

## КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

## Научная сессия Отделения физических наук Российской академии наук

(29 марта 2006 г.)

29 марта 2006 г. в конференц-зале Физического института им. П.Н. Лебедева РАН состоялась Научная сессия Отделения физических наук Российской академии наук. На сессии были заслушаны доклады:

1. **Бункин А.Ф., Нурматов А.А., Першин С.М.** (Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва). *Когерентная четырехфотонная спектроскопия низкочастотных либраций молекул в жидкости.*

2. **Симоенко В.А.** (Российский федеральный ядерный центр "Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. Е.И. Забабахина", г. Снежинск, Челябинская обл.). *Исследования высокоинтенсивных процессов и экстремальных состояний веществ с помощью ядерных взрывов; некоторые применения результатов.*

3. **Бучельников В.Д., Таскаев С.В.** (Челябинский государственный университет), **Васильев А.Н.** (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова), **Коледов В.В., Ховайло В.В., Шавров В.Г.** (Институт радиотехники и электроники РАН, Москва). *Магнитные сплавы с памятью формы: фазовые переходы и функциональные свойства.*

Краткое содержание докладов публикуется ниже.

PACS numbers: 33.20. – t, 42.65. – k, 87.50.Jk

### Когерентная четырехфотонная спектроскопия низкочастотных либраций молекул в жидкости

А.Ф. Бункин, А.А. Нурматов, С.М. Першин

#### 1. Введение

Одной из наиболее актуальных проблем в исследовании ассоциированных жидкостей (в том числе жидкой воды и водных растворов белков) является изучение молекулярной структуры ближнего порядка этих сред, формы и размеров молекулярных комплексов, образующихся в результате сильного межмолекулярного взаимодействия. Такая информация может быть получена из данных по рассеянию тепловых нейтронов [1–3], а также из оптических спектров низкочастотных молекулярных движений в жидкости. Спектры спонтанного

комбинационного рассеяния (КР) света (в диапазоне  $< 100 \text{ см}^{-1}$ ) и рассеяния в крыле Рэлея [4] вблизи нулевых частотных отстройек также содержат сведения о структуре молекулярных комплексов в жидкости, поскольку зависят от межмолекулярных колебаний и ориентационных движений молекул. Однако использование классических методов оптической спектроскопии (инфракрасное (ИК) поглощение и КР) в спектральной области от нескольких единиц до  $100 \text{ см}^{-1}$  (0–3 ТГц) наталкивается на ряд экспериментальных трудностей.

Отдельной сложной проблемой является спектроскопия низкочастотных колебательных и вращательных резонансов, лежащих в диапазоне  $1–5 \text{ см}^{-1}$ , возникающих в тех средах, где возможно существование устойчивых молекулярных комплексов сложной формы с временем жизни, значительно превышающим время переключения водородной связи  $\sim 10^{-13}$  с. Такие резонансы могут появляться в биологических макромолекулах, состоящих, как правило, из субглобул с молекулярным весом  $\sim 10^3$  а.е., соединенных пептидными или водородными связями [5, 6]. Изучение подобных резонансов расширяет понимание геометрии соединения биологических макромолекул с молекулами растворителя и механики движения этих комплексов.

Одним из направлений нелинейно-оптической спектроскопии, позволяющим эффективно решать данную задачу, является четырехфотонная спектроскопия крыла Рэлея [7, 8]. Этот подход дает возможность существенно повысить отношение сигнал/шум в низкочастотных спектрах за счет фазирования в макроскопическом объеме ориентационных и трансляционных движений молекул с помощью двух лазерных волн с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , разность которых  $\omega_1 - \omega_2$  сканируется в области крыла Рэлея. Измеряемым параметром здесь является состояние поляризации излучения на частоте  $\omega_s = \omega_1 - (\omega_1 - \omega_2)$ , нелинейный источник которого имеет вид [9, 10]

$$\mathbf{P}_i^{(3)} = 6\chi_{ijk_l}^{(3)}(\omega_s; \omega_1; \omega_2; -\omega_1)\mathbf{E}_j^{(1)}\mathbf{E}_k^{(2)}\mathbf{E}_l^{(1)*}. \quad (1)$$

Здесь  $\chi^{(3)}$  — кубическая восприимчивость среды, пропорциональная корреляционной функции флуктуаций оптической анизотропии,  $\mathbf{E}^{(1)}$  и  $\mathbf{E}^{(2)}$  — амплитуды взаимодействующих полей. Интенсивность регистрируемого сигнала  $I_s \propto |\chi^{(3)}|^2 I_1^2 I_2^2$ . Подчеркнем, что четырехфотонное взаимодействие лазерных полей с ансамблем

молекул задает фазу их колебательных и вращательных мод во всем объеме среды, находящемся одновременно под действием излучения с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ .

Спектральное разрешение в четырехфотонной спектроскопии определяется шириной аппаратной функции, равной в первом приближении свертке ширины спектра генерации обоих лазеров с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Эти частоты в наших измерениях (см. разделы 2, 3) находились в области прозрачности исследуемой среды; спектральное разрешение составляло  $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$ .

Отметим, что в четырехфотонной спектроскопии крыла Рэлея при соответствующем выборе поляризации волн  $\mathbf{E}^{(1)}$  и  $\mathbf{E}^{(2)}$  [6–8] измеряется сигнал, пропорциональный мнимой части кубической восприимчивости среды:  $I_s \sim (\text{Im } \chi^{(3)})^2$ . Это обстоятельство обеспечивает важное преимущество четырехфотонного рассеяния по сравнению с ИК-спектроскопией, поскольку здесь появляется возможность регистрировать, используя единую технику эксперимента, резонансы поглощения электромагнитного излучения для слоев жидкости толщиной до 30 см в широкой (*вплоть до терагерцевого диапазона*) области спектра (0–30 ТГц). Несомненно, указанное преимущество оказывается принципиальным при исследовании биомолекул, поскольку позволяет изучать их низкочастотные спектры в естественной среде — в водных растворах. Отметим, что для непрерывного перекрытия такого диапазона частот (0–30 ТГц) в миллиметровой и субмиллиметровой спектроскопии требуется использование нескольких типов источников излучения [11].

Другое преимущество обусловлено возможностью различать вклады в регистрируемый сигнал, связанные с различными механизмами ориентационной релаксации в жидкости [12, 13], которые по-разному проявляются в спектрах четырехфотонного рассеяния. Так, уширение линии с центром на нулевой частоте,  $\omega_1 - \omega_2 = 0$  (узкая часть крыла Рэлея), обусловлено медленными ориентационными движениями молекулярных ассоциатов, тогда как вклад быстро вращательного движения молекулы должен проявляться в широкой части крыла Рэлея,  $|\omega_1 - \omega_2| > 1$ . Возможность существования ориентационной релаксации, эквивалентной свободному вращению молекул в жидкой фазе за времена меньшие 1 пс, обсуждалась в ряде работ [12, 13]. Однако спектр, состоящий из узких резонансов свободного вращения молекул в жидкости, пока, насколько нам известно, непосредственно не регистрировался.

Одна из фундаментальных задач, возникающих в физике жидкого состояния, в частности в физике воды, заключается в объяснении особенностей водородной связи в средах, молекулы которых различаются значением ядерного спина атомов водорода. Примерами таких молекул являются орто- и парамодификации молекул воды, в которых суммарный спин атомов водорода равен либо 1 (ортомолекулы), либо 0 (параизомеры). Молекулы орто- и параизомеров  $\text{H}_2\text{O}$  в водяном паре в равновесных условиях находятся в соотношении 3 : 1, они отличаются вращательным спектром [14] и хорошо идентифицируются в газовой фазе [15]. В работе [15] обнаружено, что при пропускании водяного пара через пористый материал с развитой поверхностью, а также над поверхностью органических (ДНК, белок лизоцим) и неорганических соединений [16] происходит обогащение паров воды молекулами ортоизомеров.

Наблюдаемое селективное отклонение от равновесного соотношения объяснялось тем, что непрерывно вращающиеся ортоизомеры молекулы воды обладают большей подвижностью, тогда как парамолекулы характеризуются большей способностью к образованию комплексов. Вопрос о существовании и спектроскопических проявлениях орто- и паракомпонент воды в жидкой фазе остается пока открытым. Неясно также, существует ли какая-либо селективность по признаку орто- и парамодификации молекул в межмолекулярных взаимодействиях в жидкости.

В этом докладе приводится обзор последних экспериментов лаборатории прикладной гидрофизики Научного центра волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, в которых с помощью четырехфотонного рассеяния наблюдались спектры низкочастотных либраций (крутильных колебаний) и вращений молекул в различных жидкостях в диапазоне 0–3 ТГц. Выбор жидкостей был основан на гипотезе о том, что вклад вращательных резонансов в сигнал четырехфотонного рассеяния будет увеличиваться по мере ослабления межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, были систематически изучены спектры четырехфотонного рассеяния в области 0–100  $\text{см}^{-1}$  в макроскопическом объеме водных растворов белка  $\alpha$ -химотрипсин. Такой выбор диапазона был обусловлен тем, что именно в этом диапазоне расположены резонансы Мандельштама–Бриллюэна, крыло Рэлея, а также КР-резонансы, относящиеся к колебательным и ориентационным движениям молекулярных фрагментов белка и собственные низкочастотные спектры орто- и пара-спин-изомеров молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в жидкой фазе.

## 2. Эксперимент

Эксперименты проводились на установке, подробно описанной в [17]. Две встречные волны  $\mathbf{E}^{(1)}$  и  $\mathbf{E}^{(2)}$  с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  распространялись в кювете с жидкостью. Входное и выходное окна кюветы, изготовленные из плавленного кварца, незначительно влияли на состояние поляризации проходящего лазерного излучения. Волна  $\mathbf{E}^{(1)}$  (излучение второй гармоники Nd:YAG-лазера, работающего на одной продольной моде, типичная плотность мощности  $\sim 60 \text{ МВт см}^{-2}$ ) имела круговую поляризацию. Волна  $\mathbf{E}^{(2)}$ , перестраиваемая по частоте (плотность мощности  $\sim 10 \text{ МВт см}^{-2}$ ), являлась линейно поляризованной. При таком выборе состояний поляризации взаимодействующих волн [9, 10] нерезонансный вклад от электронной подсистемы среды в сигнал, определяемый нелинейным источником (1), может быть существенно подавлен настройкой поляризационного селектора.

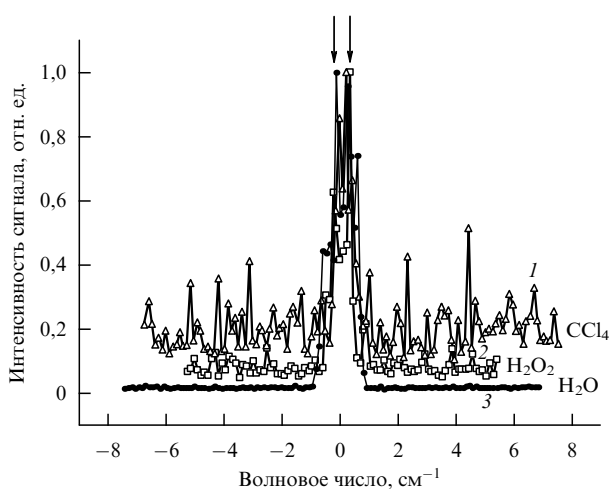
Поскольку орты поляризации волны сигнала на частоте  $\omega_s$  и волны  $\mathbf{E}^{(2)}$  неколлинеарны, а их направления распространения совпадают, сигнал четырехфотонного рассеяния селективно выделялся призмой Глана. Ширина аппаратной функции спектрометра ( $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$ ) и спектральный диапазон (от  $-1200$  до  $300 \text{ см}^{-1}$ ) определялись выходными характеристиками лазера на растворе красителя "Coumarin-500" в этаноле. Этот лазер (волна  $\mathbf{E}^{(2)}$ ) накачивался излучением третьей гармоники Nd:YAG-лазера и программно перестраивался по частоте. Для каждого значения частоты  $\omega_2$  производилось усреднение сигнала по 10–30 отсчетам, затем частота лазера перестраивалась автоматически с шагом

$\sim 0,119 \text{ см}^{-1}$ . Нулевая частотная отстройка привязывалась с точностью до  $0,02 \text{ см}^{-1}$  по резонансам Мандельштама–Бриллюэна, дальнейшая перестройка длины волны контролировалась по модам интерферометра Фабри–Перо с базой  $7 \text{ мм}$  (область дисперсии  $\sim 1,4 \text{ см}^{-1}$ ).

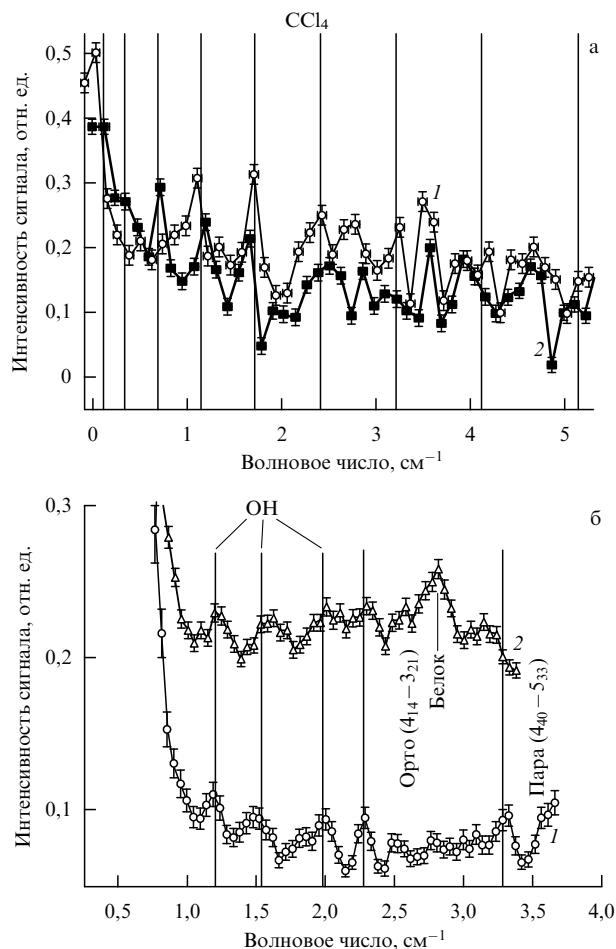
Измерения проводились в воде "Milli-Q" ( $\text{H}_2\text{O}$ ), тяжелой воде ( $\text{D}_2\text{O}$ ), 30%-ном и 5%-ном водных растворах перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и белка  $\alpha$ -химотрипсин (концентрации  $10$  и  $17 \text{ мг мл}^{-1}$ ), а также в жидком четыреххлористом углероде ( $\text{CCl}_4$ ) в спектральном диапазоне от  $-100$  до  $100 \text{ см}^{-1}$ . Здесь отрицательные отстройки относились к сигналу рассеяния в антистоксовой области. Вода "Milli-Q" (реагентное качество, тип I, сопротивление  $18,2 \text{ МОм см}$ , остаточные примеси не более  $20 \text{ мкг л}^{-1}$ ) производилась непосредственно перед экспериментом на установке "Millipore". Образцы  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CCl}_4$  являлись промышленными реактивами классов ОСЧ (особо чистый) и ХЧ (химически чистый). Среди перечисленных сред наиболее сильное межмолекулярное взаимодействие, вызванное водородной связью, наблюдается в  $\text{H}_2\text{O}$ , а слабое — в  $\text{CCl}_4$ , молекулы которого считаются сферическими волчками [18].

### 3. Результаты эксперимента

На рисунке 1 приведены спектры четырехфотонного рассеяния в спектральном диапазоне от  $-8$  до  $8 \text{ см}^{-1}$ , полученные в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и водном растворе перекиси водорода в одинаковых условиях эксперимента. В спектральной области  $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$  в каждом из спектров наблюдается дублет линий (отмечены стрелками), вызванный рассеянием на акустических фонах (резонансы Мандельштама–Бриллюэна), и ряд узких, сравнимых с шириной аппаратной функции спектрометра, резонансов в области  $> 1 \text{ см}^{-1}$ . Для удобства сравнения спектры, представленные на рис. 1, нормированы на соответствующие максимумы сигналов четырехфотонного рассеяния на резонансах Мандельштама–Бриллюэна, сечение которых в  $\text{CCl}_4$  примерно в 5 раз



**Рис. 1.** Спектры четырехфотонного рассеяния, нормированные на соответствующие максимумы сигналов на резонансах Мандельштама–Бриллюэна в следующих жидкостях:  $\text{CCl}_4$  (кривая 1),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (кривая 2) и  $\text{H}_2\text{O}$  (кривая 3) в спектральном диапазоне от  $-8$  до  $8 \text{ см}^{-1}$ . В спектральной области  $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$  в каждом из спектров наблюдается дублет линий (отмечены стрелками), вызванных рассеянием на акустических фонах.



**Рис. 2.** (а) Фрагмент спектра четырехфотонного рассеяния в области  $\omega_1 - \omega_2 > 0$  для жидкого  $\text{CCl}_4$  (кривая 1), на который наложен фрагмент этого же спектра в области  $\omega_1 - \omega_2 < 0$  (кривая 2). Вертикальными линиями показаны частоты вращательного спектра КР молекулы  $\text{CCl}_4$ , рассчитанные *ab initio*. (б) Спектры четырехфотонного рассеяния в воде (кривая 1) и растворе белка (кривая 2). Вертикальными линиями показаны частоты резонансов молекулы  $\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

больше, чем в воде [10]. Этот фактор обеспечивает соответствующее визуальное уменьшение амплитуды резонансов в  $\text{CCl}_4$  (см. рис. 1). Из спектров видно, что наибольший вклад в сигнал рассеяния в области вне диапазона  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$  наблюдается в  $\text{CCl}_4$ , а наименьший — в  $\text{H}_2\text{O}$ . Увеличение вклада узких резонансов в спектр водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  по сравнению со вкладом этих резонансов в спектр воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) можно объяснить ослаблением межмолекулярного взаимодействия в перекиси водорода. Известно, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  образуют две водородные связи с  $\text{H}_2\text{O}$ , а молекулы воды — четыре [1, 2].

На рисунке 2а приведен фрагмент спектра сигнала четырехфотонного рассеяния в области  $\omega_1 - \omega_2 > 0$  в жидком  $\text{CCl}_4$  (кривая 1), на который наложен фрагмент этого же спектра в антистоксовой области  $\omega_1 - \omega_2 < 0$  (кривая 2). Частоты вращательного спектра свободной молекулы  $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$  (концентрация таких молекул в  $\text{CCl}_4$  составляет  $\sim 32,54 \%$  [19]), рассчитанные *ab initio*, показаны вертикальными линиями. Расчет проводился без учета изотопического замещения атомов  $\text{Cl}$  и  $\text{C}$  [19]. Из рисунка 2а видно, что спектральное положение резонан-

сов при положительных (кривая 1) и отрицательных (кривая 2) отстройках удовлетворительно (с точностью аппаратной функции) совпадает с расчетным для вращательного спектра газа  $\text{CCl}_4$ . Дополнительные линии в экспериментальном спектре, вероятно, обусловлены наличием резонансов молекул  $\text{CCl}_4$  с другим изотопным составом. Аппроксимация спектра, изображенного на рис. 2а, функцией  $0,267 \exp [(\omega_1 - \omega_2)/0,647] + 0,12$ , имеющей ширину  $\sim 1,3 \text{ см}^{-1}$  по уровню  $e^{-1}$ , позволяет оценить время ориентационной релаксации, обусловленной низкочастотными либрациями молекул, как  $\sim 25 \text{ пс}$ . Это значение совпадает с характерным временем (10–50 пс) диэлектрической релаксации органических жидкостей [20].

На рисунке 2б приведены фрагменты спектров  $\text{H}_2\text{O}$  (кривая 1) и водного раствора  $\alpha$ -химотрипсина (кривая 2) в концентрации  $10 \text{ мг мл}^{-1}$ . Резонансы воды отмечены вертикальными линиями. Линия  $\alpha$ -химотрипсина ( $2,8 \text{ см}^{-1}$ ) отмечена указателем. Резонансы воды  $2,26 \text{ см}^{-1}$  и  $3,21 \text{ см}^{-1}$  с точностью аппаратной функции отнесены к вращательным переходам  $4_{14}-3_{21}$  и  $5_{33}-4_{40}$  основного колебательного состояния орто- и пара-спин-изомеров молекул воды соответственно [14]. Из спектра 2 (рис. 2б) видно, что в растворе белка отсутствует линия  $3,21 \text{ см}^{-1}$  параизомера воды. Этот факт, по-видимому, связан с селективным демпфированием свободного вращения и связыванием молекул параизомера воды молекулами белка, как и в случае пропуска пара над шероховатой поверхностью [16].

Была проведена серия экспериментов, в которых в одинаковых условиях регистрировался спектр четырехфотонного рассеяния в тяжелой ( $\text{D}_2\text{O}$ ) и легкой ( $\text{H}_2\text{O}$ ) воде и их 50%-ной смеси в диапазоне  $0-100 \text{ см}^{-1}$  ( $0-3 \text{ ТГц}$ ). Целью экспериментов являлось сопоставление частот обнаруженных вращательных резонансов молекул  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в жидкой фазе с табличными значениями [14, 21]. На рисунке 3а в качестве примера приведен спектр смеси  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  (1:1) в области  $0-50 \text{ см}^{-1}$ , сглаженный по трем экспериментальным точкам для удобства сравнения с табличными данными. Указателями отмечены резонансы вращательных переходов, относящиеся к спектрам свободных вращений молекул  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HDO}$  в газе по данным [14, 21, 22]. Штриховыми указателями отмечены наиболее интенсивные линии вращательных переходов орто-спин-изомера воды. На рисунке 3б приведен фрагмент спектра в области  $32-40 \text{ см}^{-1}$ , где видны четыре линии орто- и парамолекул  $\text{H}_2\text{O}$  [14]. Следует заметить, что соотношение амплитуд линий в этих спектрах может отличаться от их соотношения в спектре ИК-поглощения, поскольку в четырехфотонном рассеянии они пропорциональны  $(1-3\rho)$ , где  $\rho$  — степень деполаризации соответствующих КР-активных резонансов [10]. Отметим, что вращательные резонансы трех типов молекул ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HDO}$ ) наблюдаются при четырехфотонном рассеянии в жидкости в спектрах 50%-ной смеси  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  без заметных смещений частоты.

Последнее обстоятельство требует пояснений. Вопрос о влиянии межмолекулярного взаимодействия на смещение частот резонансов КР- и ИК-поглощения при переходе от газа к жидкости интенсивно исследовался в середине XX в. (см., например, монографию [23]). Показано, что для разных типов взаимодействия это смещение составляет от  $\sim 0,2\%$  до  $\sim 0,001\%$  от значе-

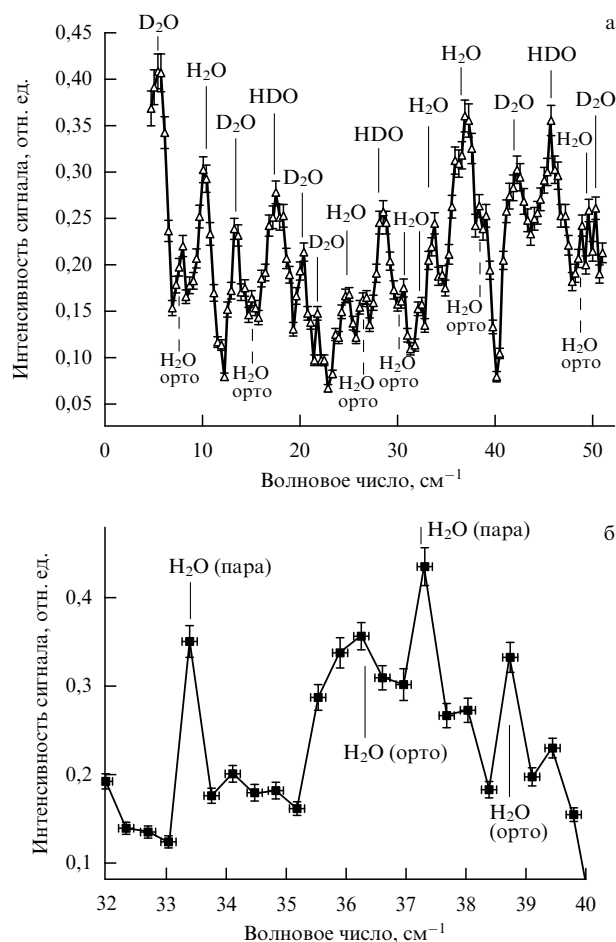


Рис. 3. (а) Спектр четырехфотонного рассеяния в смеси 50:50 тяжелой ( $\text{D}_2\text{O}$ ) и легкой ( $\text{H}_2\text{O}$ ) воды. (б) Фрагмент спектра рис. а в области дублета линий  $36,6$  и  $37,13 \text{ см}^{-1}$  переходов орто- и пара-спин-изомеров молекул воды.

ния частот соответствующих переходов. Очевидно, что для частот молекулярных колебаний, лежащих в диапазоне  $1000-4000 \text{ см}^{-1}$ , эта поправка является заметной величиной. Однако для наблюдаемых в наших экспериментах вращательных резонансов в диапазоне  $< 100 \text{ см}^{-1}$  этот сдвиг должен составлять порядка  $0,2 \text{ см}^{-1}$ , т.е. являться сравнимым с шириной аппаратной функции спектрометра.

Была проведена серия экспериментов с целью обнаружения влияния молекул белка на резонансы орто- и пара-спин-изомеров молекулы в жидкой фазе. На рисунке 4 приведен спектр деионизованной воды "Milli-Q" в диапазоне  $0-100 \text{ см}^{-1}$ . В спектре хорошо видны наиболее сильные в указанном диапазоне резонансы  $79,8 \text{ см}^{-1}$  (парамолекула) и  $88,1 \text{ см}^{-1}$  (ортомолекула) [14, 24], отмеченные соответствующими указателями. Данные резонансы относятся к вращательным переходам основного колебательного состояния пара- и орто-спин-изомеров молекул воды ( $4_{04}-3_{13}$ ) и ( $4_{14}-3_{03}$ ) соответственно. Здесь в скобках указаны вращательные квантовые числа  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  начального и конечного уровней соответствующих переходов основного изотопа молекулы воды, взятые из базы данных HITRAN (high-resolution transmissions molecular absorption database) [14]. Отметим, что большинство остальных сильных линий спектра поглощения паров воды в диапазоне

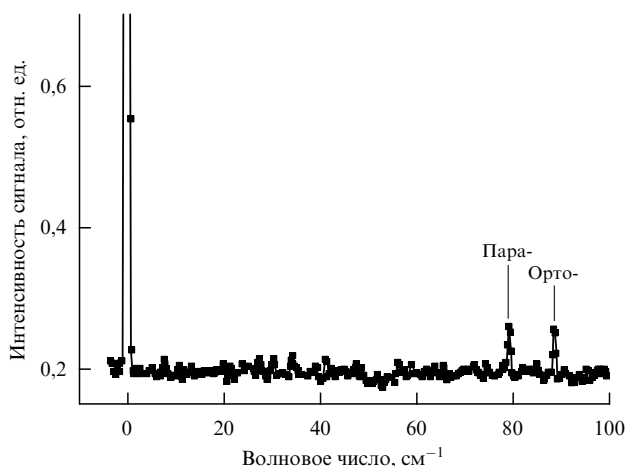


Рис. 4. Панорамный спектр четырехфотонного рассеяния в воде "Milli-Q" в диапазоне 0–100  $\text{см}^{-1}$ .

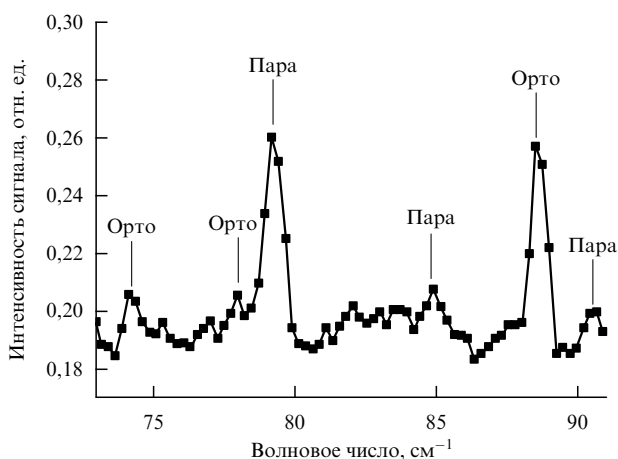


Рис. 5. Фрагмент спектра воды "Milli-Q" в диапазоне частотных отстроек от 73 до 91  $\text{см}^{-1}$ . Резонансы орто- и парамолекул  $\text{H}_2\text{O}$  отмечены указателями.

0–100  $\text{см}^{-1}$  образованы наложением близких резонансов орто- и параизомеров воды [14] и поэтому менее удобны для поставленной выше задачи.

На рисунке 5 представлен фрагмент спектра воды в диапазоне частотных отстроек от 73 до 91  $\text{см}^{-1}$ . На основе данных базы HITRAN [14] все наблюдаемые в спектре резонансы могут быть отнесены к вращательным переходам нижнего колебательного состояния 74,1  $\text{см}^{-1}$  ( $5_{14}-5_{05}$ ), 78,2  $\text{см}^{-1}$  ( $7_{25}-7_{16}$ ), 88,1  $\text{см}^{-1}$  ( $4_{14}-3_{03}$ ) ортомодификаций и 79,8  $\text{см}^{-1}$  ( $4_{04}-3_{13}$ ), 85,0  $\text{см}^{-1}$  ( $9_{46}-8_{53}$ ), 90,8  $\text{см}^{-1}$  ( $12_{75}-11_{84}$ ) парамодификаций основного изотопа молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Резонансы орто- и парамолекул воды отмечены указателями.

На рисунке 6 приведены фрагменты спектров раствора белка  $\alpha$ -химотрипсин (концентрация 17  $\text{мг мл}^{-1}$ ) в диапазоне 73–91  $\text{см}^{-1}$  и воды "Milli-Q". Для удобства сравнения спектр воды растянут по оси ординат в восемь раз. Вращательные резонансы орто- и параизомеров молекулы воды указаны соответственно тонкими и жирными стрелками. Отнесение этих резонансов к частотам проводилось по данным работы [14]. На рисунке четко идентифицируются следующие вращательные переходы ортомодификации воды: 73,3  $\text{см}^{-1}$  ( $3_{30}-3_{21}$ ),

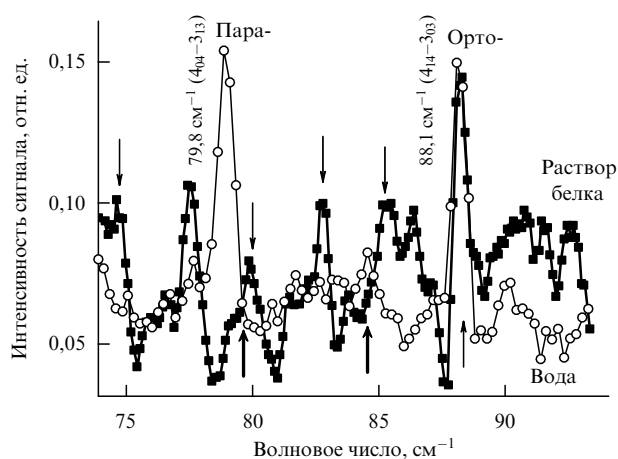


Рис. 6. Фрагменты спектров водного раствора  $\alpha$ -химотрипсина (концентрация 17  $\text{мг мл}^{-1}$ ) в диапазоне 73–91  $\text{см}^{-1}$  и воды "Milli-Q". Вращательные резонансы орто- и параизомеров молекулы указаны соответственно тонкими и жирными стрелками.

74,1  $\text{см}^{-1}$  ( $5_{14}-5_{05}$ ), 77,3  $\text{см}^{-1}$  ( $9_{45}-9_{36}$ ), 81,0  $\text{см}^{-1}$  ( $9_{36}-9_{27}$ ), 82,15  $\text{см}^{-1}$  ( $4_{32}-4_{23}$ ), 83,5  $\text{см}^{-1}$  ( $10_{47}-9_{54}$ ), 85,6  $\text{см}^{-1}$  ( $7_{34}-7_{25}$ ), 86,4  $\text{см}^{-1}$  ( $4_{23}-4_{14}$ ), 88,1  $\text{см}^{-1}$  ( $4_{14}-3_{03}$ ). Заметим, что линия ортоизомера 88,1  $\text{см}^{-1}$  ( $4_{14}-3_{03}$ ) осталась доминирующей в спектре после растворения в воде  $\alpha$ -химотрипсина, в то время как линия параизомера 79,8  $\text{см}^{-1}$  ( $4_{04}-3_{13}$ ) оказалась сильно подавленной, что указывает на селективность взаимодействия молекул белка с орто- и параизомерами  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4. Обсуждение

Проведенные эксперименты показывают, что в спектрах четырехфотонного рассеяния лазерного излучения в нескольких жидкостях ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) проявляются узкие резонансы, частоты которых с точностью до ширины аппаратной функции спектрометра совпадают с частотами вращательных переходов основного электронного и колебательного состояний соответствующих молекул. При этом в спектре жидкой воды отдельно идентифицируются линии, относящиеся как к ортомодификациям, так и к парамодификациям основного изотопа молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Эти же линии с усилением почти на порядок величины наблюдаются в спектрах водного раствора  $\alpha$ -химотрипсина. Последнее обстоятельство свидетельствует об увеличении доли свободных молекул воды в растворах белка.

Увеличение вклада вращательного спектра в сигнал четырехфотонного рассеяния в растворе белка по сравнению с аналогичным вкладом в случае  $\text{H}_2\text{O}$  можно объяснить образованием слабой водородной связи между молекулами воды и белка. Наблюдаемое в эксперименте преимущественное подавление в белковом растворе вращательных линий параизомера молекулы воды свидетельствует о селективной гидратации биологических макромолекул параизомерами молекулы воды. Заметим, что ранее [25] наблюдалась селективная сорбция параизомеров молекул воды из газовой фазы при их пропускании над поверхностью образцов ДНК, лизоцима и коллагена.

Можно предположить, что свободное вращение молекул в жидкостях возникает в тот момент, когда сила межмолекулярного взаимодействия (наибольшая в

воде из-за водородной связи) для некоторых молекул обращается в нуль в результате флуктуаций плотности при тепловом движении молекул. Эта сила быстро изменяется с межмолекулярным расстоянием, поскольку, например, для потенциала Леннарда-Джонса

$$U(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}} \quad (2)$$

притягивающая сила убывает как  $\sim r^{-7}$ . В результате отдельные молекулы приобретают возможность свободного движения, становясь, по существу, молекулами газа.

Наличие вращательной структуры в спектрах четырехфотонного рассеяния позволяет спектрально разделить и оценить относительную долю вкладов быстрых и медленных молекулярных движений. Такая возможность отсутствует в КР и ядерном магнитном резонансе, где все виды ориентационного движения дают вклад в уширение регистрируемых резонансов [3, 4, 12, 13]. Полученные в наших экспериментах спектры указывают на наличие в исследованных жидкостях заметного количества свободных молекул, не участвующих в момент зондирования в образовании ассоциированных комплексов.

Отметим, что поскольку каждый из резонансов, вклад которого в четырехфотонный спектр пропорционален  $(\text{Im} \chi^{(3)})^2$  (см. соотношение (1)), отражает какой-либо механизм диссипации энергии в среде (гиперзвуковые волны, либрации, свободное вращение молекул), кривые на рис. 1–6 воспроизводят спектры поглощения исследованных сред в терагерцевом и субтерагерцевом диапазонах частот. Тот факт, что эти спектры не являются сплошными, дает возможность найти частоты, на которых различные жидкости, в частности вода, имеют больший или меньший уровень поглощения сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения. Это обстоятельство позволяет по-новому рассмотреть многочисленные факты селективного воздействия СВЧ-излучения на живые организмы [11]. При этом высокая добротность резонансов с шириной линии не более порядка ширины аппаратной функции ( $\sim 0,2 \text{ см}^{-1}$ ) указывает на возможность их насыщения при импульсном воздействии резонансного излучения. Спектральное разделение вкладов быстрых и медленных движений в ориентационную релаксацию молекул открывает дополнительные перспективы в изучении молекулярных взаимодействий в физике жидкости [26].

За рамками данного доклада осталось обсуждение результатов серии работ по измерению фрактальной размерности полимеров, молекулярных ассоциатов и биологических макромолекул в жидкости по низкочастотным спектрам четырехфотонного рассеяния. Это направление активно развивается [27, 28]. В наших экспериментах [29, 30] изучался спектральный отклик когерентного четырехфотонного рассеяния лазерного излучения в области крыла Рэлея, из которого вычисляется дисперсия плотности фононных состояний. Известно [27, 28], что дисперсия плотности фононных состояний является основным источником информации при изучении фрактальной размерности конденсированных сред. Развитый нами подход дает целый ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами малоуглового рассеяния тепловых нейтронов и рентгеновского излучения, а также со спонтанным рассеянием

света в крыле Рэлея. К упомянутым преимуществам можно отнести следующее: относительная простота эксперимента; высокий уровень полезного сигнала по сравнению с уровнем сигнала в случае спонтанного рассеяния в крыле Рэлея; высокий уровень энергетического (спектрального) разрешения, особенно по сравнению с уровнем разрешения в нейтронографии; возможность выделения в регистрируемом сигнале составляющих, относящихся к медленным переориентациям крупных молекулярных фрагментов, вследствие когерентного характера рассеяния. Подчеркнем, что последний фактор отсутствует в традиционных подходах к измерению фрактальной размерности.

Особый интерес вызывает успешная регистрация низкочастотных спектров растворов белков в воде, т.е. в естественной для биологических молекул среде. Отметим, что растворение белка  $\alpha$ -химотрипсин сопровождается проявлением избирательного свойства образовывать комплексы только с параизомером молекулы воды. Регистрация способности спин-селективной адсорбции белков в водном растворе дает возможность развить принципиально новые подходы к исследованию свойств мембранного белка аквапорин, ответственного за пропускание последовательной цепочки единичных молекул воды в клетку, открытие которого отмечено Нобелевской премией [31].

Прикладное значение обнаруженных низкочастотных резонансов в воде очевидно. Несомненно, наиболее интересным здесь является изучение резонансного воздействия СВЧ-излучений и средств мобильной связи с частотой  $\sim 1,8 \text{ ГГц}$  на биологические объекты. Это следует из того, что молекулы воды и гидроксила имеют вращательные резонансы на частотах  $0,072 \text{ см}^{-1}$  ( $2,16 \text{ ГГц}$ ) и  $0,057 \text{ см}^{-1}$  ( $1,72 \text{ ГГц}$ ), которые близки к частотам СВЧ-устройств и излучения космических мазеров на этих молекулах [32].

## 5. Выводы

Таким образом, впервые с помощью спектроскопии когерентного четырехфотонного рассеяния лазерного излучения в нескольких жидкостях ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в субмиллиметровом диапазоне длин волн ( $0-100 \text{ см}^{-1}$ ) обнаружены узкие резонансы, частоты которых с точностью до ширины аппаратной функции спектрометра совпадают с частотами вращательных переходов основного электронного и колебательного состояний соответствующих молекул. При этом в спектре воды отчетливо регистрируются резонансы, относящиеся к линиям орто- и параизомеров основного изотопа молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в газовой фазе.

Резонансный вклад когерентных либраций в сигнал четырехфотонного рассеяния существенно возрастает при переходе от воды к раствору белка. Механизм этого явления до конца не ясен, однако можно предположить, что наличие молекул белка в растворе приводит к нарушению исходной топологии сетки водородных связей в воде, увеличивая концентрацию слабо связанных молекул.

Обнаружено, что молекула белка в растворе селективно взаимодействует с парамодификацией молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Данное явление дает возможность интерпретировать избирательность воздействия микроволнового излучения на биологические объекты [11] и в перспективе разработать новый класс лазерных биотехнологий.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ 05-02-16020, 05-02-08311, Программы РАН "Оптическая спектроскопия и стандарты частоты" и гранта поддержки научных школ РФ № 1553.2003.

## Список литературы

1. Eisenberg D, Kauzmann W *The Structure and Properties of Water* (New York: Oxford Univ. Press, 1969)
2. Walley E, in *The Hydrogen Bond: Recent Developments in Theory and Experiments* (Eds P Schuster, G Zundel, C Sandorfy) (Amsterdam: North-Holland, 1976) Ch. 29
3. Okhulkov A V, Demianets Yu N, Gorbaty Yu E *J. Chem. Phys.* **100** 1578 (1994)
4. De Santis A et al. *Chem. Phys. Lett.* **133** 381 (1987)
5. Brown K G et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **69** 1467 (1972)
6. Genzel L et al. *Biopolymers* **15** 219 (1976)
7. Bunkin A F et al. *Phys. Rev. B* **52** 9360 (1995)
8. Bunkin A F et al. *J. Raman Spectrosc.* **36** 145 (2005)
9. Shen Y R *The Principles of Nonlinear Optics* (New York: J. Wiley, 1984) [Шен И Р *Принципы нелинейной оптики* (М.: Наука, 1989)]
10. Ахманов С А, Коротеев Н И *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: активная спектроскопия рассеяния света* (М.: Наука, 1981)
11. Бецкий О В, Девятков Н Д, Кислов В В *Биомедицинская радиоэлектроника* (4) 13 (1998)
12. Bartoli F J, Litovitz T A *J. Chem. Phys.* **56** 413 (1972)
13. O'Reilly D E, Peterson E M, Scheie C E *J. Chem. Phys.* **60** 1603 (1974)
14. Rothman L S et al. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **96** 139 (2005); <http://www.elsevier.com/locate/jqsrt>
15. Oka T, in *Advances in Atomic and Molecular Physics* Vol. 9 (Ed. D R Bates) (New York: Academic Press, 1973) p. 127
16. Tikhonov V I, Volkov A A *Science* **296** 2363 (2002)
17. Bunkin A F, Nurmatov A A *Laser Phys.* **13** 328 (2003)
18. Weber A (Ed.) *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids* (Berlin: Springer-Verlag, 1979)
19. Tse W S, Lin S J *Chinese J. Phys.* **25** 581 (1987)
20. Вукс М Ф *Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1984)
21. Molecular Spectroscopy, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, <http://spec.jpl.nasa.gov>
22. Быков А Д, Синица Л Н, Стариков В И *Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара* (Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999)
23. Волькенштейн М В, Ельяшевич М А, Степанов Б И *Колебания молекул Т. 2* (М.: ГИТТЛ, 1949)
24. Avila G et al. *J. Mol. Spectrosc.* **220** 259 (2003)
25. Potekhin S A, Khusainova R S *Biophys. Chem.* **118** 84 (2005)
26. Gaiduk V I, Gaiduk V V, McConnell J *Physica A* **222** 46 (1995)
27. Pietronero L, Tosatti E (Eds) *Fractals in Physics: Proc. of the Sixth Trieste Intern. Symp., Trieste, Italy, July 9–12, 1985* (Amsterdam: North-Holland, 1986)
28. Alexander S *Phys. Rev. B* **40** 7953 (1989)
29. Bunkin A F et al. *Laser Phys.* **15** 707 (2005)
30. Bunkin A F et al. *J. Raman Spectrosc.* **37** 693 (2006)
31. Murata K et al. *Nature* **407** 599 (2000)
32. Стрельницкий В С *УФН* **113** 463 (1974)

PACS numbers: 28.70.+y, 62.50.+p, 97.80.Jp

## Исследования высокоинтенсивных процессов и экстремальных состояний веществ с помощью ядерных взрывов; некоторые применения результатов

В.А. Симоненко

### 1. Введение

Ядерные взрывы характеризуются не только большим количеством выделяемой энергии, но и ее высокой на-

чальной плотностью, наличием мощных импульсных потоков нейтронов, гамма-квантов, рентгеновского и электромагнитного излучения. Они сопровождаются интенсивными радиационными, гидрогазодинамическими, электромагнитными, сейсмическими процессами. Такие свойства явления давали возможность изучать процессы, ранее недоступные для физических исследований. Уже при подготовке и проведении первых воздушных взрывов было обращено внимание на важную закономерность развития сильного взрыва в газах — автомодельность возникающего ударно-волнового течения (Л.И. Седов [1], К.П. Станюкович [2], Дж. Тейлор [3]). В дальнейшем это свойство сильных взрывов стали наблюдать и использовать в лабораторных экспериментах, например при диагностике энергии мощных лазерных импульсов [4] и при интерпретации ряда взрывных астрофизических явлений.

При достаточно мощных сосредоточенных взрывах в предположении степенной зависимости коэффициента теплопроводности от температуры автомодельной является и более ранняя, тепловая стадия переноса энергии (Я.Б. Зельдович и А.С. Компанец [5, 6]). Такие процессы осуществляются, когда уже установилось тепловое равновесие излучения и вещества, но газодинамический перенос энергии еще пренебрежимо мал. Закономерности этой стадии также несут информацию о нелинейных теплопроводных свойствах сред. Тепловому этапу предшествует этап неравновесного распространения излучения (для взрывов в воздухе рассмотрен А.С. Компанец и Е.Я. Ланцбургом [7]). Развитие взрыва в воздухе сопровождается также рядом газодинамических, тепловых и световых процессов (см. обзор в монографии Я.Б. Зельдовича и Ю.П. Райзера [6]). Значительная часть этих процессов использовалась для обоснования и применения методов определения энергии ядерных взрывов в атмосфере.

С 1964 г. ядерные взрывы в нашей стране проводились под землей. Переход к подземным взрывам не только поставил новые задачи, но и открыл более благоприятные возможности для физических исследований. При взрывах в конденсированных средах можно также выделить стадии, аналогичные воздушным. Однако они существенно отличаются не только характерными масштабами, но и определяющими закономерностями.

За время воздушных испытаний в нашей стране был проведен лишь один успешный натурный эксперимент, направленный на использование высокоинтенсивных процессов для исследований — физический опыт 1957 г. [8]. Такие исследования при подземных взрывах в нашем институте были начаты в первых натурных опытах и продолжались вплоть до последнего испытания в 1989 г. Автору посчастливилось участвовать в постановке, проведении и интерпретации большинства из них.

Эти исследования стимулировали развитие теоретических моделей протекания высокоинтенсивных импульсных процессов и моделей описания экстремальных состояний веществ, создание математических комплексов и программ для описания высокоинтенсивных быстропротекающих процессов. Они сопровождались проведением ряда специализированных натурных экспериментов, с помощью которых проверялись теоретические модели, их математическая реализация, накапливались экспериментальные данные. Фактически, была разработана научная технология, включающая в себя