

Необычные электромеханические эффекты в глицине

© В.В. Леманов, С.Н. Попов

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

(Поступила в Редакцию 2 февраля 1998 г.)

В порошке аминокислоты глицина на частоте около 10 МГц наблюдались необычные сигналы пьезоотклика, имеющие регулярный во времени характер, обусловленный периодическим изменением фаз упругих колебаний отдельных частиц. Эффект объясняется образованием пространственных структур в порошке глицина под воздействием сильного радиочастотного поля.

Глицин, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, является простейшей из 20 белковых аминокислот. Кристаллы глицина существуют в виде трех модификаций: α -глицин с точечной группой симметрии C_{2h} , β -глицин с группой симметрии C_2 и γ -глицин с симметрией C_3 [1–4]. Таким образом, кристаллы α -глицина centrosymmetric и не обладают пьезоэффектом, а β - и γ -глицин имеют полярные группы симметрии, т.е. являются пьезоэлектриками, пьезоэлектриками и, в принципе, могут быть и сегнетоэлектриками.

В настоящей работе изучались электромеханические эффекты, связанные с пьезоэлектрическим возбуждением упругих колебаний в порошке глицина. Использовалась установка ядерного квадрупольного резонанса ИС-2. Регистрация сигналов осуществлялась с помощью многоканального накопителя АИ-1024. Порошок глицина в стеклянной ампуле объемом около 1.5 cm^3 помещался в конденсатор контура (рис. 1), на который подавались импульсы напряжения длительностью от 1 до $6 \mu\text{s}$ с радиочастотным заполнением с частотой около 10 МГц при частоте следования импульсов 40 Hz. Максимальная амплитуда напряжения на контуре составляла 6 kV, что соответствовало полю на образце около 5 kV/cm .

В таких экспериментах в пьезоэлектрических порошках после каждого радиочастотного импульса возникает так называемый "пьезозвон", длительность которого определяется временем затухания упругих колебаний в порошке. Оказалось, что в порошке глицина наблюдается совершенно своеобразный пьезоотклик (рис. 2, c), отличающийся от обычного "пьезозвона" (рис. 2, b). Для порошка глицина радиочастотный сигнал пьезоотклика имеет регулярную амплитудную модуляцию, период которой остается постоянным вплоть до полного затухания сигнала.

Рассмотрим более подробно, как возбуждаются и регистрируются сигналы пьезоотклика. Пусть в конденсаторе контура находится одна частица (одна "порошинка"). Под действием электрического поля радиочастотного импульса в частице за счет обратного пьезоэффекта возбуждаются упругие колебания той же частоты (в нашем случае около 10 МГц), причем возбуждение наиболее эффективно в условиях резонанса, когда размеры частицы равны половине длины волны упругих колебаний. После прекращения действия радиочастотного импульса частица продолжает колебаться в течение времени, которое

определяется величиной затухания упругих колебаний в данном веществе. При частоте 10 МГц более или менее типичное значение затухания для мягких кристаллов, подобных глицину, составляет порядка $0.1 \text{ dB}/\mu\text{s}$, что приводит к времени затухания частицы порядка $100 \mu\text{s}$ (время, за которое амплитуда колебаний уменьшается в 2.7 раза). Упругие колебания частицы за счет прямого пьезоэффекта преобразуются в электрический сигнал той же частоты, который детектируется регистрирующей системой. Результирующий сигнал, наблюдаемый на экране осциллографа, будет представлять собой экспоненциально затухающий видеосигнал с длительностью порядка $100 \mu\text{s}$ (рис. 2, a). В действительности образец состоит из очень большого числа частиц (10^5 – 10^6), но при одинаковых размерах, форме и ориентации частиц по отношению к электрическому полю все частицы будут колебаться в "унисон", и регистрируемый сигнал будет иметь тот же вид, что и для одной частицы. Реальный порошкообразный образец содержит частицы разных размеров, формы и ориентации, и это должно привести к изменению регистрируемого сигнала. После окончания радиочастотного импульса фазы упругих колебаний частиц начинают расходиться, и колебания окажутся в противофазе через время $T = 1/2\Delta f$, где Δf — полоса частот генератора, которая зависит от

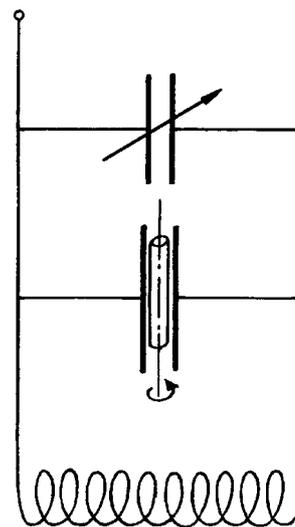


Рис. 1. Конденсатор с образцом в контуре генератора.

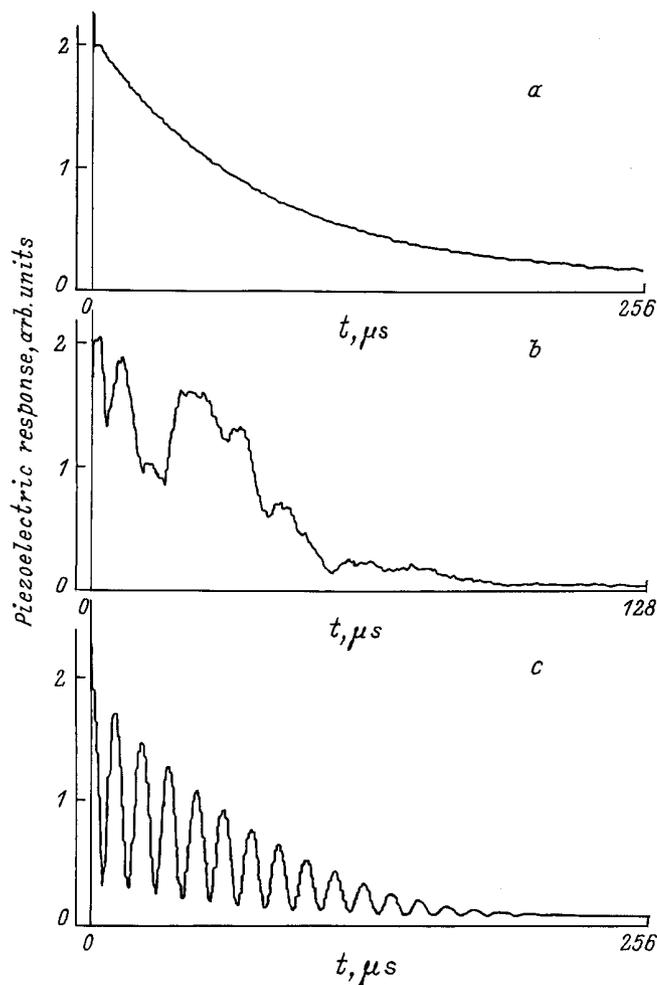


Рис. 2. Сигналы пьезоотклика порошка ("звучание" порошка после окончания действия короткого радиочастотного импульса). *a* — идеализированный сигнал образца, состоящего из одинаковых по размеру, форме и ориентации частиц; *b* — сигнал порошка *L*-аланина — типичный сигнал для обычных пьезопорошков. Длительность радиочастотного импульса 4.5 μs , частота 9.52 MHz, *c* — сигнал порошка глицина. Длительность импульса 4.1 μs , частота 10.41 MHz. Период модуляции $T = 12 \mu\text{s}$.

длительности импульса и составляет в нашем случае около 500 kHz. Это время является минимальным временем расфазировки, поскольку максимальное различие в частотах колебаний частиц составляет Δf . Время расфазировки колебаний частиц с меньшим различием частот будет больше (вплоть до времени затухания). Все это должно приводить к нерегулярным во времени изменениям величины сигнала. Такие нерегулярные сигналы пьезоотклика наблюдаются в порошках обычных пьезоэлектриков SiO_2 , $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, KDP и др. Для примера на рис. 2, *b* приведен сигнал пьезоотклика порошка другой аминокислоты — *L*-аланина, $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ (группа симметрии D_2). Видно, что сигнал действительно имеет нерегулярную структуру.

На рис. 2, *c* приведен сигнал пьезоотклика порошка глицина. Видна четкая регулярная структура сигнала — наблюдаются периодические осцилляции амплитуды сигнала с периодом около 12 μs при общем экспоненциальном уменьшении величины сигнала с постоянной времени около 60 μs . Период осцилляций, как показывает эксперимент, может иметь различную величину в интервале примерно от 5 до 50 μs (см. рис. 3, 4). Приведенные сигналы получены для порошка определенной фракции (70–100 μm), выделенной просеиванием порошка через мерные сита, но и в исходном, непросеянном порошке наблюдались сигналы примерно такого же вида. Существенно отметить, что для возникновения такого регулярного сигнала иногда требовалось некоторое очень небольшое (и трудно контролируемое) время воздействия радиочастотным импульсом на образец. Кроме того, оказалось, что если порошок в ампуле упакован достаточно плотно, то возникновение таких сильных регулярных сигналов практически невозможно. Все это наводило на мысль, что в порошке под воздействием сильных радиочастотных импульсов возникают какие-то упорядоченные пространственные структуры, которые и приводят к упорядоченным во времени сигналам. Для проверки этого предположения был проведен следующий эксперимент. После получения регулярного сигнала (рис. 3, $\theta = 0$) ампула с порошком поворачивалась вокруг своей вертикальной оси (рис. 1), перпендикулярной направлению радиочастотного электрического поля в конденсаторе. Как видно на рис. 3, при повороте на углы $\theta = \pi/2$ и $3\pi/2$ относительно исходного положения сигнал практически исчезал, при повороте же на углы $\theta = \pi$ и 2π сигнал восстанавливался до примерно исходной величины. Подчеркнем, что ориентация ампулы определяется именно ее начальным положением относительно радиочастотного электрического поля: так после встряхивания ампулы (разрушение структуры) в положении $\theta = \pi/2$ можно получить сильный сигнал и в таком положении и после этого можно наблюдать такую же картину изменения сигнала при изменении угла θ , как на рис. 3, но со сдвигом по углу θ на $\pi/2$.

На рис. 4 представлен сигнал пьезоотклика того же образца при несколько иной несущей частоте и длительности радиоимпульса. Период модуляции сигнала в этом случае оказывается большим, чем на рис. 3, но угловая зависимость имеет такой же вид.

Угловая зависимость сигнала на рис. 3 и 4 подтверждает гипотезу о формировании в порошке под действием сильного радиочастотного поля определенных пространственных структур, которые, по-видимому, и приводят к наблюдаемым регулярным сигналам.

Обсудим теперь полученные результаты. Поскольку в порошке глицина наблюдается пьезоэффект, то мы имеем дело с β - или γ -фазой. По литературным данным β -фаза неустойчива на воздухе, т. е. исследуемый нами порошок содержит, по-видимому, γ -фазу (для наших дальнейших рассуждений принадлежность к β - или γ -фазе не является существенной, важно лишь наличие пьезоэффекта).

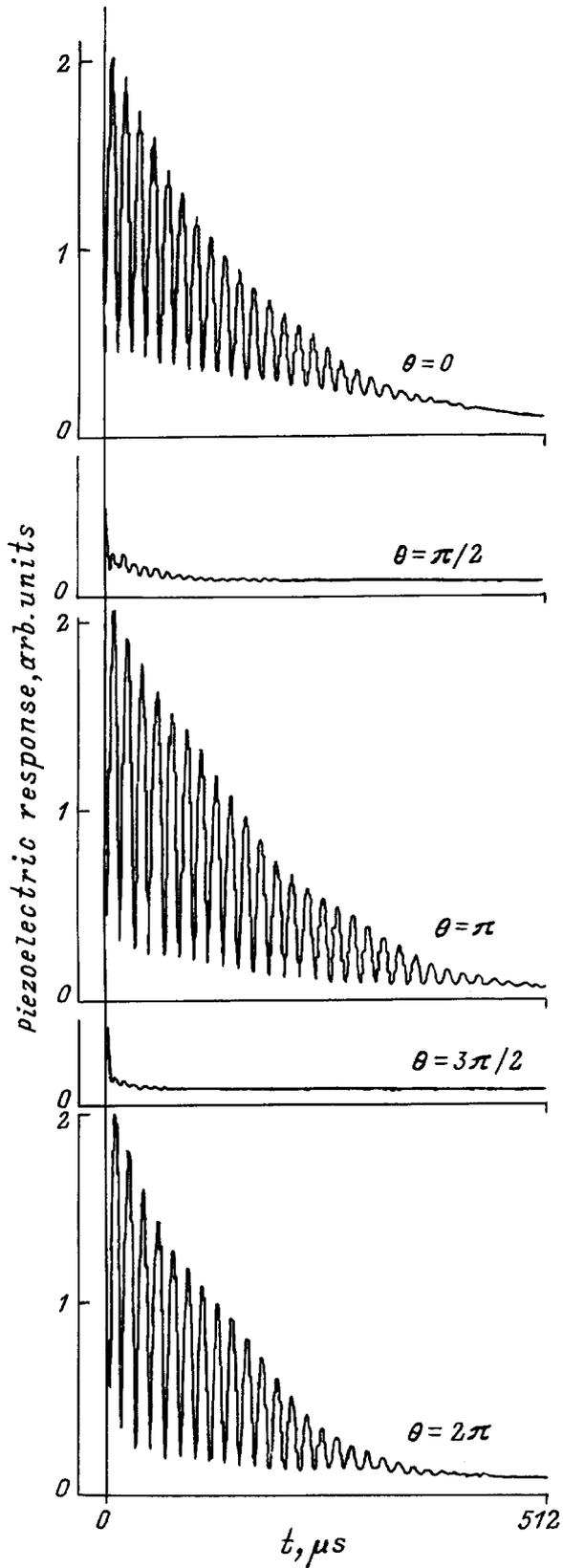


Рис. 3. Угловая зависимость сигнала пьезоотклика порошка глицина. Длительность импульса $6.4 \mu\text{s}$, частота 9.45 MHz . Период модуляции $T = 17 \mu\text{s}$.

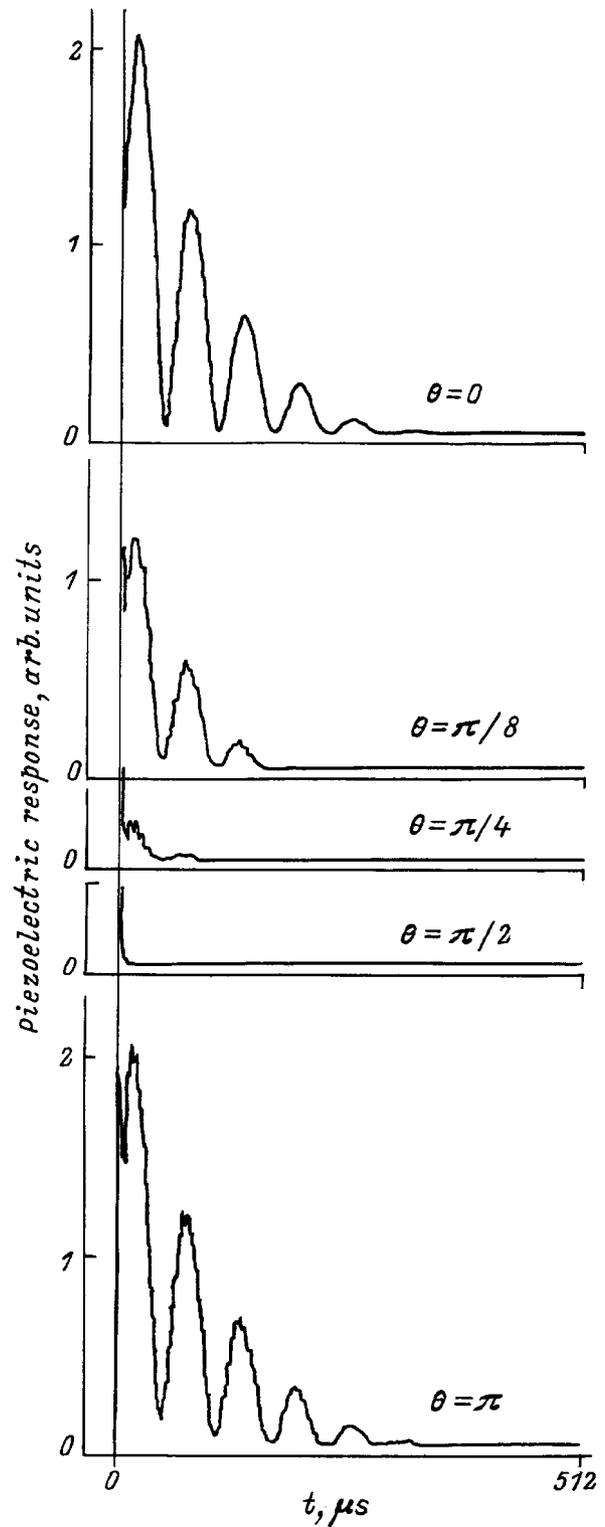


Рис. 4. Угловая зависимость сигнала пьезоотклика порошка глицина. Длительность импульса $4.4 \mu\text{s}$, частота 9.693 MHz . Период модуляции $T = 60 \mu\text{s}$.

Отметим, что в монокристаллах глицина, выращенных из водного раствора с использованием того же порошка, пьезоэлектрический эффект отсутствует, т.е. это кристаллы α -модификации с центросимметричной группой C_{2h} [5]. Все это позволяет предположить, что исходный порошок глицина представляет собой смесь фаз: непьезоэлектрической α -фазы и пьезоэлектрической β - или γ -фазы (или обеих).

В таком случае предлагается следующей механизм необычных электромеханических эффектов в глицине. В сильном электрическом поле радиочастотного импульса происходит "выстраивание" частиц (порошинок) пьезоэлектрической (и полярной) фазы так, что их оси симметрии оказываются параллельными направлению электрического поля, т.е. перпендикулярными обкладкам плоского конденсатора. Такое выстраивание может быть связано с взаимодействием электрического поля как со спонтанной электрической поляризацией, направленной вдоль оси симметрии, так и с поляризацией, наведенной электрическим полем вдоль этой оси. Взаимодействие поляризованных частиц приводит далее к "налипанию" частиц непьезоэлектрической фазы на пьезоэлектрические частицы. В этих процессах налипания определенную роль могут играть молекулы воды, адсорбированные на поверхности частиц (глицин относительно гигроскопичен). В результате образец приобретает структуру, состоящую из ориентированных по полю частиц пьезоэлектрической фазы с налипшими на них непьезоэлектрическими частицами. Такая структура оказывается достаточно устойчивой: при повороте ампулы с порошком структура поворачивается вместе с ампулой; воздействие электрического поля не приводит к перестройке уже сформированной структуры; структура разрушается только при механическом воздействии (при встряхивании ампулы).

Каким же образом рассмотренная структура может привести к появлению регулярного сигнала? Пьезоэлектрическую частицу с прилипшими к ней частицами непьезоэлектрической фазы (это может быть и одна такая частица) можно рассматривать как систему слабосвязанных осцилляторов. Упругие колебания под действием радиочастотного импульса возбуждаются только в пьезочастице (и она же дает пьезоэлектрический отклик) и передаются через слабую связь другим (другой) частицам. Поток энергии между частицами будет определяться разностью фаз колебаний $\Delta\varphi$ и пропорционален $\sin \Delta\varphi = \sin(\Delta\omega t)$, где $\Delta\omega$ — разность резонансных частот пьезо- и непьезочастиц. Существует много аналогий таких слабосвязанных систем — от механических маятников до переходов Джозефсона. При одинаковых размерах частиц различие в частотах будет определяться только различием в скорости упругих волн $\Delta\omega/\omega = \Delta v/v$. Время, за которое разность фаз изменится на π , равно $T = \pi/\Delta\omega = 1/(2f(\Delta v/v))$. Если предположить, что относительная разность скоростей пьезоэлектрической и непьезоэлектрической фаз составляет 0.5% (более или менее типичная величина при

фазовых переходах второго рода или переходах первого рода, не очень далеких от трикритической точки), то при $f = 10$ МГц получаем $T = 10 \mu s$, что по порядку величины согласуется с экспериментом. Поскольку относительные изменения скорости зависят и от ориентации непьезоэлектрических частиц, то период осцилляций T может изменяться в некоторых пределах.

Предлагаемый механизм возникновения регулярных сигналов пьезоэлектрического отклика в порошке глицина является, конечно, гипотетическим и нуждается в подтверждении.

Список литературы

- [1] R. Marsh. Acta Cryst. **11**, 654 (1958).
- [2] Y. Iitaka. Acta Cryst. **11**, 225 (1958).
- [3] Y. Iitaka. Acta Cryst. **13**, 35 (1960).
- [4] Y. Iitaka. Acta Cryst. **14**, 1 (1961).
- [5] D. Vasilescu, R. Cornillon, G. Mallet. Nature **225**, 635 (1970).