

14.2

## Фазовые переходы в самоорганизованных микротрубках дифенилаланина, индуцированные негидростатическим давлением

© А. Крылов,<sup>1</sup> С. Крылова,<sup>1</sup> S. Koryl,<sup>2</sup> A. Kholkin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Department of Physics & CICECO — Materials Institute of Aveiro, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal  
e-mail: slanky@iph.krasn.ru

(Поступило в Редакцию 18 декабря 2017 г.)

Исследованы структурные фазовые переходы в микротрубках дифенилаланина, вызванные увеличением негидростатического давления. Выполнены исследования методом комбинационного рассеяния света, интерпретация и анализ полученных данных. Проанализированы спектральные изменения в области колебаний фенильных колец и высокочастотных колебаний NH- и CH-групп. Показано, что в области давлений до 9.8 GPa наблюдаются четыре спектральные аномалии, указывающие на наличие фазовых переходов. Переходы при давлениях 1.7 и 4 GPa обратимы. Переход при 5.7 GPa происходит с частичной аморфизацией образца.

DOI: 10.21883/JTF.2018.09.46420.2606

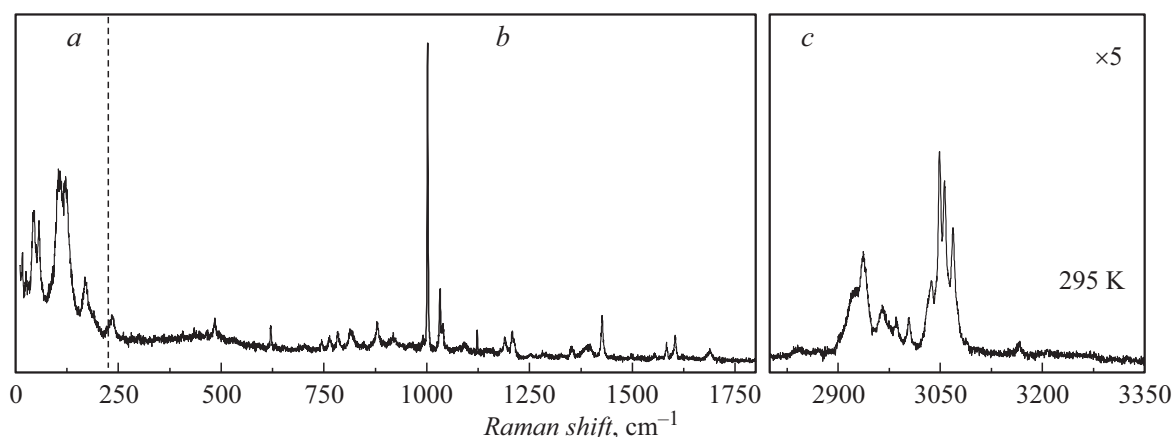
Пептиды привлекают внимание исследователей благодаря их биосовместимости, а также уникальным биологическим и физическим свойствам. Самая маленькая пептидная последовательность это дифенилаланин. Дифенилаланин самоорганизуется, формируя производные дипептидные наноструктуры, включая трубки, сферы, пластины и гидрогели [1]. Такие структуры обладают очень хорошей температурной и химической стабильностью [2]. Пептидные нанотрубки обладают уникальными свойствами, которые позволяют использовать их в качестве основного элемента наноэлектроники. Например, к таким свойствам относятся пьезоэффект, пироэффект [1–4]. Этот материал уже используется для создания пьезорезонаторов, микросоленоидов, батарей [1,5–7]. Внимание исследователей привлекают также материалы с новыми интересными свойствами, которые созданы при помощи сжатия пептидных микротрубок [8]. Поэтому целью настоящей работы стало исследование возможных структурных фазовых переходов микротрубок дифенилаланина при повышении давления. Надо отметить, что спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света широко используется для исследований структурных фазовых переходов [9–13], поэтому она применялась в настоящей работе в качестве методики исследования.

Для получения спектров КР в качестве источника возбуждения было использовано поляризованное излучение  $Ar^{+}$ -лазера с длиной волны 514.5 nm. Спектры в геометрии  $180^{\circ}$  были получены на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000. Эксперименты при повышении давления были выполнены при температуре 295 K в ячейке высокого давления (Diacell  $\mu$ ScopeDAC-HT(G)). Давление определялось по сдвигу полосы люминесценции  $^5D_0-^7F_0$  иона самария  $Sm^{2+}$  в кристалле  $SrB_4O_7:Sm^{2+}$  [14–16]. Погрешность определения давления около 0.05 GPa.

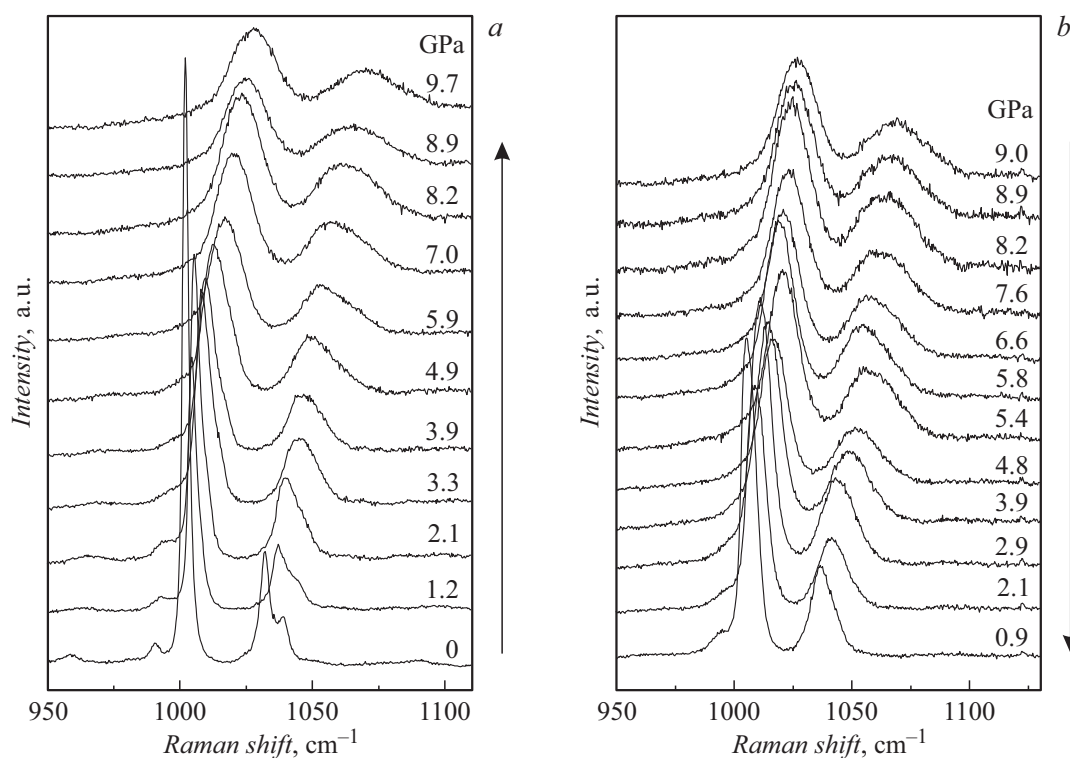
Органический кристалл принадлежит пространственной группе  $P6_1$  [17]. Ячейка включает шесть молекул  $NH_2PhePheCOOH$  с 43 ионами в каждой молекуле. Ионы локализованы в позиции Уайкоффа 6a. Правила отбора в центре зоны Бриллюэна для комбинационного рассеяния света:  $\Gamma_{Raman} = 128A + 129^1E_2 + 129^2E_2 + 128^1E_1 + 128^2E_1$ , для инфракрасного поглощения:  $\Gamma_{IR} = 128A + 128^1E_1 + 128^2E_1$ , акустические моды:  $\Gamma_{Ac} = A + ^1E_1 + ^2E_1$ , где  $^1E_2$ ,  $^2E_2$  и  $^1E_1$ ,  $^2E_1$  являются комплексно сопряженными представлениями продольных и поперечных мод. Внутри наноканалов присутствуют также молекулы воды [17].

На рис. 1 представлен полный спектр комбинационного рассеяния света при температуре  $T = 295$  K. Спектр можно разделить на три области, соответствующие колебаниям структурных элементов: а)  $10-220\text{ cm}^{-1}$  — решеточные колебания; б)  $220-1800\text{ cm}^{-1}$  — внутренние колебания групп, включающие колебания COO, C–C-групп, линия  $1002\text{ cm}^{-1}$ , соответствующая дыхательной моде фенильных колец, линии в области  $1032\text{ cm}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям C–H, колебания групп  $NH_3$ ; в)  $2800-3250\text{ cm}^{-1}$  — валентные колебания групп C–H и N–H [9].

Линия  $1002\text{ cm}^{-1}$  соответствует дыхательным колебаниям ароматического кольца. Это самая интенсивная линия в спектре. Изменения в этой области спектра показаны на рис. 2, а–с повышением давления, б–с понижением давления. При понижении давления спектры не повторяются полностью, что указывает на необратимость структурных изменений. Чтобы проследить изменения в спектре, найдены зависимости смещения линий (рис. 3, а) и ширины линий (рис. 3, б) от давления. Черными треугольниками обозначены позиция (рис. 3, а) и ширина (рис. 3, б) линии  $1036\text{ cm}^{-1}$ , черными кругами обозначены позиция (рис. 3, а) и ширина (рис. 3, б) линии  $1032\text{ cm}^{-1}$ , белыми квадратами —



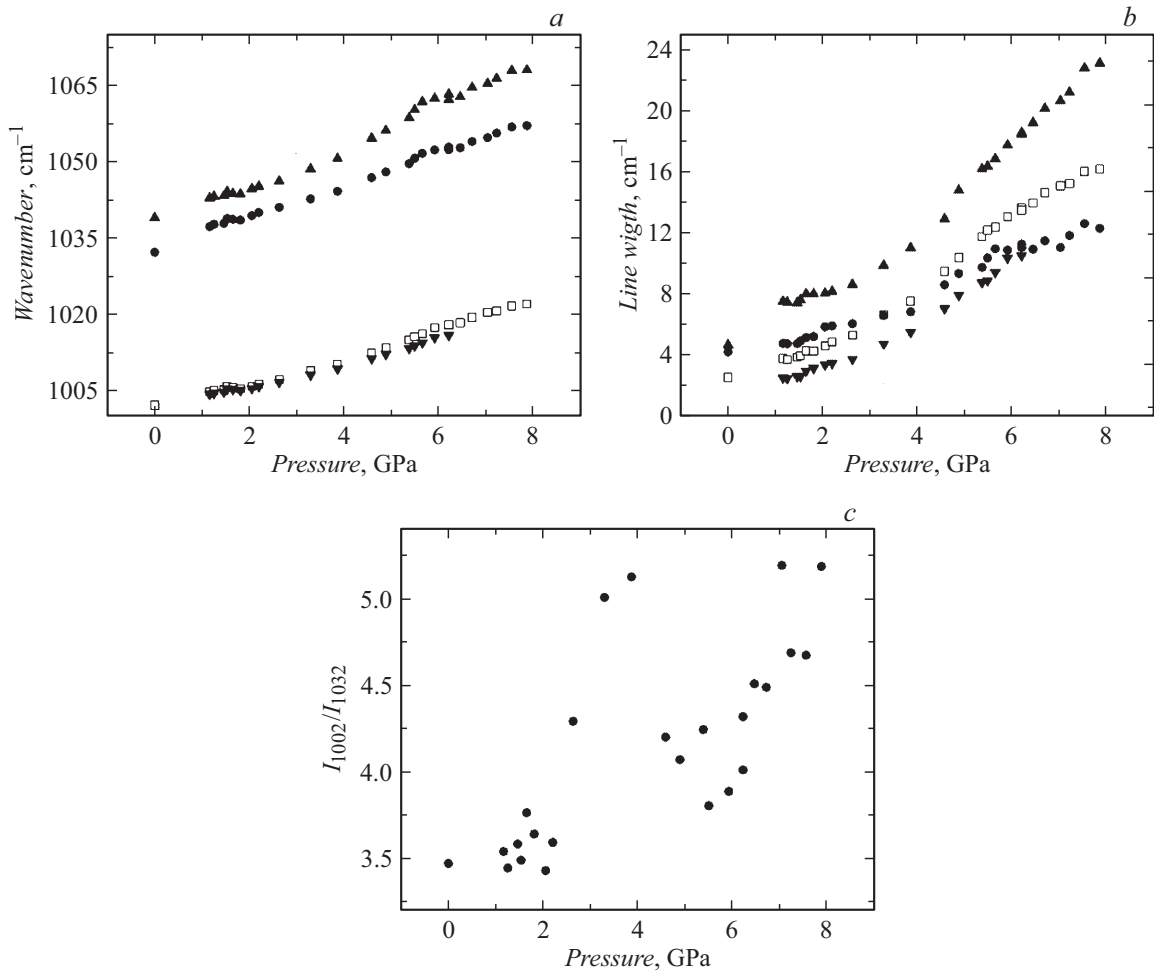
**Рис. 1.** Полный спектр комбинационного рассеяния света при температуре  $T = 295$  К и нормальном атмосферном давлении ( $P = 0$  GPa).



**Рис. 2.** Трансформация спектра в области колебаний фенильного кольца: *a* — при повышении давления, *b* — при снижении давления.

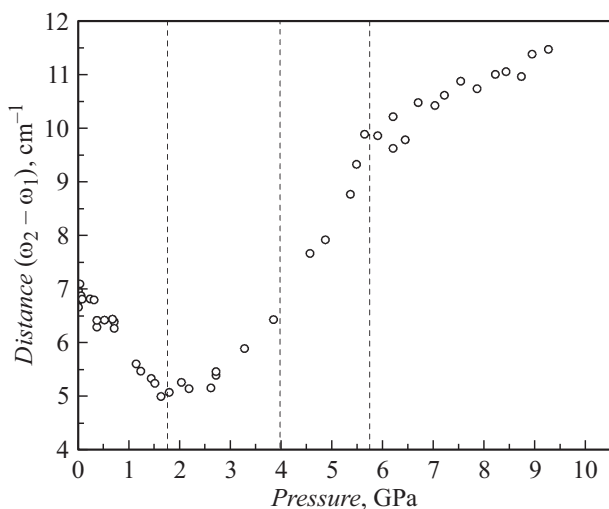
позиция (рис. 3, *a*) и ширина (рис. 3, *b*) линии  $1002\text{ cm}^{-1}$ . Черными треугольниками с вершинами, направленными вниз, обозначены позиция (рис. 3, *a*) и ширина (рис. 3, *b*) линии  $1003\text{ cm}^{-1}$ , обнаруженной при повышении давления до  $1.1\text{ GPa}$ . По поведению этих параметров можно предположить, что структурные изменения происходят при давлениях  $2$ ,  $5.7\text{ GPa}$  и, возможно,  $4\text{ GPa}$ . Для уточнения возможного третьего перехода было построено отношение интенсивностей линий  $1002$  и  $1032\text{ cm}^{-1}$ . На рис. 3, *c* показан результат, подтверждающий наличие фазовых переходов при давлениях  $1.7$ ,  $4$ ,  $5.7\text{ GPa}$ .

Полосы  $1032$  и  $1038\text{ cm}^{-1}$  соответствуют продольным колебаниям фенильного кольца в плоскости. Молекула содержит два практически идентичных ароматических кольца, эти два колебания расщепляются в спектре в присутствии воды. Расстояние между колебаниями позволяет оценить количество молекул воды внутри кольца из  $6$  молекул дифенилаланина [18]. Поведение расстояния между этими двумя пиками показано на рис. 4. Мы наблюдаем, что расстояние между пиками уменьшается вплоть до  $1.7\text{ GPa}$ , затем оно начинает расти до  $4\text{ GPa}$ , далее продолжает расти, но изменяя



**Рис. 3.** Зависимость *a* — смещения позиций линий, *b* — ширины линий и *c* — отношения интенсивностей от температуры в области, соответствующей колебаниям фенильного кольца.

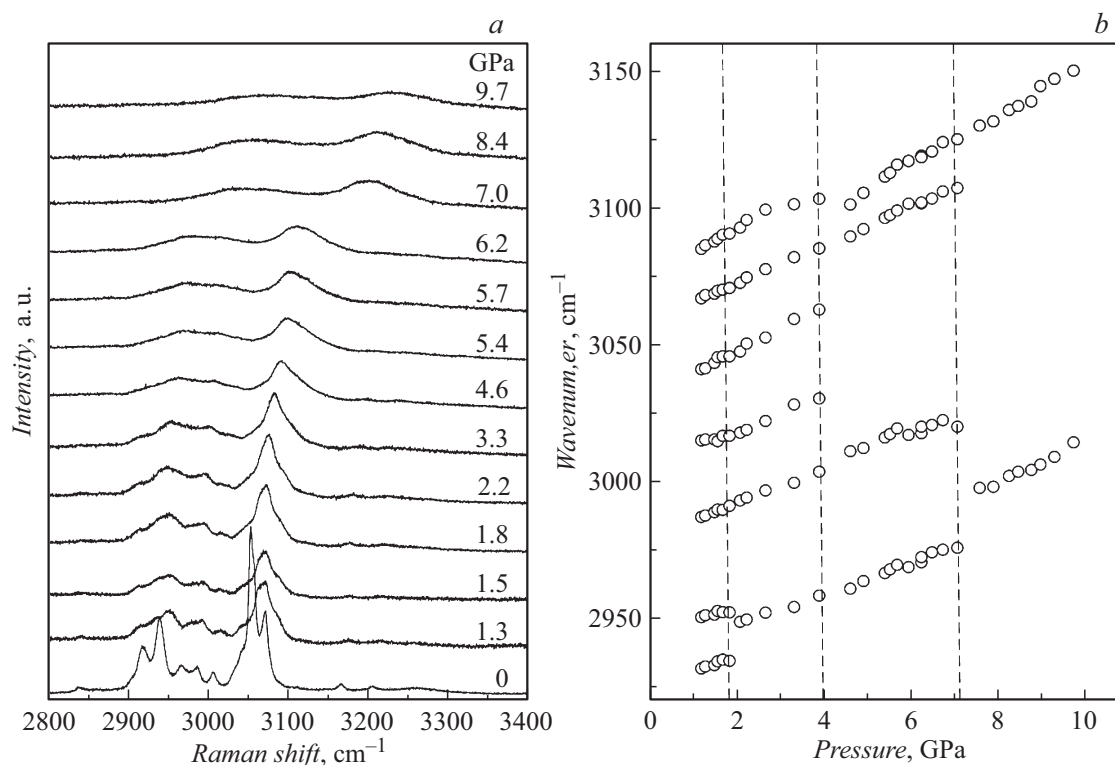
ется угол наклона кривой зависимости. При 5.7 GPa изменения угла наклона также указывают на фазовый переход.



**Рис. 4.** Расстояние между пиками  $\omega_1 = 1032$  и  $\omega_2 = 1038 \text{ cm}^{-1}$  в зависимости от давления.

В высокочастотной области спектра, связанной с колебаниями групп C–H и N–H также проявляются изменения, связанные с фазовыми переходами. На рис. 5, *a* показана трансформация спектров с увеличением давления. При нормальных условиях (без приложения давления) наблюдается 7 линий. В спектре при увеличении давления остаются две широкие линии. На рис. 5, *b* построена зависимость позиций линий от давления. Штриховыми линиями показаны спектроскопические изменения, указывающие на наличие фазовых переходов: изменение количества линий и угла наклона смещения позиций линий. Изменения в спектрах указывают на существование четвертого фазового перехода при давлении  $P_4 = 7 \text{ GPa}$  (рис. 5, *b*).

В результате экспериментальных наблюдений были найдены четыре критические точки при давлениях  $P_1 = 1.7, P_2 = 4, P_3 = 5.7, P_4 = 7 \text{ GPa}$ . До первой критической точки происходило сжатие трубок без разрушения кристаллической структуры. Первый и второй фазовый переход являются обратимыми. Тем не менее даже повышение давления выше 6 GPa не привело к полной аморфизации. Количество наблюдаемых фазовых



**Рис. 5.** Высоочастотные колебания: *a* — трансформация спектров при повышении давления, *b* — зависимость смещения позиций линий от давления.

переходов в нашем исследовании больше, чем в работе [10]. Это связано с тем, что нами исследован более широкий диапазон давлений при негидростатическом сжатии. Кроме того, в нашей работе в рассмотрение включены высоочастотные области спектров, связанные с колебаниями групп C–H и N–H, которые не рассматривались подробно в работе [10]. Полученные нами данные полезны как для создания новых материалов, так и в качестве понимания основных физических свойств микротрубок. Однако следует провести дальнейшее исследование по определению структур фаз высокого давления пептидных трубок методами рентгеноструктурного анализа.

Авторы благодарят Turkish-Portuguese Project No.TUBITAK/0006/2014 за финансовую поддержку.

## Список литературы

- [1] Adler-Abramovich L., Ehud Gazit E. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 6881.
- [2] Adler-Abramovich L., Aronov D., Beker P., Yevnin M., Stempler S., Buzhansky L., Rosenman G., Gazit E. // *Nat. Nanotechnol.* 2009. Vol. 4. P. 849.
- [3] Kholkin A., Amdursky N., Bdikin I., Gazit E., Rosenman G. // *ACS NANO.* 2010. Vol. 4. N 2. P. 610.
- [4] Esin A., Baturin I., Nikitin A., Vasilev T., Salehli F., Shur V., Kholkin A. // *Appl. Phys. Lett.* Vol. 109. N 14. P. 142902.
- [5] Bosne E.D., Heredia A., Kopyl S., Karpinsky D.V., Pinto A.G., Kholkin A.L. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102. P. 073504.
- [6] Nuraeva A., Vasilev S., Vasileva D., Zelenovskiy P., Chezganov D., Esin A., Kopyl S., Romanyuk K., Shur V., Kholkin A. // *Crystal Growth & Design.* 2016. Vol. 16. N 3. P. 1472.
- [7] Ryan K., Beirne J., Redmond G., Kilpatrick J.I., Guyonnet J., Buchete N.-V., Kholkin A.L., Rodriguez B.J. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7. N 23. P. 12702.
- [8] Zelenovskiy P.S., Davydov A.O., Krylov A.S., Kholkin A.L. // *JRS.* 2017. Vol. 48. P. 1401.
- [9] Filho J.G. da Silva, Filho J. Mendes Melo F.E.A., Lima J.A. Jr., Freire P.T.C. // *Vibrational Spectroscopy.* 2017. Vol. 92. P. 173.
- [10] Krylov A.S., Goryainov S.V., Laptash N.M., Vtyurin A.N., Melnikova S.V., Krylova S.N. // *Crystal Growth & Design.* 2014. Vol. 14. N 1. P. 374.
- [11] Vtyurin A.N., Krylov A.S., Goryainov S.V., Krylova S.N., Oreshonkov A.S., Voronov V.N. // *Phys. Sol. State.* 2012. Vol. 54. N 5. P. 934.
- [12] Vtyurin A.N., Goryainov S.V., Zamkova N.G., Zinenko V.I., Krylov A.S., Krylova S.N. // *Com. Mat. Sc.* 2006. Vol. 36. N 12. P. 79.
- [13] Bdikin I., Bystrov V., Kopyl S., Lopes Rui P.G., Delgadillo I., Gracio J., Mishina E., Sigov A., Kholkin A. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 100. P. 043702.
- [14] Krylov A., Gudim I., Nemtsev I., Krylova S.N., Shabanov A.V., Krylov A.A. // *JRS.* 2017. Vol. 48. P. 1406.
- [15] Pugachev A., Zaytseva I., Krylov A., Malinovsky V., Surovtsev N., Borzdov Yu., Kovalevsky V. // *Ferroelectrics.* 2017. Vol. 508. N 1. P. 161.
- [16] Gorbitz C.H. // *Chem. Comm.* 2006. N 22. P. 2332.
- [17] Wu X., Xiong S., Wang M., Shen J., Chu P.K.J. // *Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116. P. 9793.