 10 MHz. Это означает, что время звучания образца  $\Delta t \approx 100 \mu s$ . 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, упругих модулей и диэлектрических постоянных. Однако в эксперименте такого типа особенно при использовании мелкокристаллических порошков звучание образца имеет характер неупорядоченных эхосигналов, когда последующий сигнал может оказаться больше предыдущего, и затухание упругих колебаний при этом определяется с очень большой погрешностью. В связи с этим при измерении температурной зависимости пьезоотклика мы регистрировали интегральный пьезоотклик по всему времени звучания, который зависит как от величины коэффициента электромеханической связи, так и от величины затухания упругих колебаний. Отметим, что используемая нами установка обладала высокой чувствительностью и позволяла регистрировать сигналы пьезоотклика, амплитуда которых составляла порядка  $5 \cdot 10^{-5}$  от пьезоотклика кристаллов кварца.

Результаты измерений температурной зависимости интегрального пьезоэлектрического отклика в кристаллах белковых аминокислот и соединений на их основе приведены на рис. 1–7. Пьезоотклик дается в произвольных единицах, тем не менее на каждом рисунке выдерживается качественное соответствие величины пьезоотклика для разных кристаллов. Вместе с тем для удобства восприятия количественные соотношения сигналов на

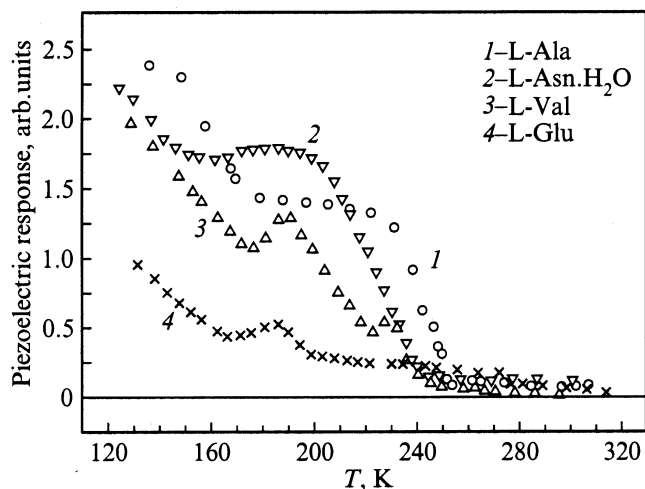


Рис. 1. Температурная зависимость пьезоотклика в кристаллах белковых аминокислот *L*-модификации: аланина, аспарагина моногидрата, валина и глутаминовой кислоты.

рисунках часто нарушены. Наиболее сильно это проявляется на рис. 6, где сигналы пьезоотклика в кристаллах *DL*-дисеринсульфата моногидрата и в триглицинсульфате действительно сопоставимы по величине, как это и показано на рисунке, а в *L-Lys.HCl* сигнал пьезоотклика существенно меньше (примерно на два порядка). Можно также указать, что в целом для многих исследованных кристаллов сигналы пьезоотклика сопоставимы с пьезооткликом кристаллов кварца. Коэффициенты электро-механической связи, упругие модули, коэффициенты пьезоэффекта и компоненты диэлектрической проницаемости были измерены ранее для кристаллов *L*-аргининфосфата моногидрата (*L-Arg.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O*) [8]. Установлено, что наибольший коэффициент электро-механической связи  $K_{16}$  для этих кристаллов составляет около 22%.

На рис. 1 показаны температурные зависимости пьезоотклика для четырех аминокислот *L*-модификации. В случае глутаминовой кислоты использовался мелкокристаллический реактив, в остальных случаях измерения проводились на выращенных нами монокристаллах. Симметрия этих аминокислот, как уже отмечалось (табл. 1), допускает существование пьезоэлектрического эффекта, который и наблюдается экспериментально. При снижении температуры обнаруживается сложное поведение пьезоотклика, что будет обсуждаться в следующем разделе.

Температурные зависимости пьезоотклика для ряда соединений белковых аминокислот приведены на рис. 2–7.

Для кристаллов фосфита и фосфата глицина (*Gly.H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>* и *Gly.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*) эти зависимости представлены на рис. 2. Там же приведены данные для глицина  $\gamma$ -модификации ( $\gamma$ -*Gly*). В соответствии с симметрией кристаллов (табл. 1, 2) пьезоотклик наблюдается в *Gly.H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>* и в  $\gamma$ -*Gly* и не наблюдается в *Gly.H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*. Отметим,

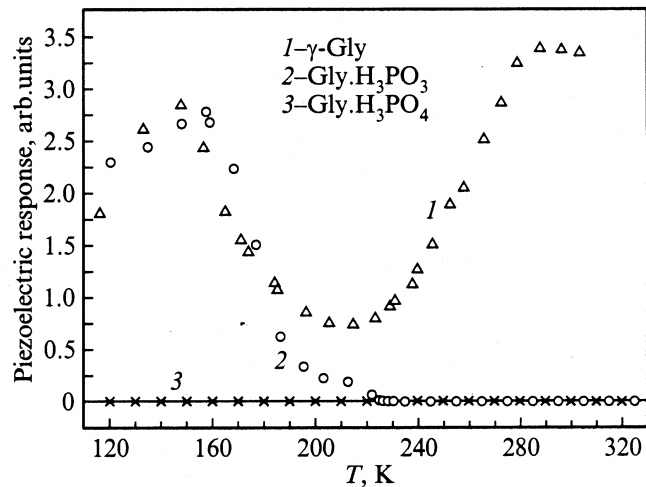


Рис. 2. Пьезоотклик кристаллов глицинфосфита, глицинфосфата и  $\gamma$ -глицина.

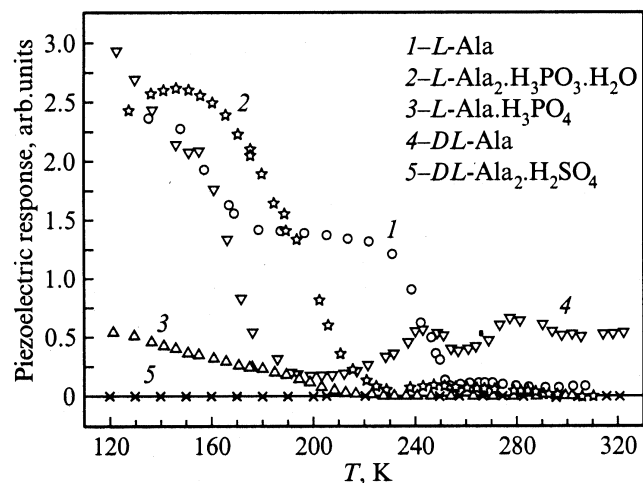


Рис. 3. Пьезоотклик кристаллов *L*-аланина, *L*-диаланинфосфита моногидрата, *L*-аланинфосфата, *DL*-аланина и *DL*-диаланинсульфата.

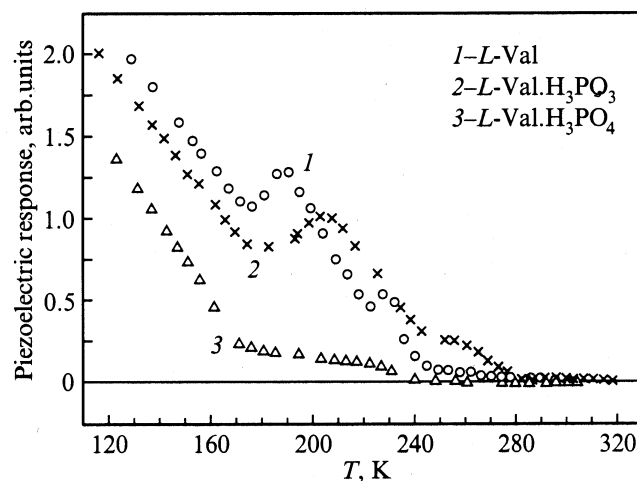


Рис. 4. Пьезоотклик кристаллов *L*-валина, *L*-валина с примесью  $H_3PO_3$  (около 20 mol.%) и *L*-валинфосфата.

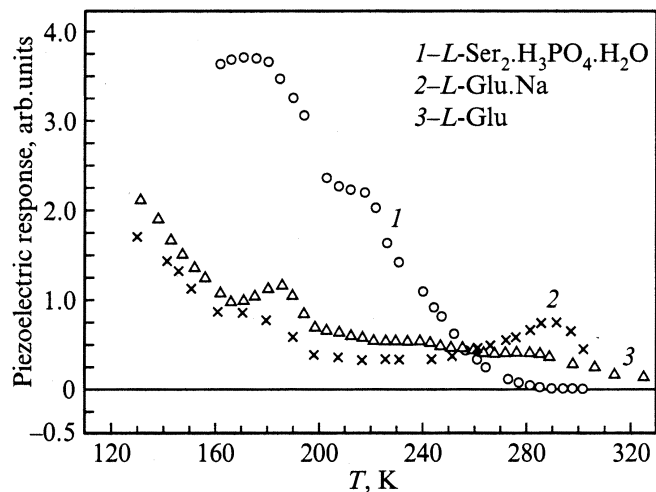


Рис. 5. Пьезоотклик кристаллов *L*-дисеринфосфата моногидрата, *L*-глутамата натрия (известен как мясная приправа) и *L*-глутаминовой кислоты.

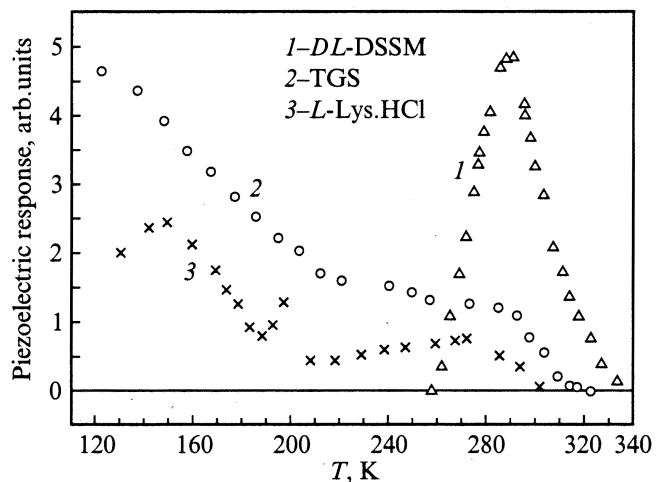


Рис. 6. Пьезоотклик кристаллов *DL*-дисеринсульфата моногидрата, триглицинсульфата и *L*-лизина гидрохлорида.

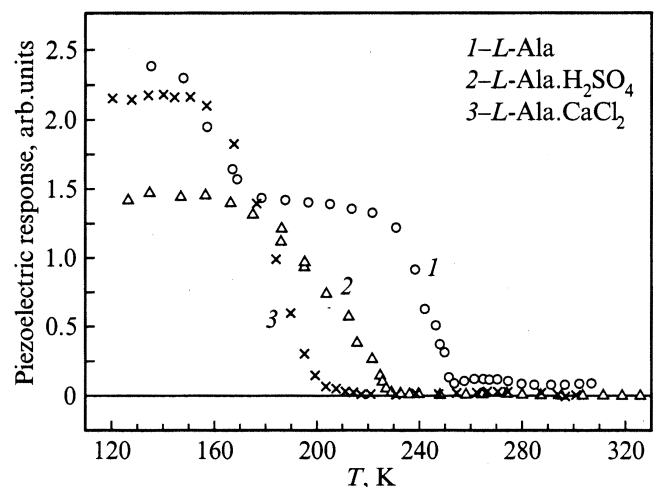


Рис. 7. Пьезоотклик кристаллов *L*-аланина и *L*-аланина с примесью  $H_2SO_4$  и  $CaCl_2$  (около 5 mol.%).

что в кристаллах глицина  $\alpha$ -модификации ( $\alpha$ -Gly), выращенных из водного раствора, пьезоотклик отсутствует, как и должно быть согласно симметрии (табл. 1), но в мелкокристаллическом реактиве  $\alpha$ -глицина пьезоотклик наблюдается, по-видимому из-за небольшой примеси  $\gamma$ -Gly [9].

Температурные зависимости пьезоотклика в кристаллах диаланинфосфата моногидрата ( $L-Ala_2.H_3PO_3.H_2O$ ), аланинфосфата ( $L-Ala.H_3PO_4$ ), диаланинсульфата ( $DL-Ala_2.H_2SO_4$ ), валина с примесью  $H_3PO_3$  ( $L-Val.H_3PO_3$ ) и валинфосфата ( $L-Val.H_3PO_4$ ) приведены на рис. 3 и 4. Там же для сравнения приведены данные для *L*-аланина и *L*-валина, а также для *DL*-аланина. Интересно отметить, что кристаллы аланина *DL*-модификации имеют полярную группу симметрии  $C_{2v}$  и должны обладать пьезоэффектом, что и наблюдается экспериментально. Как правило, в общем случае кристаллы рацематов, т.е. кристаллы *DL*-модификации, являются центросимметричными, но для некоторых белковых аминокислот (например, в случае *DL*-аланина и *DL*-тирозина [7]) это правило не выполняется.

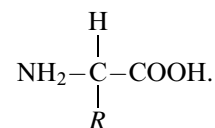
На рис. 5 представлены данные для кристаллов дисеринфосфата моногидрата ( $L-Ser_2.H_3PO_4.H_2O$ ) и кристаллов моносодовой соли глутаминовой кислоты — глутамата натрия ( $L-Glu.Na$ ). В последнем случае использовался мелкокристаллический порошок, известный как мясная приправа под названием „корейская соль“.

Температурная зависимость пьезоотклика в кристаллах *DL*-дисеринсульфата моногидрата ( $DL-Ser_2.H_2SO_4.H_2O$  — DSSM) и *L*-лизина гидрохлорида ( $L-Lys.HCl$ ) приведена на рис. 6; там же для сравнения показана зависимость для классического сегнетоэлектрика триглицинсульфата ( $Gly_3.H_2SO_4$  — TGS). Отметим, что для DSSM температурная зависимость пьезоотклика характеризуется сильным гистерезисом [10] и на рис. 6 приведена зависимость, полученная при охлаждении кристалла.

Наконец, на рис. 7 приводятся данные, показывающие как влияет примесь  $CaCl_2$  и  $H_2SO_4$  в кристаллах *L*-аланина на температурное поведение пьезоотклика.

## 2. Обсуждение результатов

Структурная формула белковых аминокислот имеет следующий вид:



Здесь *R* — радикал, состав и структура которого различны для разных белковых аминокислот (табл. 1).

По структуре кристаллов белковых аминокислот имеются многочисленные литературные данные. Что каса-

ется соединений на их основе, приведенных в табл. 2, то в настоящее время расшифрована структура глицинфосфита ( $\text{Gly.H}_3\text{PO}_3$ ) [11], *DL*-дисеринсульфата моногидрата (*DL*- $\text{Ser}_2\text{.H}_2\text{SO}_4\text{.H}_2\text{O}$ ) [12], диаланинфосфита моногидрата и аланинфосфата (*L*- $\text{Ala}_2\text{.H}_3\text{PO}_3\text{.H}_2\text{O}$  и *L*- $\text{Ala.H}_3\text{PO}_4$ ) [13].

При обсуждении экспериментальных результатов по температурным зависимостям пьезоотклика (рис. 1–7) представляется интересным выяснить прежде всего вопрос о возможных фазовых переходах в исследованных кристаллах. Из представленных на рис. 1–7 зависимостей две относятся к известным сегнетоэлектрикам: глицинфосфит с температурой фазового перехода  $T_c = 224$  К [14–16] и триглицинсульфат с температурой перехода  $T_c = 322$  К. Оба кристалла являются моноклинными и при фазовом переходе их симметрия меняется от  $C_{2h}$  к  $C_2$ . При этом в низкосимметричной фазе появляется пьезоэффект, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2, 6). Сходное поведение пьезоотклика имеет место и для кристаллов диаланинфосфита и аланинфосфата (рис. 3), валинфосфата (рис. 4) и дисеринфосфата моногидрата (рис. 5), а именно: пьезоотклик отсутствует (в пределах чувствительности установки) при комнатной температуре и возникает при более низких температурах. Однако такое поведение пьезоотклика может быть связано не с отсутствием пьезоэффекта при комнатной температуре, а с малой величиной пьезокоэффициентов и/или с большой величиной затухания упругих колебаний. Действительно, по литературным данным [13] кристаллы диаланинфосфита и аланинфосфата при комнатной температуре являются пьезоактивными с точечной группой симметрии  $C_2$  (табл. 2).

Очень резкое возрастание пьезоотклика при  $8^\circ\text{C}$  наблюдается в *L*-дисеринфосфате моногидрате (рис. 5), при этом при более высоких температурах пьезоотклик отсутствует. По рентгенодифракционным данным этот кристалл относится к дифракционному классу симметрии  $C_{2h}$ . Из анализа дифрактограмм следует, что точечной группой симметрии кристалла могут быть группы  $C_{2h}$  или  $C_2$ . По данным Смолина кристалл принадлежит к полярной группе симметрии  $C_2$ . Это означает, что резкое возрастание пьезоотклика может быть связано не с фазовым переходом, а просто с сильной температурной зависимостью коэффициента электромеханической связи или затухания упругих колебаний.

Ранее [17] нами был сделан предварительный вывод о том, что в кристаллах *L*-аланина происходит фазовый переход при температуре около 170 К. Этот вывод основывался на температурной зависимости времени релаксации фононного эха и литературных данных о ядерной спин-решеточной релаксации. Из рис. 1 следует, что действительно в этой области температур наблюдаются некоторые особенности в поведении пьезоотклика, но они, как показано далее, не связаны с каким-либо фазовым переходом.

Изучая спектры рамановского рассеяния света при комнатной температуре и при всестороннем давлении до 2.0 GPa, авторы [18] сделали вывод, что в кристаллах *L*-аспарагина моногидрата (*L*- $\text{Asn.H}_2\text{O}$ ) наблюдаются три фазовых перехода. Один из них происходит при давлении 0.1 GPa. Если бы этот переход был связан только с изменением объема, то при нормальном давлении можно было бы ожидать, что переход будет наблюдаться при температуре около 200 К. Однако по данным Смолина симметрия кристаллов не меняется в интервале температур от 330 до 120 К, т. е. особенности в температурной зависимости пьезоотклика и в этом случае также не связаны с фазовым переходом.

Как следует из рис. 6, в кристаллах дисеринсульфата моногидрата пьезоотклик исчезает при температурах около 260 и 340 К, причем низкотемпературная аномалия сопровождается, как уже отмечалось, значительным температурным гистерезисом [10]. Рентгеноструктурные исследования, выполненные при 233 К [12], показали, что главные рефлексы в рентгеновских отражениях сопровождаются сателлитами, свидетельствующими об одномерной несоразмерной модуляции вдоль оси  $\mathbf{b}$  (параметры решетки при этой температуре составляют [12]  $a = 10.61$ ,  $b = 21.42$  и  $c = 5.90$  Å). Волновой вектор модуляции оказался равным  $\mathbf{q} = 0.23\mathbf{b}^*$ , где  $\mathbf{b}^*$  — вектор обратной решетки. Такому вектору модуляции отвечает период модуляции около 90 Å. Исчезновение сигнала пьезоотклика при температуре около 260 К (рис. 6), возможно, связано с фазовым переходом в несоразмерную фазу. Выяснение механизма этого перехода требует дальнейших исследований.

Обсудим далее особенности пьезоотклика, которые наблюдаются в большей части исследованных кристаллов в основном в интервале температур 120–240 К (рис. 1–6). Эти особенности проявляются в более или менее ярко выраженных минимумах в температурных зависимостях пьезоотклика. Мы считаем, что эти минимумы связаны с возрастанием затухания упругих колебаний в кристаллах. Если в кристалле существуют процессы, которые как-то связаны с упругими колебаниями и поэтому вызывают увеличение затухания с максимумом при некоторой температуре, то это должно сопровождаться уменьшением интегрального пьезоотклика с минимумом при той же температуре. Известно, что в молекулярных кристаллах могут существовать заторможенные вращения молекулярных групп, время релаксации которых описывается соотношением Аррениуса с определенной высотой потенциального барьера. В случае кристаллов белковых аминокислот и их соединений такими группами являются  $\text{CH}_3$  и  $\text{NH}_2$  [19–21] (группы  $\text{NH}_3^+$  возникают при наличии в кристаллах цвиттер-ионов). Такой вывод был сделан на основании исследования ЯМР в ряде белковых аминокислот. Изучение температурных зависимостей спин-решеточной релаксации протонов позволило определить параметры, характеризующие вращение молекулярных групп. Для объяснения наблюдаемых нами особенностей

в температурных зависимостях пьезоотклика воспользуемся параметрами, полученными в [20]. В этой работе время спин-решеточной релаксации  $T_1$  измерялось на частоте 60 МГц в интервале температур 130–500 К. Обнаруженные особенности релаксации были связаны с заторможенными вращениями групп  $\text{NH}_3$  (более высокие температуры) и  $\text{CH}_3$  (низкие температуры) со временем релаксации, которое зависит от температуры по закону Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \quad (1)$$

где  $U$  — высота барьера.

Когда частота вращения групп  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3$   $\omega = 1/\tau$  становится равной частоте ЯМР, в температурной зависимости  $T_1$  наблюдается минимум. Обработывая экспериментальные данные, авторы [20] определили высоту барьеров  $U$  и частоту попыток  $\omega_0 = 1/\tau_0$  для вращения групп  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_3$  в ряде белковых аминокислот.

Модель заторможенного вращения молекулярных групп можно использовать для объяснения особенностей пьезоотклика в наших кристаллах.

Молекулярные вращения в кристаллах, как правило, оказываются связанными с упругими деформациями решетки. В таком случае затухание упругих колебаний должно описываться релаксационной формулой

$$\alpha = G\Omega^2\tau/(1 + \Omega^2\tau^2), \quad (2)$$

где  $G$  — константа связи,  $\Omega$  — частота (круговая) упругих колебаний.

При  $\Omega\tau = 1$  затухание имеет максимальную величину.

Интегральный пьезоотклик  $A$ , как уже отмечалось, уменьшается при уменьшении коэффициентов электромеханической связи и при увеличении затухания упругих колебаний  $\alpha$ . В общем случае коэффициенты электромеханической связи, которые определяются коэффициентами пьезоэффекта, упругими модулями и диэлектрическими постоянными, не очень сильно зависят от температуры, и такие зависимости являются обычно монотонными. Если считать, что в не очень широком температурном интервале температурной зависимостью коэффициентов электромеханической связи можно пренебречь, то тогда пьезоотклик должен быть обратно пропорционален затуханию упругих колебаний

$$A \propto 1/\alpha \propto (1 + \Omega^2\tau^2)/\Omega^2\tau. \quad (3)$$

При  $\Omega\tau = 1$  пьезоотклик, согласно (3), должен иметь минимальную величину.

Действительно, как видно из рисунков, во многих случаях в температурных зависимостях пьезоотклика наблюдаются более или менее четкие минимумы, которые обусловлены, таким образом, связью упругих колебаний с вращением молекулярных групп. Отметим при этом, что отсутствие пьезоотклика для многих кристаллов в области комнатной температуры, возможно, также

обусловлено большим затуханием упругих волн из-за их связи с вращением молекулярных групп.

Воспользуемся теперь параметрами релаксации  $U$  и  $\tau_0$ , определенными из ЯМР-экспериментов [20], для вычисления температуры  $T_{\min}$ , при которых  $\Omega\tau = 1$  (в нашем случае, когда  $\Omega = 2\pi \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ).

Для релаксации  $\text{NH}_3$  в  $\alpha$ -глицине установлено, что  $U = 0.29 \text{ eV}$  и  $\tau_0 = 7 \cdot 10^{-15} \text{ s}$  [20]. При таких параметрах релаксации пьезоотклик должен быть минимальным при  $T_{\min} = 230 \text{ K}$ , что разумно согласуется с экспериментальным значением для  $\gamma$ -глицина  $T_{\min} = 210 \text{ K}$  (рис. 2).

Для кристаллов  $L$ -аланина отсутствуют четкие минимумы в температурной зависимости пьезоотклика (рис. 1), поэтому не представляется возможным провести количественное сравнение с данными ЯМР. Можно, однако, заметить, что наблюдается определенная корреляция наших данных с данными по ядерной спин-решеточной релаксации [19–21].

Для  $L$ -валина [20]  $U = 0.39 \text{ eV}$ ,  $\tau_0 = 3.8 \cdot 10^{-14} \text{ s}$  (вращение  $\text{NH}_3$ -групп) и  $U = 0.12 \text{ eV}$ ,  $\tau_0 = 1.89 \cdot 10^{-12} \text{ s}$  (вращение  $\text{CH}_3$ -групп). Для нашей частоты ( $\Omega = 2\pi \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) при этих параметрах получаем  $T_{\min} = 352 \text{ K}$  ( $\text{NH}_3$ ) и  $T_{\min} = 155 \text{ K}$  ( $\text{CH}_3$ ). Первая температура находится за пределами исследованного нами диапазона температур, вторая близка к экспериментальному значению  $T_{\min} = 175 \text{ K}$  (рис. 1). Отметим, что для наших экспериментов трудно ожидать лучшего соответствия, поскольку в температурную зависимость пьезоотклика вносит определенный вклад и температурная зависимость коэффициентов электромеханической связи.

Мы можем использовать наши экспериментальные данные не только для сравнения с результатами ЯМР-исследований, но и для непосредственного определения параметров релаксации с помощью выражений (2) или (3) (предпочтительнее использовать формулу (2) и рассматривать минимумы пьезоотклика как максимумы затухания упругих колебаний). Однако отмеченный выше вклад температурной зависимости коэффициентов электромеханической связи и сложность определения в наших экспериментах фонового затухания упругих колебаний позволяют говорить о возможности лишь оценки параметров релаксации из измерений интегрального пьезоотклика. В таких случаях, как известно, даже небольшие ошибки в определении высоты барьера  $U$  могут привести к значительным ошибкам в определении предэкспоненциального множителя  $\tau_0$ .

Проведем такую оценку параметров релаксации для  $L$ -глутаминовой кислоты,  $DL$ -аланина и  $L$ -лизина гидрохлорида.

Для  $L$ -Glu наблюдается одна релаксация с минимумом пьезоотклика при температуре  $T_{\min} = 166 \text{ K}$  (рис. 1). Используя экспериментальные данные по температурной зависимости пьезоотклика вблизи этой температуры и формулу (2), определяем параметры релаксации:  $U = 0.15 \text{ eV}$ , среднее значение  $\tau_0$  порядка  $5 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ .

Для *DL*-аланина имеются две релаксации с минимумами пьезоотклика при температурах  $T_{\min} = 255$  и  $200$  К (рис. 3). В этом случае для параметров релаксации получаем  $U = 0.35$  eV,  $\tau_0 \approx 3 \cdot 10^{-15}$  s для  $T_{\min} = 255$  К и  $U = 0.2$  eV,  $\tau_0 \approx 10^{-13}$  s для  $T_{\min} = 200$  К.

Две релаксации наблюдаются и для *L-Lys.HCl* при  $T_{\min} = 215$  и  $190$  К (рис. 6). Параметры релаксации составляют  $U = 0.3$  eV,  $\tau_0 \approx 5 \cdot 10^{-15}$  s ( $T_{\min} = 215$  К) и  $U = 0.25$  eV,  $\tau_0 \approx 10^{-15}$  s ( $T_{\min} = 190$  К). По-видимому, имеется еще одна низкотемпературная релаксация с  $T_{\min} \leq 130$  К.

Очевидно, что окончательное заключение о механизмах релаксации и точное определение ее параметров могут быть сделаны только при помощи прямых ультразвуковых экспериментов по измерению затухания и скорости ультразвуковых волн. Проведение таких экспериментов планируется в нашей лаборатории.

Авторы благодарят Н.В. Зайцеву за проведение рентгенодифракционных измерений, а Ю.И. Смолина и Л.С. Сочаву за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Г.В. Гурская. Структуры аминокислот. Наука, М. (1966). 159 с. [G.V. Gurskaya. The molecular structure of amino acids: determination by X-ray diffraction analysis. Consultant Bureau, N.Y. (1968)].
- [2] D. Vasilescu, R. Cornillon, G. Mallet. *Nature* **225**, 635 (1970).
- [3] M. Delfino. *Mol Cryst. Liq. Cryst.* **52**, 271 (1978).
- [4] T. Asahi, H. Utsumi, Y. Itagaki, I. Kagomiya, J. Kobayashi. *Acta Cryst.* **A52**, 766 (1996).
- [5] T. Asahi, M. Takahashi, J. Kobayashi. *Acta Cryst.* **A53**, 763 (1997).
- [6] V.V. Lemanov. *Piezoelectric materials: advances in science, technology and applications* / Ed. C. Galassi et al. Kluwer-Academic Publ. (2000). P. 1.
- [7] V.V. Lemanov. *Ferroelectrics* **238**, 211 (2000).
- [8] И.М. Сильвестрова, Г.Н. Набахтиани, В.Б. Козин, В.А. Кузнецов, Ю.В. Писаревский. *Кристаллография* **37**, 1535 (1992).
- [9] В.В. Леманов, С.Н. Попов. *ФТТ* **40**, 6, 1086 (1998).
- [10] В.В. Леманов, С.Н. Попов, В.В. Бахурин, Н.В. Зайцева. *ФТТ* **43**, 7, 1283 (2001).
- [11] M.T. Averbuch-Pouchot. *Acta Cryst.* **C49**, 815 (1993).
- [12] Ю.И. Смолин, А.Е. Лапшин, И.А. Дроздова. *ФТТ* **44**, 10, 1881 (2002).
- [13] Ю.И. Смолин, А.Е. Лапшин, Г.А. Панкова. *Кристаллография, в печати*.
- [14] S. Dacko, Z. Czaplá, J. Baran, M. Drozd. *Phys. Lett.* **A233**, 217 (1996).
- [15] Е.В. Балашова, В.В. Леманов, Г.А. Панкова. *ФТТ* **43**, 7, 1275 (2001).
- [16] E.V. Balashova, V.V. Lemanov, G.A. Pankova. *Ferroelectrics Lett.* **29**, 1–2 (2001).
- [17] В.В. Леманов, С.Н. Попов. *ФТТ* **40**, 11, 2119 (1998).
- [18] A.J.D. Moreno, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, M.A. Araujo Silva, I. Guedes, J. Mendes Filho. *Solid State Commun.* **103**, 655 (1997).

- [19] М.Р. Зарипов. *Радиоспектроскопия. Сб. статей. Наука, М. (1973). С. 193.* [British Library. Lending Division RTS 9205 (December 1974)].
- [20] E.R. Andrew, W.S. Hinshaw, M.G. Hutchins, R.O.I. Sjöblom. *Mol. Phys.* **31**, 1479 (1976); **32**, 795 (1976).
- [21] K. Beshah, E.T. Olejniczak, R.G. Griffin. *J. Chem. Phys.* **86**, 4730 (1987).