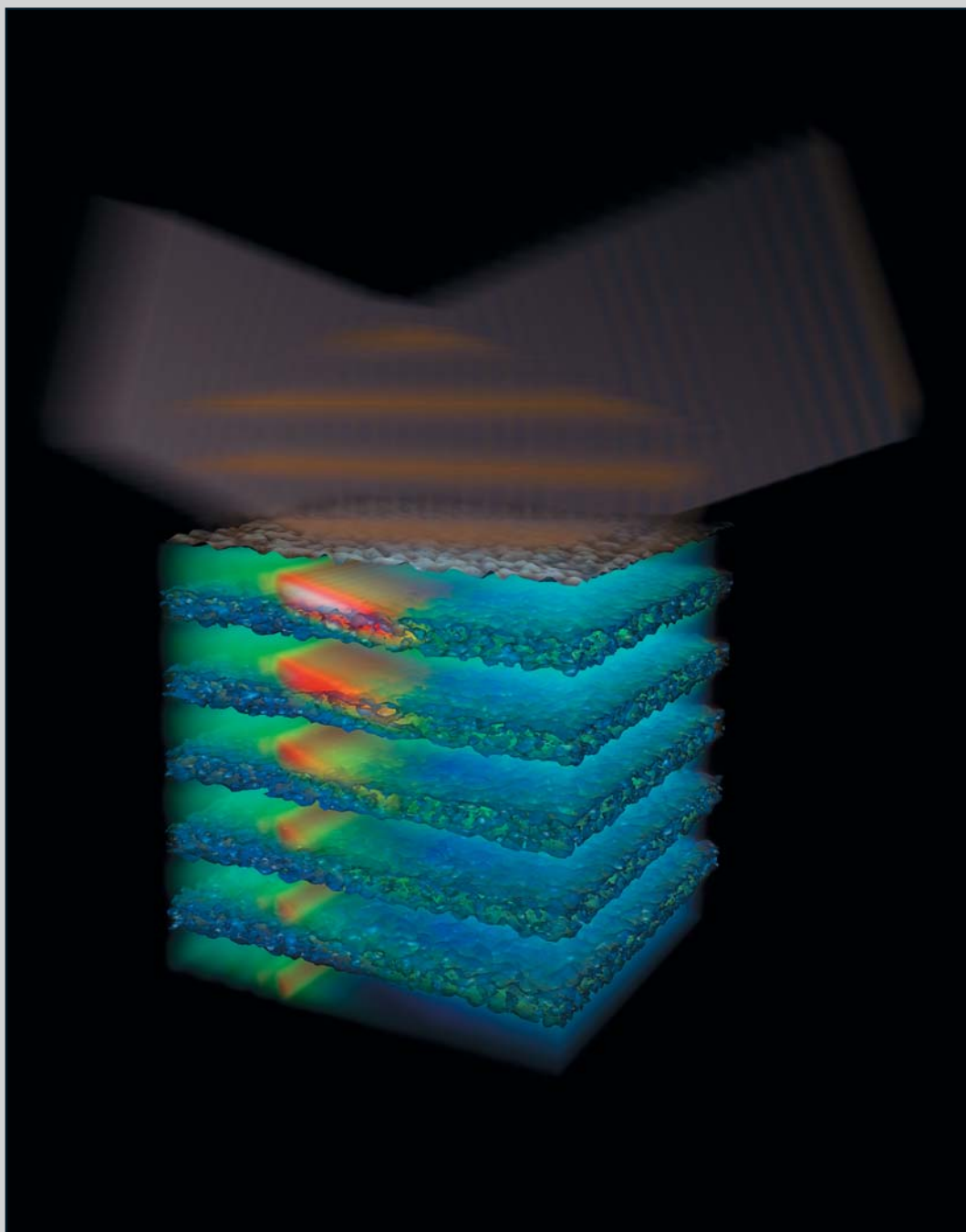


ПРИРОДА

11 13



В НОМЕРЕ:**3 НОВЫЕ ГРАНИ КРИСТАЛЛОГРАФИИ**

К 70-летию Института кристаллографии
им. А. В. Шубникова РАН

Институт кристаллографии появился в составе АН СССР в ноябре 1943 г. Даже работая по военным заказам на материалы для фронта, его сотрудники занимались наукой — ростом кристаллов, законами симметрии, свойствами сегнетоэлектриков. Основатель института А. В. Шубников привлек в традиционную кристаллографию идеи математики, физики, химии. В институте родилась отечественная школа структурного анализа, и сегодня здесь продолжают исследовать, как структура объекта связана с его получением и как она влияет на его свойства, — в целях синтеза материалов с новыми качествами.

**Буташи А. В., Муслимов А. Э.,
Каневский В. М., Федоров В. А.**

Неювелирное призвание сапфира (4)

Гребенев В. В., Макарова И. П.

**Суперпротоны — кристаллы
с изменяющимися связями (10)**

Пикин С. А.

**Почему возвращаются
молекулярные моторы (19)**

Штыкова Э. В.

**Малоугловое рассеяние,
нано, грипп, etc... (28)**

**Березкин В. В., Васильев А. Б.,
Виленский А. И., Мchedlishvili Б. В.**

О трековых мембранах (37)

**Ковальчук М. В., Новикова Н. Н.,
Якунин С. Н.**

**Рентгеновские методы —
нанотехнологиям (45)**

53 Никонов А. А.

**«Песнь о Гайавате»
в оркестровке сейсмолога**

61 Гилярова О. А., Гиляров А. М.

**Ранние этапы становления
земледелия и скотоводства**

64 Некролог

**Эколог, педагог, популяризатор
Памяти А. М. Гилярова**

Вести из экспедиций**66 Корсун О. В.**

Жизнь северной пустыни

76 Герштейн С. С.

**Нобелевские премии,
которые не получил Понтекорво**

Рецензии**86 Фандо Р. А.**

**Историография
русской научной эмиграции**
(на кн.: Ульянов Т. И. «Дикая историческая
полоса...»: судьбы русской научной
эмиграции в Европе (1940—1950))

88**Новые книги****Редакционная почта****92 Расницын А. П.**

Как управлять наукой?

Шноль С. Э.

Не ведают, что творят (94)

CONTENTS:**3 NEW FACES OF CRYSTALLOGRAPHY**

To the 70th Anniversary of A.V.Shubnikov
Institute of Crystallography RAS

Institute of Crystallography was organized as a research center of USSR Academy of Science in November 1943. Even filling war orders for materials for the front, its scientific workers were engaged in research in crystal growth, laws of symmetry and properties of ferro-electrics. The founder of the Institute A.V.Shubnikov introduced ideas of mathematics, physics and chemistry into traditional crystallography. At the institute the Russian school of structural analysis was born, and now here research continues on relation between the structure of an object and methods of its preparation and influence of the structure on its properties in order to obtain materials with new properties.

**Butashin A.V., Muslimov A.E.,
Kanevsky V.M., Fedorov V.A.**

Non-jewelry Vocation of Sapphire (4)

Grebenev V.V., Makarova I.P.

**Superprotonics:
Crystals with Changing Bonds (10)**

Pikin S.A.

**Why Molecular Motors
Are Rotating (19)**

Shtykova E.V.

**Small-angle Scattering,
Nano, Flu, etc... (28)**

**Berezkin V.V., Vasiliev A.B.,
Vilensky A.I., Mchedlishvili B.V.**

On Track Membranes (37)

**Kovalchuk M.V., Novikova N.N.,
Yakunin S.N.**

**X-Ray Methods
for Nanotechnologies (45)**

53 Nikonov A.A.

**«The Song of Hiawatha»
in Orchestration of a Seismologist**

61 Ghilyarova O.A., Ghilyarov A.M.

**Early Stages of Establishment
of Farming and Ranching**

64 Obituary

**Ecologist, Educator,
Popular Science Writer**
In Memory of A.M.Ghilyarov

Notes from Expeditions

66 Korsun O.V.

Life of Northern Desert

76 Gershtein S.S.

**Nobel Prizes not Awarded
to Pontecorvo**

Book Reviews

86 Fando R.A.

**Historiography
of Russian Scientific Emigration**
(on book: T.I.Ulyankina. «Wild historic
period...» Fortunes of Russian scientific
emigration in Europe (1940–1950))

88

New Books**Letters to Editor**

92 Rasnitsyn A.P.

How to Manage Science?

Shnol S.E.

Do not Know What They Do (94)

НОВЫЕ ГРАНИ КРИСТАЛЛОГРАФИИ



К 70-летию Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН

Без преувеличения можно сказать, что отсчет развития современной кристаллографии, как и науки о материалах в целом, начинается с открытия явления дифракции рентгеновских лучей в 1912 г., благодаря которому мы смогли увидеть сложное, трехмерное строение окружающего нас мира. Из узкоспециализированной минералогии кристаллография постепенно превратилась в сложную междисциплинарную область знания, объединяющую возможности и достижения геологии, химии, физики и других наук.

Рентгеноструктурный анализ позволил получить детальную информацию об атомной и молекулярной структуре кристаллов, что помогло понять природу ценных для практических применений свойств и стимулировало развитие работ по росту кристаллов, сначала аналогичных природным, а затем и совершенно новых. Результаты исследований легли в основу промышленных технологий искусственного роста кристаллов. Ренессанс рентгеновской физики, связанный с появлением синхротронного излучения, а в последнее время и рентгеновских лазеров на свободных электронах, определил новый вектор развития кристаллографии – изучение биоорганических кристаллов. Современная молекулярная биология – это в значительной мере детище белковой кристаллографии.

Все этапы, которые прошла кристаллография, наглядно прослеживаются на примере истории Института кристаллографии, созданного в ноябре 1943 г. Уже в первые годы в институте была заложена идеология научного развития, базирующаяся на триаде рост–структура–свойства и подразумевающая глубокую взаимную связь между этими понятиями. Эта цепочка была поставлена во главу угла еще основателем института А.В. Шубниковым и принесла важные результаты в классической кристаллографии: в институте были получены новые кристаллы и созданы технологии их роста, развивалась фундаментальная наука для обеспечения этих технологий. Во многом благодаря этим разработкам в Советском Союзе появилась промышленность выращивания кристаллов, одна из самых современных и мощных в мире.

Новый этап развития института наступил в 1960-х годах, когда по инициативе Б.К. Вайнштейна был дан толчок целому комплексу биологических направлений, таких как дифракция на цепных молекулах, ее теоретические аспекты, кристаллизация белков, изучение их структуры, специальные вычислительные методы. В 1970-х годах Институт кристаллографии стал одним из первых в мире научно-технических учреждений, в котором стартовало направление, связанное с кристаллизацией белков в космосе. В рамках выполнения этих исследований была разработана и построена уникальная кристаллизационная аппаратура, проведен целый ряд успешных экспериментов по кристаллизации белков в условиях микрогравитации.

В последние годы из нескольких десятков научных направлений института были сформированы три приоритетных:

- нано- и биоорганические материалы: получение, синтез, структура, свойства, методы диагностики на основе рентгеновского и синхротронного излучения, электронов, нейтронов и зондовой микроскопии;
- фундаментальные аспекты образования кристаллических материалов и наносистем, их реальная структура и свойства;
- новые кристаллические и функциональные материалы.

В них отражается полная преемственность научного опыта и традиций института, но уже ориентированных на новые направления развития науки.

За последнее десятилетие в институте создана уникальная материально-техническая база, обеспечивающая широкий спектр исследований в современной кристаллографии: практически полностью обновлен комплекс прецизионного рентгеновского оборудования, электронной и зондовой микроскопии. Сегодня институт – общепризнанный лидер российской кристаллографии, который, обладая огромным научным и кадровым потенциалом, продолжает вести широкомасштабные научные исследования и активно участвует в реализации государственных и международных научно-технических программ. Все это позволяет надеяться на динамичное развитие Института кристаллографии в наступившем XXI веке.

© Член-корреспондент РАН М.В. Ковальчук

Неювелирное призвание сапфира



А.В.Буташин, А.Э.Муслимов, В.М.Каневский, В.А.Федоров,
кандидаты физико-математических наук

Кристаллы окружают нас повсюду. Мы строим дома из кристаллов, ходим по кристаллам, делаем из них украшения. Мы едим кристаллы, и даже сами частично состоим из кристаллов. Добывая кристаллы в недрах земли, восхищаемся их удивительной формой — часто они имеют гладкие грани, идеальные ребра, как будто их специально выпиливали и шлифовали. Совершенству форм этих камней и безукоризненной гладкости граней, поражающей нас своей красотой, зачастую сопутствуют и уникальные свойства. В течение многих веков цивилизации применяли знания о свойствах кристаллов для разных целей. Сначала использовались природные кристаллы, добываемые из недр земли. С развитием науки и техники человечество научилось синтезировать кристаллы в лабораторных условиях. Один из них — бесцветный и совершенно прозрачный *лейкосапфир*.

Замечательные качества

Природным прототипом лейкосапфира считается минерал *корунд*, который по минералогическим справочникам определяется как кристаллический α -оксид алюминия (Al_2O_3). Долгое время для описания натуральных голубых камней ювелирного качества на основе оксида алюминия $\alpha-Al_2O_3$ употреблялся термин *сапфир*. Голубой цвет камням придают примеси титана и железа в основной матрице Al_2O_3 . Камни с внедренной примесью хрома приобретают красную окраску и более известны под именем *рубины*. Благодаря своей твердости минерал *корунд* получил достойное место под номером 9 в шкале Мооса (рис.1) и уступает только кристаллам *алмаза* и *муассанита* [1].

Бесцветные кристаллы корунда (лейкосапфиры) долгое время считались недорогими драгоценными камнями, однако гораздо шире они распространены в современных технологиях. Это в основном связано с их большой теплопроводностью при низких температурах и рекордно высоким удельным сопротивлением.

Индустриальное производство синтетических кристаллов вообще и упомянутых кристаллов со структурой корунда в частности стартовало в начале XX в. с работ О.Вернейля, получившего синтетические кристаллы рубина [2]. В 1911 г. были опубликованы патенты на выращивание лейкосапфира, а к 1913 г. годовой объем производства искусственного сапфира достиг 1200 кг*.

* В научной и технической литературе термин «сапфир» применяется и к бесцветным синтетическим кристаллам $\alpha-Al_2O_3$ (лейкосапфиром такие кристаллы называются в минералогии), и мы будем пользоваться им в этом последнем значении.



Рис.1. Твердость минералов: шкала Мооса.

При плавлении сапфира состав жидкой и твердой фаз остается одинаковым (*конгруэнтное плавление*), и фазовых переходов при охлаждении от температуры плавления не происходит. Кристаллы сапфира не поглощают влагу из воздуха, нерастворимы в воде, устойчивы в отношении воздействия минеральных кислот (до температуры 300°C), расплавленных металлов и щелочей (до температуры 800°C), а также весьма стойки к радиации. Среди диэлектриков кристаллы сапфира имеют наивысшую твердость, обладают очень высокой теплопроводностью, удельным электросопротивлением и порогом лазерного разрушения. Диапазон оптической прозрачности кристаллов сапфира весьма широк — от ультрафиолетового до среднего инфракрасного участка спектра.

Горизонты применения

Благодаря уникальному сочетанию характеристик кристаллов сапфира элементы из него широко используются в современной промышленности в качестве подложек, оптических окон и т.д. Сапфировые подложки служат, в частности, для выращивания эпитаксиальных пленок «кремний на сапфире» (КНС), GaN, InN, AlN, и GaP, на основе которых, в свою очередь, изготавливаются интегральные схемы, зеленые, синие и белые светодиоды высокой яркости, лазерные диоды и высокочастотные транзисторы [3]. Сапфировые окна применяются в системах пожарной сигнализации, промышленных печах, глубоководных камерах и аэрокосмических системах [4, 5], т.е. прежде всего в системах, которые эксплуатируются в экстремальных условиях. Но и в обычной жизни мы с ними сталкиваемся — в качестве часовых стекол и окон лазерных сканеров бар-кода в торговле.

Сапфировые трубы и тигли используются в промышленных и лабораторных установках для проведения технологических процессов в агрессивных средах, при высоких температурах и т.п. На рис.2 показаны некоторые изделия из кристаллов сапфира.



Рис.2. Изделия из кристаллов сапфира.

Следует отметить выдающуюся роль кристаллов сапфира как лазерной матрицы в развитии лазерной техники. Действительно, первый лазер был создан на основе синтетического кристалла рубина (т.е. сапфира, в который были специально введены ионы хрома Cr³⁺ [6]). Далее на базе кристаллов сапфира с ионами титана были созданы лазеры высочайшей мощности с весьма широкой областью перестройки длины волны лазерного излучения, с ультракороткой длительностью лазерных импульсов [7, 8].

Растим и полируем

Поскольку сапфир плавится конгруэнтно и достаточно стабилен в жидкой фазе, для получения кристаллов сапфира могут быть использованы наиболее производительные методы расплавной кристаллизации, а именно методы Вернейля, Чохральского, Степанова (EFG), Киропулоса—Мусатова, Шмида—Виечники (НЕМ) и Багдасарова (ГНК) [9], которые при общем принципе выращивания кристалла из расплава различаются по конструкциям ростовых узлов и кристаллизационных установок. Рассмотрим более подробно метод Багдасарова, разработанный в Институте кристаллографии и позволяющий сравнительно дешево получать монокристаллы очень высокого качества.

Шихту оксида алюминия в данном методе плавят в «лодочке» — коробчатом молибденовом контейнере, помещенном в вакуумную камеру с резистивным нагревом. За происходящим в контейнере наблюдают через смотровое отверстие в камере. После достижения теплового равновесия между расплавом и затравкой контейнер медленно перемещают в горизонтальном направлении в более холодную часть камеры, обеспечивая рост кристалла сапфира (рис.3,а). Из-за ограничения максимальной высоты стенки молибденового контейнера (около 30 мм) этот метод наиболее подходит для получения кристаллов сапфира в виде пластин размерами до 25×300×400 мм. Показанные на рис.2, 3 кристаллы (и изделия из них) были выращены (и изготовлены) в ИК РАН.

Что касается изготовления кристаллических элементов из сапфира, одной из важнейших характеристик исходного материала оказывается *шероховатость*. Под шероховатостью поверхности подразумевают совокупность неровностей, образующих рельеф поверхности (разнообразные выступы и впадины). Количественный параметр «шероховатость» отсчитывают от базовой линии, за которую принимают среднюю линию номинального профиля. Из этого становится понятен смысл термина *качество полировки* поверхности. Современные требования определяются значениями шероховатости порядка 1–2 Å.

Технология полировки сапфировых изделий — сложный многостадийный процесс, что обуслов-

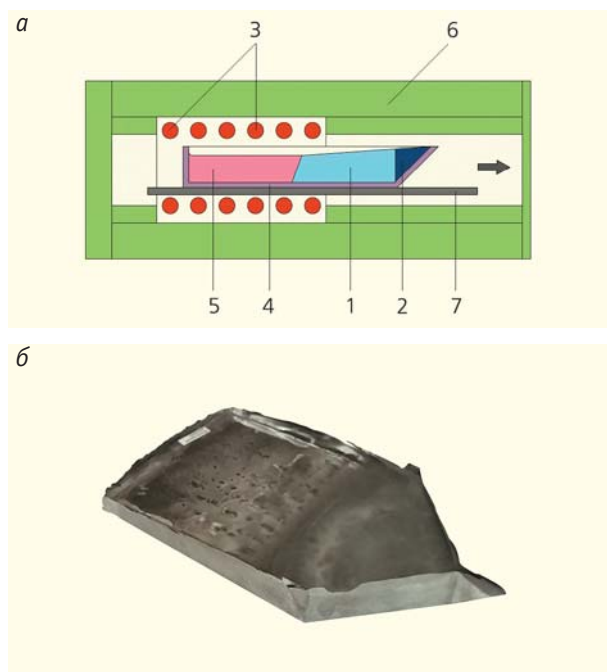


Рис.3. Схема теплового узла для выращивания кристаллов сапфира методом Багдасарова (а): 1 — растущий кристалл, 2 — затравка, 3 — нагреватель, 4 — контейнер, 5 — расплав, 6 — теплоизоляция, 7 — подставка. Жирная стрелка указывает направление перемещения контейнера. Фото выращенного методом Багдасарова кристалла сапфира в контейнере (б).

лено высочайшей твердостью и химической стабильностью материала. Он включает в себя механическую обработку поверхности кристалла абразивными материалами: ориентированную резку кристалла на пластины, шлифовку и полировку пластин [10]. Обработка проводится связанным или свободным абразивом, но всегда выполняется в несколько стадий, с постепенным уменьшением размера зерна абразива для уменьшения глубины нарушенного слоя и шероховатости поверхности кристалла. Кристаллы сапфира режут алмазными пилами и коронками для получения заготовок подложек, которые затем шлифуют и механически полируют свободным или связанным абразивом — микропорошками алмаза и карбида бора. Заключительные операции химико-механической полировки сапфировых пластин проводят полирующей суспензией на основе оксида кремния.

За всеми указанными операциями следуют операции отмычки и контроля, включающие измерение шероховатости поверхности. Во многих областях применения кристаллических элементов из сапфира существенны высокая плоскостность и малая шероховатость поверхности. Так, некоторые производители гарантируют величину шероховатости поверхности сапфировых подложек на уровне 0.15 нм, что требует применения

адекватных методов измерения данного параметра. Для исследования сверхгладкой поверхности наиболее подходящим представляется метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), применяемый совместно с методом малоуглового рентгеновского рассеяния [11, 12].

Когда неровности важны

Переход от микроэлектроники к нанотехнологиям переформулировал требования к подложечным кристаллам. Сегодня исследователей интересует не просто гладкая поверхность подложек — нужны сверхгладкие наноструктурированные поверхности, которые позволили бы манипулировать осаждением материалов на наноуровне.

Наноструктурированная поверхность из атомно-гладких граней на вицинальных* поверхностях кристаллов возникает вследствие анизотропии их поверхностной энергии [13]. На рис.4 схематически представлен принцип получения такой поверхности. Она наблюдается на свежих сколах, на растущих или подвергнутых травлению и термообработке поверхностях кристаллов [13]. Рисунок наглядно демонстрирует зависимость ширины террас рельефа от угла среза (α). Высота ступеней определяется кристаллической структурой: в случае лейкосапфира она равна или кратна 0.22 Å.

В результате серии экспериментов мы показали, что можно получать регулярную террасно-ступенчатую наноструктуру путем отжига сапфировых пластин на воздухе при температурах $\geq 1000^\circ\text{C}$ [14, 15]. Угол среза α варьировался в диапазоне от 0.03° до 5° . Структуры имели ширину террас в интервале 50—500 нм и минимальную высоту ступеней 0.22 Å. Типичное АСМ-изображение сверхгладкой поверхности исходных пластин приведено на рис.5.

Чтобы увеличить высоту ступеней, пластины нужно отжечь на воздухе до 1400°C . Как видно из рис.5,б, это позволяет получать структуры с высотой ступеней до 7 нм.

* Вицинальная грань — плоский участок на поверхности кристалла, отклоняющийся от основной грани на угол $\approx 1' - 1^\circ$.

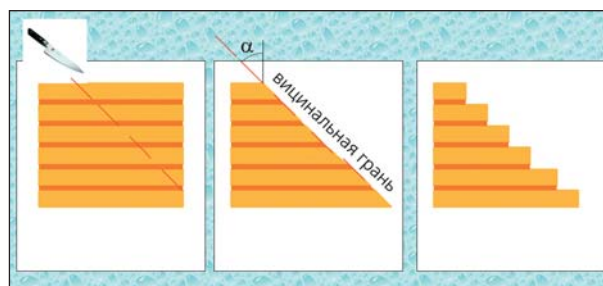


Рис.4. Схема получения террасно-ступенчатой поверхности кристаллов.

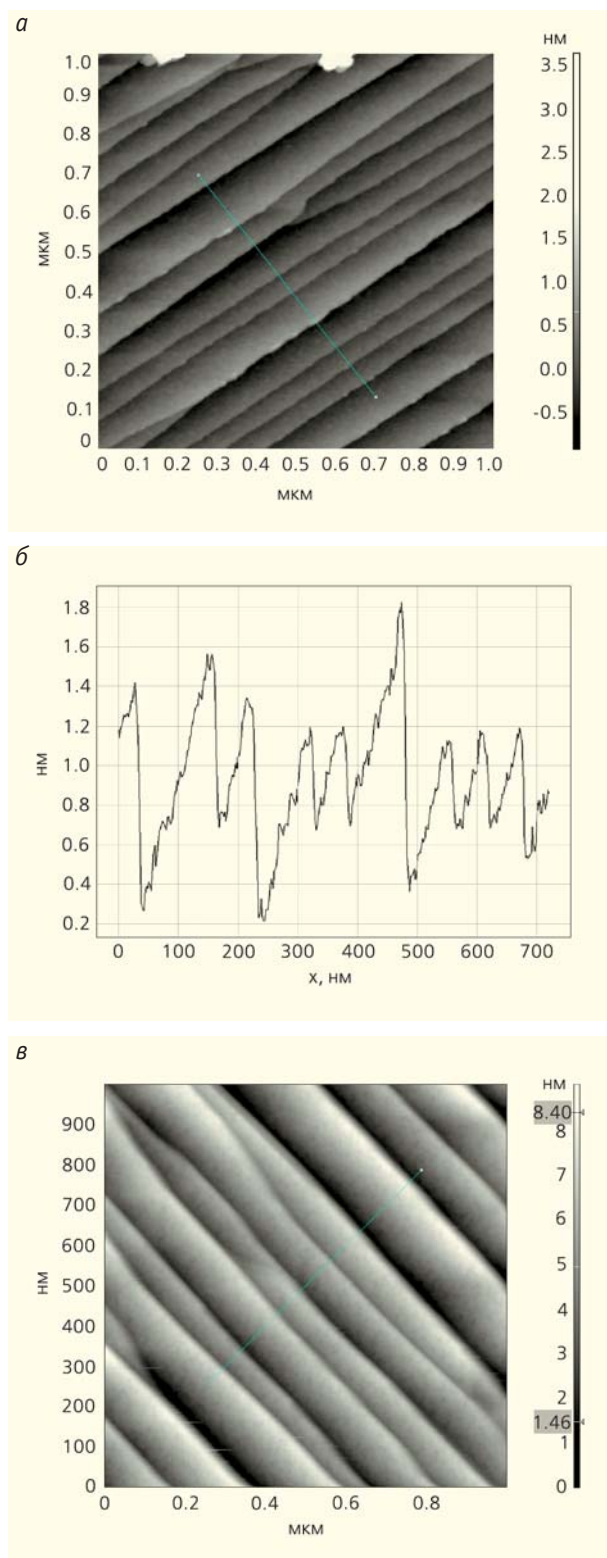


Рис.5. АСМ-изображение поверхности сапфировой пластины с $\alpha = 0.5^\circ$ после отжига на воздухе при 1200°C (а), профиль сечения поверхности сапфировой пластины после отжига на воздухе при 1200°C (б), поверхность сапфировой пластины с $\alpha = 3.0^\circ$ после отжига при 1400°C на воздухе (в).

В общем случае для наноструктур, полученных на сапфировых пластинах в результате отжига, как правило, выполняется соотношение: $b = d \times \text{tg}\alpha$, где b — высота ступеней, кратная величине 0.22 нм , d — ширина ступеней и α — угол среза.

И для чего они нужны

Известно, что террасно-ступенчатая структура поверхности кристаллических подложек позволяет получать на них при эпитаксии достаточно совершенные монокристаллические пленки GaN [16]. В случае эпитаксии нитридных соединений используется рельеф микрометровых размеров. Мы же исследовали влияние нанорельефа наших пластин лейкосапфира на кристаллическое совершенство пленок теллурида кадмия. Было установлено, что использование террасно-ступенчатых сапфировых подложек приводит к заметному повышению их структурного совершенства [16–19]. Однако эпитаксиальный рост соединения CdTe имел место только на сапфировых подложках, подвергнутых отжигу на воздухе и содержащих систему гладких террас и ступеней. Кристаллиты CdTe ориентированы плоскостью (111) параллельно подложке с соблюдением определенных соотношений (рис.б,б,в), которые на кристаллографическом языке записываются как $(111)[10]\text{CdTe} \parallel (0001)[110]\text{Al}_2\text{O}_3$.

На поверхности подложек, прошедших лишь химико-механическую полировку, росли неориентированные поликристаллические пленки CdTe (рис.б,а), имеющие кубическую структуру типа сфалерита. Отсутствие эпитаксиального роста объясняется, по-видимому, тем, что после полировки на поверхности подложек присутствуют структурные нарушения (скопления вакансий, смещенные атомы), которые препятствуют ориентированному зарождению и росту пленок, но не выявляются методом дифракции электронов высокой энергии на отражении.

В нашей работе мы, конечно же, не могли обойти вниманием проблему манипулирования осаждением материалов на наноуровне и попытались использовать самоорганизующее влияние рельефа подложек. Системы металлических частиц на диэлектрической подложке в настоящее время привлекают интерес исследователей уникальностью оптических свойств. Такие современные направления науки и техники, как фотоника и наноплазмоника, находятся в интенсивном поиске новых перспективных материалов.

Одна из подобных систем — структурированный ансамбль частиц золота на подложках лейкосапфира [20]. Методика изготовления образцов была следующей. Пленка золота толщиной около $1\text{--}2 \text{ нм}$ предварительно наносилась на сапфировую подложку с нанорельефом методом магнетронного напыления. При отжиге на воздухе при

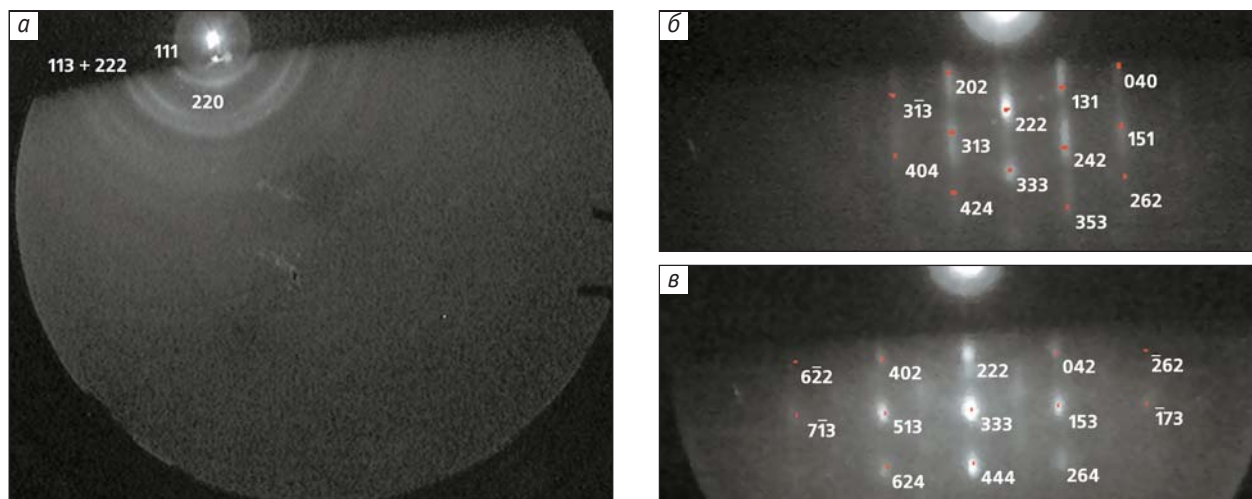


Рис.6. Электронограммы пленки CdTe на сапфировой подложке, не прошедшей высокотемпературного отжига (а), и эпитаксиальной пленки CdTe на подложке, отожженной на воздухе при 1000°C, азимут [10] (б), азимут [11] (в).

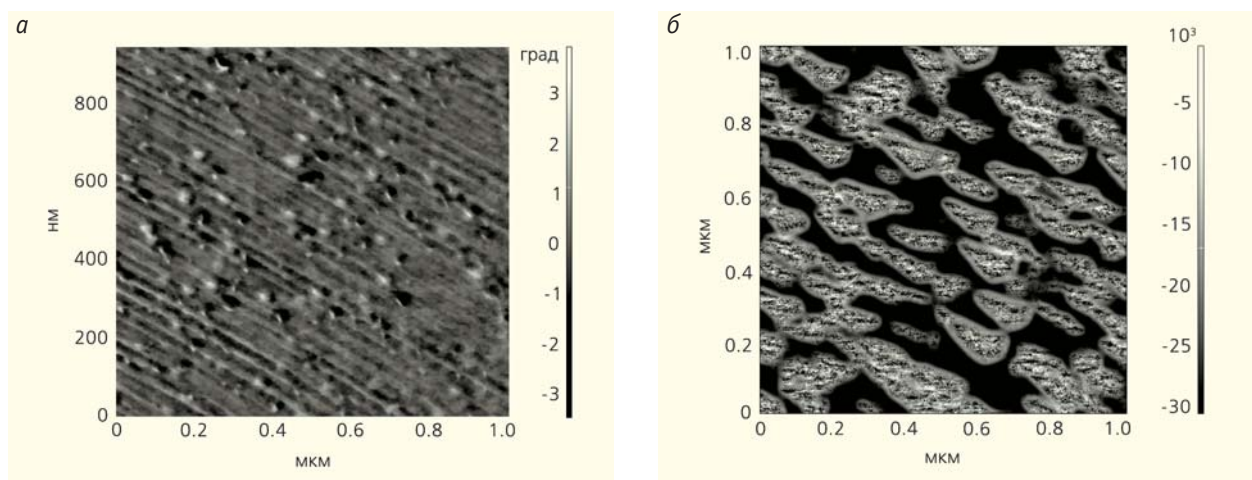


Рис.7. АСМ-изображение подложки с нанесенной пленкой золота после отжига (1 ч) при 400°C (а) и 600°C (б).

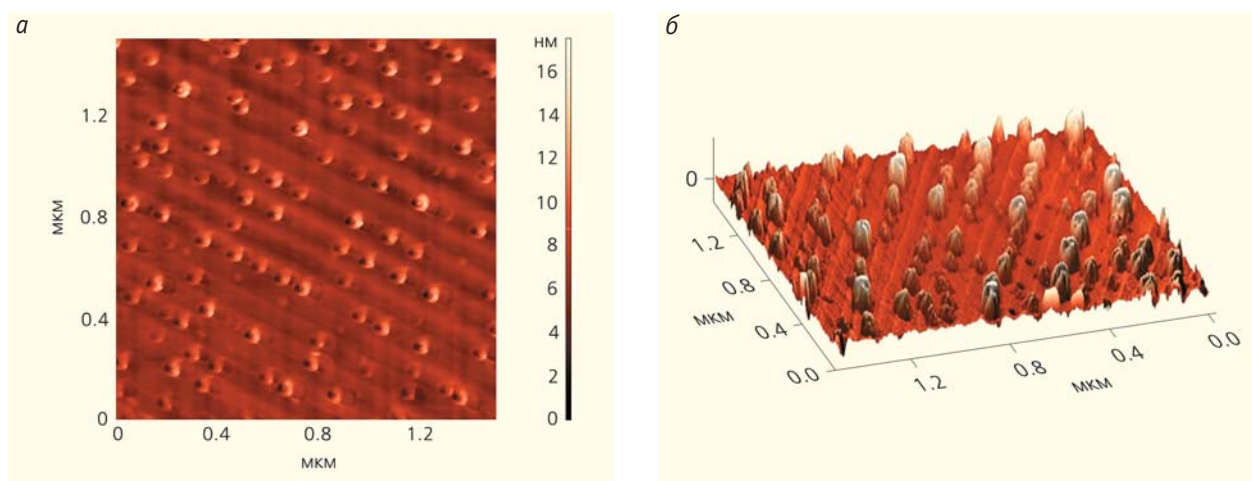


Рис.8. АСМ-изображения структурированных наночастиц золота на поверхности сапфировой подложки после отжига при 900°C (1 час) в двумерном (а) и трехмерном (б) представлениях.

400°C наблюдается рождение редких островков размерами примерно 20–30 нм (рис.7,а). Отжиг при 600°C приводит к дальнейшему укрупнению островков (рис.7,б), которые образуют упорядоченные ансамбли на поверхности за счет ориентирующего, активного воздействия на них со стороны упорядоченных наноразмерных структур из регулярных террас и ступеней на поверхности сапфировых подложек. Срастаясь, островки формируют неоднородные нити длиной 200–400 нм. Отжиг при 900°C полностью переводит пленку золота в структурированную фазу с образованием частиц высотой около 4–6 нм и диаметром 80–100 нм, соответствующим периоду ступени в месте локализации объекта (рис.8).

Итак, атомы золота обладают повышенной диффузионной подвижностью, обусловленной наноразмерным эффектом, при температурах существенно ниже температуры плавления частиц золота (1063°C). Наноструктурированная поверх-

ность сапфировой подложки оказывает организующее влияние на формирование упорядоченных ансамблей частиц золота на ней.

* * *

На примере кристаллов сапфира можно проследить эволюцию самой кристаллографии как науки. Она берет начало от минералогии и простейших применений кристаллов — например, как разноцветных вставок в ювелирных изделиях. А сейчас кристаллография рассматривает применение сапфира в качестве материала для микроэлектроники и фотоники, конструкционного материала, о чем нельзя было даже мечтать в начале XX в. Область использования кристаллов сапфира постоянно расширяется, и сейчас они рассматриваются в качестве перспективных материалов для монокроматоров в рентгеновских исследованиях, в том числе с использованием синхротронного излучения и рентгеновских лазеров. ■

Литература

1. Штрюбель Г., Циммер З.Х. Минералогический словарь. М., 1987. С.219–220.
2. Verneuil A. Production artificielle du rubis par fusion // Comptes Rendus Acad. Sci. 1902. V.135. P.791–794.
3. Sapphire Market. Technology & Market Report. November 2011. http://www.i-micronews.com/upload/Rapports/Yole_Sapphire_Market_November_2011_Flyer.pdf
4. Guiden W., Mingfu Zb., Jiecai H. et al. High-temperature infrared and dielectric properties of large sapphire crystal for seeker dome application // Cryst.Res.Technol. 2008. V.43. P.531–536.
5. Rioux J., Jones C., Mandelartz M., Pluen V. Transparent armor // Advanced Mater. Proc. 2007. P.31–33.
6. Maiman T.H. Stimulated optical radiation in ruby // Nature. 1960. V.187. P.493–497.
7. Moulton P. Ti-doped sapphire tunable solid state laser // Optics News. 1982. V.8. P.9–11.
8. Севастьянов Б.К., Багдасаров Х.С., Федоров Е.А. и др. Перестраиваемый лазер на кристалле $Al_2O_3:Ti$ // Кристаллография. 1984. Т.29. № 5. С.963–964.
9. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. М., 2004.
10. Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А.Окатова. СПб., 2004.
11. Asadchikov V.E., Kozhevnikov I.V., Krivonosov Y.S. et al. Application of X-ray scattering technique to the study of supersmooth surfaces // Nucl. Instrum. Methods A. 2004. V.530. P.575–595.
12. Занавескин М.Л., Занавескина И.П., Роцин Б.С. и др. Исследование шероховатости поверхности методами атомно-силовой микроскопии, рентгеновского рассеяния и дифференциального рассеяния света // Вестник МГУ. Сер.3. Физика, астрономия. 2006. Т.3. С.80–82.
13. Чернов А.А. Процессы кристаллизации // Современная кристаллография. Т.3. М., 1980.
14. Yoshibito M., Maeda T., Obnishi T. et al. Atomic-scale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high-quality thin-film fabrication // Appl. Phys. Lett. 1995. V.67(18). P.2615–2620.
15. Бутащин А.В., Власов В.П., Каневский В.М. и др. Особенности формирования террасно-ступенчатых наноструктур на (0001) поверхности кристаллов сапфира // Кристаллография. 2012. Т.57. №6. С.927–933.
16. Cui J., Sun A., Reshchikov M. et al. Preparation of sapphire for high quality III-nitride growth // MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2000. V.5. № 7. P.1–6.
17. Liu Y., Zhang J. Effect of sapphire annealing on the structural properties of AlN thin films grown by molecular beam epitaxy // Physica B. 2010. V.405. P.1636–1646.
18. Михайлов В.И., Бутащин А.В., Каневский В.М. и др. Исследование молекулярно-лучевой эпитаксии теллурида кадмия на сапфире // Поверхность. 2011. №6. С. 97–102.
19. Shen X.Q., Okumura H. Surface step morphologies of GaN films grown on vicinal sapphire (0001) substrates by rf-MBE // J. Crystal Growth. 2007. V.300. P.75–78.
20. Муслимов А.Э., Бутащин А.В., Коновко А.А. и др. Упорядоченные наноструктуры золота на поверхности сапфира: получение и оптические исследования // Кристаллография. 2012. Т.57. № 3. С.471–476.

Суперпротоныки — кристаллы с изменяющимися связями



В.В.Гребенев, И.П.Макарова,
кандидаты физико-математических наук

Растущие темпы энергопотребления, ограниченность природных ресурсов, влияние топливно-энергетического комплекса практически на все области промышленности и социальной сферы стимулируют огромный интерес во всем мире к поискам альтернативных источников энергии. В решениях Организации Объединенных Наций подчеркивается, что энергетика занимает центральное место в деятельности, направленной на *устойчивое развитие* (sustainable development): потребности человека должны удовлетворяться при сохранении окружающей среды, с учетом запросов не только настоящего, но и будущих поколений (Йоханнесбургский план, 2002 г.). Среди отраслей, связанных с использованием нетрадиционных источников энергии, одна из самых быстроразвивающихся — водородная энергетика.

Протоны — энергетике

Для непосредственного получения электрической энергии созданы специальные устройства — топливные элементы. Их КПД намного выше, чем у двигателей внутреннего сгорания (он может достигать почти до 100%), они экологически безопасны и не загрязняют окружающую среду. В последние годы наметился переход от классических топливных элементов с жидким электролитом к элементам с ион-проводящей мембраной, благодаря ионной проводимости которой энергия химической реакции и преобразуется в электрическую. В простейшем топливном элементе используются водород и кислород: на аноде происходит разложение водорода и его ионизация — из молекулы водорода получаются два протона и два электрона, а на катоде протоны и электроны соединяются с кислородом и образуется вода (рис.1).

Высокая стоимость первых топливных элементов ограничивала их применение военными

и космическими приложениями (американские программы «Аполлон» и «Шаттл», российская программа «Буря»). Сейчас практически все крупнейшие автомобильные компании мира ведут разработку электромобилей; были продемонстрированы образцы и других видов техники, автономных электростанций и т.д. Диапазон получаемой мощности очень широк: в настоящее время созданы или находятся на стадии разработок топливные элементы мощностью от 1 Вт и до десятков МВт. В недалеком будущем топливные элементы могут стать источником энергии для транспорта, промышленности, портативной электроники, домашнего хозяйства и т.д. во всем спектре — от батареек до стационарной автономной энергетики.

Сейчас активно внедряются или уже эксплуатируются топливные элементы двух основных типов, использующие в качестве ионообменных мембран твердые электролиты: кислород-проводящие оксиды SOFS (на основе ZrO_2) и протон-проводящие полимеры PEFS (на основе NAFION).

Один из основных недостатков SOFS — высокая рабочая температура (более 700°C), необходимая для достижения рабочих характеристик, включая искомую проводимость ($\sigma \approx 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), в данном случае — по ионам кислорода. Такая температура требует дорогостоящих связующих материалов, а тепловые удары в момент пуска установки приводят к трещинам в оксидных мембранах и межэлементных связках.

В топливных элементах с протонообменными мембранами (PEFS), в которых протон переносится ионами оксония H_3O^+ , средой, обеспечивающей протонную проводимость, служит вода, поэтому максимальная рабочая температура таких элементов не превышает 100°C . С одной стороны, это удобно, но с другой — нет: невозможно увеличить эффективность работы платиновых катализаторов и решить проблему их отравления примесями CO в используемом водороде путем перехода к более высоким рабочим температурам. Потребность в дорогих платиновых катализаторах при-

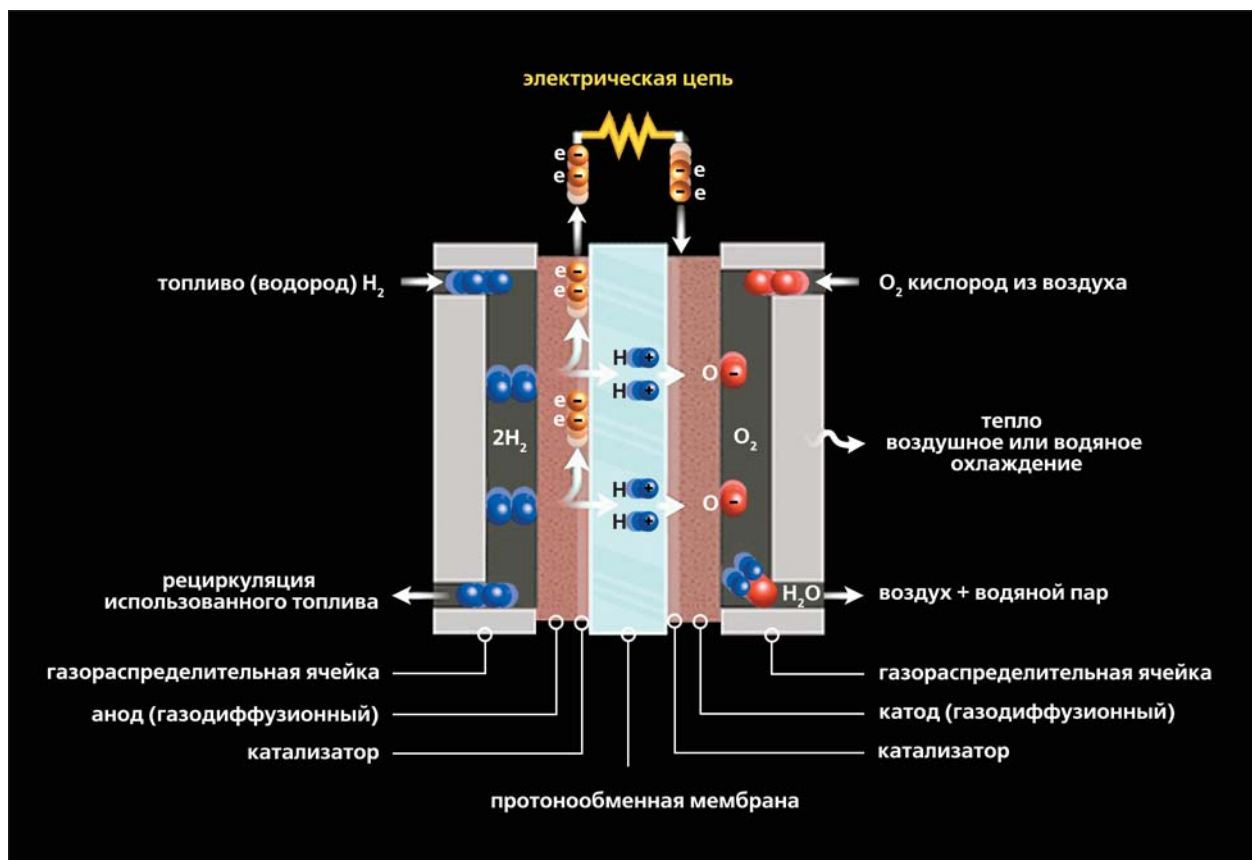


Рис.1. Схема простейшего топливного элемента с протонообменной мембраной: на аноде молекула H_2 теряет электроны: $2H_2 = 4H^+ + 4e^-$; протоны проводятся через мембрану к катоду, а электроны отдаются во внешнюю цепь; на катоде молекула O_2 соединяется с электронами (из внешней цепи) и протонами: $4H^+ + O_2 + 4e^- = 2H_2O$. В результате производится электроэнергия, а единственным продуктом реакции оказывается вода.

водит к достаточно высокой стоимости низкотемпературных PEMFC, а наличие проницаемых для молекул водорода и кислорода микро- и нанопор в полимерной пленке снижает эффективность элемента.

Подробно о преимуществах и недостатках коммерческих и проходящих промышленные испытания топливных элементов на твердых электролитах можно прочесть в многочисленных статьях и специальных обзорах. За рубежом в настоящее время большие усилия направлены на решение технологических задач, связанных с совершенствованием топливных элементов в основном этих двух типов. В России ряд организаций также продолжает разработки установок на полимерных и оксидных мембранах.

Но более перспективное направление в области разработки топливных элементов — поиск новых материалов, работающих при умеренных температурах $150\text{--}400^\circ\text{C}$, — именно при этих температурах достигается наибольшая эффективность и экономичность топливных элементов. Самое многообещающее связано с созданием материалов для протонообменных мембран.

Из известных материалов таким требованиям удовлетворяют кристаллы семейства



Сначала эти кристаллы представляли интерес в основном как модельные для исследования природы протонной проводимости в твердых телах. Именно у представителей этого семейства — $CsHSO_4$ и $CsHSeO_4$ — в Институте кристаллографии при изучении процессов протонного транспорта впервые была обнаружена anomalно высокая протонная проводимость [1]. По аналогии с супериониками они были названы суперпротониками.

Благодаря проведенным в России исследованиям к настоящему времени о природе anomalно высокой (суперпротонной) проводимости в водородсодержащих солях накоплено достаточно много информации [1–6]. Получен ряд новых материалов с более широким температурным интервалом, в котором реализуется суперпротонная проводимость [5, 6]. Большинство соединений синтезировались и синтезируются сегодня в ИК РАН, причем некоторые были получены впервые. Атомная структура этих суперпротонных кристаллов была

определена в институте методом рентгеноструктурного анализа, а также с использованием дифракции нейтронов совместно с коллегами из центров нейтронных исследований. Эти работы внесли определяющий вклад в выяснение структурного механизма протонного транспорта в кристаллах-суперпротониках и стали базисом для их практических применений в топливных элементах, что признано и за рубежом.

Примерно с 2000 г. эти соединения начали активно исследоваться под углом зрения использования в качестве протонообменных мембран в США, Японии и Евросоюзе, о чем говорит множество публикаций в ведущих журналах, таких как «Nature» [7, 8], «Physics Today» [9], Solid State Ionics [10], «Science» [11] и др.

Следует заметить, что первые лабораторные испытания топливного элемента на суперпротонной соли — гидросульфате цезия (CsHSO_4) — были проведены в Институте кристаллографии совместно с Институтом источников тока еще 20 лет назад. Однако из-за финансовых проблем это сотрудничество прекратилось, а патент на топливный элемент с протонообменной мембраной из CsHSO_4 был получен в 2002 г. в США.

Водородные связи: димеры, цепочки, слои, сетки

Что же такое суперпротонные кристаллы и как в них реализуется протонная проводимость?

Электрическая проводимость различных твердых тел меняется в очень широких пределах. Носителями заряда в твердых телах наряду с электронами могут быть отрицательные и положительные ионы (это было экспериментально установлено еще в XIX в.). В металлах и полупроводниках ионный ток пренебрежимо мал по сравнению с электронным, но в солях и оксидах может наблюдаться другая ситуация. Причем ионная проводимость — структурно-чувствительная величина, зависящая также от внешних условий (температуры, давления и т.д.). Максимальные значения ионной проводимости ($\approx 1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) наблюдаются в так называемых суперионных кристаллах, или твердых электролитах [6] и по порядку величины близки к проводимости расплавов и концентрированных растворов жидких электролитов. Для большинства суперионных кристаллов существует «критическая температура», выше которой кристалл находится именно в состоянии высокой проводимости, а при более низких температурах величина проводимости мала.

Для реализации в кристалле суперионной проводимости [6] необходимо в первую очередь наличие в структуре кристаллографически, а значит и энергетически эквивалентных позиций, для которых коэффициент заселенности ионами меньше единицы, т.е. другими словами — наличие пус-

тых мест, по которым ион может перемещаться. Такими пустыми местами в ионных кристаллах могут быть, например, вакансии, возникающие из-за введения допирующих добавок в процессе выращивания. Энергетические барьеры между такими позициями должны быть небольшими, чтобы ион мог перескакивать из одного положения в другое. Необходимо наличие в структуре сетки «каналов», обеспечивающих движение ионов, так как в противном случае перемещение частиц будет происходить в пределах одной или нескольких элементарных ячеек.

Протонная проводимость — частный случай ионной проводимости, когда носителем заряда выступает ядро атома водорода — протон. Благодаря малым размерам протона при его движении практически отсутствуют стерические эффекты, но из-за высокой плотности заряда он сильнее взаимодействует с другими атомами по сравнению, например, с катионами щелочных металлов, что затрудняет его перемещение и ограничивает длину свободного пробега.

Еще одно отличительное свойство протона — способность к образованию особого типа связей — водородных [12]. Внимание к водородным связям, уделяемое не одно десятилетие, связано с тем важным влиянием, которое они оказывают на свойства кристаллических материалов самого широкого спектра, от неорганических до биоорганических, со стремлением выявить природу этих свойств и, используя эти знания, получить новые перспективные материалы.

Энергия водородной связи изменяется в широких пределах — от 0.13 до 1.15 эВ — в зависимости от ее длины (при увеличении длины энергия связи уменьшается). Эти величины меньше соответствующих значений ионной и ковалентной связей (2.17–8.6 эВ), но больше энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (0.08–0.13 эВ).

Для водородной связи принята донорно-акцепторная модель [13]. В процессе образования ковалентной полярной связи D–H электронная плотность смещается с атома водорода в направлении элемента D. В результате атом водорода приобретает частичный положительный заряд, а атом D — частичный отрицательный: $\text{D}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$. Возникший заряд на атоме водорода позволяет последнему притягивать другой электроотрицательный атом A. Итак, основной вклад в образование водородной связи вносят электростатические взаимодействия, и ее структура может быть схематично представлена как $\text{D}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}\cdots\text{A}$. Согласно экспериментальным данным, расстояние D–H в широком классе веществ изменяется слабо и составляет 0.95–1.1 Å, в то время как расстояние H \cdots A лежит в пределах 1.3–2.9 Å. Это позволяет определять водородную связь как связь между группой D–H и атомом A.

Рентгеноструктурные и нейтронографические исследования показали, что водородные связи могут иметь потенциал, описываемый кривой

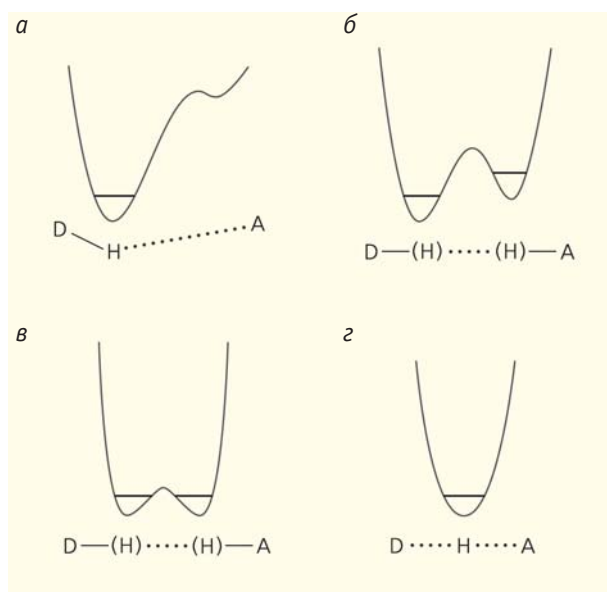


Рис.2. Варианты формы потенциала водородной связи: асимметричный, «одноминимумный» с высоким барьером в случае удлиненной слабой связи (а), асимметричный, «двухминимумный» со средним барьером (б), симметричный, «двухминимумный» с низким барьером в случае короткой сильной связи (в), симметричный, «одноминимумный» в случае короткой и очень сильной связи (г).

различной формы — с одним минимумом или двумя (рис.2 [13]). Форма потенциальной кривой водородной связи при увеличении ее длины непрерывно изменяется от «одноминимумной» к «двухминимумной». Первая характерна для сильных водородных связей, длина которых ≤ 2.4 Å. При этом протон занимает только одно кристаллографическое положение. В литературе для удобства используется понятие центра водородной связи, когда рассматриваются свойства, связанные именно с положениями водородных связей, а не разупорядочением протонов на них.

Образование водородной связи существенно влияет на структуру кристаллов, их физико-химические свойства, на термодинамическую устойчивость кристаллического состояния. Обычно атомы водорода занимают полностью одну или несколько кристаллографических позиций в структуре, и водородные связи, образованные с их участием, составляют упорядоченную систему. Нольмерные, одномерные, двумерные или трехмерные системы объединяют структурные единицы соответственно в димеры, цепочки, слои или трехмерные структуры (рис.3).

В кристаллах RbHSeO_4 и изоструктурных им обнаружено существование одновременно двух типов цепочек водородных связей: α - и β -связей [15]. Атомы водорода на α -связях в параэлектрической фазе динамически разупорядочены — совершают колебания на связи, характеризуемой

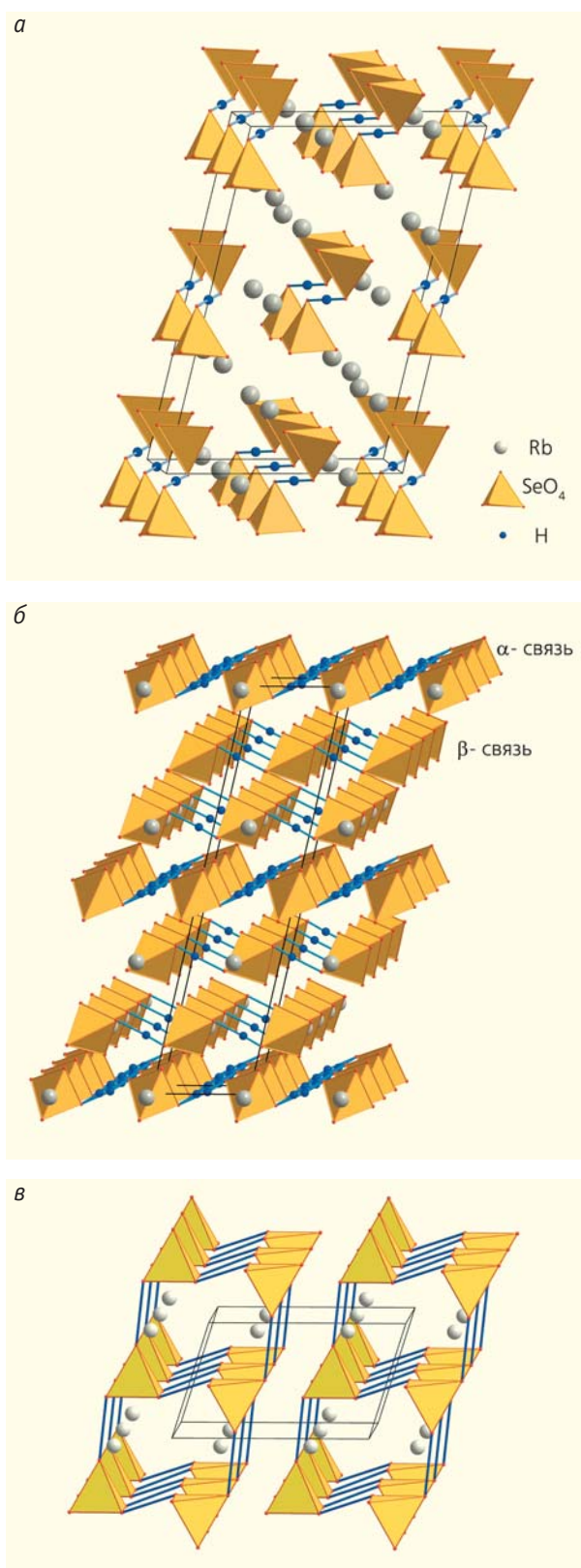


Рис.3. Системы водородных связей: 0D-система (димеры) в низкотемпературной фазе $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [14] (а); 1D-система (цепочки) в кристаллах RbHSeO_4 [15] (б); 3D-система в кристаллах CsH_2PO_4 [16] (в).

двухминимумным потенциалом. Фазовый переход в этих кристаллах в низкотемпературную сегнетоэлектрическую фазу связан с упорядочением атомов водорода в одном из минимумов и, как следствие, с понижением симметрии и удвоением кристаллических образцов.

Исследования кристаллов вышеупомянутого кристаллического семейства показали, что при низких температурах протонная проводимость у них есть, но осуществляется она за счет дефектов кристаллической структуры и поэтому достаточно низкая. В чем же причины появления высокой проводимости в кристаллах-суперпротониках?

Как связи влияют на проводимость

Неослабевающий интерес к «суперпротонному» кристаллическому семейству $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$ вызван не только прикладными задачами, но и фундаментальной научной проблемой — установлением закономерных связей между химическим составом, атомной структурой и физическими свойствами кристаллических материалов. Понимание связей в ряду состав—структура—свойства открывает пути получения новых кристаллов и целенаправленной модификации физических свойств этих материалов с помощью изоморфных замещений. Центральное звено при решении этой проблемы — структурные исследования.

Структурная кристаллография развивается в Институте кристаллографии со времени его создания благодаря Николаю Васильевичу Белову (1891—1982), который по праву считается основателем школы отечественных специалистов в этой области. Но нельзя не отметить, что одним из первых понял прикладное значение кристаллографии и значимость структурных исследований Алексей Васильевич Шубников (1887—1970), создатель и первый директор Института кристаллографии. Находясь в своей первой научной командировке в Берлине в 1927 г., Шубников приобрел рентгеновскую аппаратуру для организовываемой им в те годы в Минералогическом музее Академии наук лаборатории кристаллографии, ставшей первым этапом на пути к институту.

Современный структурный анализ — один из наиболее эффективных методов установления атомной структуры кристаллов неорганических и органических соединений, включая минералы и белки. Прецизионные структурные исследования кристаллов дают возможность определить с высокой точностью координаты атомов, уловить происходящие при внешних воздействиях структурные изменения, заметить тонкие особенности химических связей. Начатые в институте исследования протонного транспорта и атомной структуры кристаллов $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$ привели к обнаружению принципиально новой системы водородных связей — сетки динамически разупорядоченных водо-

родных связей. Впервые она была обнаружена в кристаллах $Rb_3H(SeO_4)_2$ [2]. В этих кристаллах с повышением температуры атомы кислорода, участвующие в водородных связях, в процессе тепловых колебаний начинают смещаться в другие позиции, между которыми устанавливаются новые водородные связи, и это происходит все снова и снова. В результате фазового перехода формируется система динамически разупорядоченных водородных связей, в которой как положения центров водородных связей, так и их ориентация динамически разупорядочены, или, другими словами, постоянно изменяются во времени (рис.4).

В образовавшейся высокотемпературной фазе количество симметрично-эквивалентных кристал-

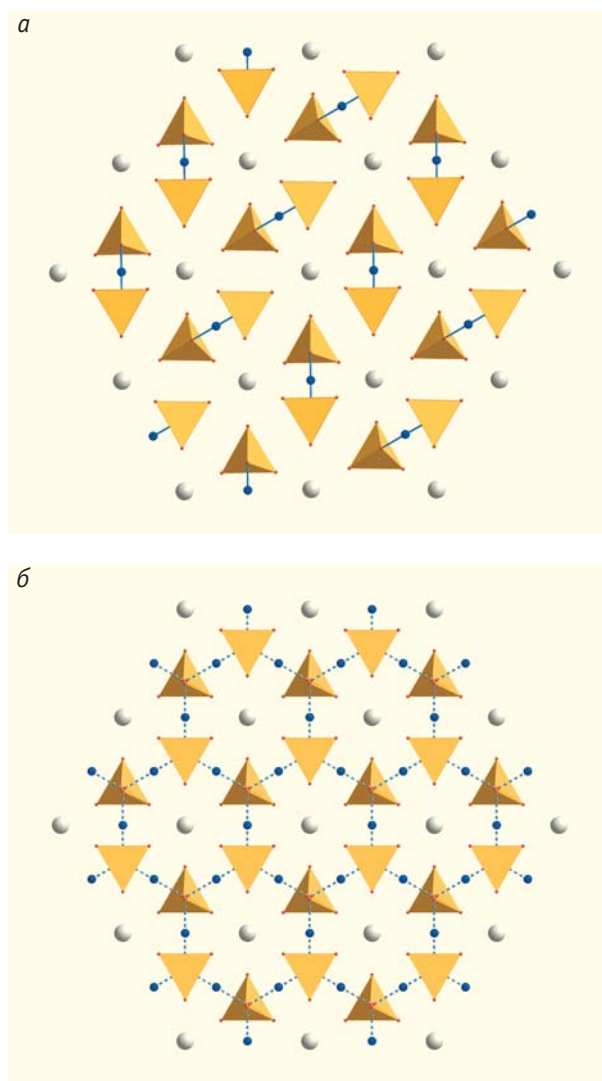


Рис.4. Изменение системы водородных связей в кристаллах $Rb_3H(SeO_4)_2$: низкотемпературная моноклинная фаза (пространственная группа $C2/c$, а), высокотемпературная суперпротонная фаза (пространственная группа $R\bar{3}m$) с сеткой динамически разупорядоченных водородных связей, в которой на один протон приходится три возможных позиции (б).

лографических позиций атомов водорода больше числа атомов Н, приходящихся на элементарную ячейку, а именно, на один протон приходится три позиции, поэтому вероятность заполнения этих позиций меньше единицы (точно — равна 1/3). В результате протоны совершают перескоки между позициями, причем образуются непрерывные транспортные пути с одинаковыми энергетическими барьерами между позициями как внутри ячейки, так и в соседних ячейках. Концентрация подвижных протонов равна стехиометрической концентрации водорода в кристалле ($N_p \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$), что на несколько порядков выше концентрации протонных дефектов в кристаллах, в том числе с системой упорядоченных связей. Как результат — существенное, на 3–5 порядков, повышение протонной проводимости в фазах с системой динамически разупорядоченных водородных связей.

Температурная область стабильности фаз с разупорядоченными водородными связями ограничена со стороны высоких температур плавлением кристалла, а со стороны низких — переходом в фазу с упорядоченными связями. Вблизи температуры плавления T_m проводимости расплава и кристалла с разупорядоченными связями оказываются величинами одного порядка; аномалии проводимости при плавлении кристалла и при фазовых переходах между фазами с упорядоченными и разупорядоченными сетками связей практически не различаются. Учитывая эти факты, а также структурный механизм проводимости, для фаз с системой разупорядоченных водородных связей используют термин «суперпротонные фазы». Понятие «суперпротонный фазовый переход» подчеркивает особенности структурного перехода из фазы с упорядоченными связями в фазу с разупорядоченными.

Структурный механизм появления высокой суперпротонной проводимости, установленный для кристаллов $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, затем был доказан с использованием рентгеновских и нейтронографических данных и для других изоструктурных кристаллов $M_3\text{H}(\text{XO}_4)_2$ (селенатов К, Cs, NH_4 , сульфатов Rb, NH_4 и др.). Невыясненными оставались причины изменений физических свойств кристаллов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, и достаточно длительное время различные научные группы делали предположения о возможных структурных механизмах суперпротонной проводимости в этих кристаллах.

«Исключение» подтвердило правило

Симметрия и параметры элементарной ячейки кристаллов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ были определены еще в 1960 г., а атомная структура при комнатной температуре — в 1990 г. [17]. В кристаллах ближайшие группы SO_4 соединены попарно в димеры водородными связями с двухминимумным потенциалом и расстоянием $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 2.498(1) Å. Положения водородных связей в структуре упорядочены,

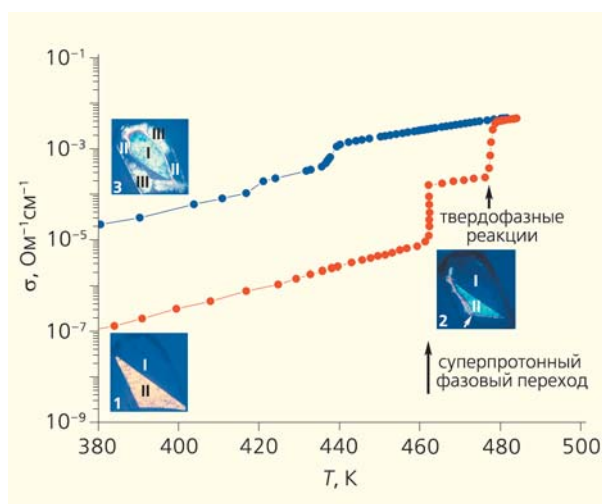


Рис.5. Температурная зависимость проводимости σ монокристалла $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (цикл нагревания показан красным, охлаждения — синим). На врезках: доменная структура выращенного образца (1), движение фазового фронта новой оптически одноосной фазы — показано стрелкой (2), доменная структура охлажденного образца с доменами трех ориентаций (3).

позиции атомов водорода полностью заселены, и кристалл характеризуется низкими значениями проводимости. Стоит отметить, что уже при комнатной температуре структура кристалла является псевдогексагональной, а на основе анализа симметричных особенностей можно предполагать фазовый переход из моноклинной в суперпротонную тригональную фазу. И действительно, в кристаллах был обнаружен скачок проводимости при температуре $T \approx 460 \text{ К}$ (рис.5) [18].

Как оказалось, суперпротонная фаза в этих кристаллах существует в достаточно небольшом интервале, а при повышении температуры в образцах начинаются процессы твердофазных реакций (при сохранении кристаллического состояния). Все это и затрудняло обнаружение высокотемпературной суперпротонной фазы и определение ее структуры (рис.6).

Исследования методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии и микроанализа [18] образцов, подвергнутых нагреванию, показали наличие фаз K_2SO_4 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, которые могут образовываться при повышении температуры в результате реакции:



По мере нагревания образцов $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ сначала происходит перестройка системы водородных связей — атомы кислорода и связанные с ними атомы водорода в процессе тепловых колебаний начинают менять свои позиции, а затем атомы кислорода вместе с двумя ближайшими атомами водорода отрываются от тетраэдров SO_4 , образуя

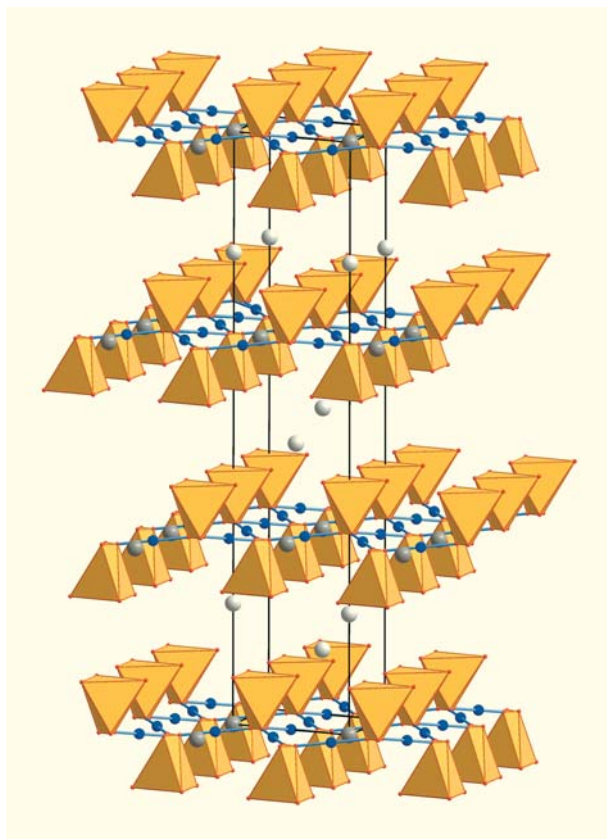


Рис.6. Атомная структура кристаллов $K_3H(SO_4)_2$ в суперпротонной фазе.

молекулу воды, которая диффундирует из кристалла. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в определенном интервале температур в кристаллических образцах формируется мультифазное состояние — композит, в котором одновременно сосуществуют проводящие и непроводящие кристаллические фазы.

Еще и каналы

Несмотря на успехи, достигнутые в исследовании кристаллов семейства $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$, пока остаются значительные разногласия в интерпретации свойств суперпротонных фаз. Это связано и с плохой воспроизводимостью экспериментальных данных, и с проблемами получения данных о кристаллической структуре высокотемпературных фаз и с полным отсутствием информации о структурных перестройках многих соединений. До сих пор остается неоднозначной картина структурной обусловленности проводимости в кристаллах $MnXO_4$. После выполненных в Институте кристаллографии исследований и установления структурной обусловленности суперпротонной проводимости в кристаллах $Rb_3H(SeO_4)_2$ [3] свойства суперпротоников (и прежде всего их высокая проводимость) чаще всего объяснялись формированием сеток динамически разупорядоченных водородных связей.

В сложившейся ситуации явный интерес представляют исследования кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Впервые эти кристаллы были получены в Институте кристаллографии, и пока это единственный представитель семейства $M_9H_7(XO_4)_8 \cdot xH_2O$. Методом импедансной спектроскопии у монокристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ был обнаружен ряд аномалий, в том числе существенное повышение проводимости при температуре ≈ 405 К (рис.7), причем проводимость в высокотемпературной фазе кристаллов оказалась анизотропной вне зависимости от скорости нагревания: $\sigma_{[100]} > \sigma_{[001]}$ [19].

Структурный анализ кристаллов с использованием рентгеновского и синхротронного излучения (станция SNBL, ESRF, Гренобль) [20] показал, что основные изменения в атомной структуре кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при фазовом переходе обусловлены диффузией кристаллизационной воды и перестройкой системы связей. Из данных сле-

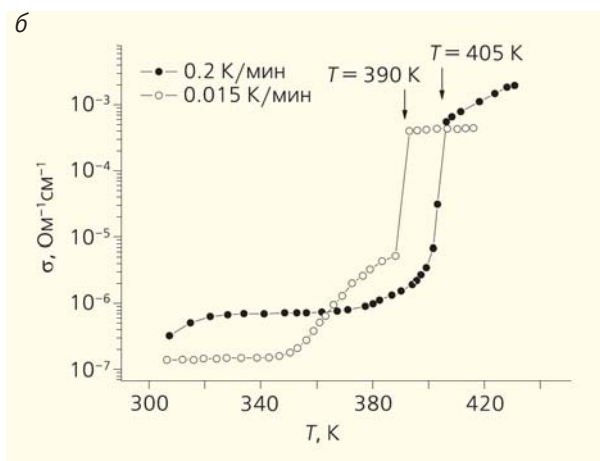
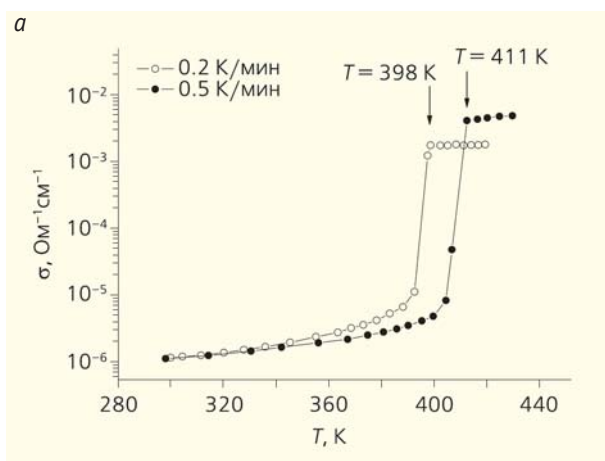


Рис.7. Проводимость монокристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ в направлениях [100] (а) и [001] (б), измеренная на частоте 1 МГц при различных скоростях нагрева.

дует, что при комнатной температуре молекула H_2O колеблется в полости, окруженной тетраэдрами SO_4 (рис.8). С повышением температуры слабые водородные связи между молекулой воды и кислородами тетраэдров разрываются, кристаллизационная вода диффундирует из кристалла и образуется дополнительная позиция, которую могут занимать атомы К. В итоге в высокотемпературной фазе формируется канал параллельно оси a , окруженный связанными водородными связями тетраэдрами SO_4 , внутри которого есть две позиции К с неполной заселенностью и где возможно движение атомов К (рис.9). Итак, в кристаллах $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ дополнительный вклад в проводимость наряду с протонами вносят и ионы К, причем в проводимость только вдоль оси a .

Перед переходом в новую разупорядоченную структуру наблюдается скачкообразное уменьшение объема элементарной ячейки на $\approx 3.3\%$. Таким образом, аномалии проводимости, наблюдаемые в диапазоне температур 360–390 К, отвечают выходу кристаллизационной воды из объема кристалла, и при фазовом переходе изменяется не только кристаллическая структура, но и состав: химическая формула соединения принимает вид $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8$ [20].

Фазовый переход в этих кристаллах примечателен и тем, что в отсутствие молекул воды между тетраэдрами SO_4 формируется новая система водородных связей (рис.10) с дополнительными позициями для протонов, что и обуславливает появление высокой протонной проводимости. Произшедшая перестройка связей и затрудненная обратная диффузия воды в кристалл стабилизируют высокотемпературную фазу и позволяют переохладить ее до низких температур (практически до комнатной).

В последние годы активно исследуются смешанные системы суперпротоников-«первенцев» CsH_2PO_4 – CsHSO_4 . В нашем

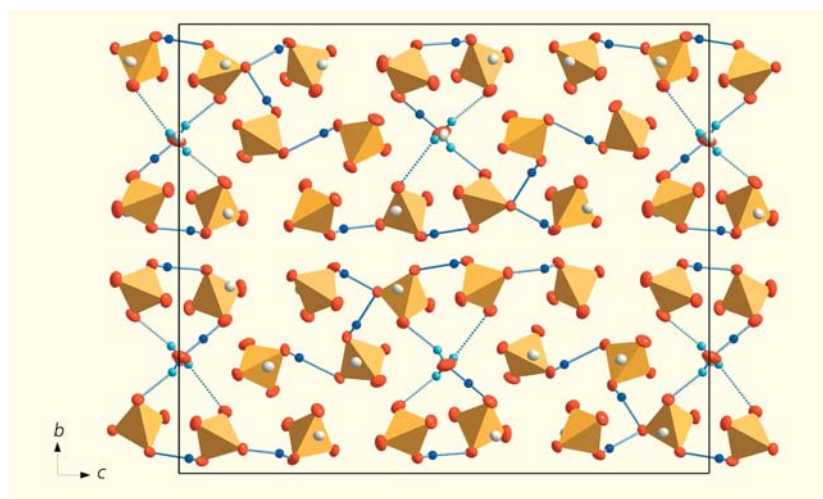


Рис.8. Атомная структура кристаллов $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре. Показаны тетраэдры SO_4 и соединяющие их водородные связи, а также молекулы H_2O с тремя возможными позициями, занимаемыми двумя атомами Н.

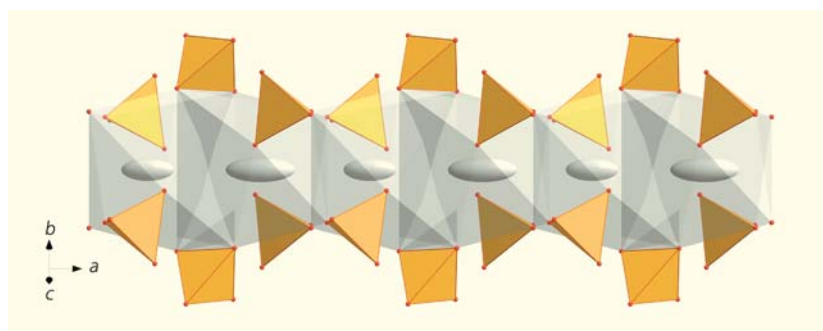


Рис.9. Канал возможного движения атомов К в кристаллах $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8$ в высокотемпературной фазе. Показаны ограничивающие канал координационные полиэдры атомов К, а также окружающие их тетраэдры SO_4 .

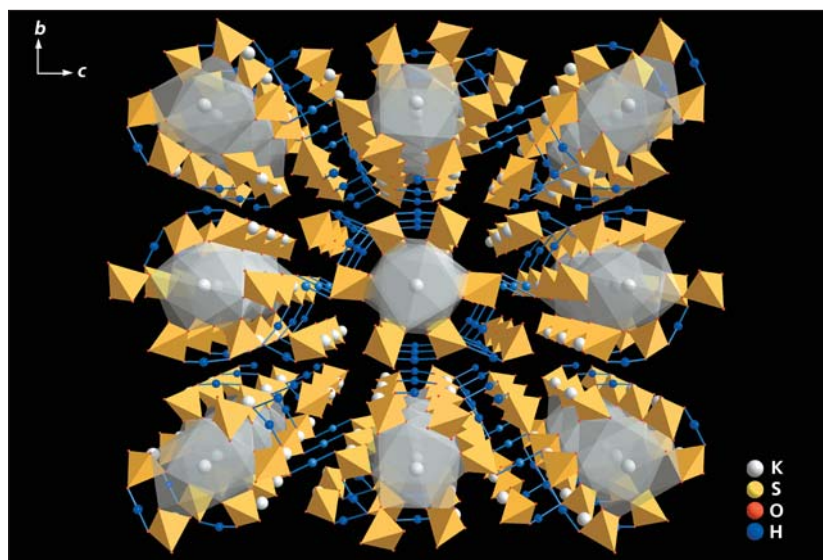


Рис.10. Атомная структура кристаллов $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8$ в высокотемпературной проводящей фазе.

институте впервые была систематически исследована фазовая диаграмма тройной системы CsH_2PO_4 – CsHSO_4 – H_2O , на основании которой удалось синтезировать новое соединение и вырастить новый монокристалл $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$. Прецизионные измерения его комплексного импеданса показали, что монокристалл переходит в суперпротонную фазу, и при относительно невысокой температуре $\sim 120^\circ\text{C}$ его проводимость достигает значения $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. По ключевым параметрам температура–проводимость смешанный материал существенно превосходит указанные исходные соединения. Кроме того, высокотемпературная суперпротонная фаза кристалла сохраняется при охлаждении достаточно долго — до месяца без существенного снижения проводимости. Полученное соединение химически устойчиво в высокотемпературной фазе и имеет воспроизводимые свойства. Эти обстоятельства представляются особенно привлекательными для практических применений.

* * *

Исследования суперпротонных кристаллов показали, что они составляют особый класс, в котором, в отличие от других водородсодержащих соединений, система водородных связей при фазовых переходах трансформируется так, что радикально меняются их физико-химические свойства, в частности, возникает протонная проводимость порядка 10^{-3} – $10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. В классе протонных проводников эти кристаллы уникальны, так как суперпротонная проводимость связана со структурными особенностями данных соединений, а не с допирующими добавками. Полученные данные о суперпротониках, выращенных и исследованных в Институте кристаллографии, свидетельствуют о возможности различных структурных механизмов изменений физических свойств в этих кристаллах. Не исключено, что новые экспериментальные результаты еще не раз продемонстрируют удивительные творческие способности природы. ■

Литература

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Суперпротонная проводимость и фазовые переходы в кристаллах CsHSO_4 и CsHSeO_4 // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т.36. №11. С.381–384.
2. Баранов А.И., Макарова И.П., Мурадян Л.А. и др. Фазовые переходы и протонная проводимость в гидроселенате рубидия $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ // Кристаллография. 1987. Т.32. №3. С.682–694.
3. Баранов А.И., Трегубченко А.В., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Структурные фазовые переходы и протонная проводимость в кристаллах $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ // ФТТ. 1987. Т.29. №8. С.2513–2516.
4. Makarova I.P., Shuvalov L.A., Simonov V.I. Structural phase transitions in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ single crystals // *Ferroelectrics*. 1988. V.79. P.111–116.
5. Баранов А.И. Кристаллы с разупорядоченными сетками водородных связей и суперпротонная проводимость // Кристаллография. 2003. Т.48. №6. С.1081–1107.
6. Иванов-Шиц А.К., Мурун И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. СПб., 2010. Т.2.
7. Norby T. The promise of protonics // *Nature*. 2001. V.410. P.877–878.
8. Haile S.M., Boysen D.A., Chisholm C.R.I., Merle R.V. Solid acids as fuel cell electrolytes // *Nature*. 2001. V.410. P.910–913.
9. Fitzgerald R. Solid acids show potential for fuel cell electrolytes // *Physics Today*. 2001. V.54. P.22–24.
10. Otomo J., Minigawa N., Ching-ju Wen, Eguchi K., Takahashi H. Protonic conduction of CsH_2PO_4 and its composite with silica in dry and humid atmospheres // *Solid State Ionics*. 2003. V.156. P.357–369.
11. Boysen D.A., Uda T., Chisholm C.R.I., Haile S.M. High-performance solid acid fuel cells through humidity stabilization // *Science*. 2004. V.303. P.68–70.
12. Pimentel G.C., McClellan A.L. The hydrogen bond. San Francisco, 1960.
13. Gilli G., Gilli P. The nature of the hydrogen bond. IUCr book series. Oxford, UK, 2009.
14. Макарова И.П., Верин И.А., Щагина Н.М. Кристаллическая структура гидроселената рубидия $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ // Кристаллография. 1986. Т.31. №1. С.178–180.
15. Makarova I.P. Thermal vibrations of atoms and phase transition in RbHSeO_4 and NH_4HSeO_4 single crystals // *Acta Cryst.* 1993. V. B49. P.11-18.
16. Uesu Y., Kobayashi J. Crystal structure and ferroelectricity of Cesium Dihydrogen Phosphate CsH_2PO_4 // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1976. V.4. P.475–481.
17. Noda Y., Uchiyama S., Kafuku K. et al. Structure analysis and hydrogen bond character of $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ // *J. Phys. Soc. Japan*. 1990. V.59. P.2804–2810.
18. Макарова И.П., Черная Т.С., Филаретов А.А. и др. Исследование структурной обусловленности изменений физических свойств в кристаллах $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ // Кристаллография. 2010. Т.55. №3. С.429–439.
19. Макарова И.П., Черная Т.С., Гребенев В.В. и др. Исследование структуры и свойств монокристаллов $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. 2011. Т.56. №6. С.1062–1072.
20. Макарова И.П., Гребенев В.В., Черная Т.С. и др. Исследование изменений структуры монокристаллов $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ при повышении температуры. // Кристаллография. 2013. Т.58. №3. С.380–387.

Почему вращаются молекулярные моторы



С.А.Пикин,
доктор физико-математических наук

Движение — неотъемлемый признак жизни на всех уровнях, вплоть до клеточного. Жизнедеятельность клеток сопряжена с перемещением веществ и трансформацией энергии. И фундаментальную роль в этих процессах играют подлинно нанобъекты — молекулярные моторы. Они бывают нескольких видов: например, линейные, которые, подобно белку кинезину, двигаются вдоль микроканальцев, образуемых белком актином, и моторы вращения, которые содержат фрагменты, напоминающие вращающиеся части. Если актин участвует лишь в избранных, хоть и распространенных, клеточных процессах, включая сокращение мускул и аксонный транспорт, то белки как моторы вращения — поистине всеобщие агенты движения в живых организмах. Здесь речь пойдет о таких макромолекулярных биологических машинах, без которых невозможна жизнедеятельность клеток.

Царство биомоторов

Молекулярными моторами вращения работают ферменты, или энзимы разного типа, топливом для которых служат молекулы аденозин-трифосфата (АТФ). В природе обнаружено несколько тысяч таких белков, из которых более или менее детально изучены около десятка. Среди типичных молекулярных моторов, различных по своим функциям, в первую очередь следует упомянуть F_0F_1 -АТФ-синтазу [1], ферменты рестрикции—модификации (RM) [2] и хеликазу [3]. F_0F_1 -АТФ-синтаза — по существу так называемый ионный насос, осуществляющий транспорт ионов через клеточные мембраны. Благодаря ей протоны или ионы натрия могут проникать внутрь клетки извне (из периплазмы в цитоплазму) и регулировать рН цитоплазмы. Ферменты RM (I, II и III типов) производят транслокацию (перемещение) молекул ДНК, причем чужеродные ДНК при этом разрезаются (уничтожаются). Ферменты хеликазы в ансамбле с другими белками содействуют активному синтезу ДНК по заданному шаблону. Транслокация ДНК в гексамер-

ной хеликазе осуществляется как поступательно-вращательное движение одной из расщепленных нитей по винтовой лестнице, которая состоит из специфических петель фермента [4].

Сейчас изучение подобных феноменов — прерогатива биохимии. Но к ней начинает подключаться физика, описывая многие процессы в эн-

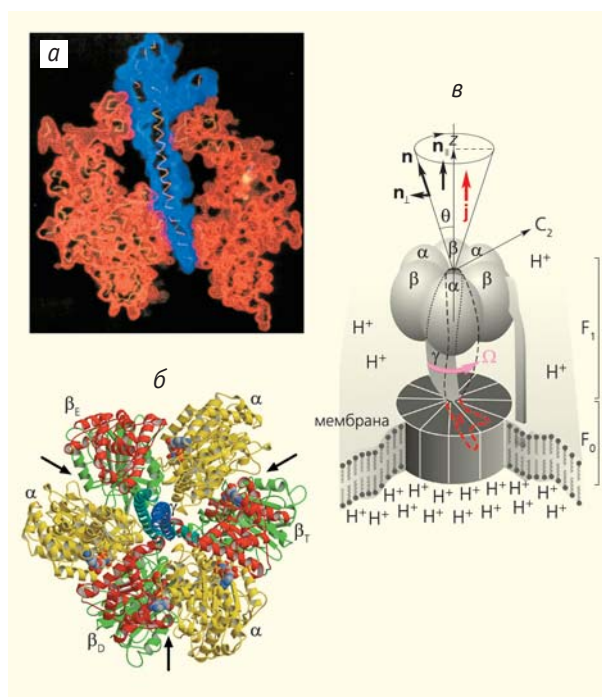


Рис.1. F_0F_1 -АТФ синтаза: вид сбоку на опыте (а), вид сверху на опыте (б) и общая физическая модель (в) энзима, встроенного в липидную мембрану с молекулами, которые при определенных условиях упорядочиваются в окрестности белка. Показаны субъединицы α , β (каталитический сайт фрагмента F_1 , он же статор), γ (ротор), ϵ (осуществляет связь с фрагментом F_0). Ось симметрии C_2 возникает при отклонении директора \mathbf{n} (оси γ -ротора) на угол θ от оси z , вдоль которой протекает электрический ток \mathbf{j} . Ионы проходят сквозь гидрофильные каналы фрагмента F_0 вдоль оси z , минуя гидрофобный статор и нейтрализуются отрицательно заряженным ротором фрагмента F_1 ; при этом происходит вращение ротора γ с угловой скоростью Ω вокруг оси z .

зимах своими методами на основе общих законов, строя физические модели функционирования этих моторов.

На рис.1,а,б в соответствии с имеющимися данными [1, 5, 6] схематически изображена F_0F_1 -АТФ-синтаза, встроенная в липидную мембрану: виды сбоку и сверху построены на основе квантово-химических расчетов и рентгеноструктурных данных. Видно, что фермент состоит из ряда сложных белковых фрагментов (их называют субъединицами). Для описания его свойств физики представляют себе такой энзим как некое твердое тело, континуум с особой геометрией (рис.1,в), имеющий различные механические и химические части с особыми функциями. На рисунке можно разглядеть своего рода ротор — совокупность γ - и ϵ -субъединиц, которые складываются в искривленную вытянутую винтообразную структуру. По форме она весьма напоминает хиральные анизотропные молекулы в низкомолекулярных жидких кристаллах. Синтез АТФ происходит на β -субъединицах. Субъединицы γ и ϵ вращаются внутри неподвижного статора — цилиндра, образуемого чередующимися субъединицами α и β . Это вращение, которое управляется ионным током вдоль оси z (текущим перпендикулярно плоскости мембраны), индуцирует структурные изменения в субъединицах β , расположенных на угловых расстояниях 120° друг от друга, что приводит к периодическому изменению каталитической способности разных субъединиц.

Квантово-химические расчеты показывают: распределение электростатического потенциала на поверхности энзимов и ДНК крайне неоднородно, что свидетельствует о полярности этих объектов. Значит, могут существовать электрические заряды, дипольные и квадрупольные моменты. В частности, электрические моменты способны возникать при разного рода деформациях субъединиц и окружающих аминокислотных остатков. Взаимодействие таких диполей и квадрупольей между собой и может создавать в энзимах механические крутящие моменты.

Постараемся показать физическое сходство принципов строения и действия подобных энзимов, в чем нам помогут некоторые общие физические представления, которые оказываются применимыми к этим объектам, например из физики жидких кристаллов. Ряд экспериментальных данных может быть объяснен, в том числе количественно, на основе предложенных моделей взаимно связанных кинетических процессов, описываемых системой кинетических уравнений [7, 8]. В число процессов входят и биохимические каталитические реакции в определенных субъединицах фермента. Энергия, высвобождаемая в ходе таких реакций (гидролиза «топливных» молекул АТФ, конформаций субъединиц) и электростатических взаимодействий, используется для вращения ротора F_0F_1 -АТФ-синтазы, изгибания и закру-

чивания цепи ДНК, ее углового и линейного движения в ферментах РМ.

Общая идея моделей для всех перечисленных ферментов заключается в том, что определенные фрагменты в таких хиральных (т.е. не имеющих плоскостей симметрии) объектах, активизируясь, отклоняются на конечный угол θ от оси z , характерной для состояния равновесия с $\theta = 0$. Это приводит к появлению у них средней поляризации \mathbf{P} . Поляризация неизбежно возникает как феноменологическое следствие законов симметрии, если у сравнительно больших атомных групп (так называемых специфических сайтов) есть кристаллографическая ось второго порядка C_2 . Взаимодействие поляризации \mathbf{P} с полярным окружением фрагмента, например с деформированными субъединицами или аминокислотными остатками, с поляризацией \mathbf{p}_0 на поверхности раздела ДНК—энзим создает крутящий момент сил \mathbf{M} . Этот момент определяет необходимые условия для поворотов вектора \mathbf{P} внутри энзима и связанных с ними макроскопических движений вдоль оси z . Здесь подразумевается, что поляризации \mathbf{P} и \mathbf{p}_0 обусловлены суммарным действием диполь-дипольных сил, ван-дер-ваальсовых сил и сил водородных связей, которые зависят от взаимной ориентации молекул и приводят к соответствующим ориентационным эффектам.

Итак, молекулярные моторы способны вращаться, если их структура хиральна, имеется ось симметрии C_2 , а поляризуемость достигает необходимых величин.

Ротор и статор F_0F_1 -АТФ-синтазы

Ферменты типа F-аденозин-трифосфатазы (F_0F_1 -АТФ-синтазы) — уникальные молекулярные машины, работающие в мембранах клеток растений, животных и бактерий и катализирующие образование АТФ — универсального источника энергии для многих клеточных процессов [1, 5, 6]. Этот фермент имеет фрагмент F_1 , содержащий каталитические центры, и фрагмент F_0 , присоединяющий фрагмент F_1 к мембране. Было установлено, что транспорт протонов сквозь мембрану, осуществляющийся во фрагменте F_0 , управляет образованием АТФ во фрагменте F_1 . С помощью некоторого воздействия фосфатная группа может присоединяться к аденозин-дифосфату (АДФ), и происходит синтез АТФ. Затем, в процессе гидролиза АТФ, одна фосфатная группа отсоединяется и снова остается АДФ, а высвобождаемая энергия может быть использована для других реакций. Надо подчеркнуть, что все эти процессы протекают при постоянной температуре. Коэффициент полезного действия такого изотермического химического мотора, который определяется как отношение работы электрического тока к потребленной химической энергии, может быть близок к 100% при конечных

углах θ . Это связано с тем, что вдали от равновесия он работает необратимо, т.е. принципиально отличается от обратимых машин Карно [7].

Размер такого макромолекулярного образования, как ротор, вдоль длинной оси — порядка 10 нм. Ориентацию ротора можно характеризовать единичным вектором — директором \mathbf{n} , направление которого лежит вдоль прямой линии, соединяющей наиболее удаленные точки ротора [7]. В состоянии равновесия директор $\mathbf{n} = \mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2$ нормален к поверхности липидной мембраны (напомним, направление тока ионов — ось z), соединенной с мотором (см. рис.1,б).

На рис.2 в соответствии с моделью Бойера [1] изображены периодически изменяющиеся биохимические сайты β -субъединиц: АТФ-типа (Т), АДФ-типа (L), пустой (O). Молекула АТФ тесно связана с сайтом Т и уходит из сайта O. Сближение молекулы АДФ и фосфата Pi обуславливает синтез молекулы АТФ на сайте L. Каталитические реакции с участием АТФ протекают циклически в трех β -субъединицах, каждая из них за один оборот ротора поочередно играет роль того или иного сайта. Угловая скорость ротора Ω постоянна, что обеспечивается неизменностью элементарного крутящего момента $\mathbf{K} \sim [\mathbf{P} \times \mathbf{p}_0]$. Природу полярных взаимодействий помогает понять тот же рис.2 [1, 8]. Если \mathbf{P} , т.е. поляризация ротора \mathbf{P}_γ , связана с его отклонением от оси z , то величина \mathbf{p}_0 определяется деформацией (конформацией) β -субъединицы, например, когда она взаимодействует с отклоненным ротором. Рисунок показывает, что величина $[\mathbf{P} \times \mathbf{p}_0]$ остается постоянной при всех поворотах. Вращение отклоненного ротора поочередно открывает

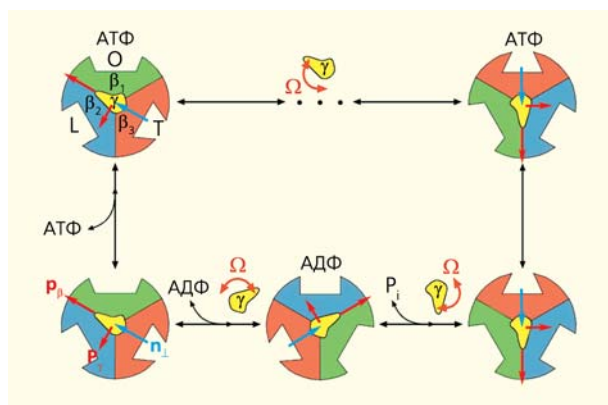


Рис.2. Модель Бойера (в плоскости xy) [1, 8]; показаны конформации одной и той же β -субъединицы, периодически изменяющиеся в течение одного оборота: АТФ-типа (Т), АДФ-типа (L), пустая (O). Условно изображены поляризации γ -ротора \mathbf{P} (или \mathbf{P}_γ) и β -сайта \mathbf{p}_0 (или \mathbf{p}_β), образующие вращающий момент при взаимно ортогональной ориентации. Вращение ротора строго коррелирует с направлением ионного тока и синтезом (гидролизом) молекул АТФ, причем направления этих реакций изменяются на противоположные вместе с вектором угловой скорости ротора Ω .

каналы (c -субъединицы) фрагмента F_0 , по которым проходят ионы, создавая электрический ток \mathbf{J} .

Ось S_2 , вдоль которой ориентирована средняя поляризация \mathbf{P}_γ , возникает при малом отклонении \mathbf{n}_\perp оси γ -субъединицы (директор \mathbf{n}) от оси z на угол θ . Она направлена перпендикулярно плоскости, образованной осью z и директором \mathbf{n} (рис.1,в). Эта ситуация особая. Благодаря хиральности мотора двумерный вектор \mathbf{P}_γ связан с \mathbf{n} соотношениями $\mathbf{P}_\gamma = \mu \boldsymbol{\xi}$, $\xi_x = n_z n_y$, $\xi_y = -n_z n_x$. Здесь $\boldsymbol{\xi}$ — двумерный псевдовектор, который не меняет своего направления при инверсии, а μ есть специальный коэффициент хиральности, называемый иногда пьезокоэффициентом. Истинный вектор $\mu \boldsymbol{\xi}$ удобен для описания динамики моторов.

Элементарный крутящий момент $\mathbf{K} \sim [\mathbf{P} \times \mathbf{p}_0]$ обязан своим появлением θ -отклонению: поляризация $\mathbf{P} = 0$ при $\theta = 0$. Отклонение θ , не равное нулю, возникает, например, в результате катализа молекул АТФ или протекания ионного тока \mathbf{j} , что приводит к выделению необходимой энергии Δ . Величина Δ есть разность химических потенциалов мотора до и после реакции синтеза или гидролиза «топливной» молекулы АТФ. Она служит мерой изменения свободной энергии при протекании таких каталитических реакций. Эти реакции могут быть сопряжены с другими процессами — с тем же движением ионов.

Немного формул

Итак, сложный биохимический объект, каковым является F_0F_1 -АТФ-синтаза, допускает относительно простое физическое толкование и описание протекающих в нем процессов. С точки зрения теории самосогласованное поведение различных движений энзимов возникает благодаря наличию перекрестных членов в соответствующих кинетических уравнениях. Действие «сил» — скорости движения директора \mathbf{N} , электрического поля \mathbf{E} и энергии Δ — порождает «токи»: механическую вращающую силу \mathbf{g} , скорость каталитической реакции u , плотность электрического тока \mathbf{j} [7]:

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \sigma \mathbf{E} + \zeta [\mathbf{n} \times \mathbf{N}] + \mathbf{k} \Delta, \\ u &= -\mathbf{k} \mathbf{E} - \mathbf{w} \mathbf{N} + \lambda \Delta, \\ \mathbf{g} &= \zeta [\mathbf{n} \times \mathbf{E}] + \gamma \mathbf{N} + \mathbf{w} \Delta. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь электропроводность σ , вязкость γ и коэффициент λ положительны; ζ — константа хиральности, перекрестные кинетические коэффициенты \mathbf{k} и \mathbf{w} — полярные векторы; \mathbf{E} — электрическое поле, перпендикулярное поверхности мембраны, скорость $\mathbf{N} = [\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{n}]$, где $\boldsymbol{\Omega}$ — аксиальный вектор угловой скорости директора. При этом скорость диссипации энергии $T \partial S / \partial t = (\mathbf{g} \mathbf{N}) + (\mathbf{j} \mathbf{E}) + (u \Delta) = \lambda \Delta^2 + \gamma N^2 + \sigma E^2$ положительна (здесь T — температура, S — энтропия). Вращательное движение директора и поступательное движение ионов сосуществуют, если наряду с крутящим моментом

вдоль оси z возникает толкающая сила $\mathbf{k}\Delta$, где \mathbf{k} , а также \mathbf{w} характеризуют структуру с закруткой директора \mathbf{n} в пространстве и во времени.

Кинетический коэффициент \mathbf{k} равен вектору \mathbf{K} с некоторым коэффициентом хиральности, поскольку \mathbf{k} — полярный вектор, а \mathbf{K} — аксиальный. Поэтому только в хиральной системе вращательное движение ротора и поступательное движение носителей тока могут быть взаимно связаны. Коэффициент \mathbf{k} , зависящий от \mathbf{n} , отражает тот факт, что все физические величины не должны зависеть от направления \mathbf{n} , но определяются малыми отклонениями директора на угол θ от оси z . Вектор \mathbf{k} зависит от четной комбинации компонент директора \mathbf{n} и имеет первый порядок малости ($k_z \sim \theta$), а \mathbf{w} — второй порядок малости по θ . Таким образом, при $\theta \neq 0$ происходят детерминированные и взаимосвязанные процессы: вращение ротора с угловой скоростью Ω и протекание тока \mathbf{j} и химических реакций со скоростью u . При $\theta = 0$ все названные процессы прекращаются и остаются только случайные тепловые толчки.

Вращение ротора с постоянной угловой скоростью Ω_z имеет место, когда моменты сил, обусловленные вязкостью и действием поля, компенсируют друг друга, т.е. когда $[\mathbf{g} \times \mathbf{n}] = 0$. В этом случае мотор не производит механическую работу ($\mathbf{gN} = 0$). Как следует из уравнений (1), мотор генерирует электрический ток до тех пор, пока скалярное произведение \mathbf{jE} остается отрицательным ($\mathbf{jE} < 0$) при конечных значениях величины E_z . С помощью уравнений (1) величина j_z записывается в виде [7]

$$j_z = \sigma E_z + k_z \Delta. \quad (2)$$

Экспериментальные данные показывают, что вращение и протекание электрического тока начинаются и заканчиваются одновременно, т.е. $j = 0$ и $\Omega = 0$ в один и тот же момент времени. В этом случае с помощью равенства $[\mathbf{g} \times \mathbf{n}] = 0$ величины \mathbf{j} и Ω оказываются связаны соотношением [7]

$$\Omega \approx \frac{\zeta j}{\gamma \sigma}. \quad (3)$$

Выражение (3) описывает явление, которое напоминает известный эффект Лемана [9], заключающийся в том, что в хиральной системе (холестерическом жидком кристалле) электрический ток вызывает вращение директора. По порядку величины угловая скорость Ω составляет 10^2 с^{-1} , а электрический ток равен прохождению 10 протонов или ионов натрия за один оборот ротора биомотора.

В игру вступает рулетка

Разумеется, макроскопические величины Ω и \mathbf{j} — некоторые средние значения. Реальные повороты γ -субъединицы происходят скачками в соответствии с порциями поступающей локально энергии, и величины (2) и (3) оказываются ус-

редненными по всем таким событиям [8]. Каталитический центр и ионопроводящую мембрану следует рассматривать стохастически, т.е. как элементы со случайными событиями. Классическая модель Бойера для ротора и каталитических частей мотора может быть адаптирована для стохастических процессов вдали от равновесия ($\Delta > k_B T$) при помощи уравнений Фоккера—Планка. Эти уравнения в частных производных описывают диффузионные явления, вызванные действием сил стохастической природы. В данном случае из них вычисляются функции плотности вероятности угловых координат φ и их временная эволюция [8].

Для введения аналогичной току j величины, представляющей усредненное вращение, мы учли, что, согласно эргодической гипотезе, уравнения Фоккера—Планка описывают как усредненное по времени поведение одного мотора, так и статистические свойства ансамбля моторов. Для численных расчетов [8] делались определенные предположения о виде 2π -периодичного потенциала $W(\varphi)$ (рис.3) и функции вероятности переходов между разными химическими состояниями мотора $v(\varphi)$. Функция $v(\varphi)$ соответствует переходам, вызванным химическими реакциями, и пропорциональна концентрации АТФ. Деформации β -субъединицы в то время, когда она взаимодействует с отклоненным ротором, приводят к асимметричной форме потенциала $W(\varphi)$, в котором находится хиральный ротор.

Асимметричность потенциала $W(\varphi)$ и функции $v(\varphi)$ обеспечивала хиральность модели. Функция $v(\varphi)$ содержала два параметра: амплитуду v и ширину области локализации переходов δ . Разнообразные зависимости вращательной скорости от степени возбуждения, локализации возбуждений и амплитуды потенциала (см. далее рис.4) можно обнаружить в работе [8].

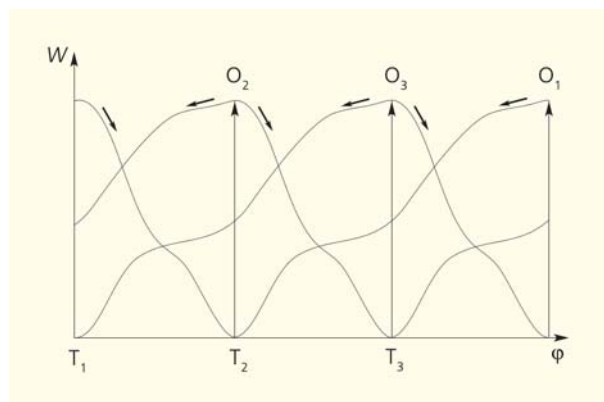


Рис.3. Модельный асимметричный потенциал $W(\varphi)$, случай относительно крутого периодически изменяющегося потенциала [10]. При вращении ротора у каждой из трех β -субъединиц угловые координаты j места протекания биохимической реакции изменяются от сайта T до сайта O .

Усложняем конструкцию

Биохимические исследования показывают, что F_0F_1 -АТФ-синтаза имеет более сложное строение, чем мы учитывали до сих пор. Среди субъединиц выделяется так называемая ϵ -субъединица. Влияние последней на динамику ротора мотора (γ -субъединицы), с которым она связана, было качественно рассмотрено для молекулярного мотора F-аденозин-трифосфатазы, встроенного в липидную мембрану клетки [10].

Конформационные особенности ϵ -субъединицы, проявляющиеся в процессе гидролиза «топливных» молекул АТФ, могут объяснить изменение асимметричного потенциала W , в котором находится ротор. Выше мы уже отмечали, что направление вращения однозначно связано с ходом биохимических реакций (см. рис.2), причем в асимметричном потенциале $W(\varphi)$ вращения ротора по и против часовой стрелки (для реакций синтеза и гидролиза, соответственно) происходят по-разному. Как показали численные расчеты, при малых концентрациях молекул АТФ ν гидролиз сопровождается неустойчивым вращением γ -субъединицы и связанным с ним прохождением тока протонов. Наличие ϵ -субъединицы усиливает возмущения вращения γ -субъединицы при гидролизе АТФ, особенно при малой концентрации топливных молекул.

При малых значениях ν (амплитуды функции $\nu(\varphi)$) и W (амплитуды потенциала) отрицательная скорость ротора (в случае гидролиза — при вращении ротора против часовой стрелки, если смотреть от F_0 к F_1) мала по абсолютной величине. При форме потенциала $W(\varphi)$, изображенной на рис.3, эта скорость принимает очень малые положительные значения в узком интервале небольших ν и W (рис.4), что свидетельствует о неустойчивости движения ротора. Но при возрастании

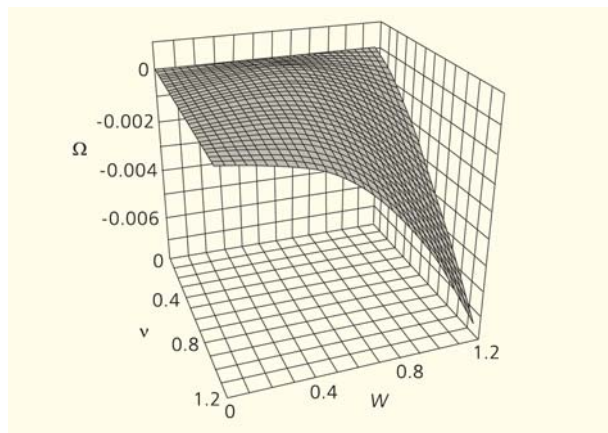


Рис.4. Угловая скорость Ω ротора как функция амплитуды потенциала W и концентрации ν топливных молекул в процессе гидролиза АТФ, случай относительно крутого асимметричного потенциала $W(\varphi)$ [10].

амплитуды W скорость Ω быстро становится стабильно отрицательной.

В работах [11, 12] отмечается, что ϵ -субъединица, соединяющаяся с γ -субъединицей фрагмента F_1 , а также с 12 c -субъединицами — ионными каналами фрагмента F_0 , взаимодействует с другими субъединицами фрагмента F_1 (α и β). Она препятствует гидролизу молекул АТФ в молекулярном моторе, т.е. играет регуляторную роль, которая особенно велика при низких концентрациях АТФ [11]. В этом случае клетки должны «мешать» работе синтазы и «спасать» АТФ в момент гидролизной активности мотора [12]; гидролиз топливных молекул затормаживается при поворотах ротора [13], что говорит о возмущении потенциала $W(\varphi)$ благодаря влиянию ϵ -субъединиц.

Зачем нужна транслокация ДНК

Белки эндонуклеазы рестрикции (R) входят в системы рестрикции—модификации (RM), которые сочетают активность эндонуклеазы и метилтрансферазы. RM-системы служат для защиты бактериальных клеток от инфекции бактериофагами, так как проникающая чужеродная ДНК специфично разрезается (дробится) ферментом рестрикции. Но сначала ее нужно обнаружить, что и происходит, когда молекула перемещается вдоль фермента, как бы «ощупывается» им. ДНК самой клетки защищена от дробления благодаря специфическому метилированию последовательности вдоль эндонуклеазы, производимому метилтрансферазой (M). RM-системы делятся на несколько типов в соответствии с составом субъединиц. Каталитические реакции здесь происходят на сайтах с участием многочисленных аминокислотных остатков, нуклеотидов ДНК, топливных молекул АТФ, биохимических реакций (в RM I) или электрохимических реакций (в RM II).

Энзимы типа I и III для осуществления рестрикции нуждаются в гидролизе АТФ, а также в наличии ионов Mg^{2+} [2]. Эти белки распознают асимметричные последовательности и остаются связанными с сайтом мишени. Напротив, симметричные энзимы типа II действуют без использования энергии, высвобождаемой при гидролизе АТФ, нуждаются только в присутствии ионов Mg^{2+} и движутся случайно. В асимметричных энзимах типа I и III ДНК всегда входит с одного конца R-субъединицы, образуя затем на выходе из нее петлю (рис.5). Этот факт объясняется жесткой фиксацией концов петли. В отличие от энзимов типа III, энзимы типа I не могут эффективно катализировать одновременно обе реакции рестрикции и модификации. Для разрезания линейной ДНК ферментами рестрикции типа I требуется присутствие не менее двух неметилированных сайтов мишеней. У белков RM III больше шансов разрезать ДНК в окрестности полости энзима по

сравнению с белками RM I, которые производят дробление ДНК много дальше от энзима [14].

Транслокация происходит в обоих направлениях в произвольном порядке. Энзим может переключить ее направление перед тем, как начнет новую процедуру. Сильное блокирование транслокации служит сигналом к дроблению ДНК. Действительный механизм разрезания фосфодиэфирных связей ферментами рестрикции пока однозначно не выявлен [2, 14], поэтому ограничимся анализом перемещений, в ходе которых распознается враг клетки — бактериофаг.

Многочисленные эксперименты с ферментами II типа [15] указывают на большой вклад электростатических взаимодействий между белком энзима и фосфатными группами ДНК. Они действуют благодаря каталитическим реакциям с участием электрического поля. Роль ионов Mg^{2+} во всех процессах весьма важна, так как эти ионы необходимы для специфического связывания ДНК и существенны для катализа, управляемого электростатическими взаимодействиями. Экспериментально установлено, что на поверхности раздела белок—ДНК имеются молекулы воды и ионы. Когда они выталкиваются, в молекулярном моторе RM II возникает большая продольная сила (вроде трения без смазки), которая останавливает его, и затем происходит упомянутое дробление ДНК.

Энзимы рестрикции и модификации RM закручивают ДНК в некоторых своих полостях и проталкивают ее через субъединицу R со скоростью v , используя катализ АТФ или электростатические взаимодействия [14, 15]. Это обеспечивает либо поступательное движение энзима II вдоль цепи ДНК, либо транслокацию ДНК энзимами I и III (рис.5). Механизмами таких перемещений служат движущиеся хиральные кинки — перегибы в распределении директора \mathbf{n} (рис.6, 7). В комплексах ДНК—энзим RM директор \mathbf{n} есть единичный вектор, направленный локально вдоль цепи ДНК, которая является достаточно жесткой по отношению к изгибу на персistentной длине.

Директор \mathbf{n}_\perp характеризует возможное локальное отклонение двойной спирали ДНК от началь-

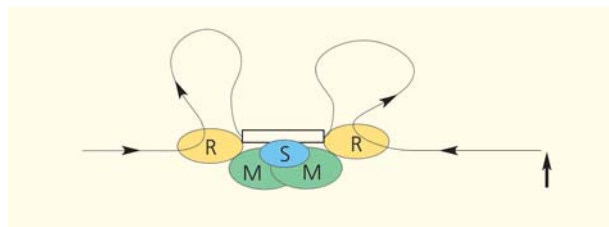


Рис.5. Транслокация ДНК энзимом типа I. Показаны нить ДНК (тонкая линия, направление движения указано тонкими стрелками), место связывания (светлый прямоугольник) ДНК с энзимом, основные субъединицы S (связывание), R (ограничение) и M (модификация), петли ДНК. Место разрезания ДНК отмечено жирной стрелкой.

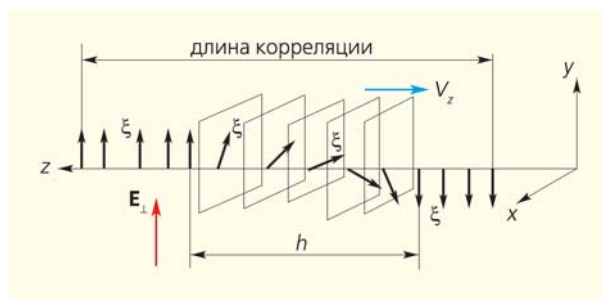


Рис.6. Движение кинка (перегиба) в поперечном электрическом поле. Показаны ширина кинка h и его скорость V_z , а также геликоидальные повороты псевдовектора ξ , который в плоскости xy ведет себя как истинный вектор.

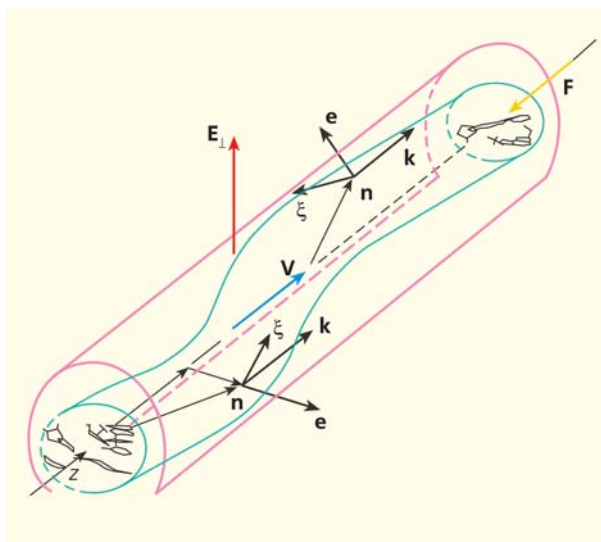


Рис.7. Движение перегиба ДНК (показано зеленым) в полости энзима RM II под действием поля E_\perp .

ной прямолинейной ориентации цепи (например, от оси z). В общем случае, распределение $\mathbf{n}_\perp(z)$ может описывать пространственные изгибы и закрутку цепи ДНК. Если отклонения \mathbf{n}_\perp малы, то \mathbf{n} вращается по поверхности конуса с углом раствора 2θ с характерным шагом геликоида или шириной ориентационного кинка b .

Для описания энзимов RM применимы кинетические уравнения вида (1), где вместо тока ионов \mathbf{j} мы имеем дело с линейным перемещением цепи ДНК со скоростью \mathbf{v} . Вместо продольного поля \mathbf{E} в уравнение теперь входит останавливающая сила \mathbf{F} , действующая на ДНК, а вместо проводимости σ стоит η — линейная подвижность цепи ДНК в энзиме: уравнение $v_z = \eta F + k_z \Delta$ имеет вид (2). В объеме комплекса энзим—ДНК, в котором происходит процесс закручивания и линейного движения цепи ДНК или ее фрагментов — нуклеотидов, \mathbf{g} есть механическая вращающая сила, действующая на цепь ДНК, γ — вращательная вязкость для цепи ДНК внутри энзима, а величина Δ — раз-

ность химических потенциалов, приходящаяся на потребляемую «топливную» молекулу или электрохимическую реакцию в комплексе энзим—ДНК.

Здесь существенным фактором оказывается ориентация нормали \mathbf{e} к поверхности раздела ДНК — полость энзима, причем единичный вектор \mathbf{e} параллелен вектору \mathbf{n}_1 с компонентами (n_x, n_y) , но перпендикулярен уже упомянутому вектору $\mathbf{P}_y = \mu\xi$. Последний полезно использовать при действии в объеме комплекса энзим—ДНК поперечного электрического поля \mathbf{E}_\perp , перпендикулярного оси z (рис.6).

Когда действующая на цепь продольная сила \mathbf{F} не слишком велика, описываемое движение комплекса происходит с постоянной скоростью v_z . Если следить во времени за положением комплекса на цепи ДНК (ось z), можно увидеть, что вектор $\mu\xi$ вращается в пространстве (рис.6, 7) с постоянной угловой скоростью Ω_z . Это явление может иметь место, если момент сил $[\mathbf{g} \times \mathbf{n}] = 0$, и, соответственно, мотор-энзим не производит механической работы, связанной с поворотами цепи, т.е. произведение $(\mathbf{gN}) = 0$, но $\theta \neq 0$. В стационарном состоянии угол θ должен релаксировать к нулю.

Отсюда, согласно уравнениям (1), получаются выражения для макроскопических величин Ω и \mathbf{v} в случае транслокации ДНК энзимами RM и для величин Ω и \mathbf{j} в случае ионных насосов F_0F_1 -АТФ — они сходны между собой [5]. Скорость транслокации v_z имеет вид (2), где σE изменяется на ηF , а для угловой скорости Ω справедливо выражение (3) с заменой σ на η : $\Omega \approx \zeta v_z / \eta$. Разумеется, константы γ , η , ζ различны у разных энзимов.

Как и в случае ионных насосов, в энзимах RM макроскопические величины Ω и \mathbf{v} будут некоторыми средними значениями. В действительности линейное движение ДНК и повороты ее цепи происходят скачками, и здесь речь идет, разумеется, о величинах, усредненных по всем таким событиям.

Чем различаются RM-ферменты?

В RM II величина Δ обусловлена электростатическими взаимодействиями. Можно думать, что в таком случае одним из главных факторов будет *поперечное* электрическое поле \mathbf{E}_\perp (перпендикулярное оси цепи ДНК). Такое поле возникает, например, благодаря остаткам ароматических и гидрофобных аминокислот, которые имеются в активных местах энзимов и у оснований ДНК, а также благодаря ионам Mg^{2+} и Mn^{2+} [16]. Логично ожидать, что величины Δ и E взаимосвязаны. Внутри полости энзима поперечное поле \mathbf{E}_\perp воздействует на поляризуемый вектор $\mu\xi$ цепи ДНК. Это взаимодействие приводит к движению кинка [17] в цепи ДНК вдоль оси z , если нет каких-либо препятствий. Кинк (перегиб, см. рис.5) имеет определенную ширину b в пространственном распределении азимутально-

го угла отклонения поляризации $\mu\xi$ — угла поворота $\varphi(z, t)$ вектора $\mu\xi$ в плоскости xy . Такой кинк движется с постоянной скоростью $v_z = b\mu E_\perp \theta / \gamma$. Энзим создает и толкает его вдоль цепи ДНК. В результате комплекс белок—ДНК перемещается вдоль оси ДНК (см. рис.6). Направления движений комплекса белок—ДНК случайны, что вызывает ассоциацию с линейной диффузией [18].

Энзим должен производить отрицательную механическую работу $(\mathbf{vF}) < 0$, связанную с его поступательным движением. Это условие выполняется, если, согласно (1), векторы $\mathbf{k}\Delta$ и \mathbf{F} имеют противоположные направления, а сила F достаточно мала. Скорость равна нулю ($v_z = 0$) при критическом значении этой силы, равном $F_{cr} \approx k_z \Delta / \eta$. Если сила F мала, т.е. F много меньше F_{cr} , скорость v_z будет почти постоянной. Эксперименты показывают [2], что силы F_z порядка нескольких нН не влияют на скорость v_z в энзимах RM I.

Экспериментально наблюдаемая в энзиме RM II линейная скорость составляет величину $v_z \sim 10^7$ пар оснований в секунду или $\sim 10^6$ нм·с⁻¹ [19]. Типичный шаг в геликоиде ДНК порядка 10 пар оснований (или 3.5 нм), и здесь предполагается, что ширина кинка b того же порядка. После подстановки значений $\mu \sim 10^{-3}$ Кл·м⁻² и $\gamma \sim 10^{-3}$ Па·с, которые обычны для «хороших» сегнетоэлектрических жидких кристаллов (с высоким параметром μ и низким коэффициентом γ), а также значений $\theta \sim 0.1$ рад и $E_\perp \sim 10^7$ В/м, находим, что скорость мотора-энзима, равная скорости кинка, есть $v_z \sim k_z \Delta \sim b\mu E_\perp \theta / \gamma \sim 10^6$ нм·с⁻¹.

Последняя оценка v_z показывает, что энергия Δ , активирующая каталитические реакции, конформационные изменения и механические движения комплекса, прямо пропорциональна поперечному электрическому полю E_\perp . Такое поле действует в полости комплекса, когда упомянутый слой воды, как некий диэлектрический зазор, разделяет белок RM II и ДНК. Большинство молекул воды и ионов удаляются с поверхности раздела белок—ДНК в процессе формирования *специфического* комплекса по мере того, как образуется все больше и больше контактов между ферментом и ДНК [16]. Когда молекулы воды и ионы покидают границу белок—ДНК, в моторе начинают действовать достаточно большие силы, которые стремятся повернуть деформированную часть молекулы вокруг поперечных осей, что может приводить к разрезанию ДНК.

В белке RM I скорость v_z на несколько порядков меньше, чем в RM II ($\sim 10^{-2}$ нм·с⁻¹). Для ДНК в энзимах RM I, обладающей «плохими» сегнетоэлектрическими свойствами, допустимы оценки: вязкость $\gamma \sim 10^{-1}$ Па·с, $\Delta \sim 10k_B T \sim 10^{-19}$ Дж и $\theta \sim 10^{-1}$. Подвижность η и параметр λ в RM-энзимах типа I и III много меньше по сравнению с таковыми в RM-энзимах типа II. Поскольку ДНК в полостях RM I обладает большей вязкостью, меньшей мобильностью и меньшим «пьезокоэффициентом», такие ха-

рактеристики приводят к резкому уменьшению параметра k_z . Указанные величины не позволяют оценить скорость белков RM I и RM III в предположении действия поля E_{\perp} как основной причины каталитической реакции. Из эксперимента следует, что в белках I и III величина Δ определяется гидролизом молекул АТФ. Рентгеноструктурный анализ энзима I указывает на образование в нем кинков и закручивания ДНК [20].

При $F \geq F_{cr}$ линейная скорость v_z обращается в нуль. Примечательно, что остановка белка RM I не обязательно ведет к немедленному разрезанию, которое происходит спустя несколько минут, т.е. после многих остановок энзима [2]. После остановки энзима RM II цепь ДНК дробится, причем биохимические опыты указывают на существенную роль в этом останавливающих сил F .

При внезапно возникающих больших силах F (много больших F_{cr}) угловая скорость, согласно (1), во время релаксации угла θ оказывается конечной, т.е. $\Omega_z \approx \zeta F/\gamma \neq 0$ во время такой критической остановки, и «разрезающий» момент сил, вызывающий ориентационную деформацию ДНК, не равен нулю при конечном угле θ . Работа этого момента сил на несколько порядков больше в RM II, чем в RM I. На самом деле эффективное разрезание ДНК энзимами типа I требует работы двух и более комплексов транслокации (т.е. нескольких молекул ферментов), связанных с одной и той же молекулой ДНК [2].

Хотя механическая работа по деформированию ДНК в энзиме может быть существенной, в конечном счете ее «разрезание» заключается в разрыве химических связей в цепи ДНК за счет привнесенной энергии. Сближение деформированных частей ДНК с фрагментами энзима содействует химическим механизмам дробления ДНК. Эти эффекты благоприятствуют атакам на относительно слабые фосфодиэфирные связи в ДНК со стороны достаточно долгоживущих ион-радикальных пар.

Про перемещения ДНК в хеликазах

К хеликазам относятся, в частности, вирусные белки E_1 [3], которые образуют гексамерные кольца с центральными каналами, имеющие определенную полярность [4]. Они способны разматывать дуплекс ДНК, что необходимо при процессах репликации, которая начинается с расплетания двойной спирали молекулы. Ферменты типа хеликазы расплетают и вращают молекулу ДНК при участии ДНК-связывающих белков.

Гексамеры хеликаз имеют сходные черты с рассмотренными F_0F_1 -АТФ-синтазами и молекулярными машинами типа энзимов рестрикции и модификации. Но по каналам таких гексамеров может проходить лишь одна нить ДНК, поскольку канал диаметром $\approx 13 \text{ \AA}$ заметно меньше диаметра дуплекса ДНК ($\approx 20 \text{ \AA}$) [3]. Эффект «ввинчивания»

нити ДНК в канал гексамера, как и в случае энзимов RM, происходит при действии упоминавшейся толкающей силы $k\Delta$.

Как движение дуплекса ДНК в энзимах RM I обусловлено их строением, так и закручивание одной нити ДНК в гексамерной хеликазе обеспечивается специфической винтовой лестницей, которую образуют в канале хеликазы ее составные части — петли (рис.8). Подобные петли есть у каждой из шести субъединиц гексамера, обладающего осью симметрии шестого порядка C_6 . В работе [4] предложен механизм транслокации ДНК по типу передачи «из рук в руки», при котором нуклеотиды поочередно связываются с петлями гексамера и двигаются по винтовой лестнице вверх к ее вершине.

Кристалл хеликазы E_1 содержит два гексамера из шести субъединиц в каждом [3]. Сходство хеликаз с F_0F_1 -АТФ-синтазами заключается в существовании у них трех характерных сайтов, которые характеризуются разной степенью вовлеченности молекул АТФ в координацию и гидролиз [3, 4]. Эти сайты, содержащие указанные формы петель ДНК-связывания, имеют кристаллографическую ось второго порядка [3].

Движение нити ДНК в хеликазах может быть описано по аналогии с энзимами RM, и эффективная скорость нити равна $v \approx |k_z|\Delta$. В хеликазах эта скорость (порядка скорости репликации ДНК) составляет величину $v \sim 10^2 \text{ нм}\cdot\text{с}^{-1}$ [4]. Напомним, что для разрезания ДНК момент сил, образующихся в хеликазах, недостаточен, как и в случае энзимов RM I. Таким моторам для дробления требуются го-

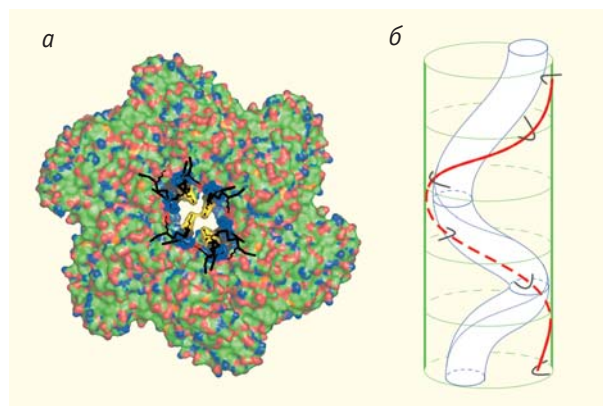


Рис.8. Условное изображение гексамера хеликазы с внутренним каналом. Вид сверху вдоль винтовой оси симметрии C_6 (а), в канале субъединицы гексамера имеют петли, связывающие нуклеотиды ДНК. Вид сбоку (б): петли образуют спираль (красный цвет), с которой связана спираль нити ДНК (синий цвет); горизонтальные окружности обозначают границы субъединиц в плоскости гексамера. Рисунок сделан по мотивам работ [3, 4]. Когда цепь ДНК изгибается и перемещается, ее нуклеотиды приближаются к внутренней поверхности гексамеров и в области петель получают порции энергии порядка энергии связывания, т.е. нескольких килокалорий на моль, или около 10^{-20} Дж.

раздо большие силы F , но они приводят к нарушению связи ДНК с петлями энзима. При этом ДНК получает в тех местах (сайтах), где происходит гидролиз топливных молекул, резкие толчки, достаточные для дальнейшего движения с перемещением от петли к петле.

Механизмы транслокации ДНК энзимами RM I и хеликазами сходны и демонстрируют сравнимые характеристики. ДНК в полостях этих ферментов обладает большей вязкостью и невысокой мобильностью по сравнению с энзимом RM II. В хеликазах нуклеотиды ДНК при гидролизе молекул АТФ занимают энергетически выгодные позиции относительно аминокислотных остатков энзима и смещаются, переориентируясь, вдоль винтовой лестницы петель, существующей внутри энзима. Все эти операции происходят самосогласованно и коллективно без разрезания нити ДНК.

* * *

Белки как моторы вращения — это ферменты, регулирующие жизнедеятельность клеток. Типичные биологические молекулярные машины, такие как ионные насосы, ферменты рестрикции—модификации и хеликазы, характеризуются несколькими принципиальными физическими чертами (хиральностью, наличием оси симметрии второго порядка, свойством полярности), которые определяют многообразие видов их функционирования. Изучение физики процессов молекулярного движения в сочетании с биохимическими реакциями дает возможность моделировать многие клеточные процессы и описывать роль ДНК в них. Богатство явлений в биологическом мире не только вызывает удивление, но и открывает новые подходы к изучению динамики живого. ■

Литература

1. Boyer P.D. The binding change mechanism for ATP synthase — some probabilities and possibilities // *Biochimica et Biophysica Acta*. 1993. V.1140. P.215—250.
2. Seidel R., Noort J. van, Scheer C. van der et al. Real-time observation of DNA translocation by the type I restriction modification enzyme EcoR124I // *Nature, Structural & Molecular Biology*. 2004. V.11. P.838—843.
3. Enemark E.J., Joshua-Tor L. On Helicases and other motor proteins // *Nature*. 2006. V.442. P.270—275.
4. Crampton D.J., Mukberjee S., Richardson C.C. DNA-induced switch from independent to sequential dTTP hydrolysis in the bacteriophage T7 DNA helicase // *Molecular Cell*. 2006. V.21. P.165—174.
5. Abramams J.P., Leslie A.G., Lutter R., Walker J.E. Structure at 2.8 Å resolution of F₁-ATPase from bovine heart mitochondria // *Nature*. 1994. V.370. P.621—628.
6. Boyer P.D. The ATP synthase — a splendid molecular machine // *Annual Review in Biochemistry*. 1997. V.66. P.717—749.
7. Pikin S., Haase W. Physics of the ATPase molecular motor // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 2001. V.119. P.199—204.
8. Логинов Е.Б., Пикин С.А. Простой статистический подход к модели Бойера молекулярного биомотора аденозин трифосфатазы // *Кристаллография*. 2006. Т.51. С.335—348.
9. De Gennes G. The physics of liquid crystals. Oxford, 1974.
10. Пикин С.А., Логинов Е.Б. О функциональной роли ε-субъединицы молекулярного мотора F-аденозинтрифосфатазы в липидной мембране клеток // *Кристаллография*. Т.55. С.906—912.
11. Tsunoda S.P., Rodgers A.J. W., Aggeler R. et al. Large conformational changes of the ε-subunit in the bacterial F₁F₀ ATP synthase provide a ratchet action to regulate this rotary motor enzyme // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2001. V.98. P.6560—6564.
12. Kato-Yamada Y., Bald D., Koike M. et al. ε-subunit, an endogenous inhibitor of bacterial F₁-ATPase, also inhibits F₀F₁-ATPase // *J. Biol. Chem.* 1999. V.274. P.33991—33994.
13. Hara K.Y., Kato-Yamada Y., Kikuchi Y. et al. The role of the betaDELSEED motif of F₁-ATPase: propagation of the inhibitory effect of the epsilon subunit // *J. Biol. Chem.* 2001. V.276. P.23969—23973.
14. Dryden D.T.F., Murray N.E., Rao D.N. Nucleoside triphosphate-dependent restriction enzymes // *Nucleic Acids Research*. 2001. V.29. P.3728—3741.
15. Pingoud A., Fuxreiter M., Pingoud V., Wende W. Type II restriction endonuclease: structure and mechanism // *Cell. Mol. Life Sci.* 2005. V.62. P.685—707.
16. Pingoud A., Jeltsch A. Review — Recognition and cleavage of DNA by type II restriction endonucleases // *Eur. J. Biochem.* 1997. V.246. P.1—22.
17. Demikhov E., Pikin S., Pikina E. Nonlinear switching in surface stabilized ferroelectric liquid crystals // *Phys. Rev. E*. 1995. V.52. P.6250—6257.
18. Jeltsch A., Wolfes H., Maass G., Pingoud A. Substrate-assisted catalysis in the cleavage of DNA by the EcoRI and EcoRV restriction enzymes // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1996. V.90. P.8499—8503.
19. Ebbrecht H.-J., Pingoud A., Urbanke C. et al. Linear diffusion of restriction endonucleases on DNA // *J. Biol. Chem.* 1985. V.260. P.6160—6166.
20. Kim J.-S., DeGiovanni A., Jancarik J. et al. Crystal structure of DNA sequence specificity subunit of a type I restriction-modification enzyme and its functional implications // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2005. V.102. P.3248.

Малоугловое рассеяние, нано, грипп, etc...



Бросая в воду камешки, смотри на круги, ими образуемые, иначе такое бросание будет пустою забавою.

Козьма Прутков

Э.В.Штыкова,
кандидат биологических наук

Распространение когнитивных волн, образуемых на первый взгляд малозаметными событиями или случайными явлениями, довольно часто приводит к интереснейшим последствиям. Где-то на уровне коллективного бессознательно зреет идея, и совсем необязательно, что тот, кто впервые ее озвучит, впоследствии станет автором соответствующего открытия. Так произошло и с малоугловым рентгеновским рассеянием (МУР). Официально его впервые обнаружил и описал в 1930 г. индийский ученый П.Кришнамурти из Университета Калькутты, не сумевший, однако, оценить значение своих наблюдений. Поэтому крестным отцом малоуглового рассеяния традиционно считается французский кристаллограф А.Гинье (рис.1), который обратил внимание на этот феномен в 1938 г. при исследовании надмолекулярной структуры сплавов. Гинье не только заметил, что центральная часть дифракционной картины демонстрирует довольно сильное рассеяние, но и, главное, смог объяснить его присутствием в веществе высокодисперсных неоднородностей с размерами в десятки нанометров. Так было положено начало.



Рис.1. Андре Гинье.

Вектор развития

При исследовании какого-либо физического явления прежде всего надо уметь его регистрировать, что как в те далекие времена, так и сейчас представляет собой сложную техническую задачу. В МУР приходится фиксировать довольно слабое рассеяние вблизи мощного первичного пучка излучения, и Гинье смог использовать малоугловое рассеяние рентгеновских лучей как инструмент

исследования структуры вещества в первую очередь потому, что сконструировал специальную камеру с низким собственным уровнем фона.

Несмотря на технические трудности, принцип метода изыщен и прост: рентгеновский луч, проходя через вещество, рассеивается на электронах, входящих в его состав, и чем выше плотность электронов в данном месте исследуемого образца, тем выше амплитуда рассеяния. Так возникает очень важное понятие — понятие контраста, т.е. разности электронных плотностей, которая вызвана пространственными неоднородностями структуры вещества. Если контраста нет, не будет и малоуглового рассеяния — вспомним, что

Гинье смог обнаружить это явление потому, что в сплавах присутствовали нанометровые кластеры с другой плотностью. Только при наличии контраста структура может быть описана распределением электронной плотности. В свою очередь, электронная плотность и амплитуда рассеяния связаны между собой знаменитым преобразованием Фурье. В основе преобразования Фурье лежит чрезвычайно простая, но исключительно плодотворная идея: практически любую периодическую функцию, например волну, можно представить суммой отдельных гармонических составляющих — синусоид и косинусоид с различными амплитудами и периодами. Поскольку свет обладает волновой природой, для анализа самых разнообразных волновых процессов используется аппарат фурье-преобразований. А.Гинье и Ж.Фурне подробно описали применение этого подхода для анализа картины малоуглового рентгеновского рассеяния в своей ставшей теперь классикой монографии, которая была опубликована спустя почти 20 лет после первых экспериментов Гинье (рис.2). В книге они обобщили результаты двух прошедших десятилетий и показали, что важнейшая особенность и пре-

имущество МУР — возможность определения структуры разупорядоченных систем. Поэтому очень часто применение этого метода становится единственным способом получения прямой структурной информации о системах с хаотическим распределением неоднородности электронной плотности.

Таким образом, для анализа строения вещества с помощью малоуглового рассеяния необходимо определить профиль электронной плотности рассеивающего объекта, а значит амплитуду рассеянного на нем излучения. В эксперименте, однако, измеряется не амплитуда, а интенсивность рассеяния $I(s)$, которая пропорциональна числу фотонов, рассеянных в направлении s (рис.3). В соответствии с уравнением Вульфа—Брэгга размер d рассеивающего объекта, отвечающий вектору рассеяния s , будет равен $2\pi/s$, где $s = 4\pi\sin\theta/\lambda$ — модуль вектора рассеяния, а 2θ — угол рассеяния. Обратная пропорциональность этого простого соотношения указывает на важнейший принцип МУР: чем больше размер рассеивающего объекта, тем в меньшем угловом диапазоне сосредоточено рассеянное им излучение. Это дает возможность анализировать угловую зависимость интенсивности рассеяния, находить распределение неоднородностей электронной плотности в исследуемом веществе и, следовательно, делать выводы о его строении. Например, если какой-то размер неоднородности d повторяется в образце чаще других размеров и контраст (т.е. электронная плотность участка образца этого размера) больше, то и интенсивность рассеяния в направлении s , со-

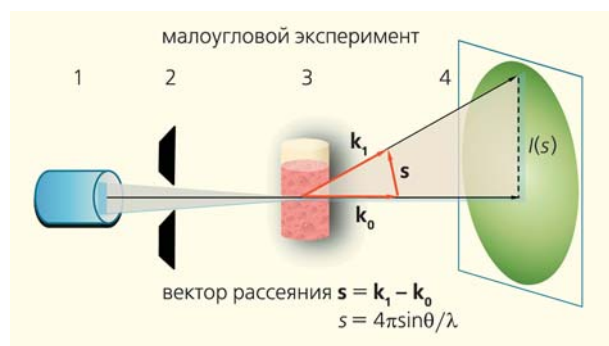


Рис.3. Схема эксперимента по малоугловому рентгеновскому рассеянию: 1 — источник излучения (трубка); 2 — система формирования пучка; 3 — образец; 4 — детектор; k_0 — волновой вектор первичного пучка излучения, равный $2\pi/\lambda$; k_1 — волновой вектор рассеянного излучения; s — вектор рассеяния; $I(s)$ — регистрируемая интенсивность.

SMALL-ANGLE SCATTERING OF X-RAYS

ANDRÉ GUINIER
Professor, Université de Paris (France)
GÉRARD FOURNET
Lecturer, Ecole Supérieure de
Physique et Chimie, Paris

Translation by
CHRISTOPHER B. WALKER
Institute for the Study of Metals
University of Chicago

Followed by a bibliography by
KENNETH L. YUDOWITZ
Johns Hopkins University

New York · JOHN WILEY & SONS, Inc.
London · CHAPMAN & HALL, Ltd.
1955

Рис.2. Монография Андре Гинье и Жерара Фурне.

ответствующем этому размеру (вспомним формулу $d = 2\pi/s$), будет выше (могут даже образоваться максимумы на экспериментальной кривой МУР). Анализируя таким образом особенности профиля кривой рассеяния, восстанавливают структуру вещества. Слово «восстанавливать» имеет в МУР особое значение: решается обратная задача — по следствию (рассеянию) восстанавливают причину (размер, форму, структуру).

Монография Гинье и Фурне положила начало развитию метода, но раскрытие его реального потенциала смогло произойти только с появлением в 1980-х годах источников синхротронного излучения. Эти источники обладают целым рядом важней-

ших преимуществ по сравнению с излучением традиционных рентгеновских трубок, которыми пользовался еще Гинье, и в первую очередь неизмеримо более высокой интенсивностью и яркостью пучка фотонов.

Тем не менее метод как таковой начал активно развиваться и применяться на два десятилетия раньше параллельно с развитием в те годы молекулярной биологии, когда стало доступным получение высокоочищенных препаратов белков, рибосом, вирусов. Растворы таких биополимеров близки к теоретической системе идентичных частиц, описанных еще Гинье и Фурне, а размеры биомолекул лежат в области от нескольких нанометров до сотых долей микрометров, что делает эти препараты практически идеальными объектами исследования с помощью МУР. Этим объясняется тот факт, что подходы к анализу данных малоуглового рентгеновского рассеяния были изначально развиты в основном для монодисперсных биологических веществ.

Именно с исследования структуры биологических макромолекул в растворе началось развитие метода малоуглового рассеяния в России. В 1959 г. в Институт кристаллографии АН СССР, в лабораторию по изучению структуры белков, организованную академиком Б.К.Вайнштейном, пришел энергичный молодой физик Л.А.Фейгин. В те годы белковая кристаллография как структурный метод находилась в стадии бурного развития, и первые же ее успехи привели к Нобелевским премиям — в 1962 г. М.Перутц и Дж.Кендрию стали нобелевскими лауреатами за расшифровку структур глобулярных белков. Но проблема состояла в том, что отнюдь не все биологические макромолекулы можно было кристаллизовать или же они могли быть закристаллизованы только частично. Мало того, в кристалле белок находится в очень специфиче-

ской среде и его структура может существенно отличаться от структуры в физиологических условиях, где макромолекула работает, выполняя те или иные функции в живом организме. Поэтому исследование структуры биологических объектов в растворе было и остается первоочередной задачей МУР. Организовав такие исследования, Фейгин не только сам внес значительный вклад в развитие метода малоуглового рассеяния ([2, 3] и более 200 других работ), но и собрал вокруг себя яркий коллектив ученых и инженеров, который своей работой во многом определил современное состояние МУР практически во всех аспектах, причем как в России, так и за рубежом. Результат — признание профессору Л.А.Фейгину (его портрет — на рис.4) престижной Международной премии в области нанотехнологий RUSNANOPRIZE.



Рис.4. Профессор Л.А.Фейгин.

Что можно и чего нельзя

Традиционно объектами исследования малоуглового рассеяния остаются монодисперсные растворы биологических макромолекул. Для изучения их структуры были развиты теоретические основы и написаны сложнейшие компьютерные программы обработки и анализа данных МУР. Но время идет, и возникают новые задачи.

Наука о полимерах превратилась в самостоятельную область знаний примерно в середине прошлого столетия, когда в должной мере было осознано их значение для самых разных сторон жизни: науки, техники, быта. Изучение строения полимерных соединений стало важной сферой применения МУР. Следует отметить, что полимеры в качестве объектов исследования методом малоуглового рассеяния имеют ряд специфических особенностей, среди которых одна из самых важных — полидисперсность. Если даже для идентичных частиц в растворе происходит потеря структурной информации за счет усреднения по всем ориентациям в пространстве, то для полидисперсных систем этот эффект усугубляется еще и за счет распределения по размерам. Зачастую это единственный параметр, который можно определить для таких систем, используя основной принцип МУР: отличающиеся по размерам частицы рассеивают в разные углы. Тогда по угловой зависимости интенсивности рассеяния можно количественно определить фракционный состав образца.

Символом начала третьего тысячелетия стало понятие «нано»: нанотехнологии, наноматериалы,

наносистемы и наноразмеры. Сюда входят и полимеры, и биологические объекты, и сложные многокомпонентные системы. Исследование структуры таких веществ представляет собой очень непростую задачу, часто из-за сочетания композиционной неоднородности и полидисперсности. Получить для подобных систем в качестве структурной информации только распределения по размерам уже явно недостаточно, и такой результат не может считаться решением структурной задачи, как это было еще совсем недавно.

Современное направление вектора развития МУР хорошо прослеживается в публикациях и особенно на специализированных научных встречах, посвященных методу. Международные конференции по малоугловому рассеянию (Small Angle Scattering — SAS) обычно проходят каждые три года и собирают в среднем по 500 участников из более чем 35 стран мира. Последняя из них, SAS2012, состоялась осенью прошлого года в Сиднее (Австралия). На конференции было представлено 474 доклада (237 устных и 237 стендовых). Если проанализировать распределение этих докладов по темам (рис.5), видно, что наибольшее внимание

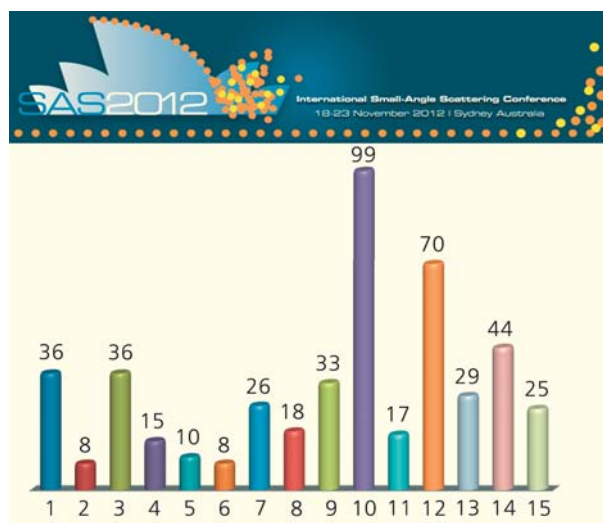


Рис.5. Диаграмма распределений докладов SAS2012 по темам: 1 — новые технологии; 2 — обработка изображений; 3 — комплексные жидкости; 4 — вариация контраста; 5 — магнитные материалы; 6 — медицина; 7 — мембраны; 8 — металлизированные системы; 9 — приборы; 10 — полимеры; 11 — пористые системы; 12 — структурная биология; 13 — поверхности; 14 — теория и моделирование; 15 — неравновесные состояния.

в МУР концентрируется сейчас по трем основным направлениям: полимеры и нанокompозиты (99 докладов), структурная биология (70 докладов), теория и моделирование (44 доклада). При этом полимерная и биологическая темы явно преобладают. Так в основном было и в предыдущие годы, но теперь обнаруживаются новые тенденции. Если еще совсем недавно (см., напр., [1]) очень много внимания уделялось строительству новых станций и приборов, то сейчас заметен возврат интереса к теоретическим аспектам МУР. И это вполне понятно: появление синхротронов новых поколений и разработка прецизионного лабораторного оборудования дают возможность проводить малоугловые измерения с очень высокой точностью

и быстротой. Поэтому сейчас проблема состоит не столько в том, чтобы хорошо и быстро измерить, сколько в том, чтобы правильно интерпретировать то, что получилось в результате измерений.

Рассматривая вектор развития и диаграмму интересов МУР (рис.5), можно подумать, что с его помощью можно исследовать буквально все. Так ли это? Малоугловое рассеяние — действительно универсальный метод, но и у него есть свои границы. Прежде всего низкое разрешение. Слово «низкий» не умаляет достоинств метода, а отражает возможности МУР по сравнению с такими методами, как, например, структурная кристаллография, где разрешение варьируется от единиц до долей ангстрема (т.е. структура может быть определена на очень высоком, атомном уровне). А малоугловое рассеяние не видит объекты меньше 1 нм — его разрешение надатомное, на порядок более низкое. В целом диапазон структурных размерностей, которые можно изучать с помощью малоуглового рассеяния, находится в области от одного до сотен нанометров, и это именно тот масштаб, с которым имеют дело новейшие нанотехнологии, современная биология и медицина. На рис.6 схематично показаны возможности МУР: по начальной части кривых рассеяния всегда можно найти форму рассеивающего объекта с разрешением до 1 нм, в ряде случаев можно определить внутреннюю организацию биологических макромолекул или строение наночастиц, но с помощью МУР невозможно установить структуру вещества на уровне атомного разрешения. При этом речь идет только о монодисперсных соединениях — полидисперсность серьезно ограничивает возможности метода.

Самое главное все-таки то, что сравнительно низкое разрешение МУР полностью компенсиру-

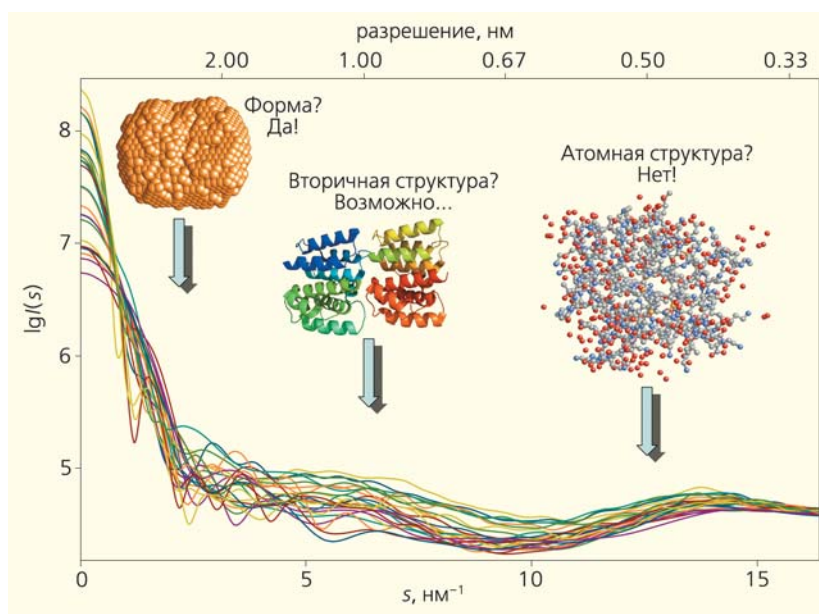


Рис.6. Возможности малоуглового рассеяния.

ется, во-первых, его универсальностью — с помощью МУР можно исследовать вещество практически во всех агрегатных состояниях, а во-вторых, его адекватностью — то, чем вы заполнили кювету для измерения, то и будете изучать, не разрушая и не изменяя структуру исследуемого вещества. Этим МУР выгодно отличается от многих других методов, хотя и очень информативных, но требующих специальной подготовки образцов (замораживания, высушивания, кристаллизации и т.д.), при которой может изменяться не только агрегатное состояние вещества, но и его структура.

Идти вперед во всех направлениях

Эта фраза, вырезанная из передовицы одной из газет советских времен, долгое время висела над столом одного из молодых сотрудников лаборатории малоуглового рассеяния Института кристаллографии. И как ни странно, отражала суть работы лаборатории: двигаться вперед по всем возможным направлениям.

Одним из них было исследование структуры полимеров. Это трудная задача, и основная трудность связана с присущей полимерам полидисперсностью, из-за чего во многих случаях удается получить только распределение по размерам структурных неоднородностей в полимерных образцах. Но если полимер в той или иной степени структурирован, задача становится значительно более интересной, особенно в случае композиционных материалов. Вот один из примеров. Для формирования металлических наночастиц, которые очень востребованы в современных техно-

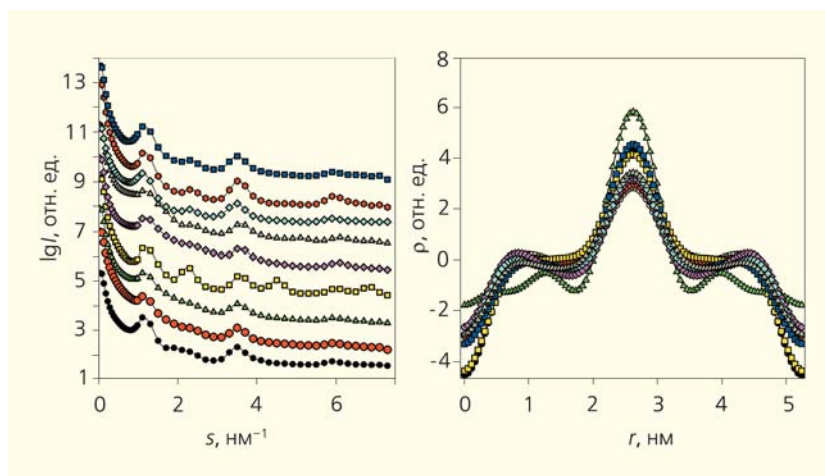


Рис.7. Кривые малоуглового рассеяния (слева) и профили электронной плотности (справа) в поли(октадецилсилоксане) при формировании в разных условиях наночастиц платины и золота. Нижняя кривая на графике слева — исходный поли(октадецилсилоксан).

логиях, удобно использовать структурированные полимерные матрицы. В этом случае размер формируемых в них наночастиц металла будет определяться характеристическими размерами упорядоченных (часто говорят «квазикристаллических») областей матрицы. Упорядоченность образца отражается на кривой малоуглового рассеяния появлением брэгговских пиков. Из-за них структурированные области и называются квазикристаллическими, поскольку рассеяние Брэгга характерно именно для кристаллов. По взаимному расположению пиков на кривой рассеяния можно судить о структуре квазикристаллических зон, а если регистрируется достаточное количество пиков, то можно определить и профиль электронной плотности в выделенном направлении, а значит многое сказать о внутреннем строении образца.

На рис.7 показано, как меняются кривые малоуглового рассеяния поли(октадецилсилоксан)а при формировании в нем наночастиц платины или золота [4]. Эквидистантное расположение пиков на кривой говорит о том, что это вещество обладает слоевой, ламеллярной структурой, а количество брэгговских пиков достаточно для того, чтобы рассчитать профили электронной плотности в направлении, перпендикулярном плоскости ламелл. Известно, что соли металла и сам металл обладают значительно более высокой электронной плотностью по сравнению с полимерной матрицей, т.е. положение максимумов электронной плотности обязательно укажет локализацию в полимерной матрице кластеров соли и восстановленных из нее металлических наночастиц. Рассчитанные центросимметричные профили электронной плотности ясно показывают, что частицы находятся внутри полимерного бислоя (рис.7). Но и сам полимер неоднороден: там, где присут-

вуют атомы кремния, входящие в состав поли(октадецилсилоксан)а, плотность выше, а там, где находятся только углеводородные хвосты, плотность уменьшается. Все это хорошо видно на графике справа на рис.7. Вычисленные распределения по размерам кластеров для соли металла и для восстановленных из них металлических наночастиц показывают, что образуются совсем маленькие частицы — размером около 1 нм. Но на профиле электронной плотности мы видим, что размер частиц (область пика) в два раза больше. Произошла ошибка в расчетах? Нет. Дело в том, что эти наночастицы слишком маленькие и расположены очень близко друг к другу, поэтому они видны на профиле электронной плотности как единое целое.

Для кластеров соли пики более широкие и их амплитуда ниже, а для наночастиц восстановленного металла пики более узкие и высокие — в полном соответствии с их теоретической электронной плотностью. Как оказалось, все размеры, которые удалось рассчитать из кривых распределения электронной плотности, очень хорошо соответствуют теоретическим размерам, посчитанным из химической формулы поли(октадецилсилоксан)а. В результате была предложена модель как строения самого полимера, так и процессов формирования в нем металлических наночастиц (рис.8), которая объяснила и объединила экспериментальные данные, полученные для этого композита другими методами.

Сейчас с помощью малоуглового рассеяния детальная структурная информация может быть получена для многих полимерных соединений и ком-

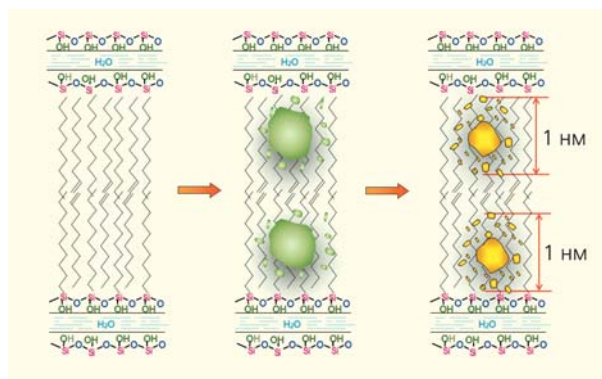


Рис.8. Гипотетическая модель структуры поли(октадецилсилоксан)а и формирования в нем наночастиц платины. Зеленым цветом обозначены кластеры соли платины или золота, желтым — восстановленные из них наночастицы металла.

позитов, в том числе с применением таких методов интерпретации данных МУР, которые еще недавно использовались только для монодисперсных растворов биологических макромолекул. Пример ниже показывает, как можно этим способом восстановить структуру неоднородных по составу композиционных полимерных наноматериалов

Молекулярный скафандр

Дендримеры представляют собой особый класс полимерных соединений, которые с одной стороны монодисперсны, а с другой — мультилигандны. Такие свойства естественно привлекают внимание исследователей. Эти красивые, ветвистые молекулы, напоминающие крону дерева (отсюда и название) пытаются использовать и в медицине, и в различных электронных устройствах, включая солнечные батареи. Одна из возможных областей применения дендримеров — стабилизация так называемых квантовых точек в растворе. Квантовая точка — это фрагмент проводника или полупроводника, размер которого настолько мал, что становятся существенными квантовые эффекты: характеристики начинают зависеть от размера и формы объекта. Квантовые точки CdS попробовали сформировать в присутствии жестких полипиридилфениленовых дендримеров (ППФД) третьей генерации (рис.9). Задача малоуглового рассеяния состояла в том, чтобы определить морфологию самих квантовых точек CdS и общую структуру комплекса. Предполагалось, что одна молекула дендримера должна стабилизировать одну квантовую точку, т.е. в достаточной степени покрыть ее поверхность и оградить от нежелательных взаимодействий и агрегации. По кривым МУР определили размер наночастиц CdS и размер молекул дендримера. Несмотря на то что ППФД относятся к классу жестких дендримеров, благодаря определенным степеням свободы их цепей-веточек в растворе они сворачиваются в причудливые формы и имеют размер порядка 5 нм. Похожие данные отражены в литературе и не вызвали удивления. В то же время результат восстановления по кривым МУР формы квантовых точек CdS оказался неожиданным. Эти частицы не имели обычной сферической формы, характерной для наночастиц с размером порядка 4 нм, а были слегка удлиненными и сплюснутыми, как мячик, зажатый в руках (ball-in-hand) (рис.10, слева). При таких размерах для стабилизации одной квантовой точки одной молекулы дендримера было явно недостаточно — требовалось по



Рис.9. Макромолекула дендримера, напоминающая крону дерева.

крайней мере две «руки». Так сколько же макромолекул ППФД требуется для стабилизации квантовой точки? Ответ на этот вопрос был дан с помощью метода молекулярной тектоники [5]. Этот метод, который был изначально разработан для белковых растворов, удалось адаптировать к системам металлических наночастиц, стабилизированных в растворе различными полимерами (см., например, [6]). Специальная компьютерная программа при наличии кривых рассеяния от каждого компонента системы может перемещать эти компоненты в пространстве друг относительно друга так, чтобы в результате кривая рассеяния, рассчитанная от конечной модели, совпала бы с экспериментальной кривой малоуглового рассеяния. Оказалось, что наилучшим образом данным МУР соответствует модель из одной квантовой точки и четырех макромолекул дендримеров (рис.10, справа) [7].

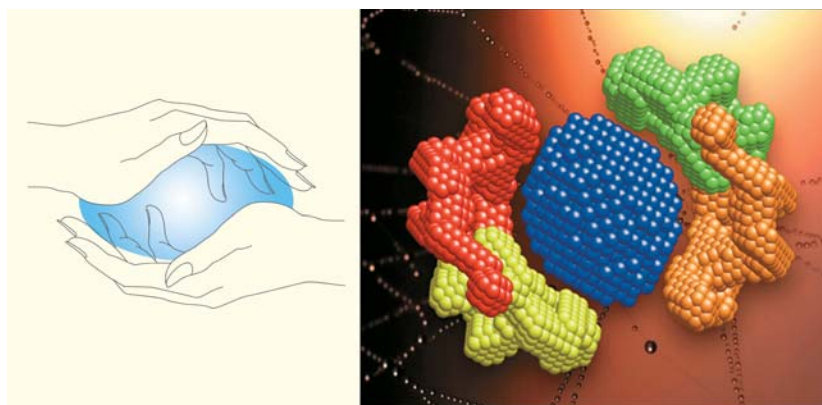


Рис.10. Гипотетическая модель «ball-in-hand» (слева) и рассчитанная методом молекулярной тектоники модель квантовой точки CdS, стабилизированной четырьмя молекулами дендримера (справа).

Подобных примеров того, как малоугловое рассеяние справляется со сложными структурными задачами в полимерной области, можно привести множество, и часть из них подробно описана в обзоре [8].

Зачем гриппу малоугловое рассеяние

Грипп, как все знают, вызывается вирусом. Известно, что существует несколько различных штаммов вируса гриппа, но строение у них примерно одинаковое (рис.11). Мало того, так же устроены многие другие оболочечные вирусы, что делает изучение гриппозного вириона и его составных частей очень актуальным. Вирус гриппа в достаточных для исследования количествах выделить сравнительно просто, в отличие, например, от вируса иммунодефицита человека (ВИЧ). Поэтому, изучая вирус гриппа, можно также сделать определенные выводы относительно других чрезвычайно опасных патогенных частиц.

Вирион гриппа обычно имеет сферическую форму, но под микроскопом часто также видны удлиненные или бесформенные частицы. Их размеры варьируют в пределах от 80 до 120 нм. Оболочку вируса гриппа образует липидная мембрана, в которую включены белки — гемагглютинин, нейраминидаза и белок М2. Последний служит ионным каналом, избирательно проводящим внутрь вириона протоны, т.е. этот трансмембранный белок обеспечивает определенный уровень кислотности внутри вируса в процессе его жизненного цикла. Под оболочкой вириона находится генетический материал вируса (рибонуклеопротеиды), состоящий из восьми специфических фрагментов, которые кодируют все необходимые для вируса гриппа белки. Внутренние компоненты вирусной частицы с липидной мембраной и поверхностными белками связывает белок М1, образующий под мембраной жесткий структурированный слой — матрикс. Этот матриксный белок — один из основ-

ных структурных компонентов вириона, который в процессе вирусной инфекции выполняет множество важных функций, осуществляя белково-белковые и белково-липидные взаимодействия.

Мультифункциональность М1 давно привлекает внимание ученых во всем мире. Он явно относится к ключевым компонентам вируса гриппа, и поэтому его структуру пытаются исследовать самыми разными методами. На снимках электронной микроскопии он виден под липидной мембраной в виде регулярно организованной пространственной решетки, состоящей из «кирпичиков» размерами $4.0 \times 4.0 \times 6.0$ нм, а совсем недавно с помощью электронной криотомографии удалось увидеть, что этот белок образует не просто слой, а спираль, плотно прилегающую изнутри к липидной оболочке вириона [9].

Макромолекула М1 состоит из 252 аминокислот и трех доменов — N, M и C. Попытки кристаллизовать М1 предпринимались неоднократно, но в кристалле всегда оказывались только N- и M- домены (1–164 аминокислоты), а длинный C-концевой фрагмент (88 аминокислот — треть макромолекулы!) закристаллизовать так и не удалось (рис.12).

Пытались исследовать этот белок и малоугловым рассеянием [10], но, к сожалению, в единственной работе, которая была этому посвящена, приведены только интегральные характеристики М1 (размеры и молекулярная масса), а не структура. Причем молекулярная масса свидетельствовала о том, что белок в растворе существует в виде мономера (в отличие от кристалла, где всегда обнаруживаются две макромолекулы в виде плотно упакованного димера). Размеры же М1 в растворе оказались значительно больше тех, которые теоретически должны быть для глобулярного белка весом 30 кДа.

М1 оказался очень трудным объектом для исследования методом малоуглового рассеяния. Прежде всего, будучи матриксным белком, он всегда стремится образовывать агрегаты или кластеры. В вирионе он существует в виде структуриро-

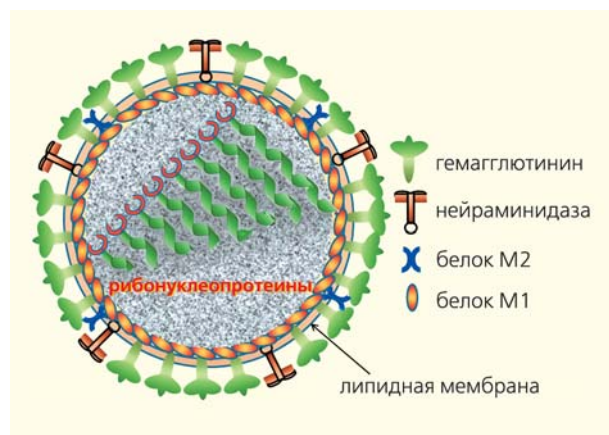


Рис.11. Строение вируса гриппа.

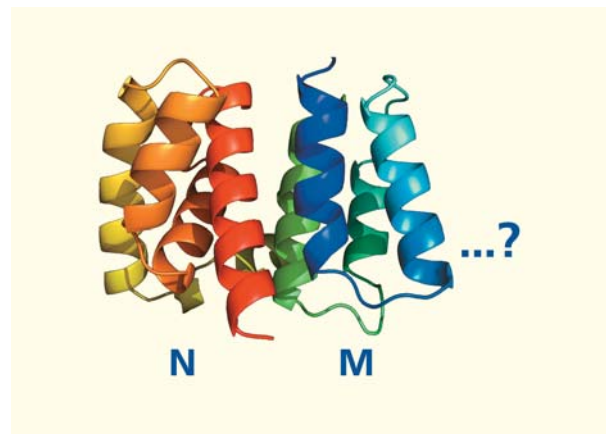


Рис.12. Структура макромолекулы М1 в кристалле (PDB: 1AA7).

ванного слоя, и единственный момент в жизненном цикле вируса гриппа, когда М1 может находиться в виде отдельных макромолекул, — это самое начало инфекции. В этот момент внутреннее пространство вириона внезапно закисляется до рН 4, матричный слой взрывообразно разрушается и освобожденные рибонуклеопротеины проникают в заражаемую клетку. На этом основан и метод получения М1 в растворе — в кислой среде при рН < 5 белок существует в основном в виде индивидуальных макромолекул. Но даже при этих условиях всегда образуется некоторое количество агрегатов — таково свойство данного белка. А ведь при исследовании структуры белка с помощью МУР присутствие в растворе более крупных частиц может привести к неправильному решению структурной задачи! Поскольку полностью избежать агрегации не удастся, необходимо выяснить, как можно уменьшить влияние этих агрегатов на процесс восстановления структуры М1 по кривым малоуглового рассеяния. Рассчитали рассеяние от плотной сферы размером 10 нм (приблизительный размер белка М1 в растворе) и к полученному рассеянию добавили рассеяние от условных сферических агрегатов, объем которых примерно соответствовал объему агрегатов белка. Количество условных агрегатов варьировалось от 1 до 50% общего объема. Естественно, что влияние крупных частиц сказывается даже при очень малом их количестве, но благодаря резкому спаду кривых рассеяния в области до 0.3 нм^{-1} (рис.13) их влияние оказывается незначительным на углах, больших этой величины. Поэтому простым отсечением начального участка кривой рассеяния, ответственного за рассеяние агрегатами, удастся надежно восстанавливать форму даже в присутствии 10% крупных частиц.

На самом деле тщательно приготовленные растворы М1, по данным аналитического ультрацентрифугирования, содержат от 2 до 2.5% агрегатов, и рассеяние от них сказывается только для самых малых углов, т.е. для надежного восстановления формы интактного М1 в растворе пришлось отбросить совсем небольшой участок экспериментальной кривой МУР (рис.14, слева).

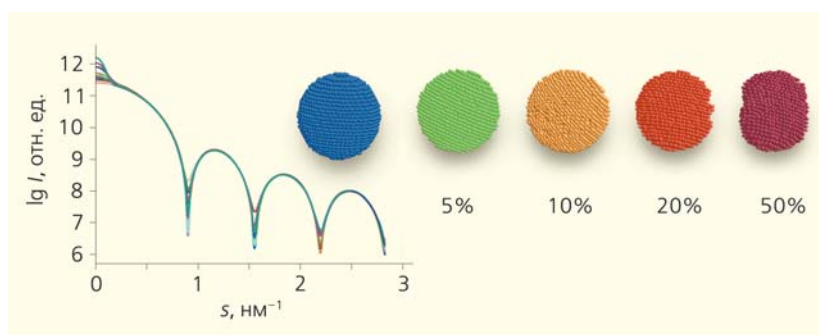


Рис.13. Восстановление сферической формы частицы при разном содержании крупных агрегатов. Пунктирная линия отмечает границу отсеченной начальной части кривой рассеяния. Справа показан результат восстановления формы в зависимости от количества крупных частиц. Синим обозначена исходная сфера.

Форма матричного белка М1 была определена несколькими разными способами: во-первых, *ab initio* [11] (без какой-либо априорной информации), а во-вторых, гибридными методами [12], которые сочетают *ab initio*-протокол и метод молекулярной тектоники [5]. Последние позволяют достроить фрагмент белка, который не может быть закристаллизован, к уже имеющейся кристаллической структуре. Дополнительно таким способом можно проанализировать гибкость всей макромолекулы в целом и/или ее отдельных фрагментов.

В результате оказалось, что М1 структурно полярно и состоит из плотной глобулярной части (NM-фрагмента, для которого известна структура в кристалле) и разупорядоченного, гибкого С-концевого домена, строение которого было восстановлено по данным малоуглового рассеяния (рис.14, справа). Именно гибкость и разупорядоченность С-домена, скорее всего, и обеспе-

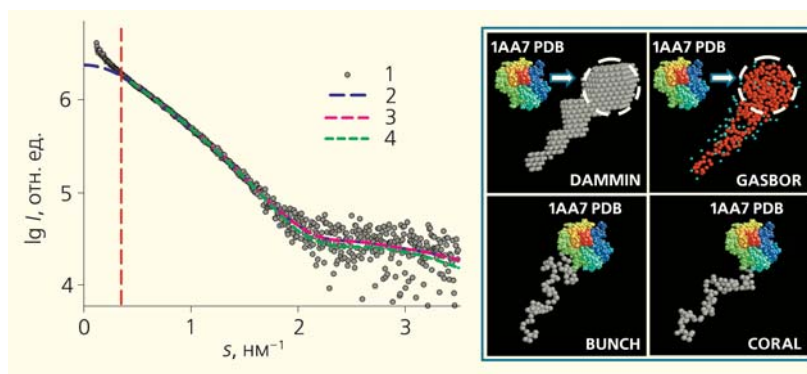


Рис.14. Экспериментальная кривая малоуглового рассеяния (1) и модельные кривые, соответствующие восстановлению формы белка М1 *ab initio* — с помощью программ DAMMIN и GASBOR (3), и гибридными методами — программы BUNCH и CORAL (4); кривая 2 соответствует обратному фурье-преобразованию и показывает соответствие экспериментальной и модельных кривых (слева). Пунктирной линией обозначена граница отсеченной начальной части кривой рассеяния. Форма макромолекулы М1, восстановленная разными методами, и сравнение ее с кристаллографической структурой (справа).

чивает мультифункциональность белка и отвечает за способность М1 быть посредником в многоступенчатом процессе клеточной инфекции.

Отдельно проведенный анализ начальной части кривой рассеяния (там, где рассеивают агрегаты) показал, что белок М1 не просто агрегирует в растворе, а образует структурно хорошо организованные спиральные кластеры, аналогичные тем, которые наблюдались в аутентичном вирионе с помощью электронной криотомографии [9]. Так удалось увязать особенности строения М1 и его способность образовывать матрикс гриппозного вириона.

Британский статистик Дж.Бокс однажды сказал: «В сущности, все модели неверны, но некоторые — полезны». Те модели, которые были построены для М1 по данным малоуглового рассеяния, относятся к разряду полезных и находятся в русле современных воззрений на взаимосвязь структу-

ры и функции вирусных белков. Предполагается, что эти белки могут выполнять свои многочисленные обязанности во многом благодаря частичной или полной разупорядоченности, а также гибкости и подвижности отдельных фрагментов [13]. Результаты структурного анализа матриксного белка М1 вируса гриппа по данным малоуглового рассеяния были успешно доложены на конференции SAS2012 [14], о которой упоминалось выше, и встречены с пониманием и интересом. Сейчас работы по исследованию белков различных вирусов в самом разгаре, а значит продолжение следует.

Бросая камушки добытых нами знаний в среду научных исследований, мы внимательно смотрим на круги, ими образуемые, и верим, что занятие это не является пустой забавой, но в должное время принесет свои плоды... ■

Литература

1. Штыкова Э.В. Малоугловое рассеяние: возможности и перспективы (по материалам XIV Международной конференции в Оксфорде, Великобритания, 13—18 сентября 2009 г.) // Российские нанотехнологии. 2009. Т.4. №11—12. С.16—19.
2. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние: М., 1986.
3. Feigin L.A., Svergun D.I. Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering. N.Y., 1987.
4. Shtykova E.V., Svergun D.I., Chernyshev D.M. et al. Platinum nanoparticles generated in functionality-enhanced reaction media based on polyoctadecylsiloxane with long-chain functional modifiers // J. Phys. Chem. B. 2004. V.108. P.6175—6185.
5. Petoukhov M.V., Svergun D.I. Global rigid body modelling of macromolecular complexes against small-angle scattering data // Biophys. J. 2005. V.89. P.1237—1250.
6. Shtykova E.V., Maluyutin A., Dyke J. et al. Hydrophilization of magnetic nanoparticles with modified alternating copolymers. Part 2: Behavior in solution // J. Phys. Chem. C. 2010. V.114. №50. P.21908—21913.
7. Shtykova E.V., Kuchkina N.V., Shifrina Z.B. et al. Unusual structural morphology of dendrimer/CdS nanocomposites revealed by synchrotron X-ray scattering // J. Phys. Chem. C. 2012. V.116. P.8069—8078.
8. Свергун Д.И., Штыкова Э.В., Волков В.В., Фейгин Л.А. Рентгеновское малоугловое рассеяние, синхротронное излучение и структура био- и наносистем: Обзор // Кристаллография. 2011. Т.56. №5. С.847—875.
9. Calder L., Wasilewski S., Berriman J., Rosenthal J. Structural organization of a filamentous influenza A virus // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2010. V.107. P.10685—10690.
10. Arzt S., Baudin F., Barge A. et al. Combined results from solution studies on intact influenza virus M1 protein and from a new crystal form of its N-terminal domain show that M1 is an elongated monomer // Virology. 2001. V.297. P.439—444.
11. Svergun D.I. Restoring low resolution structure of biological macromolecules from solution scattering using simulated annealing // Biophys. J. 1999. V.76. P.2879—2886.
12. Svergun D.I., Petoukhov M.V., Koch M.H.J. Determination of domain structure of proteins from X-ray solution scattering // Biophys. J. 2001. V.80. P.2946—2953.
13. Tokuriki N., Oldfield C.J., Uversky V.N. et al. Do viral proteins possess unique biophysical features? // Trends in Biochemical Sciences. 2009. V.34. P.53—59.
14. Shtykova E., Baratova L., Fedorova N. et al. Solution structure of virus matrix protein M1 revealed by SAXS // 15th International Small-Angle Scattering Conference SAS2012. 18—23 November 2012. Sydney, 2012. Oral B2.4.

О трековых мембранах



В.В.Березкин,
кандидат технических наук,
А.Б.Васильев,
кандидат физико-математических наук,
А.И.Виленский,
доктор химических наук,
Б.В.Мчедлишвили,
доктор химических наук

Что такое мембраны? Их предшественниками можно считать знакомые человеку с незапамятных времен сита, применявшиеся для очистки сыпучих смесей. Мембраны представляют собой пористые материалы, которые предназначены для очистки жидких и газовых смесей от нежелательных частиц, для выделения конкретных компонентов смеси или для разделения частиц, содержащихся в смесях. Поры — это сквозные каналы, пронизывающие тело мембраны. Сейчас существует несколько десятков типов мембран, различающихся материалом, способом изготовления, структурой пористой системы, геометрией (формой и размерами) элементов. Особое место в мембранном семействе занимают трековые. В зависимости от размеров частиц, которые необходимо задержать или разделить, диаметры пор D должны соответствовать возлагаемой на них задаче. В соответствии с этим мембраны по мере уменьшения размеров пор разделяются на микрофильтрационные ($0.05 \text{ мкм} < D < 5 \text{ мкм}$), ультрафильтрационные ($0.005 \text{ мкм} < D < 0.05 \text{ мкм}$), нанофильтрационные ($0.001 \text{ мкм} < D < 0.005 \text{ мкм}$) и обратнo-осмотические ($D < 0.001 \text{ мкм}$). Мембраны последнего вида можно считать искусственным аналогом биологических мембран, способных разделять (задерживать) ионизированные атомы и молекулы.

О методе получения

Трековые мембраны (ТМ) — это тонкие пористые кристаллические слои, металлические фольги или полимерные пленки (обычно толщиной 5—25 мкм). От других мембран они отличаются особенностями структуры пористой системы, а именно, правильной, обычно цилиндрической, формой пор, определенным числом пор на единицу площади мембраны и рекордно узким их

разбросом по размерам. Перечисленные особенности ТМ — следствие метода их формирования.

Формируются ТМ в две основные стадии. Сначала исходные непористые материалы облучаются высокоэнергетичными частицами (ускоренными тяжелыми многозарядными ионами на ускорителе или осколками деления тяжелых ядер в ядерном реакторе) либо через маску пучком синхротронного излучения. В результате в материале образуются зоны деструкции (нарушения структуры материала), направленные вдоль прямолинейных траекторий бомбардирующих частиц, — латентные треки. Затем треки химически протравливаются до образования сквозных пор заданного диаметра, величина которого задается режимами облучения и травления. При этом природа травителя определяется материалом облученной пленки. Например, для травления треков в наиболее распространенном для производства ТМ в России полиэтилентерефталате используются щелочные растворы. Эта стадия превращения облученной пленки в мембрану и дала термин *трековая мембрана*.

Особенности пористой структуры ТМ делают их в фундаментальной области почти идеальной моделью для исследования физико-химического механизма мембранной фильтрации, а в практической сфере обеспечивают им рекордную по сравнению с мембранами других типов селективность (задерживающую способность). Размеры пор трековых мембран лежат в диапазоне от нескольких единиц до нескольких сот нанометров (трековые нано-, ультра- и микрофильтрационные мембраны). Таким образом, согласно современной классификации [1], трековые мембраны — типичные наноматериалы.

Трековые мембраны в последние годы находят все более разнообразное применение для очистки природных вод и анализа загрязнений окружающей среды, очистки жидкостей и газов. Необходимо отметить применение ТМ для создания чистых лабораторных и производственных помещений. Благодаря особенностям пористой структуры трековые мембраны обладают самым малым,

по сравнению с мембранами других типов, газодинамическим сопротивлением в условиях диффузионного режима переноса газа. Главный элемент чистого помещения — мембранный модуль на основе ТМ, на котором происходит диффузионный газообмен между чистой зоной и окружающей средой, за счет чего в чистой зоне и поддерживается необходимое для жизнедеятельности соотношение концентраций кислорода и углекислого газа [2]. В России большинство чистых комнат на базе ТМ производит Научно-исследовательский центр прикладной ядерной физики (Дубна). Такие комнаты уже не один год эксплуатируются в Институте кристаллографии при создании и исследовании свойств наноструктур. ТМ широко применяются в российских лечебных учреждениях для проведения процедур лечебного и донорского плазмафереза. В Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова Объединенного института ядерных исследований (ЛЯР ОИЯИ) был разработан оригинальный способ спайки ТМ из полиэтилентерефталата, который использовали при создании кассет для плазмодифильтров. Плазмодифильтры производства ЗАО «Плазмодифильтр (Санкт-Петербург) и ООО «ТекпорТехнолоджи» (Дубна) отличаются компактностью, простотой и невысокой ценой по сравнению с зарубежными аналогами. ТМ успешно служат для очистки белков и вирусов, лекарственных препаратов, производства антивирусных вакцин. Одна из важных областей применения трековых мембран — их использование для получения шаблонных металлических и диэлектрических наноструктур.

0 превращении трека в пору

Для изготовления трековых мембран в подавляющем числе случаев используются полимеры: полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиимид, поликарбонат, полиэтиленафталят. При облучении полимеров высокоэнергетическими ионами в области трека происходит локальная модификация структуры, причем интенсивность повреждений спадает в радиальном направлении от оси трека до неповрежденной области. В теоретических моделях [3] процесс взаимодействия ионов с полимером рассматривается как последовательность актов потери энергии — на первоначальную ионизацию, а затем на возбуждение молекул, в результате чего доза поглощенной энергии монотонно изменяется в радиальном направлении от высоких значений до нуля. Возбужденные молекулы вступают в химические реакции с тривателем (так называемый радиолиз), вид которых определяется химической природой полимера, энергией ионов и флюенсом (плотностью потока энергии) облучения.

На ранней стадии изучения структуры треков считалось, что трек состоит из двух зон — серд-

цевины (*core*-область) и оболочки (*balo*-область), а далее следует область неизменного материала. Позднее выяснилось, что он имеет более сложное строение: между оболочкой и неизменной областью полимера расположена неизвестная ранее промежуточная зона с более низкой (по сравнению со второй зоной) скоростью травления [4, 5].

Сердцевина трека — сильно возбужденная зона вдоль траектории движения иона, сформированная по описанным выше механизмам. Пока не существует единого представления о структуре оболочки трека. Большинство авторов считает, что это или сшитая область трека (сшивка — процесс объединения молекул в широкоячеистую трехмерную сетку, повышающий механическую и химическую прочность полимера), или область, в которой происходит конкуренция между сшивкой и деструкцией в зависимости от дозы облучения [6]. Вначале предполагалось, что сшивка обусловлена образованием радикалов за счет вторичных электронов. Однако расчетные значения длины пробега вторичных электронов оказались значительно меньше экспериментально определенных радиусов трека.

Размеры поврежденной области вдоль траектории движения иона как в кристаллах, так и в полимерах можно оценить методами малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния. При этом система треков рассматривается как множество хаотически расположенных длинных цилиндров с пониженной плотностью материала, параллельных первичному пучку. Например, для треков Хе с энергией около 1 МэВ/а.е.м. в полиэтилентерефталате (ПЭТФ) было показано, что размер поврежденной зоны с однородной плотностью составляет 26 нм [7].

Представление о структуре треков может дать исследование кинетики их травления (изменения диаметра растравливаемой поры с течением времени) в процессе формирования пористой системы ТМ. При этом необходимо отметить, что применение кондуктометрического метода определения диаметра пор (когда контролируется меняющееся в процессе травления пор электрическое сопротивление мембраны) позволяет проводить измерения без остановки процесса. Дополнением к методу кондуктометрии служит изучение закономерностей травления треков в растворах травящего реагента малой концентрации, так как в этом случае можно формировать пористую структуру мембран с большей точностью. При этом в процессе такого травления ярко проявляется эффект набухания полимера в области латентного трека [8]. В начальной стадии щелочного травления наблюдаются локальное набухание всей сшитой области полимера и формирование локальных областей набухания, заполненных полимерным гелем. Их размеры возрастают (для Хе — до 150 нм). Сначала эти обра-

зования неравновесны, поскольку процесс гидролиза продолжается и внутри геля. Однако в состоянии равновесия (после нескольких дней выдержки образца на воздухе при 20°C) размер локальных областей набухания становится постоянным и примерно равным диаметру всей измененной области полимера вокруг оси трека. Для иона Хе в ПЭТФ эта область составляет 50 нм, для ионов Ag (1 МэВ/а.е.м.), Кг (1–2 МэВ/а.е.м) и Ви (3.5 МэВ/а.е.м.) — 25–30, 35–40 и 150 нм соответственно.

На рис.1 представлены экспериментальные результаты, которые показывают характер изменения диаметра пор от времени травления ПЭТФ, облученного ионами Хе. Первый участок (1) кривой продолжительностью 20 мин демонстрирует набухание латентного трека в растворе КОН. Набухание заканчивается формированием ТМ с минимальным размером пор ($D = 8–10$ нм). Далее следует область с пониженной скоростью травления (2), обнаруженная ранее методом кондуктометрии. Замедленное травление этой области ($D = 8–12$ нм) связано со сшивкой полимера за счет ковалентных связей [9].

Следующий участок (3) в области диаметров $D = 20–25$ нм менее выражен. Он наблюдается при травлении в растворе щелочи с небольшой концентрацией, при достаточно низкой температуре и поэтому ранее не был замечен [10].

Результаты этих исследований можно представить в виде схемы трека, которая включает сердцевину трека ($D = 4–6$ нм) и три области, считые за счет: ковалентных связей ($D = 8–12$ нм), миграции продуктов радиолиза из сердцевины трека в оболочку ($D = 12–30$ нм) и водородных связей ($D = 30–60$ нм).

Исследование процесса травления латентных треков в полимере в слабokonцентрированном растворе травящего реагента позволило обнаружить ранее неизвестные стадии [11]: 1) протравливание вдоль трека за счет экстракции продуктов радиолиза из его сердцевины раствором травителя; 2) образование первичных сквозных каналов; 3) локальное набухание полимера в области трека с образованием характерных бугорков — локальных областей набухания, заполненных полимерным гелем (гель — это система, состоящая из твердого каркаса и заполняющей его жидкой фазы; яркий пример — студень) и вызывающих закрытие первичных сквозных каналов; 4) частичный переход геля в раствор травителя (образование пор минимальных размеров); 5) дальнейшее набухание стенок пор и удаление сформированного гель-слоя, простирающегося до неизмененного облучением полимера, в раствор травителя.

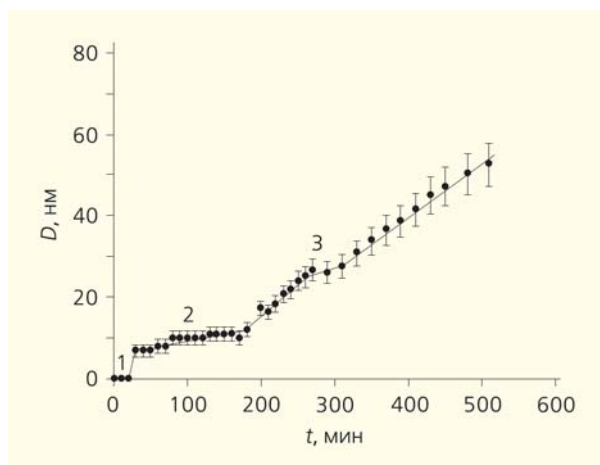


Рис.1. Зависимость диаметра пор от времени травления пленки ПЭТФ, облученной ионами Хе с флюенсом $N = 2 \cdot 10^9$ см⁻², в растворе КОН (0.25 моль/л при температуре 61°C): 1 — время набухания трека; 2 и 3 — области с пониженной скоростью травления (диаметр пор ~10 и 25 нм соответственно).

0 форме пор

На ранней стадии экспериментального изготовления трековых мембран были разработаны методы формирования пор цилиндрической формы. И в настоящее время поры с диаметрами >100 нм промышленно выпускаемых трековых мембран имеют практически цилиндрическую форму. Это позволяет относить их к мембранам изотропного типа, форма пор у которых вдоль фильтрующего канала неизменна. Подобные мембраны в настоящее время часто называют традиционными. Микрофотографии планарной поверхности и скола трековой мембраны представлены на рис.2, демонстрирующем регулярность пористой структуры. На микрофотографии поверхности трековой мембраны видны одиночные и перекрывающиеся поры. Последние снижают их вредное влияние, ТМ последних поколений формируются методом, при котором в процессе облучения угол падения пучка на пленку периодически меняется. В резуль-

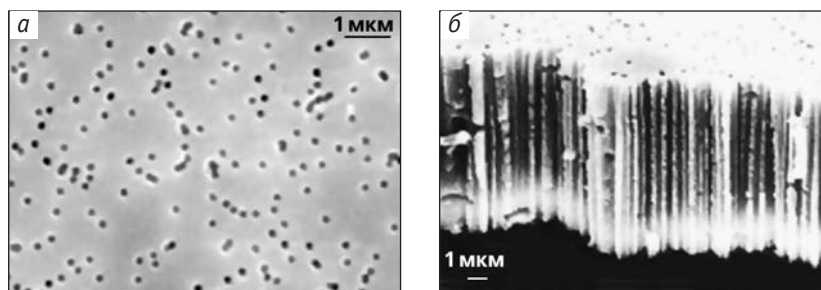


Рис.2. Микрофотографии поверхности (а) и скола (б) трековой мембраны. Снимки сделаны на сканирующем электронном микроскопе JSM 840.

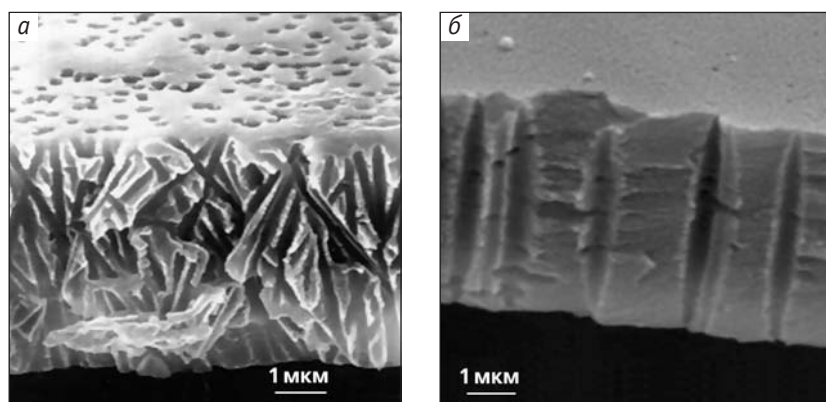


Рис.3. Микрофотографии скола трековых мембран: с пористой системой из нескольких массивов пор, направленных под углом друг к другу (а), и асимметричной (б). Снимки сделаны на сканирующем электронном микроскопе JSM 840.

тате получается структура из нескольких направленных под углом друг к другу массивов пор. За счет этого сформированные в процессе травления поры внутри мембраны расходятся, и практически полностью исключается совпадение пор по всей толще мембраны (рис.3,а).

Наряду с селективностью важнейший эксплуатационный параметр мембран — производительность. Повышения производительности при сохранении селективности можно добиться, сформировав мембрану с порами нецилиндрической формы — асимметричную ТМ. Асимметричные (например, конусные или «бутылочные») поры можно получать при помощи тех или иных методов физико-химической обработки приповерхностных слоев трековой мембраны. Специальными условиями сенсibilизации (повышение чувствительности к травящему реагенту) облученных полимерных пленок и их травления (одностороннее травление, двустороннее с различной концентрацией травителя с обеих сторон пленки, комбинация облучения одной из сторон пленки ультрафиолетовым (УФ) излучением и добавки поверхностно-активного вещества (ПАВ) в травитель). Так можно получить асимметричные мембраны с порами, например, в виде усеченного конуса. Регулирование анизотропии трековых мембран — одно из существенных их достоинств, так как увеличение конусности пор повышает производительность мембраны за счет роста эффективной объемной пористости при сохранении селективности (последняя контролируется наиболее узким сечением транспортной поры). По сути такие ТМ — аналоги композитных мембран других типов, состоящих из тонкопористого селективного слоя, который формируется на крупнопористой подложке.

Самый интересный из перечисленных выше способов формирования асимметричных трековых мембран — метод, разработанный в ЛЯР ОИЯИ. Суть его состоит во введении в травитель ПАВ

и предварительной обработке УФ-излучением одной из сторон облученной высокоэнергетичными ионами пленки. При этом в процессе травления треков на поверхности пленки создается тонкий слой ПАВ, который на начальном этапе затрудняет проникновение травителя вдоль трека в глубину пленки. Именно здесь формируется селективная часть пор ТМ. Затем происходит опережающая диффузия вдоль трека молекул травителя, обладающих большей подвижностью по сравнению с молекулами ПАВ, что приводит к образованию бочкообразной неселективной части поры

[12]. За счет обработки одной из поверхностей УФ-излучением скорость растравливания поры на ней выше, чем на противоположной. Поэтому поры сформированной таким способом мембраны напоминают по своей форме асимметричную сигару (рис.3,б).

Исследования производительности трековых мембран этого типа показали, что по сравнению с традиционными они характеризуются в 3—7 раз повышенной производительностью (при одинаковой селективности).

0 заряде поверхности

Изучать электроповерхностные свойства (плотность и знак заряда поверхности) полимерных трековых мембран нужно не только для того, чтобы понять механизм возникновения электрического заряда на поверхности полимера, находящегося в равновесии с окружающим его электролитом. Не менее важно это и с практической точки зрения, так как поверхностные свойства мембран оказывают значительное влияние на их эксплуатационные свойства. Заряд поверхности пор в большой степени определяет селективность ультра- и нанофильтрационных, а также обратноосмотических мембран [13]. Поле фиксированных на поверхности пор зарядов (при прочих равных условиях) определяет концентрацию противоионов и коионов (ионов, заряженных разноименно и одноименно по отношению к знаку заряда поверхности пор соответственно) в поре и величину потенциала течения (разности потенциалов, возникающей на мембране при течении электролита через поры). Было показано, что степень задержки ионов трековым нанофильтром зависит от подвижности противоионов и коионов: чем выше подвижность противоиона, тем выше степень его задержки, и наоборот — для коиона [14]. Обнаруженная закономерность открывает воз-

возможность регулировать степень разделения многокомпонентных растворов электролитов за счет изменения заряда поверхности мембраны.

Величина и знак зарядов поверхности мембраны и частиц в фильтруемой смеси (коллоидных частиц, макромолекул, ионов) определяют интенсивность электростатического взаимодействия между ними, инициирующего процесс адсорбции, результатом которого становятся адсорбционные потери ценных компонентов, а также закупорка пор и падение производительности мембраны. Для уменьшения величины адсорбции необходимо, чтобы мембрана и фильтруемые частицы приобретали в растворе одноименный заряд. Поскольку набор полимеров, применяемых для получения трековых мембран, ограничен, это условие может быть удовлетворено только при помощи метода физико-химического модифицирования поверхности мембран (обработка поверхности мембран физическими и химическими методами). В работе [15] убедительно показано влияние химической модификации на электроповерхностные и адсорбционные свойства ТМ из ПЭТФ.

Поверхностный заряд трековых мембран из ПЭТФ обусловлен процессом диссоциации поверхностных карбоксильных групп, протекающим в растворах при $\text{pH} > 3$ по схеме: $\text{COOH} \leftrightarrow \text{COO}^- + \text{H}^+$. В результате поверхность пор заряжается отрицательно. При этом в соответствии с законом Больцмана концентрация противоионов в поре повышается, а концентрация коионов понижается по сравнению с соответствующими значениями в объемном растворе, окружающем мембрану.

Традиционно заряд мембран определяется электрокинетическими методами: потенциала или тока течения и мембранного потенциала, самым простым и надежным из которых оказывается первый.

В последние годы кроме названных стал применяться также метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Его сущность состоит в определении количества ионов парамагнитной метки, связанных поверхностью исследуемой пористой системы. Зная валентность метки, легко подсчитать число элементарных зарядов, локализованных на единице поверхности. Как правило, в таких исследованиях парамагнитной меткой служат ионы Cu^{2+} .

В Институте кристаллографии электроповерхностные свойства ПЭТФ ТМ изучались методами потенциала течения и ЭПР [16]. Соответствующие величины удельной электропроводности обозначены далее как $\sigma_{\text{пт}}$ и $\sigma_{\text{эпр}}$. Трековые мембраны из ПЭТФ были изготовлены в ЛЯР ОИЯИ. Диаметры пор лежали в диапазоне 20–140 нм. Результаты исследований показали резкое различие как абсолютных значений плотности поверхностного заряда, полученных разными методами, так и характера их зависимостей от диаметра пор: $\sigma_{\text{пт}}$ растет

с увеличением диаметра пор, в то время как $\sigma_{\text{эпр}}$ уменьшается. На рис.4 представлена зависимость отношения $\sigma_{\text{эпр}}/\sigma_{\text{пт}}$ от диаметра пор, из которой ясно видно, что различие этих величин падает по мере увеличения диаметра пор. Так еще раз подтверждается выдвинутая ранее гипотеза [17], что на стенках пор трековых мембран из ПЭТФ существует разрыхленный слой, протяженность которого уменьшается с увеличением диаметра пор. При контакте мембраны с раствором на стенках пор образуется уже упоминавшийся гель-слой, обладающий большим гидравлическим сопротивлением, из-за чего его невозможно обнаружить методом потенциала течения. Радиальная протяженность разрыхленного слоя зависит от характера изменений структуры при удалении от оси трека, образующегося при облучении исходной пленки высокоэнергетичными ионами на первой стадии изготовления ТМ. Площадь поверхности этого слоя может превосходить поверхность пор на несколько порядков, а в его объеме сосредотачивается большое число групп COO^- , с которыми образуют связь свободно внедряющиеся туда ионы Cu^{2+} . Таким образом, методом ЭПР измеряется число активных центров как на самой поверхности гель-слоя, так и в его объеме, а методом потенциала течения — только на поверхности, граничащей с объемным раствором в поре. Расчет величины $\sigma_{\text{эпр}}$ был сделан в предположении, что поры имеют идеальную цилиндрическую поверхность — это и привело к завышенным значениям поверхностной плотности заряда пор. Значения последней, полученные методом потенциала те-

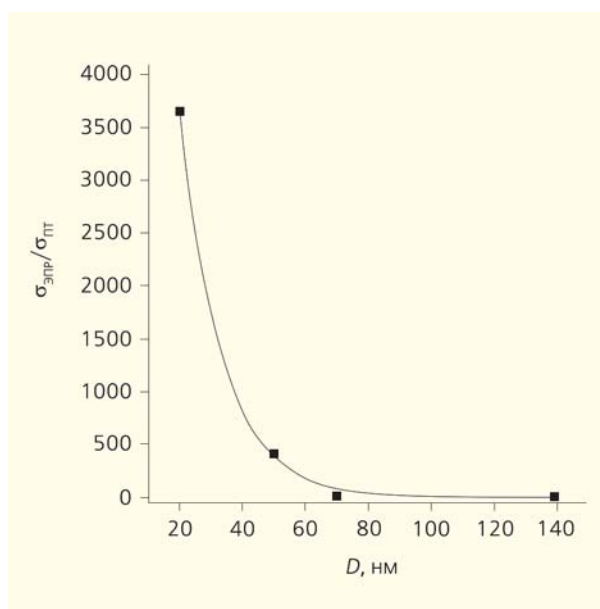


Рис.4. Зависимость отношения значений удельной электропроводности 10^{-2} М раствора KCl в порах трековых мембран, полученных методом электронного парамагнитного резонанса $\sigma_{\text{эпр}}$ и потенциала течения $\sigma_{\text{пт}}$, от диаметра пор.

чения, подтверждаются результатами, полученными методом мембранного потенциала [18].

Итак, при планировании экспериментов исследования структуры и свойств трековых мембран методом кондуктометрии необходимо принимать во внимание образующийся на поверхности пор гель-слой. Метод потенциала течения более корректно определяет плотность заряда поверхности пор трековых мембран из ПЭТФ, граничащей с объемным раствором в поре.

Как уже отмечалось, электромагнитное взаимодействие поверхности пор и частиц, находящихся в растворе, инициирует процесс адсорбции. На примере адсорбции белков на поверхности трековых мембран убедительно показана корреляция между электроповерхностными и адсорбционными свойствами мембран [19]. Основные (щелочные) белки на отрицательно заряженной поверхности адсорбировались в несколько раз эффективнее, чем нейтральные и кислые. Чтобы уменьшить адсорбцию основных белков, трековые мембраны из полиэтилентерефталата были химически модифицированы методом последовательной обработки полиэтиленимином и поливинилпирролидоном, в результате которой их поверхностный заряд в нейтральном растворе стал положительным. На рис.5, демонстрирующем эффект перезарядки, представлено сравнение констант распределения белков при фильтрации растворов через исходную и модифицированную мембраны.

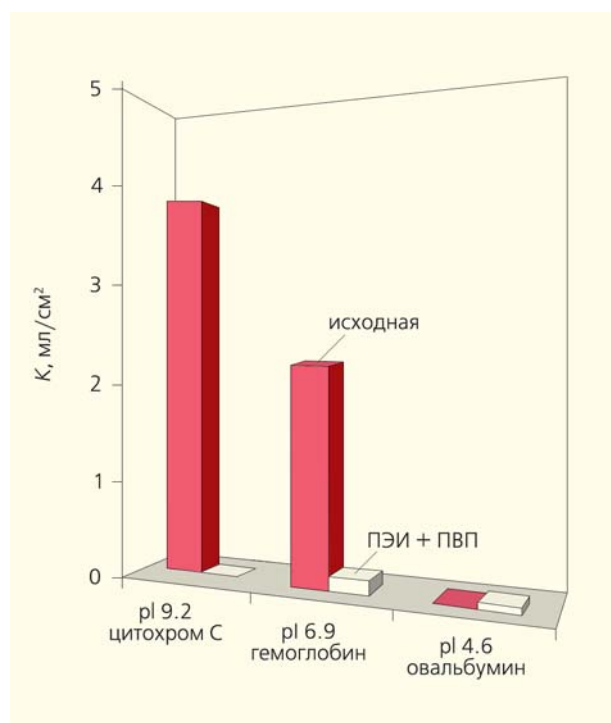


Рис.5. Константы распределения белков (поверхностная плотность адсорбата, отнесенная к равновесной концентрации раствора) на ПЭТФ-ТМ ($D = 0.2$ мкм).

О матрицах

Трековые мембраны — не только уникальные фильтрационные материалы: они могут работать матрицами для получения микро- и наноструктур, столь интересующих всех в последнее время. Существуют различные способы приготовления наноматериалов. Поговорим о так называемом матричном синтезе (другое его название — шаблонный синтез, *template synthesis*). Метод состоит в заполнении заданным материалом узких длинных пор в каком-либо пористом материале, служащем матрицей, или шаблоном. Образовавшиеся при этом микроскопические частицы (наносферы, нанокристаллы, нанопроволоки) по своей геометрической форме оказываются более или менее точным слепком, репликой соответствующего порового канала (или его части). В качестве шаблона могут выступать, вообще говоря, совершенно разные материалы. Мы, естественно, поговорим о трековых мембранах.

Использовать поры ТМ для шаблонного роста предложено давно. Преимущества трековых мембран — их относительная дешевизна, огромный интервал возможных диаметров пор, регулирование параметров получаемых структур путем выбора матрицы и условий ее заполнения, простота работы с ними, легкость выделения из них полученных структур и, наконец, получение одновременно целого ансамбля из огромного количества микро- или наноэлементов. Выбор материала и способа облучения играют важную роль для последующего «шаблонного» синтеза. Наибольшее распространение в России получил все тот же ПЭТФ. Что касается способов облучения, то задачи использования ТМ для матричного синтеза, как правило, требуют мембран с параллельными порами, и облучение пленки производится в одном направлении — перпендикулярно поверхности. Следующий после получения пористой матрицы этап состоит в том, чтобы заполнить требуемым веществом тонкие поры мембран. В принципе, существует целый ряд различных методов — например, заливка расплава вещества, вдавливание в поры ТМ, — но широкого распространения они не получили. Основными способами заполнения пор трековых мембран (матричного синтеза) остаются химический и электрохимический.

По мнению авторов, особый интерес представляет получение с использованием ТМ наноструктур водорастворимых кристаллов, свойства которых могут существенно изменяться по сравнению с макрокристаллами.

В качестве примера рассмотрим процесс образования микрокристаллов йодноватой кислоты HIO_3 . Ее бесцветные кристаллы имеют форму ромбического тетраэдра (α -фаза). Растут обычно в виде ромбической призмы, иногда на концах направления максимального разрастания образуется огранка — пинакоид. Рост кристаллов проис-

ходит при постоянной температуре преимущественно методом подпитки с одновременным отводом растворителя.

Кристаллы альфа-йодноватой кислоты оптически активны. Они обладают высокими значениями нелинейной оптической восприимчивости и могут быть использованы для генерации высших гармоник света. Другие их потенциальные прикладные ипостаси — звукопроводы акустооптических устройств, детекторы для определения следов угарного газа, абсорбирующий агент в противогазах и др.

Поверхности и поры ТМ и микрокристаллы визуализировались при помощи растрового электронного микроскопа JSM-7401F. Предварительные исследования показали, что простая выдержка трековой мембраны в пересыщенном до 10% (пересыщение — относительное превышение концентрации над равновесной) кристаллизационном растворе не приводила к регистрируемому образованию микрокристаллов на поверхности и в порах мембраны. По-видимому, это связано с быстрым обеднением кристаллизационного раствора в слое вблизи зародышей микрокристаллов и, соответственно, с прекращением их роста.

Чтобы обеспечить подачу пересыщенного раствора к центрам кристаллизации на неоднородностях развитой поверхности пор, его принудительно продавливали через трековую мембрану в фильтрационной ячейке тупикового типа. Использовалась трековая мембрана из ПЭТФ с диаметром пор 110 нм и их плотностью $1.2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, изготовленная в ЛЯР ОИЯИ. В результате на обеих сторонах мембраны удалось получить сравнительно длинные микрокристаллы с поперечными размерами, соответствующими порам (рис.6,а). На стороне, встречной к направлению фильтруемого потока, были существенно более длинные образования, что отвечает их более интенсивному снабжению пересыщенным раствором. Со стороны, обратной потоку, эффект роста микрокристаллов выражен гораздо слабее. Это может быть вызвано обеднением кристаллизационного раствора в зоне роста из-за частичного перекрытия поры растущим объектом, а также скользящим направлением потока. Поперечные размеры растущего кристалла в процессе роста не изменяются, что, по-видимому, свидетельствует о двумерном послойном

росте и, соответственно, преимущественном разрастании торцевой грани. Отсутствие бокового разрастания также говорит о кристаллографическом совершенстве сформированных микроструктур. В ряде случаев оказалось, что наблюдаемый процесс кристаллизации охватывает значительную площадь поверхности мембраны (рис.6,б).

Чтобы следить за разрастанием микрокристаллов, следует анализировать ситуацию в порах в процессе роста. Для этого на разных стадиях процесса сколы трековых мембран были изготовлены по ранее разработанной методике [20], основанной на предварительной обработке полимера ультрафиолетовым излучением (фотоокислительная деструкция придает ему хрупкость). Внутри пор ясно видны микрокристаллические образования, наличие которых подтверждает роль развитой поверхности пор в наблюдаемом явлении массовой кристаллизации (рис.7,а). Более контрастные изображения микрокристаллов внутри каналов на поперечных сколах мембран дает режим обратно рассеянных электронов. Его применение обусловлено большим различием атомных весов элементов, образующих мембрану, и йода, входящего в состав исследуемых микрокристаллов. Видно, что значительная часть образований находится и внутри поры, и снаружи (рис.7,б).

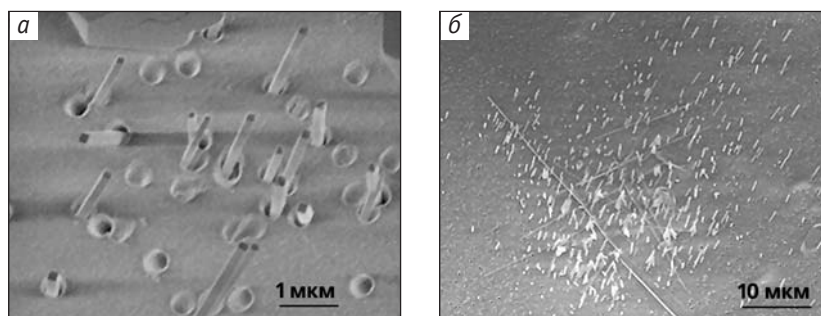


Рис.6. Микрофотография поверхности трековой мембраны из ПЭТФ с микрокристаллами HI_3 : ансамбль микрокристаллов (а) и панорама поверхности (б). Снимки сделаны на сканирующем электронном микроскопе JSM 7401F с разным увеличением.

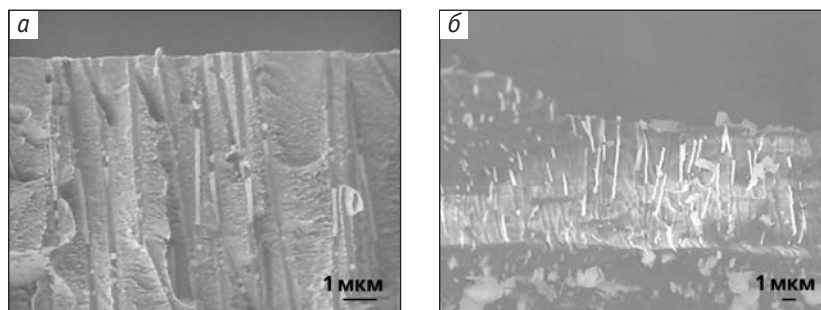


Рис.7. Микрокристаллические образования внутри пор трековой мембраны. Снимки сделаны на сканирующем электронном микроскопе JSM 7401F в стандартном режиме (а) и в режиме обратно рассеянных электронов (б). Белым высвечен йод.

Таким образом, методом принудительного течения пересыщенных кристаллизационных растворов через поры трековых мембран можно вырастить монокристаллические микрообразования. Очень существенно, что последние при выходе из пор сохраняют свои поперечные размеры и направления, задаваемые мембраной.

* * *

Получение трековых наночастиц нового поколения и исследование их свойств позволят со-

здать мембранные устройства с повышенной производительностью и селективностью, а также получить шаблоны для формирования вторичных наноструктур.

Потребность в наноматериалах различных типов будет постоянно нарастать — XXI век не случайно назван веком нанотехнологий и наноматериалов. Применение метода матричного синтеза на основе ТМ даст возможность получать материалы одного из таких типов дешевым поточным способом. ■

Литература

1. Нанотехнология в ближайшем будущем: прогноз направления исследований / Пер. с англ.; Ред. М.К.Роко, Р.С.Уильямс, М.Аливисатос. М., 2002.
2. *Ovchinnikov V.V., Belushkina I.A., Vorobiev E.D., Sbestakov V.D.* Suitability of polyethylene terephthalate heavy-ion track membrane for protecting the environment in clean rooms and sterile closed apparatus // *Separation Technol.* 1992. 2 July. P.106—113.
3. *Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M.* // *Nuclear Tracks in Solids. Principles and Applications.* Berkely, 1975.
4. *Апель П.Ю.* Кондуктометрические исследования структуры треков многозарядных ионов в различных полимерах // *Химия высоких энергий.* 1991. Т.25. № 2. С.132—137.
5. *Мчедlishvili Б.В., Виленский А.И., Олейников В.А.* Исследование структуры треков ионов Хе в полиэтилентерефталате // *Химия высоких энергий.* 1992. Т.26. № 4. С.300—304.
6. *Apel P.Yu., Didik A. Yu., Kravets L.I., Kuznetsov V.I.* Track structure in some heavy-ion irradiated plastic films // *Nucl. Tracks. Radiat. Meas.* 1990. V.17. P.191—193.
7. *Semenyuk A.V., Svergun D.I., Mogilevski L.Y. et al.* Small angle X-ray scattering investigation of the pore structure of nuclear filters // *J. Appl. Cryst.* 1991. V.24. P.809—810.
8. *Vilensky A.I., Zagorski D.L., Apel P., Yu. et al.* Thermal regression of latent tracks in polymer irradiated by high energy heavy ions // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2004. V.218 (B). P.294—299.
9. *Apel P., Schulz A., Spobr R. et al.* Tracks of very heavy ions in polymers // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 1997. V.131 (B). P.55—63.
10. *Vilensky A.I., Zagorski D.L., Bystrov S.A.* Investigation of latent tracks in polyethyleneterephthalate // *Surface Science.* 2002. V.507—509. P.911—915.
11. *Мчедlishvili Б.В., Березкин В.В., Васильев А.Б. и др.* Проблемы и перспективы развития наномембранной технологии // *Кристаллография.* 2006. Т.51. № 5. С.906—911.
12. *Apel P.Yu., Blonskaya I.V., Orelovitch O.L.* Effect of nanosized surfactant molecules on the etching of ion tracks: new degrees of freedom in design of pore shape // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2003. V.209 (B). P.329—334.
13. *Чураев Н.В.* О механизме обратноосмотического разделения водных растворов электролитов // *Коллоид. журн.* 1985. Т.47. С.112—119.
14. *Березкин В.В., Нечаев А.Н., Мчедlishvili Б.В.* Трековые мембраны как модельная пористая система для исследования механизма разделения многокомпонентных водных растворов электролитов // *Коллоид. журн.* 1995. Т.57. С.599—602.
15. *Митрофанова Н.В., Нечаев А.Н., Хохлова Т.Д., Мчедlishvili Б.В.* Адсорбция белков и красителей на полиэтилентерефталатных трековых мембранах, модифицированных полимерами // *Коллоид. журн.* 2003. Т.65. № 2. С.248—251.
16. *Berezkin V.V., Mitrofanova N.V., Volkov V.I. et al.* Electrostatic properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. V.104. №1—3. P.325—331.
17. *Березкин В.В., Киселева О.А., Нечаев А.Н. и др.* Электропроводность растворов KCl в порах ядерных фильтров и их электроповерхностные свойства // *Коллоид. журн.* 1994. Т.56. № 3. С.319—325.
18. *Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., Савина И.А., Мчедlishvili Б.В.* Электроповерхностные свойства исходных и модифицированных ядерных фильтров в растворах NaCl // *Коллоид. журн.* 1990. Т.52. № 5. С.895—900.
19. *Березкин В.В., Васильев А.Б., Цыганова Т.В. и др.* Асимметричные трековые мембраны: поверхностные и эксплуатационные свойства // *Мембраны.* 2008. № 4. С.3—8.
20. *Orelovitch O.L., Apel P.Yu., Sartowska B.* Preparation of porous polymer samples for SEM: combination of photooxidation degradation with freeze fracture technique // *Materials Chemistry and Physics.* 2003. V.81. №2. P.349—351.

Рентгеновские методы — нанотехнологиям



член-корреспондент РАН М.В.Ковальчук,
Н.Н.Новикова,
доктор физико-математических наук,
С.Н.Якунин,
кандидат физико-математических наук

Открытие в 1895 г. рентгеновских лучей радикально изменило представления о строении окружающего мира и в значительной степени стимулировало развитие новых направлений науки и техники. Осознание исключительных возможностей этого излучения пришло очень быстро, и уже к середине XX в. рентгеновские методы становятся мощным инструментом для изучения атомарной структуры самых разнообразных материалов. Однако настоящий рывок в развитии этих исследований был сделан благодаря широкому освоению синхротронов. Последние два десятилетия XX в. стали поистине ренессансом рентгеновской физики. Уникальные свойства синхротронного излучения, в первую очередь высокая интенсивность и когерентность, позволяют значительно увеличить пространственное разрешение, чувствительность и точность измерений [1]. В результате ученые получили надежные методы для характеристики пленок толщиной всего в несколько моноатомных слоев, и это не только существенно расширило наши знания о строении наноразмерных объектов, но и способствовало взрывному развитию технологического прогресса.

Современные нанотехнологии оперируют единичными атомными слоями и кластерами, открывая неограниченные возможности для создания искусственных материалов, которых никогда не знала природа. Успешное развитие этого направления просто немыслимо без разработки адекватных методов диагностики, обеспечивающих получение наиболее полной информации об основных характеристиках наносистем и протекающих в них процессах. Лидирующее место среди таких методов принадлежит структурной диагностике на основе рентгеновского излучения. С ее помощью мы все глубже проникаем в тайны строения материи; мы научились понимать, как свойства того или иного материала связаны с его структурой, и сумели вмешаться в процесс созда-

ния вещества. Все это позволяет целенаправленно разрабатывать новые технологии, избегая множества «ложных стартов» и блужданий в потемках.

О современных рентгеновских методах структурной диагностики слоистых наноматериалов и пойдет речь в настоящей статье.

Многослойные наноструктуры

Идея создания искусственных слоистых структур, которые обладают свойствами, не существующими у природных материалов, была сформулирована еще в 1962 г. Л.В.Келдышем. Он предложил целенаправленно влиять на законы движения электронов в полупроводниковых кристаллах путем периодического изменения их состава и структуры. В то время технически осуществимым оказалась только периодическая модуляция свойств кристалла ультразвуковой волной. Современные технологии позволяют «сконструировать» практически любую периодическую модуляцию состава и структуры, обеспечивая уникальные свойства новых материалов.

Условно твердотельные периодические структуры можно разделить на два класса. Прежде всего это полупроводниковые сверхрешетки, состоящие из тонких кристаллических слоев двух полупроводников, повторяющихся в одном направлении. Период сверхрешетки обычно составляет от нескольких десятков до сотен ангстрем, что меньше длины свободного пробега электронов, но больше постоянной кристаллической решетки материалов. Это позволяет заметно изменять зонную структуру исходных веществ: происходит расщепление параболических зон в мини-зоны и образование энергетических подзон с энергией, определяемой периодическим потенциалом сверхрешетки.

Получают полупроводниковые сверхрешетки методами газовой эпитаксии из металлоорганических соединений и молекулярно-лучевой эпитаксии. Для таких систем характерны: формиро-

вание мини-зонного спектра в сверхрешетках, содержащих много квантовых ям, которые разделены туннельно-прозрачными барьерами; резонансное туннелирование между ними; нелинейные электрические и оптические явления. Полупроводниковые многослойные системы широко применяются в резонансно-туннельных диодах, каскадных лазерах и фотоприемниках среднего и дальнего ИК-диапазонов, высокочастотных полевых транзисторах с высокой подвижностью электронов.

Другой важный класс искусственных слоистых наноструктур — многослойные рентгеновские зеркала, которые состоят из чередующихся аморфных или поликристаллических слоев. Для получения таких систем применяются методы вакуумного распыления (магнетронное или лазерное), а также молекулярно-лучевой эпитаксии. Основная область применения многослойных рентгеновских зеркал — оптика мягкого рентгеновского и дальнего ультрафиолетового излучения. Дело в том, что использование монокристаллов, которые являются по существу природными дифракционными оптическими элементами, позволяет решать задачи спектрального анализа и управления рентгеновским излучением лишь в области длин волн от 0.01 до 1 нм. Большая же часть мягкого рентгеновского диапазона между вакуумным ультрафиолетом и жестким рентгеном оказалась вне досягаемости для совершенных кристаллов.

В многослойных рентгеновских зеркалах используют комбинации материалов и толщины слоев, которые обеспечивают наиболее сильное отражение в диапазоне длин волн от экстремального ультрафиолетового излучения (60 нм) до жесткого рентгеновского (0.01 нм). Отметим, что в этой спектральной области самая большая длина волны в 6000 раз превышает самую короткую, тогда как для области видимого света это соотношение ~2. Соответственно, настолько же шире круг явлений природы, для которых мягкое рентгеновское и дальнее ультрафиолетовое излучение оказывается наиболее подходящим источником информации (термоядерная плазма, горячие звезды, органические системы и т.д.).

Сегодня многослойные рентгеновские зеркала широко применяются как дисперсионные элементы для спектральных исследований, в приборах элементного анализа, в объективах рентгеновских космических телескопов, в оптических системах современных литографов, для монохроматизации и фокусировки излучения синхротронов или лазеров на свободных электронах.

Основные функциональные свойства таких систем в значительной степени зависят от различных дефектов, возникающих в процессе их изготовления. В первую очередь это межплоскостные шероховатости, флуктуации периода, несоответствие плотностей материалов слоев плотнос-

тям материалов в массивных образцах. Изготовление многослойных рентгеновских зеркал достаточно высокого структурного качества относится к сложнейшим технологическим задачам. Поэтому проблема развития надежных методов диагностики слоистых наноструктур стоит сегодня в ряду наиболее важных. И здесь поистине неограниченные возможности открывают современные высокоразрешающие рентгеновские методы, позволяющие получать детальную информацию о структуре и свойствах поверхности и тонких приповерхностных слоев. Особое место в этом ряду занимают методы, дающие спектрально-селективную структурную информацию, такие как метод стоячих рентгеновских волн (СРВ).

Как победить экстинкцию

Общие принципы метода СРВ детально рассмотрены в обзорах [2, 3], поэтому напомним лишь основную идею метода. Стоячая рентгеновская волна формируется в режиме динамической дифракции в совершенном кристалле как результат суперпозиции падающей и дифрагированной волн. Период СРВ равен периоду кристалла. Важная особенность волнового поля СРВ — смещение узлов и пучностей относительно атомных плоскостей внутри кристалла при изменении угла падения рентгеновского пучка в пределах брэгговского пика. Это приводит к резким модуляциям интенсивности вторичного излучения, возникающего при неупругом рассеянии рентгеновских лучей (характеристической флуоресценции, фото- и оже-электронов, теплового и комптоновского рассеяния и др.). Причем форма угловой зависимости выхода однозначно определяется положением атома-источника вторичного излучения внутри кристалла. Другими словами, измеряя одновременно зависимость рентгеновского отражения и выхода вторичных излучений от угла падения, можно локализовать в масштабе периода стоячей волны расположение атома. Применение метода СРВ для исследования монокристаллов позволило решать многие актуальные проблемы твердотельной микроэлектроники, базирующейся на таких кристаллах, как Si, Ge, кристаллы гранатов, полупроводниковые сверхрешетки на основе соединений АІІІВ (например, GaAs) и др.

Естественным шагом в развитии метода СРВ стало использование техники стоячих волн для анализа структурного совершенства многослойных систем, которые фактически представляют собой одномерные искусственные кристаллы с большим периодом. Первые результаты по изучению угловых зависимостей выхода флуоресцентного излучения из многослойного рентгеновского зеркала были опубликованы в 1984 г. [4]. Однако в этих экспериментах, как и при первых измерениях на монокристаллах, эффектов, кото-

рые связаны с движением СВВ относительно слоев зеркала, обнаружено не было. Это оказалось результатом экстинкции — явления, которое можно назвать визитной карточкой динамической дифракции* рентгеновского излучения.

Чтобы понять суть проблемы экстинкции, рассмотрим зависимость интенсивности волнового поля внутри многослойной периодической системы при различных значениях угла падения вблизи брэгговского максимума (рис.1). Сразу бросается в глаза резкое уменьшение глубины проникновения поля в пределах области брэгговской дифракции. Проникновение рентгеновского излучения в периодическую структуру в условиях динамической дифракции определяется глубиной $N_{\text{экс}}$, на которой происходит «перекачка» энергии из первичной волны в рассеянную. Для слоев, расположенных на не слишком больших глубинах ($N < N_{\text{экс}}$), где эффект экстинкции практически не сказывается, интенсивность поля меняется при изменении угла в соответствии с изменением положения узлов и пучностей СВВ (рис.2). На больших глубинах ($N > N_{\text{экс}}$) в результате экстинкции интенсивность прошедшего пучка обращается в нуль и суммарное поле резко падает, так что эффекты, связанные с движением стоячей волны, не влияют на ход угловой зависимости выхода вторичного излучения.

Теперь становится понятным, что характер структурной информации, получаемой методом СВВ, зависит в первую очередь от типа используемого вторичного процесса. Если глубина выхода вторичного процесса меньше, чем характерная

* В режиме динамической дифракции приходится учитывать ослабление первичного пучка за счет рассеяния; в кинематическом режиме им можно пренебречь.

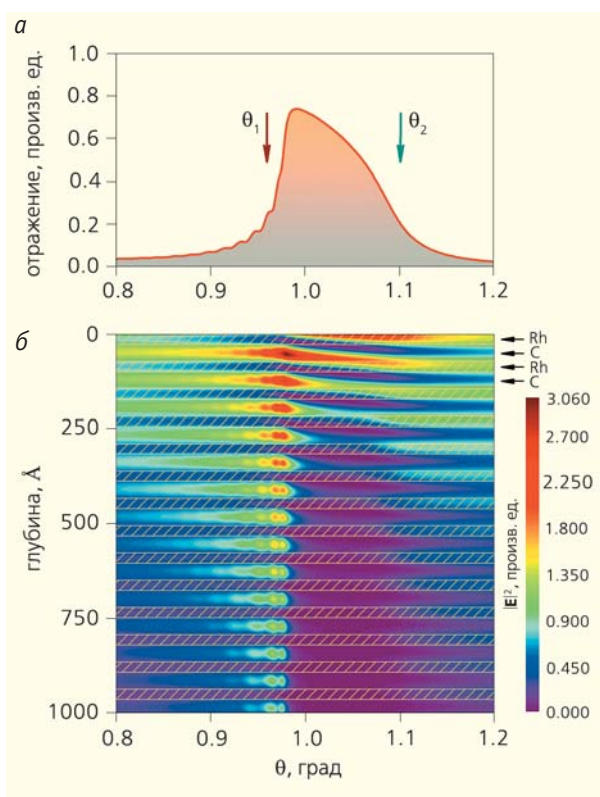
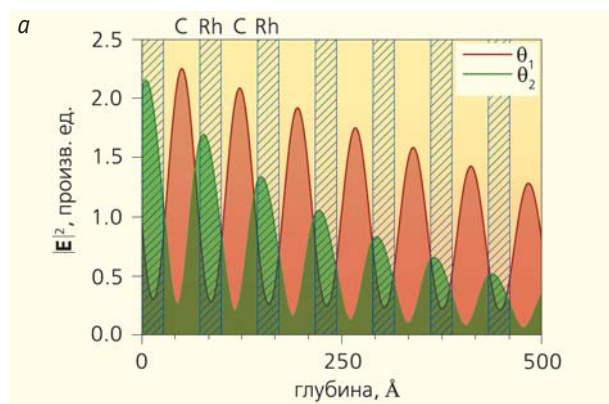


Рис.1. Кривая рентгеновского отражения в области брэгговской дифракции на многослойной периодической системе, состоящей из 40 пар слоев родий/углерод с периодом $d = 72 \text{ \AA}$, толщина родия $d_{\text{Rh}} = 27 \text{ \AA}$ (а). Структура волнового поля, формирующегося в многослойной периодической системе родий/углерод в условиях динамической дифракции (б). Показано распределение интенсивности волнового поля $|E|^2$ по глубине при различных углах падения θ .

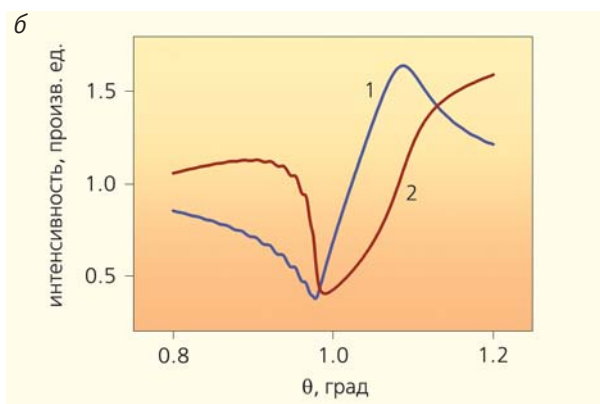


Рис.2. Распределение интенсивности волнового поля $|E|^2$ в многослойной периодической системе родий/углерод для двух углов θ_1 и θ_2 , отмеченных на предыдущем рисунке (а). Интенсивность выхода вторичного излучения с различной глубиной выхода (б). В верхних слоях периодической системы хорошо видно движение СВВ при изменении угла: слева от центра брэгговского пика (при $\theta = \theta_1$) положение узлов СВВ совпадает со слоями родия, при увеличении угла волна смещается, и при $\theta = \theta_2$ пучности СВВ приходятся на слои родия. В соответствии с этим на угловой зависимости выхода вторичного излучения от атомов родия, расположенных у поверхности зеркала, наблюдаются резкие модуляции: при $\theta = \theta_1$ минимум интенсивности, а при $\theta = \theta_2$ максимум (кривая 1). Для слоев родия, лежащих дальше от поверхности, модуляции отсутствуют из-за эффекта экстинкции (кривая 2).

глубина проникновения волнового поля $N_{\text{экс}}$, интенсивность выхода такого вторичного процесса будет определяться движением узлов и пучностей стоячей рентгеновской волны. При этом на кривой выхода образуются резкие модуляции в пределах области брэгговского пика, отражающие интерференционный характер внутреннего волнового поля.

Совсем другая ситуация наблюдается для вторичных излучений с большой глубиной выхода. В этом случае вне области брэгговского отражения в результирующую интенсивность выхода вторичного излучения дают вклад все слои периодической системы, для которых внутреннее поле отлично от нуля. Внутри области брэгговского отражения глубина проникновения поля резко сокращается, следовательно, уменьшается число слоев, эмитирующих вторичное излучение, в результате на кривой выхода в области брэгговского максимума возникает характерный провал.

Впервые модуляции на угловой зависимости выхода от рентгеновского зеркала удалось экспериментально зафиксировать в серии экспериментов [5]. Это стало возможным благодаря использованию вторичного процесса с малой глубиной выхода (внешний фотоэффект). Образец представ-

лял собой многослойную систему, состоящую из 40 пар слоев родий/углерод с периодом $d = 72 \text{ \AA}$. В эксперименте регистрировалось как флуоресцентное излучение, так и выход фотоэлектронов из атомов родия, рис.3. Резкое различие угловых зависимостей объясняется разной глубиной выхода: для Rh-флуоресценции эта величина составляет $500\,000 \text{ \AA}$, что значительно превосходит не только глубину проникновения поля в области брэгговского отражения, но и суммарную толщину слоев родия в многослойном зеркале. Неудивительно, что на этой кривой эффект экстинкции проявляется в полной мере.

Глубина выхода фотоэлектронов равна 67 \AA ; значит, это вторичное излучение выходит преимущественно из верхних слоев родия, в которых изменение волнового поля целиком определяется движением СРВ. Это позволило наблюдать ярко выраженные модуляции на кривой выхода фотоэлектронов. Так было получено убедительное доказательство существования СРВ в объеме многослойных структур.

Как использовать «генератор» СРВ

Одно из самых востребованных направлений в применении метода СРВ связано с изучением тонких пленок, осажденных на поверхность периодической системы, которая обеспечивает формирование интенсивного дифракционного пучка. Такая подложка играет роль «генератора» СРВ: при изменении угла падения в пределах области брэгговской дифракции положение узлов и пучностей СРВ относительно слоя смещается — стоячая волна как бы сканирует его по толщине. В результате на угловой зависимости выхода вторичного излучения от слоя будут наблюдаться характерные модуляции, форма которых строго определяется параметрами пленки. Чтобы наблюдать такие эффекты, необходимо использовать СРВ с периодом большим, чем толщина слоя. Если слой окажется слишком «толстым» по сравнению с периодом волны, то при изменении угла падения равное количество атомов слоя попадет в узлы и пучности волнового поля. В этом случае угловая зависимость выхода вторичного излучения от пленки повторит по форме кривую рентгеновского отражения и не будет зависеть от параметров самой пленки, так что такие измерения не дадут никакой структурной информации.

Идеальными «генераторами» СРВ по праву считаются многослойные рентгеновские зеркала: подбирая соответствующие параметры зеркала, в первую очередь величину периода, можно изготовить «генератор» СРВ, который будет оптимальным для диагностики той или иной пленки [6]. Применение метода СРВ для характеристики тонких аморфных и поликристаллических пленок открывает принципиально новые возможности

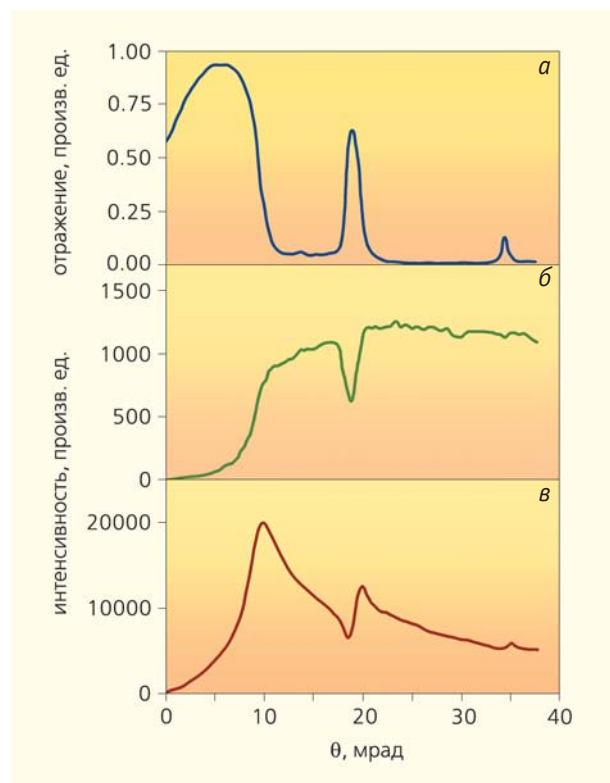


Рис.3. Экспериментальные угловые зависимости рентгеновского отражения (а) и выхода вторичных излучений: Rh-флуоресценции (б) и фотоэмиссии от атомов родия (в) от многослойного зеркала родий/углерод (40 пар слоев Rh/C, период $d = 72 \text{ \AA}$, толщина родия $d_{\text{Rh}} = 27 \text{ \AA}$).

для диагностики самих многослойных рентгеновских зеркал. Ведь такие пленки фактически представляют собой «строительный материал» для создания многослойного зеркала. Напомним, что традиционные методы диагностики рентгеновских зеркал основаны на анализе кривой рентгеновского отражения (в области полного внешнего отражения и главных брэгговских пиков) и дают интегральную информацию обо всех слоях, участвующих в дифракционном процессе. В отличие от них, метод СРВ позволяет определять параметры отдельных слоев, а также изучать тонкие эффекты, возникающие на их границах.

Яркий пример таких исследований — серия экспериментов по изучению отдельных пар нанослоев металл/углерод [6, 7]. В работе [6] образец представлял собой пленку железа, осажденную на многослойное зеркало, верхним слоем которой был углерод (рис.4). Один участок пленки железа затем закрывали слоем углерода. На рис.5 представлены экспериментальные угловые зависимости выхода флуоресценции от железа для двух участков пленки, записанные в области первого брэгговского отражения от многослойного зеркала. Хорошо видны различия в форме этих кривых, которые однозначно указывают на увеличение толщины пленки железа на открытом участке. Математическая обработка экспериментальных данных позволила определить толщину пленки на открытом и защищенном участках — 36 Å и 22 Å соответственно. Отметим, что в определенном смысле это был модельный эксперимент —

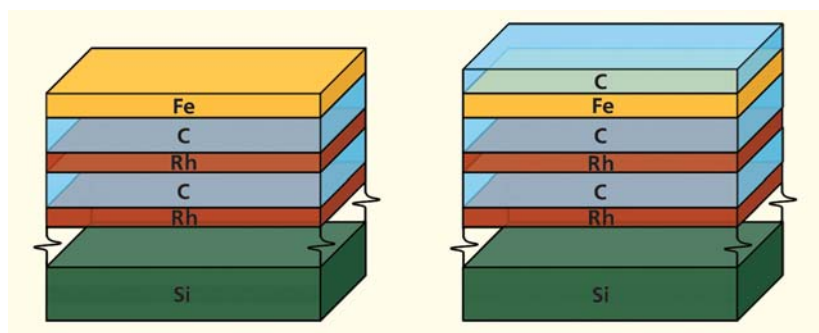


Рис.4. Структура образца: пленка железа нанесена на многослойную периодическую систему Rh/C. Один участок пленки железа затем закрывали слоем углерода.

решалась задача с заранее известным ответом. Понятно, что при взаимодействии с атмосферой из-за образования окислов и гидроокислов толщина слоя железа должна увеличиться. Тем не менее эта постановочная работа была очень важна с точки зрения отработки методики диагностики тонких пленок при помощи СРВ, что позволило перейти к решению более сложных вопросов.

В работе [7] метод СРВ был использован для изучения влияния отжига на параметры пары металл/углерод. Исследование термостабильности параметров многослойных зеркал напрямую связано с применением таких систем в качестве рентгенооптических элементов на интенсивных пучках синхротронного излучения. Известно, что тепловые нагрузки в этом случае приводят к образованию интерметаллических соединений, кристаллизации аморфных компонент, взаимной диффузии между слоями, росту шероховатости границ раздела. Все эти процессы, разумеется, существенно изменяют рентгенооптические характеристики многослойных зеркал.

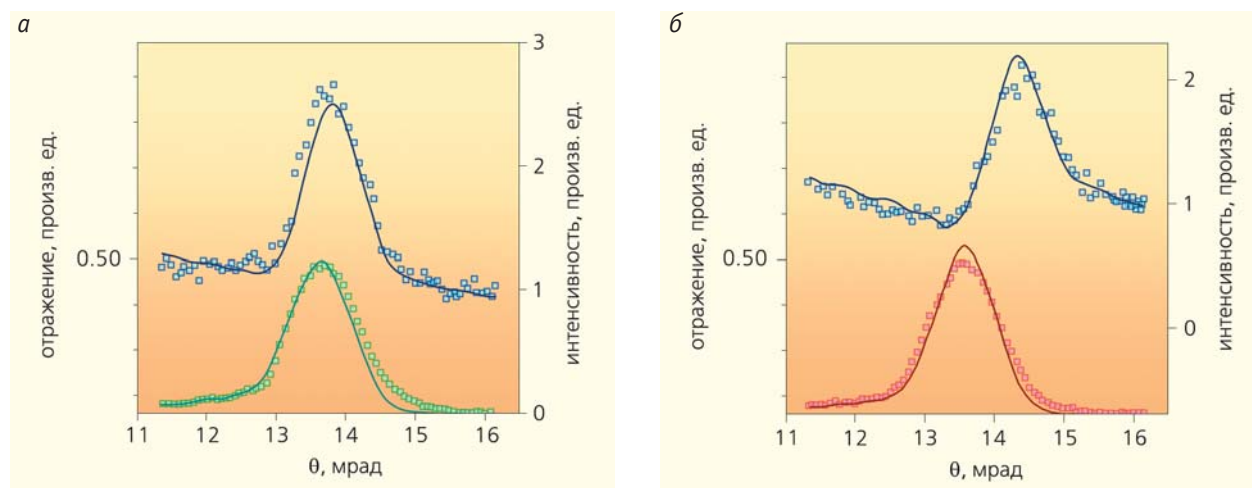


Рис.5. Угловые зависимости рентгеновского отражения (нижняя кривая) и выхода Fe-флуоресценции (верхняя кривая) для двух участков пленки железа на открытом (а) и защищенном (б) участках, записанные в угловой области первого брэгговского отражения от многослойного зеркала.

Были проведены две серии измерений. В первой серии «генератором» СВЧ служило многослойное зеркало Cr/C, во второй — многослойное зеркало W/C. В обоих случаях верхним слоем многослойного зеркала был углерод. На поверхность многослойного зеркала был нанесен слой никеля, который сверху закрывали еще одним слоем углерода. Температура отжига составляла 130°, 200°, 250° и 300°C (оба зеркала оставались при таком отжиге термостабильными). Интрига этих измерений состояла в том, что поведение пары Ni/C при нагреве имело совершенно различный характер. В первой серии измерений, согласно анализу экспериментальных данных, толщина слоя никеля не изменилась при нагреве во всем диапазоне температур, в то время как толщина слоя углерода, расположенного непосредственно под слоем никеля, заметно возросла (с 68 до 90 Å) уже после отжига при $T = 130^\circ\text{C}$ и оставалась практически постоянной при дальнейшем нагреве. Это можно заметить даже из простого сравнения угловых зависимостей выхода флуоресценции от никеля, зарегистрированных при различных температурах в первой серии измерений (рис.6). Во второй серии изменения в параметрах пары Ni/C наблюдались только при $T = 300^\circ\text{C}$ — произошло незначительное увеличение толщин слоев как углерода, так и никеля ($d_{\text{Ni}} = 31 \text{ \AA}$, $d_{\text{C}} = 14 \text{ \AA}$ для неотожженного образца, и $d_{\text{Ni}} = 37 \text{ \AA}$, $d_{\text{C}} = 19 \text{ \AA}$ после нагрева).

Полученные результаты объясняются различиями в условиях осаждения пленок. Хотя в обоих случаях был использован один и тот же метод осаждения (лазерное напыление), при изготовлении образца для первой серии скорости потока масс для Ni и C были на порядок выше, чем для второй.

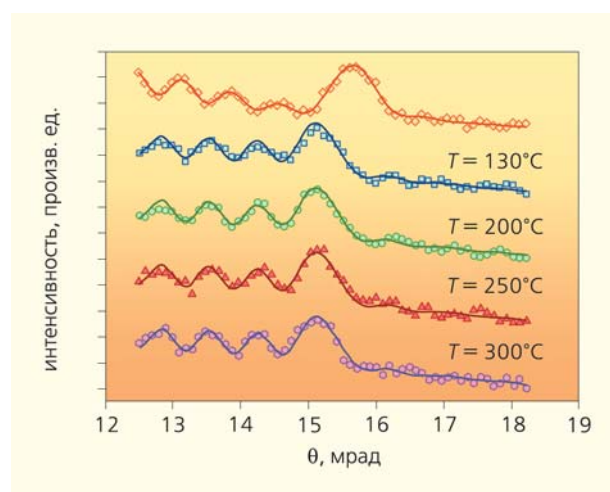


Рис.6. Угловые зависимости выхода Ni-флуоресценции для пленки никеля, отожженной при нескольких температурах в интервале 130—300°C. Экспериментальные кривые получены в области первого брэгговского отражения от многослойного зеркала Cr/C.

Как работает кинематика

Еще один вариант метода СВЧ основан на измерениях в условиях кинематической дифракции, когда эффект экстинкции практически не искажает модуляции на кривых выхода флуоресценции. Такая ситуация наблюдается на многослойных структурах с небольшим числом периодов. В этом случае интенсивность брэгговского отражения мала, а значит, модуляции на кривых выхода будут слабыми, что, конечно, затрудняет измерения. Тем не менее важное преимущество СВЧ при кинематической дифракции — возможность получить информацию о каждом периоде многослойной системы.

Такой подход был использован в работе [8], посвященной исследованию полупроводниковых сверхрешеток на основе Si/Ge. Эти структуры находят практическое применение при создании элементной базы для СВЧ-электроники гигагерцового и терагерцового диапазонов, оптоэлектронных устройств и квантовой вычислительной техники. Для получения заданных свойств технологи используют ряд приемов, позволяющих «зажать» слой германия толщиной в несколько моноатомных слоев между слоями кремния или сделать слой германия не сплошным, а состоящим из отдельных островков. Переход от двумерного роста к трехмерному при низкотемпературной эпитаксии германия на кремнии и механизмы начальной стадии саморазмещения нанометровых островков как раз и изучались в [8] методом СВЧ. Подобные механизмы достаточно хорошо изучены при высокотемпературной (500—700°C) гетероэпитаксии Ge на Si [9, 10]. При низких же температурах роста (250—350°C) можно ожидать формирования ансамблей нанокластеров с новыми характеристиками из-за низкой подвижности адатомов и подавления взаимной диффузии германия и кремния.

Si/Ge-наноструктуры, исследованные в [8], были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si (001). Структуры состояли из четырех слоев германия, осажденных при температуре $T = 300^\circ\text{C}$, которые были разделены кремниевыми барьерами толщиной 10 нм, выращенными при температуре $T = 450^\circ\text{C}$. Толщина германия изменялась от образца к образцу от 2 до 12 монослоев с шагом в два монослоя (ширина одного монослоя $\approx 0.14 \text{ нм}$), что позволило проследить свойства таких эпитаксиальных систем при переходе от послойного (двумерного) роста к образованию отдельных островков (квантовых точек).

Основной эффект, который может возникать при переходе от двумерного роста слоя к трехмерному, — изменение морфологии растущей поверхности, когда гладкие границы раздела слоев уступают место границам с выраженным рельефом. Тогда для анализа внутренней структуры многослойных периодических систем с различной морфологией роста лучше всего подходят методы стоячих рентгеновских волн и рентгеновской рефлек-

тометрии, обладающие наивысшей чувствительностью к распределению атомов по глубине структуры и к состоянию внутренних интерфейсов.

Угловые зависимости коэффициента рентгеновского отражения были использованы для интегральной оценки эволюции внутренних границ при увеличении толщины германиевого слоя. Наиболее яркие экспериментальные результаты, показанные на рис.7, относятся к структурам из 5 и 12 монослоев Ge. Теоретический анализ экспериментальных данных рентгеновской рефлектометрии позволил восстановить параметры исследованных структур (период сверхрешеток, толщины и плотности отдельных слоев, ширина интерфейсов). Для структур с толщиной слоя германия 2–3–5–7 монослоев характерны приблизительно одинаковые значения ширины внутренних интерфейсов (от 4 до 6 Å). При увеличении толщины слоя германия в структурах ширина интерфейсов стремительно возрастает (для 10 и 12 монослоев Ge последняя составляла 10–12 и 20–22 Å соответственно), что объясняется изменением морфологии растущей поверхности.

Угловые зависимости выхода флуоресцентного излучения (рис.8,а,б), регистрируемые в методе

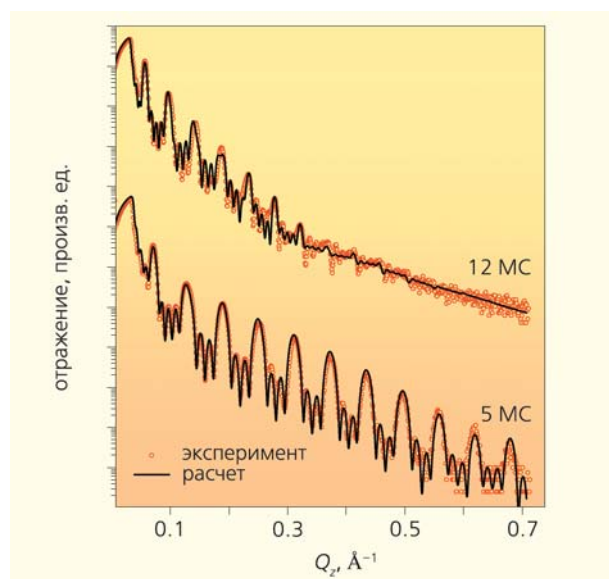


Рис.7. Угловые зависимости коэффициента зеркального отражения для образцов с 5 и 12 монослоями германия. Пару повторяющихся слоев Si/Ge можно рассматривать как элементарную ячейку сверхрешетки. Тогда серия выраженных пиков на экспериментальных зависимостях однозначно интерпретируется как дифракционные максимумы различных порядков. Период таких пиков определяется толщиной пары слоев Si и Ge. Осцилляции с меньшим периодом зависят от толщины всей эпитаксиальной структуры. Наблюдаемое в одном из образцов «замытие» сверхструктурных максимумов происходит за счет увеличения доли диффузной компоненты рассеяния, вызванной формированием выраженного рельефа межслойных границ.

стоячих рентгеновских волн, охватывают область полного внешнего отражения и три порядка дифракционных пиков. Положение, амплитуда и форма характерных модуляций в области дифракционных пиков связаны с формой распределения атомов германия в сверхрешетках. Для структуры, содержащей 5 монослоев, профиль распределения германия имеет симметричную форму, в то время как для структуры из 12 монослоев полученный профиль резко асимметричен и имеет сильное размытие нижней гетерограницы. Различный характер распределения германия, по-види-

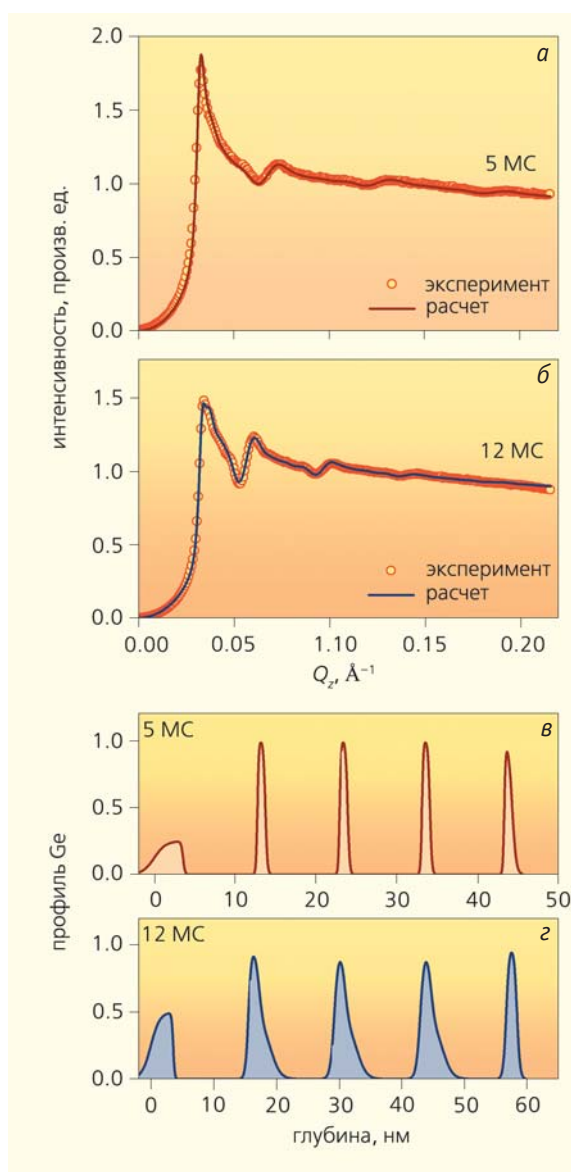


Рис.8. Угловые зависимости выхода Ge-флуоресцентного излучения от образцов с 5 (а) и 12 (б) монослоями германия и соответствующие профили распределения электронной плотности (в, г). Исследования проводились на синхротронной станции «Ленгмюр» Курчатовского центра синхротронного излучения.

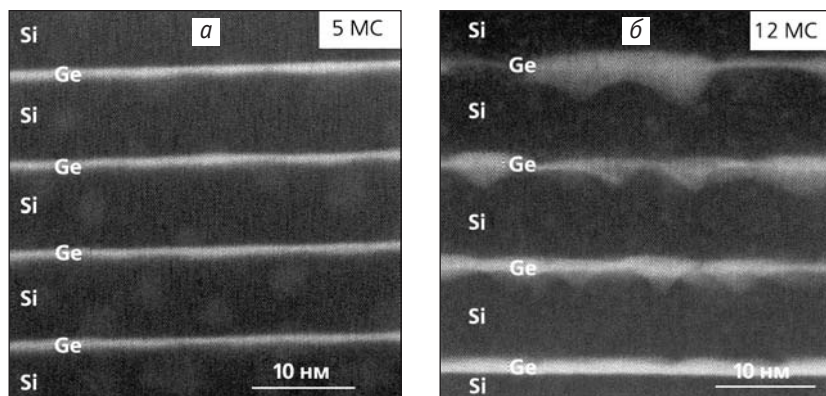


Рис.9. Электронно-микроскопические изображения поперечных срезов образцов с 5 (а) и 12 (б) монослоями германия.

тому, связан с изменением морфологии роста германия при изменении его толщины. Однако такой профиль не может соответствовать распределению атомов в квантовых точках традиционной пирамидальной формы. В случае пирамидальных квантовых точек на смачивающем слое следовало бы ожидать максимальной концентрации германия внизу слоя с ее уменьшением к поверхности слоя, в то время как полученный профиль демонстрирует противоположное поведение.

Для подтверждения результатов СРВ измерения были выполнены электронно-микроскопические исследования поперечных срезов структур (рис.9). На этих изображениях четко видно, что слой германия из 5 монослоев сплошной, с достаточно резкими границами, в то время как слой германия из 12 монослоев состоит из «перевернутых пирамид», ограниченных дефектами упаковки или дислокациями несоответствия. Такая экзотическая форма

трехмерных островков германия в виде перевернутых пирамид хорошо согласуется с данным СРВ (рис.8,з) и связана с особенностями процесса роста Si-Ge-структур при низкотемпературной эпитаксии.

* * *

Термин «нанотехнологии» появился сравнительно недавно — в середине 1970-х г.г. Сегодня стало очевидно, что это направление науки и техники имеет стратегическое значение для развития нашей цивилизации в XXI в. Фактически у нас на глазах происходит нанотехнологическая революция: нанотехнологии уверенно входят в повседневную жизнь, все шире используются в промышленном производстве, интенсивно идет процесс их «индустриализации». Понятно, что эффективность научных исследований и технических разработок в этой области в значительной степени зависит от создания методов характеристики нанобъектов. Ведь речь идет о «конструировании» материалов и устройств, невидимых простым глазом. Поистине захватывающие перспективы для изучения внутреннего строения материалов с наноразмерной организацией открывают рентгеновские методы, получившие принципиально новые возможности благодаря освоению синхротронных источников. Можно без преувеличения утверждать, что рентгеновское излучение становится метрологией нанотехнологий. И, значит, развитие рентгеновских исследований в нашей стране — залог технологической независимости в будущем. ■

ческая революция: нанотехнологии уверенно входят в повседневную жизнь, все шире используются в промышленном производстве, интенсивно идет процесс их «индустриализации». Понятно, что эффективность научных исследований и технических разработок в этой области в значительной степени зависит от создания методов характеристики нанобъектов. Ведь речь идет о «конструировании» материалов и устройств, невидимых простым глазом. Поистине захватывающие перспективы для изучения внутреннего строения материалов с наноразмерной организацией открывают рентгеновские методы, получившие принципиально новые возможности благодаря освоению синхротронных источников. Можно без преувеличения утверждать, что рентгеновское излучение становится метрологией нанотехнологий. И, значит, развитие рентгеновских исследований в нашей стране — залог технологической независимости в будущем. ■

Литература

1. Ковальчук М.В. Наука и жизнь: моя конвергенция: В 2-х т. М., 2011.
2. Vartanyantz I.A., Kovalchuk M.V. Theory and applications of X-Ray standing waves in real crystals // Rep. Prog. Phys. 2001. V.64. P.1009—1084.
3. Ковальчук М.В., Желудева С.И., Носик В.Л. Рентгеновские лучи от объема к поверхности // Природа. 1997. №2. С.54—69.
4. Barbee T., Warburton W. X-ray evanescent-and standing-wave fluorescence studies using a layered synthetic microstructure // Materials Letters. 1984. V.3. P.17—23.
5. Желудева С.И., Ковальчук М.В., Новикова Н.Н. и др. Стоячие рентгеновские волны в многослойных синтетических структурах // Письма в ЖТФ. 1989. Т.15. Вып.20. С.49—54.
6. Zheludeva S.I., Kovalchuk M.V., Novikova N.N., Sosphenov A.N. X-Ray standing waves in LSM for characterization of ultra-thin films // J. Phys. D. Appl. Phys. 1993. V.26. P.A206—A209.
7. Желудева С.И., Ковальчук М.В., Новикова Н.Н. и др. Новые возможности метода стоячих рентгеновских волн для характеристики ультратонких слоев, составляющих многослойные структуры // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1999. №1. С.28—36.
8. Roddatis V.V., Yakunin S.N., Vasiliev A.L. et.al. The microstructural and optical properties of Ge/Si heterostructures grown by low-temperature molecular beam epitaxy // Journal of Materials Research. 2013. V.28. P.1432—1440.
9. Douglas J.P. Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits // Semicond. Sci. Technol. 2004. V.19. P.R75—R108.
10. Wang K.L., Cha D., Liu J., Chen C. Ge/Si self-assembled quantum dots and their optoelectronic device applications // Proceedings of the IEEE. 2007. V.95. P.1866—1883.

«Песнь о Гайавате» в оркестровке сейсмолога

А.А.Никонов,

доктор геолого-минералогических наук
Институт физики Земли им. О.Ю.Шмидта РАН
Москва

Речь пойдет об Америке, далекой и малоизвестной, о временах средневековых, даже первобытных, о явлениях экстраординарных, чрезвычайно редких. Интерес для неспециалиста может состоять не столько в событиях как таковых, сколько в способе (современном, научном, совсем не традиционном) получения знаний не просто любопытных, но практически важных в нашем мире. Во время работы над этой статьей я провел небольшой опрос окружающих — людей с высшим образованием. До статистических выводов дело не дошло, но кое-что любопытное выявилось. Люди старше 40—50 лет о «Песни о Гайавате» слышали, среди них есть даже такие, кто связывает ее с жизнью американских индейцев, более того — с именем Генри Лонгфелло. Молодые такими знаниями не обременены, у них в голове совсем другие песни. Они, как правило (если говорить не о гуманитариях), и имя И.А. Бунина не знают.

*Посмотри как быстро в жизни
Все забвенья поглощает!
Блекнут славные преданья,
Блекнут подвиги героев;
Гибнут знания и искусство [1].*

Божественная легенда

Ивану Алексеевичу Бунину мы обязаны не просто знакомством с «Песнью», но и признанным лучшим ее переводом, над совершенствованием стиля которого он работал свыше 30 лет. Сам он называл поэму «божественной». «Она трогает нас то величием древней легенды, то тихими радостями детства, то чистотой и нежностью первой любви, то безмятежностью трудовой жизни на лоне природы, то скорбью роковых и вечных бед человеческого существования» [1]. Не пропуская всего названного, сейсмолог в древней легенде поневоле (ибо, как говаривал Козьма Прутков, «всякий специалист подобен флюсу») сосре-

дотачивается на роковых и вечных бедах человечества.

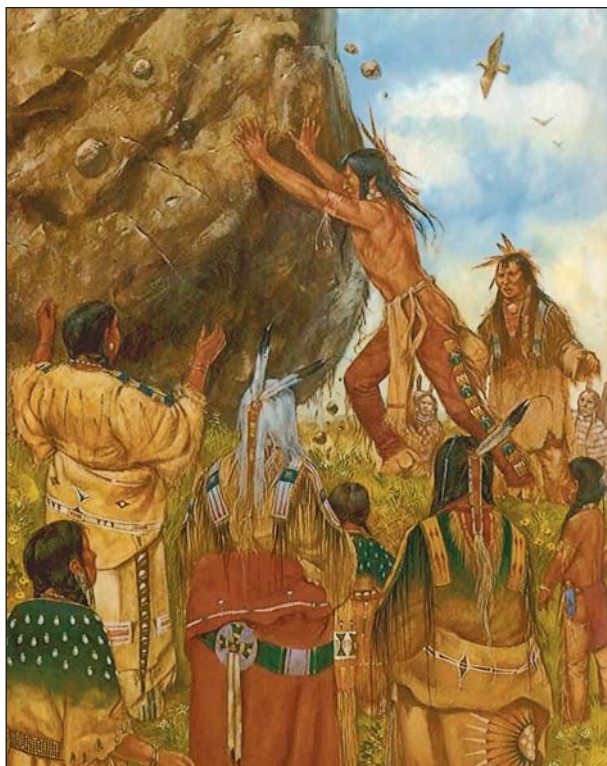
Гайавата — герой эпоса коренных жителей Северной Америки. Вся жизнь его и его племени отражена ярко, разносторонне и, само собой разумеется, возвышенно. Как и полагается героическому персонажу, он обладает сверхчеловеческими качествами, совершает благородные поступки, отважно вступает в битвы, которые обязательно выигрывает. Едва ли не главная сюжетная линия сказания — битва Гайаваты с могучим и могущественным Мэджекивисом — его собственным отцом. И какая же легенда, какая битва гигантов, какой подвиг героя может обойтись без вмешательства высших сил — земных и небесных.

Знакомясь с драматическими эпизодами в жизни персонажей легенд и сказаний разных стран и народов, нельзя не заметить, как главное, решающее, на грани жизни и смерти событие обязательно сопровождается возмущением, буйством, катаклизмом сил природных. Это необходимый фон, более того, действующий фактор героической сцены.

Примечательно, что сказание индейцев родилось задолго до открытия Нового Света, и их мышление не могло испытать какого бы то ни было влияния античных или средневековых мифов, саг, преданий. Это произведение сугубо местное, исходно оригинальное.

Главное действо

Как мы увидим далее, буйство стихий в сказании — не некое собирательное представление, а конкретное, увиденное аборигенами необычное (вероятно, даже небывалое для нескольких поколений) явление — настолько поразительное, что оно не могло не запасть глубоко в память очевидцев и, естественно, передавалось из рода в род. Иными словами, речь пойдет о реальном событии, отраженном в поэтической форме и соединенном с главным сюжетом «Песни».



«Словно град, летели камни с треском с Вавбика, утеса». Художник Р.Хук.

*Быстро встал тогда, сверкая
Грозным взором, Гайавата,
На утес занес он руку
В рукавице, Минджикэвон,
Разломал его вершину,
Раздробил его в осколки,
Стал в отца швырять свирепо:
Словно уголь, разгорелось
Гневом сердце Гайаваты...
Словно дерево под бурей,
Рассекал Эпоква воздух,
Словно град, летели камни
С треском с Вавбика, утеса,
И земля окрест дрожала,
И на тяжкий грохот боя
По горам гремело эхо,
Отзывалось: «Бем-Вава!»* [1, с.450].*

Какие конкретные природные проявления мы можем распознать в сообщаемых сказанием сведениях? Посмотрим внимательно.

Разломлена вершина утеса и раздроблена на осколки.

Камни летели с утеса «градом» и с треском.

Земля вокруг дрожала. Стоял «тяжелый», мощный грохот, по горам гремело эхо и отзывалось громом.

* Минджикэвон — рукавицы; Эпоква — тростник, шпажник; Бем-Вава — звук грома.

Разыгралась буря (гневное дыхание), гнавшая камни обратно.

Высокий тростник с корнями «бешено» вырвался «из вязкой тины» и летел, рассекая воздух как «дерево под бурей».

Для такой древности пять признаков — немало.

Разрыв вершины скального утеса, треск (растрескивание) и возникновение многих обломков типичны для землетрясения интенсивностью ≥ 9 баллов.

В горах падение множества обломков со скальных выступов вообще присуще сильным сейсмическим событиям (с горизонтальной составляющей удара). А если обломки рассыпались (отбрасывались) «по холмам и по долинам», то сила воздействия вряд ли была менее 8—9 баллов. Земля вокруг дрожала — также верный признак землетрясения.

Тяжелый грохот мог происходить от растрескивания и разлома скал, а мог быть и мощным подземным гулом, как правило, сопровождающим землетрясения в местах разрыва земной коры (в эпицентральной области и вдоль очага). В горах при этом эхо и гром обычны.

Камни, обратно движущиеся (т.е. не со стороны утесов, не по склону), — на первый взгляд явление невероятное. Однако сейсмологам известны примеры, когда при сильнейших землетрясениях живых существ и предметы кидало из стороны в сторону. На Ямайке при знаменитом землетрясении 1692 г. силой около 10 баллов людей перекатывало по земле так, что они калечили друг друга. Во время Цаганского землетрясения зимой 1861/1862 гг. в Забайкалье в девятибалльной зоне во дворах взад-вперед катались бочки с рыбой. При Монголо-Алтайском землетрясении 1957 г. в зоне 10—11 баллов также из стороны в сторону кидало людей и овец.

Наконец, совсем, казалось бы, фантастическое: вырывание кустов высокорослого тростника вместе с корнями «из вязкой тины» вблизи реки и пербрасывание их по воздуху поодаль. Однако подбрасывание предметов, камней, посадок с грядками, а также вырывание деревьев с корнями, выброс земляных блоков, дерново-почвенного слоя вверх и вбок, т.е. воздействия с превышением значения силы тяжести ($> 1g$), многократно наблюдались в эпицентральных зонах землетрясений в Индии, Южной Америке, Средней Азии, на Кавказе. Везде в этих случаях, по независимым данным, сила толчков определялась не менее 9 баллов. Ныне измеряемые при сильных землетрясениях с помощью акселерографов вертикальные и горизонтальные моментальные ускорения свыше $1g$ не удивительны. Приборами зафиксировано немало случаев, когда ускорения в два раза превышали силу тяжести.

Из этого предельно кратко изложенного опыта сейсмологии вытекают два вполне определенных вывода. Прежде всего, в рассматриваемом эпизоде

«Песни» мы имеем ясные, не вызывающие сомнения признаки сильного местного землетрясения. Более того, почти все описанные явления возникли в эпицентральной зоне. Сила сотрясений (главного толчка) в этом случае составляет не менее 9, а скорее, 9—10 баллов по действующей макросейсмической шкале.

Реальность—нереальность

Древний сказитель, которого Лонгфелло только повторяет, заключает эпизод так:

*Следы той славной битвы
И теперь охотник видит.
По холмам и по долинам
Видит шпажник исполинский
На прудах и вдоль потоков.
Видит Вавбика осколки
По холмам и по долинам.*

Заметим, следы битвы сохранились не только в горах и ущельях, но и «по холмам и по долинам», т.е. в предгорьях. Скорее всего, видеть эти следы можно и до сих пор. Распознали ли их американские палеосейсмологи? Местность ведь указана достаточно ясно, как и район действий. К этому мы еще вернемся. А пока — о продолжении битвы. Она вовсе не закончена. Есть еще одна информативная, на взгляд сейсмолога, строфа:

*Отступить стал Мэджеквис,
Устремился он на запад
По горам на дальний запад.
Отступал три дня, сражаясь...
До преддверия Заката,
До границ своих владений,
До конца земли, где солнце
В красном блеске утопает
На ночлег в воздушной бездне...*

Но сначала все же о месте встречи сына с отцом и главной их битвы.

*И начался бой смертельный
Меж Скалистыми Горами!*

Двигаясь на запад от постоянного местообитания в районе Великих озер, индейцы переправились через Миссисипи (что читается и в самом сказании), пересекли Великую равнину, где обитали соседние племена дакотов (не раз упомянутые в «Песни»). Затем они должны были достигнуть долины Миссури, которая на этой широте резко меняет течение с восточного на южное. Примерно две трети расстояния от северных берегов оз.Верхнего — путь хотя и далекий, но целиком по прериям (практически без речных переправ), да к тому же через земли соседей-дакотов. Далее к Скалистым горам дорога, в сущности, единственная — вдоль верхнего течения Миссури. Долина здесь широкая, вполне доступная для

всадников. На меридиане примерно 111° река выходит из Скалистых гор в предгорья.

Скалистые горы (они и ныне Скалистые горы) — цепи меридионально ориентированных хребтов и межгорных впадин, занимающих полосу между Тихоокеанским побережьем и необъятной областью Великих равнин. Не в самих горах, а, скорее всего, на границе гор и равнины все и происходило. Иначе бы не повторялось «по холмам и по долинам», не было бы шпажника исполинского в тине вязкой. Иначе бы не отступал Мэджеквис три дня на запад, так и не достигнув океанских пределов — там, где солнце утонуло. На восточных предгорьях гор Скалистых, в своем царстве — «царстве Западного ветра», царстве бурь и вершин, — встретил «Владыка Ветров, престарелый Мэджеквис» своего сына.

Уже потом, после главной битвы, Гайавата преследовал хозяина гор в его владениях. Вряд ли три дня можно было бы бегать по ущельям, если бы там находился эпицентр, и сила события должна быть больше, чем у Вавбика-утеса, что трудно допустить. Тогда долины были бы перегорожены не только скальными обломками, но и мощными обвалами и оползнями, за которыми должны были образоваться длинные озера, как это неизбежно при землетрясениях 10—11 баллов. Наиболее вероятно, что эпицентральной областью располагалась на границе гор или в предгорьях. Ныне это территория штата Монтана, в США. Геологические соображения также позволяют предполагать восточное подножие Скалистых гор наиболее вероятной зоной мощных землетрясений, ибо горы, как правило, ограничиваются крупными разломами. Между прочим, несколько южнее разломы, причем активные, вдоль восточных склонов положены на карту. Наиболее вероятным нахождение эпицентральной области представляется на восточной границе Скалистых гор вблизи плато Миссури, в верховьях одноименной реки.

Три дня могли продолжаться сильные афтершоки и в горах, и «на холмах и по долинам» на востоке (где только и могли находиться очевидцы). Три дня сильных афтершоков — неизбежное, минимальное следствие землетрясения силой около 10 баллов. Вот только простираение очага без специальных сеймотектонических исследований на местности установить не удастся.

Но и проясняемого очень даже немало. Уже больше, чем было лет 30 назад, когда я впервые рискнул приложить к легенде сейсмический ключик [2]. Теперь идем дальше...

Нужно ли вообще обращаться к легендам, сказаниям, мифам, когда в естественных науках и в технологии (во всяком случае, в мировом масштабе) современные достижения непредставимы и неохватны? У меня, радателя гуманитарной сейсмологии, есть только один аргумент: в связи с катастрофами настоящими и нарастающими теперь не только одиночки-архивариусы, но научные кол-

лективы (причем в серьезных научных учреждениях и университетах разных стран) обращаются к изучению катастроф прошлого. Так произошло после Суматринского мегацунами 2004 г., японского мегаземлетрясения 2011 г., а до того — в районах крупнейших событий в Чили (1960), на Камчатке и Курилах (1952), на западных и восточных берегах Северо-Американского континента.

В ход идут и геологические, и палеогеографические методы, и гуманитарные знания, в том числе мифологические и фольклорные. Ученым приходится все в большей мере сознательно и целенаправленно обращаться к прошлому. И в России теперь немало исследователей на этом пути. Среди других выдающихся произведений мирового фольклора «Песнь о Гайавате» заслуживает внимания снова и снова.

От слов к делу

Н.В.Шебалин более подробно рассмотрел описанные в «Песни» события в Скалистых горах и пошел дальше: впервые оценил вероятные параметры события — координаты, силу, время [3]. Правда, не все свои соображения изложил письменно. Он поместил эпицентральной зону землетрясения глубоко внутрь цепей Скалистых гор, видимо, принимая этот огромный по ширине пояс за единую сейсмогенерирующую структуру. Оснований к этому ни в тексте сказания, ни в истории сейсмических событий мы не находим. Интенсивность землетрясения оценена в 9–10 (± 1) баллов, что близко к нашей, независимо осуществленной оценке (хотя верхний и нижний пределы представляются маловероятными).



Места действия событий, описанных в «Песни». 1 — наиболее вероятное место битвы Гайаваты и Мэджекивиса; 2 — постоянное местообитание индейцев-ирокезов; 3 — вероятный путь индейцев к Скалистым горам.

Один из вопросов, столь же интригующий, сколь и практически важный для оценки перспективы, — вопрос о возможном времени события. Лонгфелло опубликовал «Песнь» в 1855 г. Записаны ирокезские сказания в начале XIX в. События имели место заведомо до проникновения белых колонистов (в основном бывших рабов, неграмотных) на Дальний Запад. К середине XVII в. они освоили только Виргинию на крайнем востоке континента (в 1641 г. добрались впервые до оз.Верхнего и до Скалистых гор — только в 1755 г.), а далее, вверх по долине Миссури (как и индейцы, столетиями раньше), в долину р. Колумбии — к началу XIX в. [4]. Следовательно, вряд ли колонисты восприняли какие-то сведения от индейцев ранее начала XVIII в.

*Вот какая разыгралась
Битва в грозные дни Ша-Ша
В дни далекого былого.*

В XVIII — начале XIX в. далеким для индейцев Северной Америки мог быть и XVI, и XVII в. Маловероятно, что «былое» сохранялось (да с указанием местности и даже следов) именно там, в Вавбике, «по холмам и по долинам», в течение 500–700 лет. И сильнейшие землетрясения с эпицентральной интенсивностью ≥ 10 баллов в сейсмоактивных областях в одном и том же месте обычно возникают не чаще, чем раз в 300–500 лет.

Предложенная Шебалиным дата события — 1500 г. (± 100), хотя свои рассуждения он не привел. Попробуем обосновать эту дату. Лонгфелло, как установлено американскими историками и литературоведами, использовал сведения исторического деятеля и сказителя XVI в., основателя лиги ирокезских племен — Хайонваты. Резонно полагать, что описанные события происходили не позже. И еще

одно соображение. В XVII в., а именно в 1663 г., на востоке Северо-Американского континента, в долине Святого Лаврентия, на границе Канады и США, уже после прихода белых колонизаторов произошло мощнейшее землетрясение силой 10 баллов. В поэме и сказаниях, легших в ее основу, не нашли отражения ни это событие, ни битва белых с индейцами в начале XVIII в. Поэтому представляется разумным принять предложенную дату.

Далее Шебалин, с учетом землетрясений новейшего периода в том же районе, оценил глубину очага в 12–20 км. На нынешнем уровне знаний можно создать для этого выдающегося события свою параметрическую строку (таблица). А что за землетрясение, если оно не имеет собственных параметров?

Таблица

**Параметры сильнейшего землетрясения
в Скалистых горах в XVI в.**

Дата, годы	Координаты, с.ш.; з.д.	Глубина очага, км	Магнитуда	Интенсивность	Автор
1500 ±100	44±5; 112±3	16 8–30	7.2±0.5	9.5±1.0	Шебалин, 2003
1550 ±100	47.5±1.5; 111±1.5	16 (?) 10–30	7.5±0.5	10±0.5	Никонов, 2013

Уточнить предложенные оценки возможно. Для этого существует палеосейсмогеологический метод. Пока же на восточном краю Скалистых гор вблизи границы США и Канады можно считать вероятными сильные сейсмические события, происходящие с интервалами 300–500 лет.

В чем убеждает XX век

Что делает сейсмолог, услышав об очередном сильном землетрясении в интересующем его регионе? После прояснения параметров нового события он сразу обращается к опорному каталогу в поисках событий исторических, чтобы узнать сейсмический «паспорт» района. А палеосейсмолог, наоборот, обнаружив признаки неизвестного или уточнив параметры землетрясения прошлого, в том же каталоге ищет события более поздние. Сравнение, как известно, не доказательство, но «сейсмический нрав», или, по-научному, режим региона, знать необходимо.

Обратившись к современному каталогу землетрясений США, находим в намеченном районе как минимум два сильных события: 27 июня 1925 г., магнитудой 6.7 и интенсивностью 8–9, и 17 августа 1959 г., магнитудой 7.1 и интенсивностью 9 баллов [5]. Это за 100 лет инструментальных наблюдений. А в веке предыдущем, оказывается, имело место событие в 1821 г. [6]. По-видимому, событие сильное, если судить по размерам очерченной на мелкомасштабной карте области сотрясений. Кстати, она простирается как раз вдоль широтного отрезка долины Миссури, точно у восточного края Скалистых гор. И мы смогли бы нарисовать область сотрясений во времена Гайаваты, если бы он оставил чуть более подробное описание.



Огромный скальный обвал-оползень в юго-западной части штата Монтана, образовавшийся при девятибалльном землетрясении в 1959 г. ($M = 7.1$). Оползень перегородил долину р.Мэдисон. Под обвалом погибли 26 туристов.

Естественно задаться вопросом, как современные исследователи оценивают потенциальную сейсмическую опасность данного участка Скалистых гор? В США сейсмический риск определяется величиной ускорений движения грунта, которые устанавливаются за разные отрезки времени. Для всей территории США составлены карты. Для запада Скалистых гор,

в штате Монтана, горизонтальные, наиболее опасные ускорения (в % от значения силы тяжести) в 80-х годах прошлого века за 50 лет оценивались величиной 20–25 см/с², между тем как на всей Великой равнине и даже у Великих озер она составляет единицы (не более 4). Только еще в горах вдоль Тихого океана аналогичные значения выше (не считая, разумеется, Калифорнии). И на более свежей «Карте глобальной сейсмической опасности» (GSHAP-1999) выделенный нами район показан как имеющий низкую опасность — со значениями ускорений не более 1–1.5 см/с² в расчете на 475 лет [7]. Можно не сомневаться, американские сейсмологи и в этой версии вели подсчет риска без учета сведений предания, ориентируясь на период последних «каких-то» 250 лет. Указанные значения ускорений соответствуют сотрясениям интенсивностью 3–3.5 балла, т.е. практически нечувствительным для большинства людей. Для зем-

летрясения же, скажем, 9,5 баллов, по современным определениям на основе реально записанных акселерограмм, ускорения могут быть в 500—1000 раз больше [8].

За период более чем 250 лет оценки окажутся еще серьезнее. Значение магнитуды древнего землетрясения 7.5 ± 0.5 (см. табл.) оказывается несколько выше значений, зарегистрированных в горах Монтаны в XIX—XX вв. Но мы и период вдвое больший охватываем. По закону повторяемости столь сильное событие в регионе вполне реально в долговременном аспекте. Однако ни в списках наиболее важных сейсмических событий, ни на соответствующих картах в США его нет.

Кстати, в эпицентральной зоне последнего (в 1959 г.) самого сильного землетрясения в Скалистых горах (с очагом в совершенно иной геологической структуре), на расстоянии 300—400 км к югу от действия «Песни», предыдущее (также высокомагнитудное) землетрясение произошло 400 лет назад [9].

А на другом краю континента...

У читателя вдумчивого, скептически настроенного, т.е. у типичного научного работника, тем более у физика и геофизика, вполне вероятно, сохранятся сомнения, неудовлетворенность посылками, рассуждениями автора. И особенно — грозными, по сути, заключениями. Только у природы, самовластной и труднопредсказуемой, есть возможность убедить или опровергнуть скептиков. У меня в запасе остались два слабых аргумента. Их представляет сама «Песнь». Не фантазией и не только поэзией навеяны в поэме два фрагмента. Относятся они не к Дальнему Западу, а к востоку — местности со времен индейцев гораздо более заселенной. А ныне и плотно освоенной. Во время романтически-идиллического ухода Гайаваты здесь...

*Звезды в небесах затрепетали,
А леса с глубоким стоном
Потряслись до основанья* [1, с.549].

*И лесов пустынных недр
Содрогнулись — и пронесся
Тяжкий вздох во мраке леса...
И о берег волны с шумом
Разбивались и рыдали* [1, с.562].

Человек, знакомый с десятками, сотнями описаний землетрясений времен древних и недавних, обязательно найдет в этом стихе, пересказанном со слов случайных очевидцев, полное сходство с признаками довольно сильного землетрясения. Сейсмолог определит силу сотрясений в 5—7 баллов.

Приведенные слова позволяют лучше оценить реальность событий. Во-первых, все это происходило далеко-далеко к востоку от Скалистых гор,

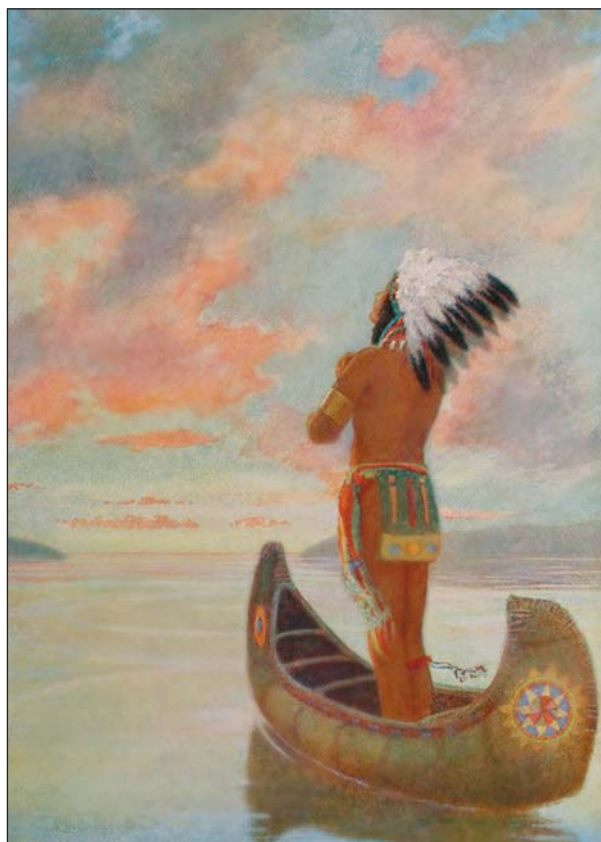
на Великих равнинах, за «страной дакотов». Где-то среди глухих лесов в окрестностях оз.Верхне-го. Именно там жило племя Гайаваты. Там он совершал свои подвиги. Там же, на равнине (как теперь известно), располагается область вполне умеренной сейсмичности.

Второй эпизод, заключительный в «Песни» и в земной жизни героя, когда он уходит из своего вигвама, прощается с гостями от «Владыки Жизни» и из «царства света», связан с тем же озером.

*Сдвинул легкую пирогу
От кремнистого побережья,
Оттолкнул ее на волны, —
«На закат», — сказал ей тихо
И пустился в путь далекий* [1, с.561].

Провожавший его народ увидел, как пирога «поднялась высоко к небу», и сказал «Прости навеки, ты прости, о Гайавата» [1, с.564].

Вот тогда-то «лесов пустынных недр» и «содрогнулись»... Момент для легенды самый подходящий. Но как бы ни был он печален, мощи недр не хватило на сотрясение выше 6—7 баллов. Племя Гайаваты просто не знало в своих местах более сильных подземных ударов. Как не знают их и современные обитатели региона Великих озер на северо-востоке США.

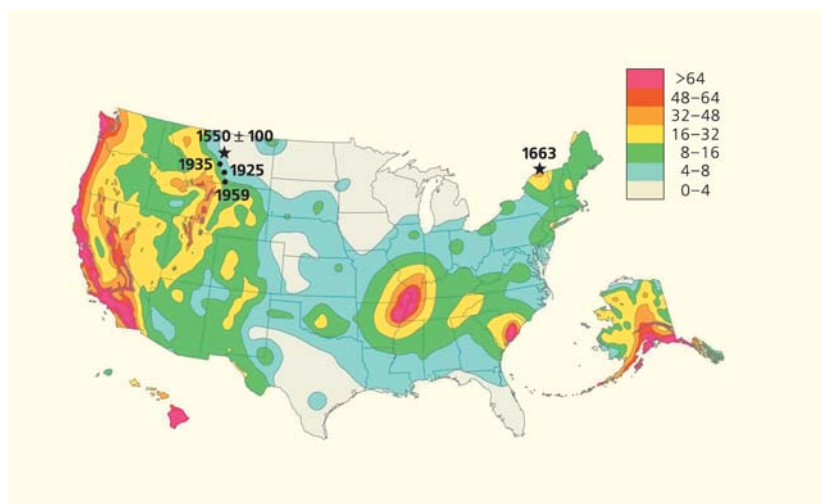


«Сдвинул легкую пирогу... “На закат”, — сказал ей тихо... и пустился в путь далекий». Художница М.Л.Кирк.

Свежая древняя новость с востока

В жизни изредка случаются примечательные совпадения. Именно в тот день, когда я поставил точку в черновике этой рукописи, состоялась встреча (совсем по другому поводу) с давним хорошим знакомым, геологом, который вернулся недавно — откуда бы вы думали? — с берегов оз.Верхнего. До этого мы с ним неоднократно общались и обменивались сведениями о сейсмических нарушениях на Балтийском щите, где он много лет работал, изучая архейские и протерозойские образования.

Вместе с коллегами из Карелии, а затем и самостоятельно, он находил, фиксировал и интерпретировал молодые и не очень (но заведомо после таяния позднего ледникового покрова) сейсмические нарушения в скальных породах. И регулярно делился своими наблюдениями. В тот день он вручил мне (не подозревая о моей вовлеченности в американские сейсмодела) пачку фотографий с явными, на его взгляд, следами сейсморазрывов. На фото на северном, канадском, берегу оз.Верхнего запечатлен бенч, который выходил из воды в виде сглаженной льдом, пологой, с небольшими уступами скальной поверхности. Первое, что бросилось в глаза — вся поверхность разбита явно свежими трещинами и неширокими расщелинами, по-видимому, двух систем — поперечной и субпродольной относительно береговой линии. Можно не сомневаться, что трещины связаны с тектоническими (сейсмотектоническими) подвижками. На это указывают излом и шероховатость их бортов, а главное — небольшие (0.05—0.1 м) вертикальные смещения одного борта относительно другого. Также показательны незначительные (на несколько сантиметров) сдвиги в сторону озера отдельных отколотых, но оставшихся в нишах блоков. Такие перемещения не могут возникнуть



Карта сейсмической опасности (в значениях сейсмического ускорения, % от значения силы тяжести) территории США и позиции обсуждаемых землетрясений. Звездочками показаны разрушительные землетрясения, на северо-западе страны около 500 лет назад (время Гайаваты) и на северо-востоке (в долине р.Св.Лаврентия) в 1663 г.



Скальная мостовая в зоне штормового воздействия на северном берегу оз.Верхнего (США). Монолитный скальный выход разбит молодыми трещинами и расщелинами, по всей вероятности, за счет сейсмических воздействий. 2013 г.

Фото Ю.И.Сыстры

за счет напора льда. Рваные, острые края трещин свидетельствуют об их послеледниковом возрасте и относительно недавнем возникновении (обновлении или расширении). На низменном берегу в условиях постоянного воздействия прибое и припайных льдов это могло означать только одно: массив подвергался мощным сотрясениям заведомо после освобождения от ледникового покрова несколько тысячелетий назад. Растрескаться горные породы могли и во время оледенения и освобождения территории от ледникового покрова. Но вот образование расщелин и смещения отколотых блоков на 1—15 см по горизонтали и вертикали, причем такие, что ребра оставались не сглаженными прибоем и припайным льдом, — верный признак молодых блоковых подвижек под действием мощных динамических импульсов. Сотрясений в 6—7 баллов для образования таких нарушений явно недостаточно.

Мой добрый коллега Ю.И.Сыстра неоднократно фиксировал подобные нарушения, вкуче с другими независимыми признаками сейсмических толчков, на похожих участках скального побережья в Беломорье, на шхерных берегах северного Приладожья и в Заонежье. Нечто подобное и мне приходилось наблюдать и измерять на откопанной булыжной мостовой в Помпеях, на остатках римской дороги в южной Болгарии. И везде мы сталкивались с несомненными следами былых значительных землетрясений.

Необязательно сейсмические нарушения на северном побережье оз.Верхнего возникли в тот момент, когда Гайавата в своей пироге возносился на небо (и вообще при его жизни). Они, скорее всего, принадлежат более раннему или более

позднему мощному сейсмическому событию. Важно, что район североамериканских озер подвергался сейсмическим воздействиям силой никак не менее 7—8 баллов. Такие землетрясения на границе США и Канады бывали в последние столетия. И их можно было бы считать предельными... Если бы предания (снова предания, но уже не индейцев, а грамотных очевидцев-колониистов) не донесли до нас жуткие картины полного переворота местности в долине Святого Лаврентия в 1663 г. Это землетрясение интенсивностью 10 баллов [10] в каталогах сидит крепко и управляет оценками долговременной опасности всего региона. Вполне возможно, что сильные сотрясения от такого исключительного события распространились и до северных берегов оз.Верхнего.

А значит...

Как минимум все это означает, что сказания древних индейцев Америки содержат реальные сейсмические доказательства, а скальные развалы на западе и расщелины на берегах оз.Верхнего на востоке терпеливо ждут пристального внимания палеосейсмологов. И не только их.

Значит, и век XXI на востоке Скалистых гор может принести очередную сейсмическую новость. Но посчитать ее неожиданной уже будет невозможно. Хорошо, если при живущих поколениях не повторится событие под стать тому, что вырисовывается из предания индейцев.

А вот просчитать его вероятность — с этим современная сейсмология может справиться. ■

Литература

1. Бунин И.А. Песнь о Гайавате // Собрание сочинений. Т.1. М., 1987. С.423—564.
2. Никонов А.А. Землетрясения в сказаниях и легендах // Природа. 1983. №11. С.66—75.
3. Шебалин Н.В. Количественная макросейсмика // Магнитное поле Земли: математические методы описания. Проблемы макросейсмики. Сб. научных трудов. Вычислительная сейсмология. Вып.34. М., 2003. С.57—200.
4. Фостер У.З. Очерки политической истории Америки. М., 1953.
5. Эйби Дж.А. Землетрясения. М., 1982.
6. Агафонов В.К. Землетрясения. Пг., 1915.
7. Shedlock K.M. Seismic hazard map of North and Central America and Carribean // Annalen di Geofisica. 1999. V.42. №6. P.977—1011.
8. Антикаев Ф.Ф. Инструментальная шкала сейсмической интенсивности. М., 2012.
9. Zreda M., Noller J.S. Age of prehistoric earthquakes revealed by cosmogenic Chlorne-36 in a Bedrock Fault Scarp at Hegben Lake // Science. 1998. V.282. P.1097—1099.
10. Болт Б. Землетрясения. Общедоступный очерк. М., 1981.

Ранние этапы становления земледелия и скотоводства

О.А.Гилярова,

Научно-исследовательский институт

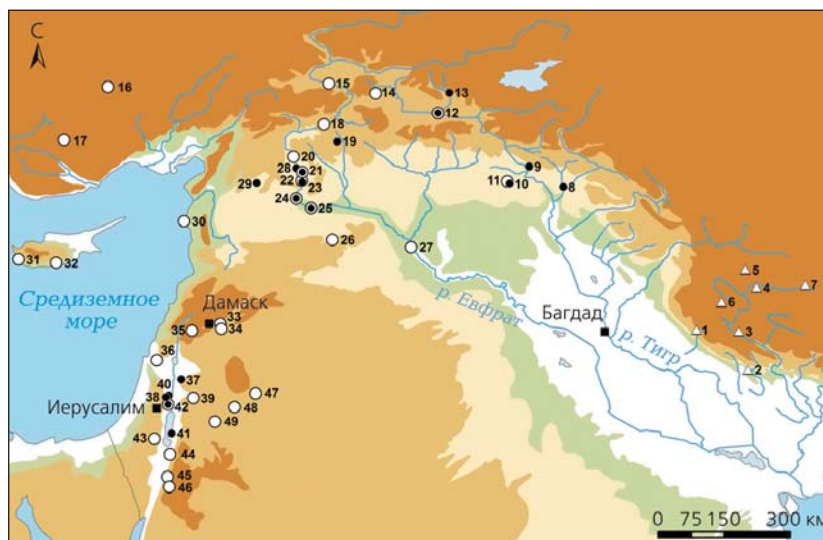
и Музей антропологии Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова

А.М.Гиляров,

биологический факультет того же университета

Раселение древнего человека по всему миру, хотя и изучается очень давно, по-прежнему вызывает большой интерес исследователей. Новейшие современные методы позволяют расширять знания о жизни наших далеких предков. Известно, что когда-то охотники-собиратели, ведущие бродячий образ жизни, то там, то здесь переходили к оседлому существованию — становились земледельцами и скотоводами. Это было почти неизбежно: собирательство и охота могли обеспечить пропитание не более одного человека на 2 км², а сельское хозяйство с 1 км² возделанной земли может прокормить 54 человека. За места охоты и сбора съедобных растений шла напряженная конкуренция. Волей-неволей человеку надо было налаживать хозяйство, чтобы с меньшей площади обеспечить пищу большее число людей. Но для этого сначала нужно было ввести в культуру определенные растения и одомашнить животных. Увы, подходящие климат и почва, а главное, пригодные для одомашнивания растения и животные имелись далеко не везде. Скорее наоборот — сочетание всех этих компонентов было чрезвычайной редкостью.

Первые поселения, связанные с введением в культуру определенных растений, появились по крайней мере 12 тыс. лет назад в регионе, который археологи окрестили Плодородным полумесяцем. На карте он действительно выглядит как выгнутый на север полумесяц, охватывающий низовья Нила, земли Леванта* и Месопотамии. На этой террито-



Карта Ближнего Востока с указанием мест археологических раскопок. Видно, что точки образуют полумесяц. Цифрой 1 обозначено место раскопок, описанное в статье [1].

рии, с юга ограниченной пустыней, с запада — Средиземным морем, с севера и востока — горами, выпадает довольно много (в сравнении с окружающими пустынными и горными районами) осадков, а почвы отличаются высоким плодородием.

Первыми растениями, введенными в культуру в разных местах Плодородного полумесяца, стали злаки: ячмень (*Hordeum spontaneum*), беотийская пшеница (*Triticum boeoticum*), пшеница дикая двузернянка (*T.dicocoides*) и рожь (*Secale cereale*), а также бобовые: чечевица (*Lens spp.*) и чина (*Lathyrus spp.*). Помимо Плодородного полумесяца существовало еще несколько центров независимого происхождения культурных растений, которые давно привлекали ученых. Так, еще Н.И.Вавилов в ходе своих экспедиций выделил семь независимых центров, порой занимавших обширные территории. Современные исследователи, опираясь на имеющийся большой материал, насчитывают их от 5 до 11. Важнейшие среди них — центральная и южная часть современной Мексики с прилегаю-

* Левант (от франц. Soleil levant — восход Солнца) — общее название стран восточной части Средиземного моря (Сирия, Ливан, Израиль, Иордания, Палестина, Египет, Турция и др.).

щими районами Центральной Америки (давшая кукурузу и тыкву); несколько мест в Южной Америке (откуда происходят батат и картофель); юго-восточная часть Китая (где вошли в культуру рис и просо) и, неожиданно для многих, высокогорье Новой Гвинеи (там издавна существовало земледелие, неясно, что выращивалось изначально, но потом был окультурен банан).

Однако значение всех этих центров для развития и распространения сельского хозяйства нельзя сравнить с областью Плодородного полумесяца. Именно там произрастали злаки, ставшие прародителями будущих основных зерновых культур, — однолетние растения с крупными семенами. Собрать их было очень легко, тем более что росли они порой рядом друг с другом. Исследователи, изучавшие вещества, выделяемые растениями для подавления роста конкурентов (раньше это называли аллелопатическими взаимодействиями), уже давно заметили: дикий ячмень может образовывать фактически одновидовые куртины, и не исключено, что это и способствовало введению его в культуру. Кроме того, область Плодородного полумесяца располагалась в Евразии, т.е. на крупнейшем континенте, вытянутом в широтном направлении, в то же время как обе Америки и Африка простираются в меридиональном направлении. Это обстоятельство особо подчеркивает в своих работах Дж. Даймонд [2]. Дело в том, что в широтном направлении растения расселяются гораздо легче, чем в меридиональном, поскольку в последнем случае меняется длина светового дня. В условиях «длинного дня» растения «короткого дня» просто не дойдут до стадии цветения или плодоношения, причем особенно заметно эти ограничения проявляются в тропиках и субтропиках.

Казалось бы, что о центрах возникновения сельского хозяйства в области Плодородного полумесяца уже почти все известно. Однако в последнее время то и дело появляются работы, открывающие новые аспекты старой проблемы. Так, в этом году в журнале «Science» появилась публикация, вызвавшая огромный интерес [1]. Ученые из Тюбингена (Германия) вместе со своими коллегами из Ирана в течение нескольких лет вели раскопки насыпного холма в местечке, расположенном на западе Ирана в засушливой области у подножья гор Загроса. В одном из мест они нашли строение, в котором долгое время обрабатывали собранные зерна. Поскольку в этом помещении периодически делали новый глиняный пол, археологические слои оказались четко разграниченными. Это позволило провести современными методами достаточно точную датировку. При разборе слоев исследователи определили более 21 тыс. растительных остатков и выявили 116 видов растений. Такой уникальный материал на территории Плодородного полумесяца был собран впервые. Его анализ дал возможность в деталях проследить, как человек переходил от использования семян, собранных

в природе, к культивированию самих растений. В самых древних слоях (11 тыс. лет назад) обнаружили повышенное содержание семян дикого ячменя, затем появилась чечевица. Но примерно 10 тыс. лет назад злаки с крупными семенами исчезли, а в соответствующих слоях остались только очень мелкие семена разных диких трав. Причины произошедших перемен неизвестны, а авторы исследования трактуют этот переход как резкую смену экономики. В более недавних слоях (9800 лет назад и позже) в большом количестве стали попадаться колоски окультуренной пшеницы двузернянки с семенами столь крупными, что распространяться без помощи человека они уже не могли. Очевидно, в это время и появились одомашненные виды, измененные в ходе отбора. Остается открытым вопрос: происходил ли обмен знаниями (и семенами растений) между людьми, возделывавшими растения в разных местах? В западных районах Плодородного полумесяца введение в культуру хлебных злаков и других растений произошло несколько раньше, 10,5–10 тыс. лет назад.

Если раннюю историю земледелия в ряде случаев, как, например, в области Плодородного полумесяца, все же можно проследить, опираясь на анализ материала, оставшегося на месте поселений, то восстановить картину появления и развития скотоводства гораздо труднее. Члены племен, занимавшихся разведением скота, могли вести кочевой образ жизни. Первой, видимо, приручили козу, предком которой был безоаровый козел (*Capra aegagrus*). Вначале одомашненных коз и овец пускали на мясо, но потом научились доить их и использовать молоко. Обычным делом дойка стала после одомашнения крупного рогатого скота, предок которого, тур (*Bos primigenius*) отличался весьма широким распространением. Его ареал охватывал большую часть Европы (включая Британские острова) и простирался широкой полосой на восток вплоть до Тихого океана. Небольшая популяция, обитавшая на территории нынешней Польши, дожила до XVII в. Отдельный подвид тура встречался на севере Африки. Как происходил процесс одомашнивания тура, неизвестно. Не исключено, что это не было однократным актом. Но об использовании молочных продуктов, говорят следы характерных специфических жиров, сохранившихся на стенках керамических сосудов.

Исследования большого коллектива ученых из разных стран подтвердили, что на территории Ближнего Востока, в частности в северо-восточной части Анатолии (сейчас территория Турции), молочные продукты использовали уже 8 тыс. лет назад [3]. Позднее такая практика распространилась на территорию современной Греции (7 тыс. лет назад) и проникла в Центральную Европу (6–5 тыс. лет назад). На Британских о-вах молочные продукты нашли широкое применение уже 6 тыс. лет назад. Здесь надо сделать важную оговорку. Дело в том, что древний человек мог усваивать моло-

ко только в раннем детстве. С окончанием грудного кормления у него (как и у всех млекопитающих) переставала вырабатываться лактаза — фермент, ответственный за переработку лактозы, основного содержащегося в молоке сахара. Однако у людей из тех областей, где постоянно использовали молоко (из Северной Европы, Индии), лактаза продолжала вырабатываться и после окончания грудного вскармливания. Соответственно, такие люди могли пить молоко в течение всей жизни. Обычно этот пример рассматривается как классическая иллюстрация быстрого протекшей эволюции самого человека. Но на заре развития молочного хозяйства люди употребляли в пищу не цельное молоко, а изготовленные из него кисломолочные продукты (типа йогурта) и сыр. В ходе сбраживания молока содержание лактозы в нем значительно снижается — ее используют бактерии. Производство сыра доказала археологическая находка керамических сосудов с дырочками, которые делали специально для его приготовления.

Скотоводство существовало не только в Евразии, но и в Северной Африке, хотя до недавнего времени об этом почти ничего не было известно. О присутствии здесь крупного рогатого скота говорили только наскальные рисунки в Сахаре с изображением коров и находящихся около них людей. Надо заметить, что тогда Сахара была не пустыней, а саванной, поскольку вся Северная Африка испытывала период увлажнения, начавшийся 10 тыс. лет назад и закончившийся примерно 6 тыс. лет назад.

Недавно группа британских ученых совместно с коллегами из Италии и ЮАР сделала важное открытие, касающееся использования в Сахаре крупного рогатого скота для получения молока [4]. Их статью, опубликованную в журнале «Nature», признали столь значимой, что информацию о ней вынесли на обложку. Исследователи вели раскопки в скальном укрытии Такаркори на территории Ливии. Их интересовали остатки керамической посуды, на стенках которой могли бы сохранить-



Обложка журнала, где опубликована статья о раскопках в Ливии [4].

ся следы жиров, характерных только для молока. Для их обнаружения использовали целый ряд самых современных методов, включая газовую хроматографию и разные варианты спектрометрии. Основная трудность заключалась в том, чтобы не спутать следы жиров молока с остатками растительных и животных жиров. В конце концов эту трудность исследователи преодолели. Им удалось с высокой степенью достоверности подтвердить наличие на стенках сосудов алкановых кислот молочных жиров. Было также высказано осторожное предположение: у скотоводов Зеленой Сахары начала формироваться способность синтезировать лактазу и во взрослом состоянии. Сейчас у народов Северной Африки такая способность существует.

Возникает естественный вопрос — за счет чего жили племена древних людей в Сахаре? Очевидно, за счет охоты и развитого молочного хозяйства. Но вот каких-либо следов земледелия пока не обнаружено. Ситуация в принципе отличалась от той, что складывалась в Европе, где скотоводство следовало за земледелием, которое шло с Ближнего Востока, из области Плодородного полумесяца.

Работы, о которых мы рассказали, интересны не только как источник новых данных. Важнее то, что они заставляют нас задуматься и сформулировать новые вопросы. Многое остается неясным, особенно ситуация с молочным хозяйством в Северной Африке. Почти очевидно, что там оно возникло независимо от событий в области Плодородного полумесяца. Неясно, был ли хоть какой-то обмен опытом с людьми, жившими на Ближнем Востоке, или жители Северной Африки сами пришли к идее делать из молока сыр и таким образом обойти возрастные ограничения на потребление молока? Не все ясно и с распространением крупного рогатого скота по Евразии. Что определило столь быстрое развитие молочного хозяйства в Западной Европе? Как быстро люди смогли одомашнить тура? На все эти вопросы пока еще нет ответа. ■

Литература

1. Riehl S., Zeidi M., Conard N.J. Emergence of agriculture in the foothills of the Zagros Mountains of Iran // *Science*. 2013. V.341. P.65—67.
2. Даймонд Дж. Ружья, микробы и сталь: История человеческих сообществ. М., 2009.
3. Evershed R.P., Payne S., Sherratt A.G. et al. Earliest date for milk use in the Near East and southeastern Europe linked to cattle herding // *Nature*. 2008. V.455. P.528—531.
4. Dunne J., Evershed R.P., Salque M. al. First dairying in green Saharan Africa in the fifth millennium BC // *Nature*. 2012. V.486. P.390—394.

Эколог, педагог, популяризатор

Памяти А.М.Гилярова



Алексей Меркурьевич Гиляров
19.05.1943—20.10.2013

Еще в мае этого года Алексей Меркурьевич принимал поздравления в связи с 70-летием, а сегодня его не стало. Это большая потеря не только для его родных, коллег и учеников, но и для нашего журнала, в котором он долгие годы был и активным членом редколлегии, и замечательным автором.

В 1965 г. Алексей Меркурьевич Гиляров окончил кафедру зоологии беспозвоночных Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, с которым не расставался всю жизнь, занимаясь наукой и преподаванием на кафедре экологии. Главный и, пожалуй, наиболее результативный период в научной жизни Алексея Меркурьевича начался с изучения пространственного распределения зоопланктона и динамики его численности. Вершиной этих исследований стала монография «Динамика численности пресноводных планктонных ракообразных» (1987), подготовленная по материалам докторской диссертации. Новаторство Гилярова в том, что он предложил рассматривать в экологии не только абиотические факторы (температура, кислотность, соленость и влажности среды), как это было принято раньше, но и биотические, т.е. трофические взаимоотношения — эффекты «снизу» (со стороны пищи) и «сверху» (со стороны хищников). Алексей Меркурьевич проанализировал эти отношения с исчерпывающей полнотой, опираясь на самые свежие данные научной литературы.

Эта новая парадигма экологии, по сути «смена ведущих концепций», развита Гиляровым в следующей книге, остающейся до сих пор лучшим русскоязычным учебником по этой теме — «Популяционной экологии» (1990). В ней материалом послужил не только зоопланктон, но и все многообразие животного и растительного мира. Интересно, что за графиками и уравнениями, без которых уже трудно представить современную экологическую работу, Алексей Меркурьевич всегда видел живой организм. Гиляров принадлежал к редкой и теперь уже, видимо, исчезающей разновидности экологов — он был настоящим ученым-натуралистом, умевшим определить, какая птица пролетела мимо и какой зверь оставил след на тропе.

В 1990-х годах интересы Алексея Меркурьевича сместились в философско-научную и историко-научную сторону. К этому периоду относятся работы о роли мифологического в науке, критика концепции биоразнообразия как своего рода мифа, яркой обертки, служащей для привлечения внимания публики к вопросам экологии и охраны природы, а также несколько статей о В. И. Вернадском.

В последние два десятилетия Алексей Меркурьевич увлекался проблемами биосферы в целом, что, естественно, отразилось и на его лекциях по

общей экологии, вызывавших неизменный интерес у студентов. Если в 90-х годах в этих лекциях профессор Гиляров рассматривал в основном вопросы популяционной экологии, то в 2000-х стал больше уделять внимание биосферным процессам и глобальным циклам элементов (углерода, азота, серы, фосфора). Результатом этих замечательных лекций можно считать учебник «Экология биосферы», который Алексей Меркурьевич закончил незадолго до кончины. Вот что он написал 1 октября в социальной сети друзьям: «Кончил поздно вечером текст учебника “Экология биосферы”. Это еще во многом черновик, особенно что касается последней главы (о человеке). Кроме того, еще очень много доделок в первых главах — о глобальных круговоротах С, О, N, S, P. И рисунки...».

Главные черты Алексея Меркурьевича — широчайшая эрудиция, знание мировой научной литературы (от старой до самой современной, вплоть до последних номеров *Nature* и *Science*), интерес к истории науки. Все знают и о гуманитарных склонностях Алексея Меркурьевича — увлеченного рисовальщика, знатока поэзии и меломана. Многим известна его регулярная рассылка с информацией об интересных музыкальных событиях. Незабываемы и устраиваемые им великолепные музыкальные вечера на Беломорской биостанции МГУ, где он был еще неизменным куратором библиотеки. Многогранность его интересов и писательский талант отразились и на его просветительской деятельности. С 2006 г. Алексей Меркурьевич активно сотрудничал с сайтом «Элементы большой науки», где освещал свежие статьи в *Science*, *Nature* и других научных журналах. Был постоянным автором газеты «Троицкий вариант» и портала «Полит.ру», где писал не только на научные темы, но и об искусстве — музыке, живописи.

С «Природой» Алексей Меркурьевич был связан более 30 лет, сначала только в качестве автора, а с 1995 г. — как член редколлегии. В 1982 г., в год 70-летия нашего журнала, в январском номере опубликованы статьи двух Гиляровых — Меркурия Сергеевича и Алексея Меркурьевича. Гиляров-старший с 1938 г. и до конца жизни был постоянным автором нашего журнала; Гиляров-младший, можно сказать, принял от отца эстафету популяризатора науки и оставался верен этому делу до конца своих дней.

Будучи уже тяжело болен, Алексей Меркурьевич продолжал работать. Он успел сам вычитать статью, которая выходит в этом номере. Жаль, что она — последняя. Однако остались ученики Гилярова, продолжающие его дело. Один из них — Леонард Владимирович Полищук, которому мы признательны за помощь в подготовке этого текста.

Жизнь северной пустыни

О.В.Корсун,
кандидат биологических наук
Забайкальский государственный университет
Чита



Здесь и далее фото автора



*Когда ты стоишь один на пустом плоскогорье, под
бездонным куполом Азии, в чьей синеве плывет
или ангел разводит изредка свой крахмал;
когда ты невольно вздрагиваешь, чувствуя, как ты мал,
помни: пространство, которому, кажется, ничего
не нужно, на самом деле нуждается сильно во
взгляде со стороны, в критерии пустоты.
И сослужить эту службу способен только ты.*

И.Бродский

Вести из экзотической Прошло уже более полувека со времени появления в журнале «Природа» статьи В.С.Преображенского «Барханы и гидролакколиты Чарской котловины» [1]. Наверное, это была первая из, увы, немногочисленных публикаций, рассказавших широкому читателю о замечательной пустыне, расположенной на севере Забайкалья в окружении северной тайги.

Казалось бы, лежащая на мерзлотной «подушке» Чарская котловина буквально перенасыщена водой — болота, заросли кустарниковой березы (ерники), чахлые лиственничники. Обрамляющие долину хребты Кодар и Удокан исправно сбрасывают в нее бурные дождевые потоки. Нетающие ледники закрывают горные перевалы всего лишь в 30–40 км отсюда — на хребте Кодар. Снеговые «шапки» на вершинах — постоянное украшение здешних пейзажей даже в июльскую жару. Километровые наледы то тут, то там покрывают речные берега большую часть года. Все эти ландшафтные прелести невольно привлекают внимание любого путешественника у иллюминатора рейсового «Ан-24», заходящего на посадку рядом с селом Чара.

Но недаром Преображенский назвал Чарскую котловину районом географических парадоксов. И будто бы специально, чтобы пассажиры смогли оценить это в полной мере, экипаж проводит самолет над Чарскими Песками — урочищем, которое выглядит большим желтым пятном посреди малахитовой зелени котловины.

Северное Забайкалье богато на природную экзотику — более 30 ледников, голоценовый вулканический плато, термальные источники, водопады, гидролакколиты (ледяные бугры), наледы, крупнейшие месторождения меди, железа, коксующихся углей. Пески в этом списке занимают далеко не последнее место в силу впечатляющих контрастов этого урочища и его большой площади. Еще Преображенский отметил, что здесь расположено самое крупное скопление незакрепленных, перевеваемых ветром песков в пределах гор Прибайкалья и Станового нагорья. Длина песчаного массива — почти 10 км, ширина — более четырех. Однако уникальность северной забайкальской пустыни определяют не столько ее размеры, сколько сформировавшееся здесь уникальное



Вездеходная дорога в Чарских Песках.

природное сообщество — крайне бедное по видовому составу, эволюционно молодое, но успевшее накопить ряд примечательных черт.

Начавшееся в последние годы освоение минеральных богатств Кодара и Удокана заставило экологов все громче говорить о необходимости создания на севере Забайкальского края национального парка, и одной из его жемчужин несомненно станет урочище Чарские Пески. Отправляясь туда, мы предполагали не просто продолжить исследование этой парадоксальной во многих отношениях северной пустыни, начатые В.С.Преображенским, Ф.П.Кренделевым, А.В.Гаращенко, Н.А.Дулеповой и другими геологами, географами и ботаниками. Не менее важной целью наших посещений в 2011–2013 гг. была оценка последствий антропогенной нагрузки, как современной, так и ожидаемой в будущем. Кроме того, необходимо было понять, сможет ли выдержать ее местная экосистема без ущерба для себя.

Барханы как детище ледника

С геологической точки зрения урочище Чарские Пески — зандровый массив, т.е. песчаные отложения, накопившиеся у подножия ледника. Образование этих отложений связывается с периодом зы-



Суффозионная воронка (вверху) и барханы на периферии Чарских песков.

рянского оледенения (100—55 тыс. лет назад) [2]. В это время вершины Кодара были скрыты ледником, у подножия которого — в современной Чарской котловине — располагалось крупное подпрудное озеро. В межледниковье это озеро исчезло, но возникло вновь в период сартанского похолодания (24—15 тыс. лет назад). Ледник, сползавший по узкому троговому ущелью р.Средний Сакукан, вынес большое количество обломочного материала, сформировавшего мощную конечную морену.

Современные Пески располагаются фактически на границе, разделявшей морену и существовавшее в сартане подпрудное озеро. По уровню оно совпадает с современной границей песчаных дюн и окружающей их тайги — около 740 м над ур. м. [3]. Скорее всего, в период последнего плейстоценового оледенения холодные озерные воды оказались союзником эоловых процессов, неустанно перевававших пески и препятствовавших их зарастанию.

Самый удивительный результат этой работы — невероятная однородность песка по его гранулометрическому составу. В пределах всего урочища практически невозможно найти даже небольшой камешек. Кодарские граниты оказались размолоты на отдельные зерна, не превышающие 1 мм в диаметре [4]. Мелкие пылинки (до 0.1 мм) также почти отсутствуют — отвеяны ветром или отмыты водой. Как результат, в пределах всего массива преобладают зерна поперечником 0.2—0.3 мм. Идти по такому песку босиком в летний день — сплошное удовольствие, которому могут позавидовать отдыхающие на лучших пляжах мира.

Правда, ощутить это можно, лишь пока солнце скрыто облаками или не поднялось высоко над горизонтом, ведь Забайкалье — один из самых солнечных регионов России. Здесь, как в настоящей пустыне, песок быстро нагревается до состояния, когда в нем, кажется, можно запекать куриные яйца. И путешественнику по Пескам не должны обманывать заснеженные вершины на горизонте или невыносимо ледяная вода родника, бьющего на дне глубокой суффозионной воронки.

Еще одна удивительная особенность Чарских Песков — кажущаяся невероятной контрастность границ урочища: только что вы с трудом пробирались по заболоченному лиственничнику, а то и по настоящему северному болоту с высокими осоковыми или пушицевыми кочками. Вам вполне мог встретиться гидролакколит — бугор пучения, «вздувшийся» благодаря линзе замерзшего льда вместе с растущими на нем «пьяными» лиственницами [5]. Поэтому появление за деревьями первого бархана — не самого крупного, высотой с трехэтажный дом, — воспринимается как проникновение в совершенно иной мир. Впереди будут встречи и с 30-метровыми барханами, вытянутыми в километровые гряды, но первое впечатление все равно останется самым сильным.

Нельзя сказать, что на всем протяжении Чарских Песков здесь не заметно присутствие тайги.

То тут, то там у подножий барханов встречаются лентовидные оазисы из сосны обыкновенной и лиственницы Гмелина, да еще и с вкраплениями кедрового стланика — казалось бы, убежденного любителя высокогорий. Сосны и лиственницы также обрамляют и борта небольших родников, пробивающихся сквозь толщу песка в северной части урочища. На своем пути родники дают начало нескольким маленьким озерам.

Каждый вид наперечет

Флористический состав окружающих Пески лесов, болот и лугов довольно богат. Достаточно сказать, что Гаращенко насчитал в пределах Чарской котловины 384 вида высших сосудистых растений [6].

Видовое разнообразие Песков на этом фоне выглядит довольно скудным. Жизнь на голом песке, конечно, не сахар, но здешние травы не кажутся какими-то выморочными. Другое дело, что весь список высших сосудистых растений здесь (конечно, без учета оазисов) составляет лишь полтора десятка видов [6]. Это кажется невообразимо малым для урочища площадью около 3000 га. Для сравнения: флора знаменитых дюнных песков о.Ольхон на Байкале насчитывает 114 видов [7].

Сравнительно массовы среди растений Чарских Песков лишь шесть видов. Но именно они, поселяясь на, казалось бы, бесплодном субстрате, формируют специфический и очень живописный



Остролодочник шерстистый.

облик этого урочища, превращающий его в одну из самых цветущих пустынь мира.

Характернейший вид Песков — остролодочник шерстистый (*Oxytropis lanata*) из семейства бобовых. Его небольшие белесые куртинки разбросаны здесь всюду, кроме подвижных барханов, на которых уже не в состоянии зацепиться ни одно растение. Длинные побеги остролодочника уходят глубоко в песок. Начнешь раскапывать и понимаешь, что несколько, казалось бы, отдельных куртинок — на самом деле есть не что иное, как короткие окончания побегов одного растения, широко раскинувшегося в песчаной толще. Надземные побеги покрыты густым серебристым опушением, защищающим их от потери влаги. Розовые соцветия остролодочника — главное украшение пустыни в летнее время.

Остролодочник шерстистый — эндемик Восточной Сибири и Северной Монголии, почти нигде не встречающийся за пределами побережья Байкала. Пески — изолированная, крайняя северо-восточная точка распространения этого вида. Но здесь, за полтысячи километров от Байкала, это растение чувствует себя не хуже, если не лучше, чем где-нибудь на Ольхоне.

Второе украшение Чарских Песков — прострел Турчанинова (*Pulsatilla turczaninowii*). В Забайкалье это один из типичнейших степных видов, лишь изредка, по южным остепненным склонам, заходящий в сухие сосновые леса. Казалось бы, сырая и холодная Чарская котловина — совсем не место для этого степняка, но по крайней мере на Песках популяция этого вида выглядит процветающей в прямом и переносном смысле слова. Правда, к июлю прострел уже отцветает, и в разгар лета среди песка торчат лишь пушистые соцветия в густом ореоле перисторасщепленных листьев.

Единственный настоящий эндемик Песков — таран зелено-золотистый (*Aconogonon chlorochriseum*). Растения рода таран из семейства гречишных — не редкость на песчаных выдувах и берегах рек и озер Восточной Сибири. В этом регионе известно не менее семи видов рода, причем два из



Прострел Турчанинова.



Таран зелено-золотистый.

них — также узкие эндемики, обязанные своим происхождением пескам западного побережья Байкала. Вероятно, такой эндемизм связан с «островным» характером многих песчаных сообществ. Скорее всего, таран зелено-золотистый также сформировался как отдельный вид на берегах древнего подпрудного озера, заполнявшего дно Чарской котловины. Как и у остролодочника шерстистого, корневища тарана уходят в глубь рыхлого песка, оставляя на поверхности лишь subtilный на вид побег, увенчанный кистью чуть желтоватых цветков.

Еще одна интересная особенность урочища — на здешних дюнах крайне мало злаков и осок. По сути, их здесь лишь два вида — житняк Наталии (*Agropyron nataliae*) и осока аргунская



Осока аргунская.



Хамеродос крупноцветковый.

(*Carex argunensis*), ползучие корневища которых успешно выдерживают напор подвижных песков. Житняк Наталии почти не известен за пределами урочища Чарских Песков, хотя имеет весьма близкого родственника — житняк Михно (*A. michnoi*) — в степях Даурии. Осока аргунская, казалось бы, — типичный степняк, однако у нее есть и высокогорная разновидность (*C. argunensis*, ssp. *alticola*), встречающаяся вплоть до Колымы. Такое распространение вида позволяет видеть в нем один из компонентов древних плейстоценовых тундростепей, некогда покрывавших просторы Восточной Сибири.

Наконец, еще один интересный компонент экосистемы Песков — хамеродос крупноцветковый (*Chamaerhodos grandiflora*), растение семейства розовых, которое произрастает в основном в Байкальском регионе. Но, подобно осоке аргунской, он встречается и далеко на севере, добираясь чуть ли не до берегов Северного Ледовитого океана. Впрочем, он повсюду остается типичным псаммофилом — любителем открытых песков, которые наверняка были широко распространены на пространствах Восточной Сибири в прошлом — на наиболее сухих и холодных этапах плейстоцена.

Отдельными, более редкими, вкраплениями по соседству или в составе остролодочниковых, тарановых, житняковых и осковых формаций можно встретить гвоздику разноцветную (*Dianthus versicolor*), полынь Ледебуря (*Artemisia ledebouriana*), смолевку ползучую (*Silene repens*) и несколько видов ив, главным образом крушинолистную (*Salix rhamnifolia*) и Шверина (*S. schwerinii*). На этом видовое разнообразие высших сосудистых растений Чарских Песков почти исчерпывается.

Таким образом, флора этого урочища носит явно двойственный характер: с одной стороны, ее составляют псаммофилы, с другой — в ее облике угадывается генетическое родство с более южными степными сообществами. Недаром Гаращенко назвал растительные группировки Песков «степоидными». Вероятно, присутствие здесь, как и во-

обще в Чарской котловине, степных растений — отголосок их прошлого распространения в составе плейстоценовых тундростепей. Пески, окруженные со всех сторон северной тайгой, стали для этих растений одним из убежищ — рефугиумов.

Животные на песке

Специфические условия Чарских Песков обеспечили существование здесь весьма ограниченного числа видов насекомых. Достаточно сказать, что довольно богатая фауна прямокрылых насекомых



Кузнечик Седакова.



Конек сибирский.

Забайкалья, насчитывающая около 80 видов, на Песках представлена лишь двумя — кузнечиком Седакова (*Gampsocleis sedakovii*) и коньком сибирским (*Chorthippus hammarstroemi*). Такой набор лугово-степных видов, характерных для далеко не самых аридных условий Забайкалья, довольно необычен. Например, на Песках мы не встретили псаммофильно-петрофильных кобылок-трещоток, которые весьма обычны для сухих степей Забайкалья, хотя и заходят на север вплоть до Чарской котловины. Здесь они, из-за дефицита подходящих биотопов, освоили жизнь на гравийных насыпях БАМа и заброшенной Чинейской железной дороги. Но расположенные рядом Чарские Пески напрочь лишены громкого треска их крыльев.

Зато два вышеупомянутых вида на Песках буквально процветают. Бедность растительности и недостаток хороших убежищ вовсе не стали препятствием для их локального обилия, хотя жизнь среди песка наложила отпечаток на поведение этих насекомых. В жаркие дни можно было наблюдать, как забравшиеся на бархан личинки кузнечиков старательно поднимают брюшки повыше над раскаленным песком, буквально вставая



Скакун трехцветный.



Хрущик шелковистый.



Скакун ограниченный.



Ивняк на склоне бархана.

«на цыпочки». Подобное поведение широко распространено среди различных обитателей пустынь, но совершенно не характерно для такого вида, как кузнечик Седакова в других, типичных для него, биотопах.

«Степoidность» местной фауны заметна и в обитании на Песках других, более южных по распространению, насекомых. Характерный пример — пластинчатоусые жуки. Например, если присутствие в таких северных местах ярко окрашенного хрущика шелковистого (*Rhombonyx holosericea*) еще можно объяснить его псаммофильностью, то обилие типично лугово-степных цветороек *Hoplia aureola*, буквально «приватизировавших» соцветия тарана, выглядит особенно примечательным.

Впрочем, как и в случае с растениями, это именно «степoidность», носящая явно рудиментарный характер. Насекомых-степняков можно буквально пересчитать по пальцам. Многие систематические группы насекомых, формирующие характерный облик даурских степей на юге Забайкалья, здесь полностью отсутствуют. Нет жуков-чернотелок и нарывников, а также обильных в степях бабочек-бархатниц и голубянок. Дневные бабочки вообще «игнорируют» Чарские Пески. Можно провести здесь целый летний день и не встретить ни одного из видов всем известной группы *Rhopalocera*, которых мы обычно называем просто бабочками и без которых, кажется, трудно представить любую из известных нам наземных экосистем — от тропического леса до альпийской лужайки. разве что мелькнет над Песками молочно-белое крыло вездесущей боярышницы (*Aporia crataegi*), случайно залетевшей из соседнего лиственничника, где среди зарослей го-

лубики и брусники в обилии вырастают гусеницы этого вида.

Зато настоящими хозяевами Песков кажутся жуки-скакуны — хорошо летающие жужелицы. Эти типичные псаммофилы — и яркий скакун трехцветный (*Cicindela coerulea*), и чуть более мелкий кирпично-бурый скакун ограниченный (*C.restricta*) — чувствуют себя здесь в родной стихии. Иногда кажется, что небогатые на насекомых Пески просто не в состоянии прокормить этих стремительных, вооруженных длинными зазубренными челюстями хищников, которые на английском языке очень удачно называются tiger beetles (жуками-тиграми). То там, то здесь на песке видны полузасыпанные норки, в которых развивались личинки скакунов. В целом же, подобно

флоре, фауна насекомых на Песках крайне обеднена и представлена псаммофилами и (в меньшей степени) более южными по происхождению лугово-степными элементами.

Говорить о серьезном присутствии в пределах урочища позвоночных животных просто не приходится. Земноводные и пресмыкающиеся, вообще редкие на севере Забайкалья, вероятно, даже временно не посещают Пески. Немногочисленные птицы — седоголовые овсянки (*Emberiza sodocephala*) и черноголовые чеканы (*Saxicola torquata*), белые трясогузки (*Motacilla alba*) и большие пестрые дятлы (*Dendrocopos major*), если и обитают в границах Песков, то практически не выходят за пределы сосново-лиственничных оазисов у подножий барханов.

Совершенно не встречаются в границах урочища следы грызунов. Песок, на котором хорошо заметны отпечатки лапок даже жуков и кузнечиков, казалось бы, должен быть испещрен следами более крупных животных. Но их просто нет. Может быть, дело в пристрастии здешних полевков и леммингов к более увлажненным местообитаниям. А может, в том, что тончайший и постоянно перевеваемый ветром песок этого урочища просто не дает возможности вырыть качественную нору. Единственное млекопитающее, следы которого нам удалось увидеть на песке, — это лисица. Да и та, судя по единичности цепочки следов, здесь, скорее, случайный посетитель, а никак не постоянный обитатель.

Конечно, на фоне здешних барханов очень органично смотрелись бы верблюды. Но, вероятно, в последний раз такую картину можно было наблюдать лишь в плейстоцене. В XX в. единственным крупным животным в Песках были лишь северные олени. Да и те появлялись здесь, только ес-

ли заезжему журналисту удалось уговорить местного эвенка, кочующего с домашними оленями, собрать «караван» из нескольких животных и вывести их в Пески для удачного фотоснимка местной экзотики.

Как увидеть Аленушку

Люди посещают Чарские Пески преимущественно летом. Пока число таких посетителей сравнительно невелико. Хотя урочище находится совсем близко от районного центра (села Чара), когда разливается вытекающий из горного ущелья Средний Сакукан, желающих перейти его вброд находится не так много. А оплатить тур на вездеходе может позволить себе далеко не каждый путешественник. Поэтому большинство посетителей Песков — настоящие туристы, понимающие ценность урочища и привыкшие не оставлять за собой мусор. Вдобавок большинство из них склоняется лишь к одному, наиболее популярному маршруту, пересекающему восточную часть Песков и выводящему к питаемому родниками озеру с лирическим названием Аленушка. Самые решительные из туристов успевают побродить по барханам центральной части Песков, где их следы почти тут же стираются порывами ветра. Западная же периферия Песков, кажется, менее всего тревожима путешественниками и совершенно не носит следов человеческого присутствия.

Пожалуй, наибольший ущерб Чарским Пескам сейчас способны нанести арендуемые некоторыми туристами вездеходы, которые оставляют свои следы на песке и разрушают растения и лишайники. Но, к счастью, их воздействие очень локально: дороги, опять же, ведут главным образом к Аленушке. А ветра быстро задувают следы от гусениц.



Гвоздика разноцветная.

Но нужно думать и о будущем. На 2014 г. запланировано начало работ по проектированию национального парка «Кодар». С его появлением и развитием туристической инфраструктуры желающих позагорать на берегу пустынного озера, окруженного идеальным пляжем, будет становиться все больше. Главное, чтобы это было не в ущерб ландшафтам и обитателям этого примечательного места, ведь сообщества с бедным видовым разнообразием, как известно, наиболее уязвимы в случае внешнего воздействия.

Вероятно, первое, что придется сделать администрации будущего национального парка, — это провести зонирование территории урочища, а также строго ограничить и локализовать перемещение транспорта по Пескам. При вдумчивом подходе еще многие желающие смогут полюбоваться и поднимаящимися из песка розовыми огоньками остролодочника, и тем, как покрытые снегом горные пики проступают сквозь марево северной пустыни. ■

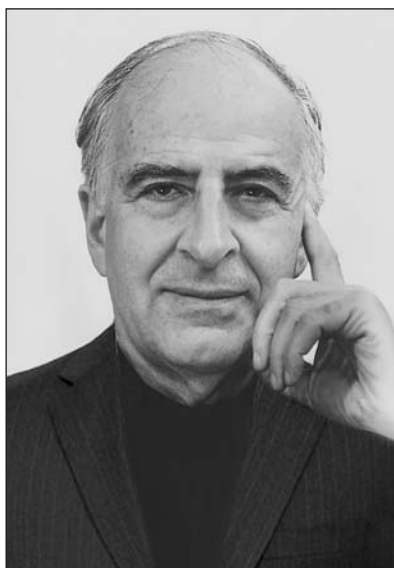
Литература

1. Преображенский В.С. Барханы и гидролакколиты Чарской котловины. Природа. 1961. №5. С.93—95.
2. Лазаревская С.Н., Еникеев Ф.И., Помазкова Н.В. Чарские Пески // Малая энциклопедия Забайкалья. Природное наследие. Новосибирск, 2009.
3. Еникеев Ф.И. Россыпеобразование в условиях гляциального морфогенеза Восточного Забайкалья. Автореф. дисс... докт. геол.-мин. наук. Чита, 2011.
4. Кренделев Ф.П., Насырова Р.А. Современные долинные образования Чарской котловины // Удочан (природные ресурсы и их освоение). Новосибирск, 1985.
5. Кренделев Ф.П. Барханы и ледяные бугры Чарской котловины // Природа. 1983. №2. С.58—66.
6. Гаращенко А.В. Флора и растительность Верхнечарской котловины (Северное Забайкалье). Новосибирск, 1993.
7. Касьянова Л.Н., Азовский М.Г. Растительность дюнных песков острова Ольхон на Байкале и вопросы ее охраны // География и природные ресурсы. 2011. Т.32. Вып.3. С.57—63.

Нобелевские премии, которые не получил Понтекорво

Академик С.С.Герштейн
Протвино

С о дня рождения одного из самых крупных физиков XX в. — академика Бруно Максимовича Понтекорво — 22 августа этого года исполнилось 100 лет. Воспоминания и размышления о нем его коллег и друзей вошли в специальный сборник*. Сокращенный вариант моего текста был опубликован в журнале «Природа»**. Поэтому в связи с памятной датой я сосредоточусь только на основных результатах Понтекорво, во многом определивших современную картину физики атомного ядра и элементарных частиц.



Бруно Максимович Понтекорво
(1913—1993).

Замедление нейтронов

Бруно родился в Пизе в большой католической семье с шестью сыновьями и тремя дочерьми. Отец его имел небольшую фабрику, мать была дочерью врача. Один из братьев Бруно, Гвидо, стал в Англии крупным генетиком, а другой, Джилло, — известным итальянским кинорежиссером, участником сопротивления фашизму, редактором подпольной коммунистической газеты «Унита».

В 1931 г. Бруно после окончания двух курсов инженерного факультета в Университете Пизы решил заняться физикой и по совету старшего брата попытаться перевестись на физический факультет Римского университета, где работал уже знаменитый к тому времени Э.Ферми. В результате неофициального экзамена, который ему устроили Ферми и Ф.Разетти (по мнению самого Бруно, он показал тогда довольно средние знания по физике), он был принят на третий курс с оговоркой,

что впоследствии станет экспериментатором.

После окончания университета Понтекорво был оставлен ассистентом кафедры физики. Темой его работы по предложению Ферми и Э.Сегре была классическая спектроскопия, традиционно широко представленная в Римском университете. Однако в 1934 г. основным направлением исследований там стала нейтронная физика. В том году И.Кюри и Ф.Жолио-Кюри открыли искусственную радиоактивность, и Ферми понял, как эффективнее всего получать искусственно-радиоактивные изотопы — облучать ядра различных элементов нейтронами. Последние, не обладая электрическим зарядом и не испытывая кулоновского отталкивания от ядер, могут легко в них проникать, об-

разуя новые изотопы. Бруно привлекали эти исследования, и, закончив свою спектроскопическую работу, он с удовольствием к ним присоединился. Вместе с Э.Амальди он должен был измерить относительные активности, наводимые нейтронами в разных веществах. Результаты этих измерений привели к открытию, которое через десять лет в буквальном смысле изменило историю человечества. Вначале же Понтекорво и Амальди встретились с трудностями. Оказалось, что даже для одного образца получаются плохо воспроизводимые результаты. Для выяснения этого парадокса было решено проводить эксперименты в условиях, когда источник нейтронов и облучаемый образец находятся на определенных расстояниях внутри «домика» из свинцовых кирпичей. К своему удивлению, ученые обнаружили, что наведенная активность оказывается значительно большей, чем при тех же расстояниях между образцом и источником в экспериментах вне «домика». Они назвали это эффектом свинцового домика. К решению загадки подключился сам Ферми.

Он предложил измерять активность, наводимую в серебряном цилиндре, когда между ним и источ-

* Понтекорво Б. Избранные труды. Т.1: Научные статьи. Т.2: Воспоминания. М., 1997.

** Герштейн С.С. Воспоминания и размышления о Бруно Понтекорво // Природа. 1998. №4. С.89—103.

ником находится узкий свинцовый клин толщиной несколько сантиметров. Этот клин был уже готов, когда Ферми решил пропускать нейтроны от источника не через него, а через парафиновый клин тех же размеров, который он сам быстро изготовил. Оказалось, что парафиновый «поглотитель» не уменьшал активности, а определенно (хотя и мало) увеличивал ее. Ферми сказал: «Это происходит, вероятно, из-за водорода в парафине; если немного парафина дает заметный эффект, посмотрим, как будет действовать большое его количество». Опыт был сразу выполнен сначала с парафином, потом с водой. Результаты были потрясающими: активность серебра повысилась в сотни раз. Так был обнаружен эффект Ферми (замедление нейтронов), открывший новую главу ядерной физики, а также новую область техники — как мы говорим сегодня, атомную технику. Ферми тут же полностью объяснил его: согласно квантовой механике, вероятность захвата нейтрона ядром обратно пропорциональна скорости нейтрона, а при наличии в веществе, через которое проходит нейтрон, легких ядер водорода он может эффективно передавать им свою энергию и замедляться. Эффект же «домика» связан с тем, что образец помимо источника облучается также нейтронами, неупруго рассеянными от свинцовых стен «домика».

Эффект замедления нейтронов хорошо послужил ядерной физике. Он позволил группе Ферми в простейших экспериментах обнаружить 60 новых искусственных радиоактивных изотопов (что принесло ее руководителю Нобелевскую премию) и ознаменовал новую эру в истории человечества — эру использования ядерной энергии. Замедление нейтронов — необходимый элемент работы ядерных реакторов на тепловых нейтронах, используемых для получения энергии, производства изотопов и в частности ядерной «взрывчатки» — плутония. Участники группы Ферми, включая Понтекорво, по настоянию директора Института физики О.М.Корбино взяли патент на изобретение метода получения медленных нейтронов. Спустя много лет (в 1950 г.) этот патент был куплен правительством США за довольно большую сумму, которую Б.М. не получил, так как уехал в Советский Союз. Но тогда участие в открытии эффекта замедления нейтронов принесло ему премию Министерства национального образования, благодаря которой он смог поехать в Париж работать с Жолио-Кюри.

Изомерия ядер

В Институте радия и потом в Коллеж де Франс Бруно Максимович, пользуясь советами Жолио-Кюри (которого он называл своим вторым учителем), смог раскрыть природу изомерии атомных ядер. Это явление заключается в том, что ядра одного и того же химического элемента обладают в ряде случаев не одним, а несколькими характерными

временами радиоактивного распада. Хотя первые изомеры (которые известны сейчас как изомерные формы протактиния) были открыты еще в 1921 г. О.Ганом, а в 1935 г. И.В.Курчатов, Б.В.Курчатов, Л.В.Мысовский и Л.И.Русинов, облучая нейтронами стабильные изотопы брома (^{79}Br и ^{81}Br), обнаружили два новых изомера (оказавшиеся изомерами ^{80}Br и ^{80}Br , со временем жизни соответственно 4.4 ч и 18 мин), природа явления оставалась неясной. Согласно гипотезе К.Вайцзекера, изомерия объяснялась тем, что ядра-изомеры образуются в разных энергетических состояниях: одно — в основном, а другое — в возбужденном, переход из которого в основное путем излучения γ -квантов оказывается подавленным из-за большого различия спинов двух состояний. Вследствие этого радиоактивный распад происходит из основного и возбужденного состояний ядер независимо с разной вероятностью, т.е. с двумя различными временами полураспада. Для подтверждения этой гипотезы следовало бы обнаружить происходящие с малой вероятностью γ -переходы из возбужденного состояния ядра в основное, чего на первых порах сделать не удавалось. Понтекорво в 1937 г. объяснил это так: при сравнительно малых энергиях перехода значительно более вероятной, чем испускание γ -кванта, может быть непосредственная передача энергии перехода электрону атомной оболочки — так называемая внутренняя конверсия. Он первый (в 1938 г.) обнаружил экспериментально новый вид радиационного распада на примере ядра родия ^{104}Rh , в котором переход из метастабильного состояния в основное происходит с периодом 4.2 мин путем испускания монохроматического электрона внутренней конверсии, а уже из основного состояния идет β -распад с периодом 44 с. Б.М. предсказал существование стабильных (относительно β -распада) изомеров и экспериментально обнаружил первый из них на примере ядра калия, возбуждаемого быстрыми нейтронами. Наконец, совместно с А.Лаудером он получил сразу несколько стабильных относительно β -распада изомеров ядра индия ^{115}In , облучая его рентгеновскими квантами высокой энергии (3 МэВ). Как вспоминал Понтекорво, Жолио-Кюри очень нравился этот эффект: он назвал запаздывающее излучение от изомерных переходов «ядерной фосфоресценцией». Огромное удовольствие Бруно Максимовичу доставило поздравление с этой работой от своего учителя Ферми — человека, не склонного к похвалам. За исследование изомерии ядер Понтекорво получил премию Кюри—Карнеги, а измерение коэффициентов предсказанной и обнаруженной им внутренней конверсии γ -квантов стало одним из важнейших методов определения квантовых чисел возбужденных состояний атомных ядер (их спинов и четности).

Тридцатые годы были в Европе очень тревожными. Фашизм, победивший в Германии и Италии, рвался к власти в других странах. Ненавидя фа-



С женой и первенцем Джилем. Париж, 1940 г.

шизм и считая коммунистов наиболее решительными борцами с ним, Понтекорво в 1936 г. вступил в подпольную коммунистическую партию Италии. Он стал активным участником помощи борцам республиканской Испании. Идеалам коммунизма он остается верным почти всю свою жизнь. Ради них он уедет позже в СССР, где не сможет реально осуществить ряд своих замечательных идей, принесших другим ученым на Западе несколько Нобелевских премий. Лишь при крушении СССР Б.М., по его словам, поймет, что коммунистическое учение не наука, как он думал всю свою жизнь, а религия. Религия, вера, ради которой многие благороднейшие и талантливейшие люди жертвовали своими жизнями.

Увлекательная научная работа Понтекорво и сложившаяся счастливая семейная жизнь (в Париже Б.М. женился на молодой очаровательной шведке Марианне Нордблум, там же родился старший из его трех сыновей — Джиль) были прерваны Второй мировой войной и вступлением в Париж германских войск в 1940 г. С трудом посадив жену и сына в переполненный поезд, уходящий на юг Франции, Бруно, прекрасный спортсмен, устремился за ними на велосипеде. На юге, рассказывал Бруно, он отдал этот велосипед П.Ланжевену, помогавшему многим беженцам спастись от гитлеровского нашествия. Через Португалию Бруно с семьей уехал в США.

Годы, проведенные в Париже, оказались очень плодотворными. В 1945—1946 гг. Жолио-Кюри, будучи верховным комиссаром Франции по атомной энергии, приглашал Понтекорво в Париж на работу. Он писал Бруно: «Смею Вас заверить, что Вы ос-

тавили здесь чувства глубокой симпатии, и каждый из нас высоко ценит Ваши моральные и научные качества».

В США Бруно нашел первое важное применение эффекту замедления нейтронов, изобретая так называемый нейтронный каротаж для поиска нефти. Он предложил опускать в вырытую скважину источник нейтронов, который может перемещаться по вертикали. Если на некоторой глубине встречается слой углеводородов, нейтроны им эффективно замедляются и интенсивно наводят в датчике искусственную радиоактивность, детектирование которой позволяет определить наличие такого слоя и место его залегания. В течение двух лет с 1940 г. Понтекорво занимался реализацией этого метода, работая в частной компании в Оклахоме. Нейтронный каротаж до сих пор игра-

ет заметную роль во всем мире в геологической разведке нефтяных полей. Однако, как вспоминал Б.М., денег он заработал очень мало: когда посыпались выгодные предложения частных фирм, он решил принять предложение занять место исследователя в англо-франко-канадском атомном проекте, в котором работали многие знакомые ему известные ученые.

Обнаружение нейтрино

В Канаде, где работали также К.Оже, Б.Гольдшмидт, Х.Халбан, Л.Коварский, Г.Платчек, Понтекорво пробыл с 1943 по 1948 г. Он стал научным руководителем физического проекта и участником запуска тяжеловодного исследовательского реактора в Чок-Ривере, рассчитанного на максимальный поток тепловых нейтронов в $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ (являющийся довольно высоким и в настоящее время). Работа над проектом реактора натолкнула Понтекорво на чрезвычайно смелую мысль о возможности регистрации свободного нейтрино.

Гипотезу о существовании нейтральной частицы с полужестким спином, вылетающей при β -распаде ядра вместе с электроном (разделив с ним энергию перехода между ядерными уровнями) и ускользающей в силу отсутствия электрического заряда от наблюдений, предложил в 1930 г. В.Паули в своем знаменитом письме к «радиоактивным дамам и господам», собравшимся на конференцию. Эта гипотеза позволяла сохранить законы сохранения энергии и момента для радиоактивного β -распада. Тем не менее, по воспомина-

ниям, в тот же вечер Паули сказал своему другу, впоследствии знаменитому астроному В.Бааде, приблизительно следующее: «Я сделал вещь, недостойную для теоретика: предсказал частицу, которая никогда не будет обнаружена». Действительно, при отсутствии электрического заряда Паули мог приписать этой частице только наличие магнитного момента, способного вызывать ионизацию вещества при релятивистских скоростях частицы. Но возможный эффект оказывался далеко за границей экспериментальных возможностей. Однако Бааде предложил Паули пари на шампанское, что когда-нибудь предложенную им частицу обнаружат. Действительно, это случилось спустя почти четверть века, и проигранное шампанское было друзьями совместно выпито.

После открытия в 1932 г. нейтрона с массой, близкой к протону, и со спином 1/2, (его существование было также предсказано Паули в упомянутом письме), Ферми создал теорию β -распада (1933), которая стала основой для всей физики элементарных частиц. Согласно его теории, β -распад заключается в том, что один из нейтронов ядра переходит в протон и при этом рождаются легкие частицы электрон и антинейтрино:



Название антинейтрино в этом процессе было выбрано Ферми, потому что он (проявив удивительную интуицию) рассматривал взаимодействие, приводящее к реакции (1), по аналогии с электромагнитным взаимодействием, при котором, например, рассеяние электрона на протоне ($e^- + p \rightarrow e^- + p$) можно трактовать как исчезновение сталкивающихся электрона и протона в начальном состоянии и рождение их в конечном. Аналогом подобного процесса для β -взаимодействия была бы реакция с исчезновением нейтрино и нейтрона и рождением электрона и протона:



Согласно «алгебре» квантовой теории поля, можно переносить из одной части равенства в другую символы частиц, участвующих в какой-либо реакции, меняя при этом частицу на античастицу, а также обращать направление реакции. Поэтому из реакции (2) следует возможность реакции (1), а нейтральную частицу в ней целесообразно назвать антинейтрино. Аналогичным образом возможны реакции:



(на протоне в составе ядра; так называемый K -захват);



(на свободном протоне);



(позитронный распад протона в ядре).

Поскольку нейтрино не имеет электрического заряда, не исключен вариант, что антинейтрино по своим свойствам полностью совпадает с нейтрино. На это указал в 1937 г. Э.Майорана. Майорановское нейтрино наряду с реакцией (2) способно участвовать в реакции



(на нейтронах в составе атомных ядер, так как для нейтрино Майорана $\bar{\nu} \equiv \nu$).

Первые оценки эффективного сечения реакции обратного β -распада (4) были сделаны в 1934 г. Г.Бете и Р.Пайрлсом на основе наблюдаемого времени жизни ядер, испытывающих β -распад. Это эффективное сечение оказалось фантастически малым. При энергии нейтрино в несколько мегаэлектронвольт оно по порядку величины составляло $\sim 10^{-43}$ см². При таком эффективном сечении средняя длина пробега нейтрино (или антинейтрино) в конденсированном веществе (с плотностью ядер $\sim 10^{22}$ см⁻³) должна была составлять $\sim 10^{21}$ см, что в 10^8 раз больше расстояния от Солнца до Земли. Поэтому казалось, что нет никакой надежды экспериментально зарегистрировать свободное нейтрино и доказать тем самым его существование.

Однако Понтекорво, занимаясь проектированием исследовательского реактора, заметил, что столь мощный источник нейтрино* должен позволить зарегистрировать нейтрино по реакции, которую оно вызывает. Эту в высшей степени смелую идею Б.М. обосновал, указав на практическую возможность получения нужного потока нейтрино.

Для измерения числа реакций, произведенных нейтрино в толще вещества, Понтекорво изобрел так называемый радиохимический метод, сыгравший впоследствии важнейшую роль в обнаружении и изучении нейтринного потока от Солнца. За основу он предложил взять реакцию (6) на ядре изотопа ³⁷Cl с образованием радиоактивного ядра ³⁷Ar*:



* Поток антинейтрино от реактора можно оценить, зная его мощность. Поскольку при делении ядра урана выделяется энергия порядка 200 МэВ ($3.2 \cdot 10^{-4}$ эрг), то электрическую мощность современного реактора 1 ГВт (что эквивалентно 3 ГВт тепловой) обеспечивают около 10^{20} делений в секунду. А так как каждый из образовавшихся осколков деления испытывает несколько последовательных β -распадов, общее число испускаемых антинейтрино составляет $\sim 10^{21}$ с⁻¹. Таким образом, на расстоянии, скажем, 10 м от реактора поток антинейтрино будет 10^{13} — 10^{14} см⁻²с⁻¹. Если вещество, в котором антинейтрино может вызывать обратный β -распад (2), расположено в 10 м от реактора в кубе со стороной 1 м, вероятность вызвать реакцию для одного антинейтрино при средней длине его пробега 10^{21} см составит всего 10^{-19} . Однако при потоке 10^{13} см⁻²с⁻¹ реакция будет происходить в среднем каждые 100 с. В общем случае число реакций в единицу времени пропорционально потоку нейтрино и числу ядер вещества, в котором происходит реакция (т.е. его массе).

Этот метод оказался весьма технологичным по нескольким причинам (в 1949 г. вслед за Б.М. его рассмотрел будущий нобелевский лауреат Л.Альварец). Во-первых, изотоп ^{37}Cl составляет значительную долю (~25%) природного хлора; во-вторых, образующийся в этой реакции атом благородного газа аргона не вступает в химическую реакцию с окружающим веществом и может быть выделен из него; в третьих, время жизни радиоактивного ядра $^{37}\text{Ar}^*$ довольно велико (34 дня) и за это время при облучении установки можно накопить довольно большое число атомов. Проверая возможность осуществления эксперимента, Понтекорво «случайно» сделал очень важное методическое открытие. Предполагая детектировать радиоактивные атомы $^{37}\text{Ar}^*$ с помощью счетчика Гейгера, он экспериментируя с полученными в реакторе атомами, заметил, что сигналы от электронов и γ -квантов* поступают даже в том случае, когда напряжение на электродах счетчика было существенно меньше порога гейгеровского режима.

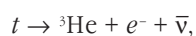
Число электронов, поступающих на нить, служащую анодом, при этом строго пропорционально числу первоначально возникших ионов, усиленному лавиной ионов, возникших вблизи анода. Такой пропорциональный режим работы счетчика был известен ранее, но считалось, что сиг-

* γ -кванты возникают при K -захвате ядром Ar электрона из нижней оболочки атома, когда освобождается место занимает электрон с одной из верхних оболочек.



Бруно Понтекорво и Энрико Ферми (справа) на Международной конференции по физике. Базель-Комо, 1949 г.

нал нельзя усилить более чем в 100 раз. Опыты Понтекорво, Г.Ханны и Д.Кирквуда показали, что в случае малого числа первоначальных ионов коэффициент усиления может быть значительно больше, до 10^6 . Этот результат был не только очень важен для радиохимического метода, так как позволял при помощи пропорциональных счетчиков отделять события распада от фона (и в дальнейшем использовался в хлор-аргонном и в галлий-германиевом методе), но и вообще положил начало широкому использованию данных детекторов (в наше время они превратились в пропорциональные камеры, ставшие одними из основных трековых приборов в экспериментах на действующих ускорителях и коллайдерах). Понтекорво же вместе с Ханной благодаря им измерил в 1949 г. β -спектр распада трития:



установив рекордный по тем временам верхний предел на возможную массу нейтрино. (К настоящему времени, исследуя эту реакцию, В.М.Лобашев и др. получили значение в 250 раз меньшее, а дальнейшее продвижение намечается в планируемом германо-российском эксперименте «Катрин».) Использование пропорциональных счетчиков позволило группе Понтекорво открыть так называемый L -захват электронов (со следующей после ближайшей к ядру K -орбиты электронов) в ядре $^{37}\text{Ar}^*$.

Ферми, учителю Понтекорво, очень понравился его пропорциональные счетчики, однако он сравнительно холодно отнесся к радиохимическому методу регистрации нейтрино, предвидя многие трудности реализации этого метода, которые удалось преодолеть Р.Дэвису только 10 лет спустя.

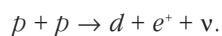
Зато Паули, с которым Понтекорво встречался в 1947–1948 гг. при поездке в Европу, с большим энтузиазмом отнесся к предлагаемому хлор-аргонному эксперименту. Паули отметил, что реакция (7) на реакторных нейтрино, соответствующая процессу (6), будет происходить только в случае, если нейтрино — майорановское, т.е. тождественно со своим антинейтрино. Планируя эксперимент, Понтекорво оценил фон от космических лучей и способы его подавления. Но реализовать задуманное Понтекорво не удалось, так как осенью 1950 г. он тайно переехал в СССР и стал работать в Дубне на самом большом (по тем временам) ускорителе. Вплоть до образования

Объединенного института ядерных исследований в 1956 г. пребывание Понтекорво в стране оставалось секретом. Почему Б.М. не продолжил здесь свою работу над регистрацией реакторных нейтрино? Ведь с 1948 г. у нас уже работали мощные промышленные реакторы, вырабатывавшие плутоний для атомных бомб. В ответ на мои настойчивые вопросы Бруно с неохотой ответил, что его по соображениям секретности просто не допустили к знакомству с действующими реакторами. Тем не менее расчеты, проведенные Понтекорво еще в 1946 г., сыграли выдающуюся роль, убедив исследователей в осуществимости регистрации потока нейтрино от действующего реактора. К тому же появились новые экспериментальные возможности. Были изобретены большие жидкие сцинтилляционные счетчики, позволившие регистрировать реакцию (4) в реальном времени. В результате Ф.Райнес и К.Коуэн в 1953 — 1956 гг. впервые наблюдали свободное антинейтрино от реактора и в 1959 г. после исправления ряда ошибочных измерений получили результаты, согласующиеся с теорией двухкомпонентного (продольного) нейтрино, предложенной Л.Д.Ландау, А.Саламом, Т.Д.Ли и Ц.Янгом. В 1995 г. Райнесу за детектирование нейтрино была присуждена Нобелевская премия.

Продолжал развиваться и хлор-аргонный метод, поскольку возникла надежда зарегистрировать им поток нейтрино от Солнца. Что Солнце служит мощным источником нейтрино, было указано еще в пионерской работе Понтекорво в 1946 г. Поток этот можно было легко оценить, так как источником энергии Солнца считается ядерная реакция



идущая через ряд промежуточных этапов с полным выделением энергии $Q \approx 29$ МэВ. Поскольку поток солнечной энергии, падающий на границу атмосферы Земли, составляет $q = 2$ кал/мин·см² = $8.7 \cdot 10^{11}$ МэВ см⁻²с⁻¹, в создании его должно участвовать q/Q реакций и, следовательно, на Земле надо ожидать поток солнечных нейтрино $J = 2q/Q \sim 6 \cdot 10^{10}$ см⁻²с⁻¹. При этом большинство нейтрино испускается на первом этапе реакции (5) в так называемом *pp*-цикле с образованием ядра дейтерия (*d*), позитрона и нейтрино



Максимальная энергия нейтрино в этой реакции составляет 400 кэВ, поэтому такое нейтрино не может вызвать хлор-аргонную реакцию, порог которой 860 кэВ. Считалось также, что на последующих этапах реакции (8), а именно $d + p \rightarrow {}^3\text{He} + \nu$, испускания нейтрино не происходит. Предполагался, правда, и другой путь осуществления реакции (8), так называемый CNO-цикл, в котором на промежуточных этапах испускаются нейтрино с энергиями выше порога реакции хлор-аргон.

С надеждой на эту возможность (хотя было известно, что CNO вносит малый вклад в энергетику Солнца) Дэвис начал подготовку хлор-аргонного эксперимента. Для проверки методики он облучил около 4000 л перхлорэтилена (C_2Cl_4) на мощном реакторе и в 1956 г. установил, что реакция (6) не наблюдается. Это могло означать, что антинейтрино не тождественно нейтрино. Однако в настоящее время данный результат можно объяснить и иначе: согласно теории универсального фермиевского взаимодействия спин частицы в реакции (4) в основном направлен против ее импульса (т.е. она представляется преимущественно в виде левого винта), а спин частицы, вызывающий реакцию (6), должен быть направлен в основном по ее импульсу (т.е. она должна представлять собой правый винт). При этом вероятность того, что частица, испущенная в реакции (1), окажется «правым винтом» (равная отношению квадрата массы этой частицы к квадрату ее энергии) оказывается очень малой, и в пределах точности эксперимента реакция (6) наблюдаться не может. Этот результат, полученный в 1956 г., натолкнул Понтекорво на новую, чрезвычайно смелую гипотезу, развитие которой приобрело значение и блестяще оправдалось уже в XXI в. Но об этом будет сказано позже. Вернемся к вопросу о детектировании солнечных нейтрино. Решающим обстоятельством, позволившим их зарегистрировать хлор-аргонным методом, стало открытие большого эффективного сечения реакции ${}^3\text{He} + {}^4\text{He} \rightarrow {}^7\text{Be} + \gamma$, благодаря которой в Солнце появляются источники нейтрино с энергией, превышающей порог хлор-аргонной реакции. Это были так называемые бериллиевые нейтрино от реакции $e^- + {}^7\text{Be} \rightarrow {}^7\text{Li} + \nu$ и, главное, борные нейтрино с максимальной энергией 13 МэВ от цепочки реакций ${}^7\text{Be} + p \rightarrow {}^8\text{B} + \gamma$; ${}^8\text{B} \rightarrow {}^8\text{Be} + e^+ + \nu$. В результате Дэвис, разместив в шахте на глубине около 1.5 км сосуд с $4 \cdot 10^5$ л C_2Cl_4 , получил в 1968 г. верхний предел на поток солнечных нейтрино, а за десятилетие, к 1978 г., впервые надежно его обнаружил. За это открытие он в 2002 г. был удостоен Нобелевской премии. Позже с помощью радиохимического метода, основанного на измерении скорости реакции $\nu + \text{Ga} \rightarrow \text{Ge}^* + e^-$, которая имеет порог 233 кэВ, в экспериментах SAGE на Баксане (Кавказ) и GALEX и GNO в Гран-Сассо (Италия) удалось получить сведения о потоке нейтрино от основной реакции солнечного цикла *pp*.

Универсальность β-сил

Работая в Канаде, Б.М. сделал еще ряд фундаментальных открытий в области физики элементарных частиц. В сороковых годах было установлено, что найденная в 1937 г. в космических лучах на уровне моря частица с массой 200—300 электронных масс (мезон) не может быть частицей Юкавы,

переносящей ядерные силы. Об этом свидетельствовала хотя бы ее большая проникающая способность. В 1941–1942 гг. итальянская группа Б.Росси, Разетти и др. обнаружила, что останавливающиеся в веществе положительные мезоны распадаются на электрон и какие-то нейтральные частицы, а отрицательные захватываются ядрами (часто без видимого их развала). В 1947 г. М.Конверси, Е.Панчини и О.Пиччони установили, что скорость захвата отрицательных мезонов в алюминии имеет тот же порядок, что и скорость распада положительных. По оценкам Г.Гамова, эта скорость захвата была на 12 порядков меньше той, которая должна была быть у частицы Юкавы.

Анализируя эти данные, Понтекорво заметил, что наблюдаемая скорость захвата отрицательных мезонов ядрами по порядку величины совпадает со скоростью захвата электрона с нижней K -орбиты атома за счет β -сил (если, конечно, учесть массу мезона и размеры K -орбиты мезоатома). Проявив истинно гениальную физическую интуицию и смелость, Понтекорво сделал предположение фундаментального характера о том, что четырехфермионное взаимодействие Ферми, объясняющее β -распад, имеет универсальный характер. Для этого ему понадобилось предположить, что наблюдаемый мезон (его назвали впоследствии μ -мезоном) имеет не целый спин, каким должен был бы обладать мезон Юкавы, а полунатурный, как у электрона, т.е. $1/2$. На этом основании Б.М. указал, что распад μ -мезона мог бы происходить либо на электрон и γ -квант:

$$\mu \rightarrow e^- + \gamma, \quad (9)$$

либо на электрон и две нейтральные частицы (предположительно нейтрино):

$$\mu \rightarrow e^- + \nu' + \nu'', \quad (10)$$

Следует отметить, что Понтекорво высказал гипотезу об универсальности β -сил (которые стали называть «слабым взаимодействием») еще до того, как в том же году в фотоэмульсиях была обнаружена частица Юкавы — π -мезон, вызывающий ядерные реакции, и распад последнего на μ -мезон и нейтрино. Позже, в 1949 г., гипотеза об универсальном характере слабого взаимодействия была высказана независимо Дж.Тiomно и Дж.Уиллером, а также Т.Д.Ли, М.Н.Розенблаттом и Ц.Н.Янгом.

В подтверждение своей гипотезы, что μ -мезон имеет спин $1/2$, Понтекорво вместе с Е.П.Хинксом в 1948 г. пытался обнаружить процесс (9), однако не нашел его. Впоследствии эта реакция привлекла большое внимание, и ее отсутствие привело к гипотезе о различии мюонного и электронного нейтрино. Ее поиски (а также подобных процессов, например, конверсии при рассеянии мюонов на ядрах) продолжают до сих пор. Современные данные свидетельствуют: вероятность реакции (9) меньше 10^{-11} , а конверсии $\mu \rightarrow e^-$ меньше 10^{-12} . В пользу того, что спин мюона равен $1/2$, свиде-

тельствовало изучение спектра электронов в распаде мюона (10), которое было проведено Понтекорво в 1949 г. вместе с Хинксом (и независимо Дж.Штейнбергером) и доказало возникновение вместе с электроном двух легких нейтральных частиц (предположительно нейтрино). Интересно отметить, что взыскательность исследователей не позволила им самим отождествить эти частицы с нейтрино или антинейтрино β -распада. И эта осторожность впоследствии оправдалась. Согласно расчетам, время жизни мюона, определяемое скоростью реакции (10), по порядку величины отвечало тому, что данная реакция вызвана четырехфермионным взаимодействием Ферми. Таким образом, получила подтверждение гипотеза Понтекорво об универсальном характере слабых взаимодействий как особой фундаментальной силе Природы.

Электронное нейтрино \neq мюонному

В конце 50-х годов отсутствие распада $\mu \rightarrow e^- + \gamma$ стало представлять серьезную проблему. Его не удалось обнаружить на уровне, намного меньшем теоретических оценок, основанных на том, что нейтральные частицы в распаде (10) являются нейтрино и антинейтрино (последнее следовало из формы наблюдаемого спектра электронов, которая, согласно расчетам Ландау, говорила о разнотипности «винтовой» спиральности нейтральных частиц). Чтобы объяснить отсутствие распада (9), японский физик К.Нишиджима в 1954 г. предположил, что существуют два «сорта» лептонов со своими сохраняющимися лептонными числами: один из которых — электрон с соответствующим ему нейтрино ν_e , а другой — мюон μ со своим нейтрино ν_μ . Распад (10) поэтому происходит по схеме:

$$\mu^- \rightarrow e^- + \bar{\nu}_e + \nu_\mu \quad \text{и} \quad \mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu, \quad (11)$$

а распад (9) оказывается запрещенным. Естественно, возник вопрос: можно ли на опыте проверить это предположение и убедиться в наличии двух типов (еще недавно казавшегося неуловимым) нейтрино. Ответ на него был дан Понтекорво, обосновавшим в 1959 г. возможность проведения нейтринных экспериментов на ускорителях высокой энергии (которые он еще в 1946 г. указал в качестве интенсивного источника нейтрино). Идея Б.М. заключалась в детектировании нейтрино (и антинейтрино) от распадов пионов, рождающихся при столкновении ускоренных протонов с мишенью. Например $\pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu$ или $\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$. Если эти нейтрино будут производить реакции с рождением мюонов ($\nu_\mu + n \rightarrow p + \mu^-$ или $\bar{\nu}_\mu + p \rightarrow \mu^+ + n$) и не будут рождать электроны ($\nu_\mu + n \not\rightarrow p + e^-$) или позитроны ($\bar{\nu}_\mu + p \not\rightarrow e^+ + n$), то тем самым будет доказано, что электронные и мюонные нейтрино отличаются друг от друга. Такие опыты возможны, как указал Понтекорво, хотя число нейтрино, испускаемых за секунду от ускорителя, в сотни миллиардов

раз меньше, чем от реакторов. Но частицы летят в узком конусе в направлении пучка пионов, а вероятность вызываемой ими реакции растет с ростом энергии нейтрино, и для энергии в несколько гигаэлектронвольт оказывается в сотни тысяч раз больше, чем при энергиях порядка мегаэлектронвольт. Провести подобные эксперименты сам Понтекорво не мог из-за отсутствия в СССР соответствующих ускорителей, а использовать подходящий ускоритель в США в порядке международного сотрудничества было абсолютно исключено в условиях холодной войны.

Такой эксперимент был осуществлен в 1962 г. на ускорителе в Брукхевене (США) и доказал различие мюонных и электронных нейтрино. В 1988 г. Л.Ледерману, М.Шварцу и Дж.Штейнбергеру была присуждена Нобелевская премия за создание метода нейтринного пучка и доказательство дублетной структуры лептонов путем открытия мюонного нейтрино.



С Л.Ледерманом. Сан-Ремо, 1983 г.

Нейтринные осцилляции

В 1957 г., сразу после результатов опытов Дэвиса, которые можно было истолковать как следствие отличия антинейтрино от нейтрино (поскольку в пределах точности эксперимента реакторные антинейтрино не вызывали реакцию (6)), Понтекорво выдвинул чрезвычайно смелую гипотезу о возможности осцилляции между нейтрино и антинейтрино. Аналогией для нее служили переходы в вакууме нейтрального K^0 -мезона (с квантовым числом «странность» $s = -1$) в античастицу (со странностью $s = +1$) и обратно. Такие переходы происходят под действием слабого взаимодействия, способного изменять странность частиц, которая сохраняется в процессах сильного взаимодействия. Переходы между нейтрино и антинейтрино с нарушением лептонного числа могли бы свидетельствовать о существовании нового «сверхслабого» взаимодействия. (Идея сохранения лептонного числа была предложена в 1953 г. независимо Я.Б.Зельдовичем, Е.К.Конопинским и Г.М.Махлулом, Г.Марксом).

После открытия левой спиральности нейтрино стало ясно, что антинейтрино, в которое оно переходит, должно с учетом сохранения момента иметь также левую спиральность. Поэтому такое антинейтрино будет почти «стерильно», т.е. практически не будет ни с чем взаимодействовать. Чтобы вызвать реакцию слабого взаимодействия,

например (6), антинейтрино должно иметь спин, направленный по импульсу, а вероятность этого для антинейтрино с левой спиральностью при малой массе нейтрино крайне мала. Она пропорциональна отношению квадратов массы и энергии нейтрино. Вопрос о существовании такого «стерильного» нейтрино остается одной из самых интересных проблем современной физики частиц и космологии.

А после открытия двух типов нейтрино, ν_e и ν_μ , получила дальнейшее развитие идея Понтекорво об осцилляции нейтрино — в виде гипотезы о возможной осцилляции между ними (при сохранении общего лептонного числа), что предположили японские физики М.Накагава, Х.Оконоги и С.Саката. Для Б.М. эта возможность была очевидна, и на ее основе он в 1967 г. предсказал, что в подготавливаемых экспериментах по детектированию солнечных электронных нейтрино с помощью хлор-аргонного метода может обнаружиться дефицит этого типа нейтрино. Он понял также, что в случае существования кроме мюона более тяжелых лептонов и их нейтрино (тау-лептон тогда еще не был обнаружен) дефицит электронных солнечных нейтрино может еще больше увеличиться. По его мнению, наблюдение осцилляции нейтрино, происходящей на больших расстояниях от их источника, представляет уникальную возможность убедиться в наличии у нейтрино массы, если она очень мала и недоступны измерения в других экспериментах. Это можно упрощенно пояснить на примере осцилляции только двух типов нейтрино. Если представить электронное и мюонное нейтрино как суперпозицию двух стационарных состояний с разными массами, то коэффициентами таких линейных комбинаций (поскольку сумма их квадратов = 1) можно считать синусы



Б.М.Понтекорво и С.С.Герштейн (слева) на строительстве Баксанской нейтринной лаборатории. 1974 г.



В 1992 г.

и косинусы некоторого угла, так называемого угла смешивания. Вероятность перехода нейтрино одного типа, испущенного в какой-либо реакции, в нейтрино другого типа будет зависеть от его энергии, угла смешивания, абсолютной величине разности квадратов масс, а также от времени (т.е. пройденного пути). Поэтому, измеряя, например, ослабление потока реакторных антинейтрино или мюонных нейтрино от ускорителя, можно на больших расстояниях определить соответствующие разность квадратов масс (по абсолютной величине) и угол смешивания (теперь его предлагается называть углом Понтекорво).

Что же касается солнечных нейтрино, то окончательно проблема дефицита электронных нейтрино, более 30 лет волновавшая физиков и астрофизиков, была решена в Канадской лаборатории SNO, наблюдавшей в многокубовом сосуде с тяжелой водой D_2O реакцию развала дейтона на протон и нейтрон: $\nu + d \rightarrow p + n + \nu$. Эта реакция вызывается с одинаковой вероятностью нейтрино всех типов, и интенсивность ее подтвердила так называемую Стандартную модель Солнца и интенсивность происходящих в нем термоядерных реакций. В самые последние годы на установке Bogexino (Италия) удалось выделить вклад отдельных термоядерных реакций и подтвердить замечательное предсказание Л.Вольфенштейна, С.П.Михеева и А.Ю.Смирнова о резонансном влиянии солнечной среды на осцилляцию нейтрино.

В рамках этой статьи мне не успеть упомянуть о многих других интереснейших экспериментах по наблюдению осцилляций нейтрино. Не могу только не сказать о блестящем китайском эксперименте *BojDay*, в котором в антинейтринном потоке от группы ядерных реакторов с общей тепловой мощностью 30 ГВт удалось измерить угол Понтекорво θ_{13} , позволяю-

щий предположить существование асимметрии между частицами и античастицами в лептонном секторе.

Таким образом, к столетию Бруно Максимиовича его гипотеза о возможных осцилляциях нейтрино получила триумфальное подтверждение. С ней согласуются все существующие современные эксперименты с реакторными, ускорительными, солнечными и атмосферными (рождаемыми в атмосфере Земли космическими лучами) нейтрино. Доказано, что нейтрино имеет массу, и определены абсолютные значения разности квадратов масс (о полученных данных читайте в статье М.Д.Скорохватова в следующем номере журнала).

Вместе с тем поставлены новые фундаментальные вопросы:

— почему массы нейтрино так малы по сравнению с массами заряженных лептонов?

— существует ли стерильное нейтрино, т.е. не нарушается ли лептонное число?

— не существует ли нарушение так называемой комбинированной четности (CP) в лептонном секторе?

Ответы на них, по-видимому, выходят за рамки существующей Стандартной модели элементарных частиц и, возможно, связаны с так называемой барионной асимметрией Вселенной. Все это вызвало большой интерес к нейтринным исследованиям. Возникли проекты создания новых интенсивных источников нейтрино (нейтринных фабрик) и новых гигантских детекторов.

Нобелевский список

Итак, перечислим те идеи Понтекорво, которые он не смог по объективным причинам реализовать сам и за которые были реально присуждены Нобелевские премии лицам, осуществившим их.

1. *Возможность обнаружения свободного нейтрино от ядерных реакторов и указание других источников нейтрино. Нобелевскую премию 1962 г. за обнаружение нейтрино получил Ф.Райнес.*
2. *Изобретение радиохимического метода регистрации нейтрино, с помощью которого было впервые доказано существование различия между нейтрино и антинейтрино и впервые зарегистрирован поток солнечных нейтрино, подтвердивший термоядерное происхождение*

ние солнечной энергии. Это Нобелевская премия 2002 г. Р.Дэвису и М.Кошибе за пионерский вклад в астрофизику, в особенности за детектирование космического нейтрино.

3. *Осуществимость экспериментов с пучками нейтрино от ускорителей высоких энергий и возможность экспериментально проверить нетождественность электронного и мюонного нейтрино. Нобелевская премия 1988 г. присуждена Л.Ледерману, М.Шварцу и Дж.Штейнбергеру за метод нейтринного пучка и доказательство дублетной структуры лептонов благодаря открытию мюонного нейтрино.*
4. *Идея о возможной осцилляции нейтрино и предсказание возможного дефицита потока солнечных электронных нейтрино, уже упоминавшаяся премия Дэвиса (2002).*
5. *Открытие и использование гигантского (порядка 10^6) газового усиления в определенном режиме работы пропорциональных счетчиков, послужившего основой для создания пропорциональной камеры — одного из важнейших современных детекторов частиц. За изобретение и развитие детекторов частиц, и в частности проволочной пропорциональной камеры, Нобелевской премии был в 1992 г. удостоен Г.Шарпак.*

Среди замечательных заслуг Понтекорво в астрофизике нельзя не упомянуть также идею о том, что по нейтринному излучению звезд можно судить о характере их эволюции на поздних стадиях, и оценки максимально возможной плотности нейтринного «моря» во Вселенной, позволившие установить верхний предел на суммарную массу нейтрино, на несколько порядков улучшивший существовавшие лабораторные значения.

Глубокое проникновение в физику явлений и талант экспериментатора характеризуют работы Понтекорво, выполненные в Лаборатории ядерных проблем в Дубне. Это и прецизионное определение характеристик первого обнаруженного резонанса (возбужденного состояния нуклона), и проверка его идеи о парном рождении странных частиц, и опыты по захвату отрицательных мюонов ядрами ^3He , подтвердившие с большой точностью его идею об универсальном характере слабых взаимодействий, высказанную в 1946 г.

Несомненно, Бруно Понтекорво был одним из крупнейших ученых мира, определивших уровень современной физики.

Россию он считал своей второй родиной. ■

Рецензии Историография российской научной эмиграции

Р.А.Фандо,

кандидат биологических наук

Институт истории естествознания и техники им.С.И.Вавилова РАН
Москва

Одним из самых сложных и малоизученных вопросов истории отечественной науки была и остается эмиграция русских ученых. Казалось бы, эмиграция представляет собой достаточно распространенное общественное явление, которое стало неотъемлемой частью современного мира. Однако при изучении документов по русскому зарубежью в руки исследователя попадает сложный сплав из политических, экономических, культурологических, религиозных, социальных и научных составляющих. Захватывающим событиям, полным горечи и растрченных надежд, из истории послевоенной эмиграции 1940–1950-х годов посвящена монография «Дикая историческая полоса...» доктора биологических наук, главного научного сотрудника сектора социологии науки Института истории естествознания и техники им.С.И.Вавилова РАН Татьяны Ивановны Ульянкиной. Такое эмоционально окрашенное название автор выбрала неслучайно. Для заголовка взяты слова из письма журналистки Е.Д.Кусковой-Прокопович, адресованного бывшему российскому послу Временного правительства России в США Б.А.Бахметеву, где образное выражение *дикая историческая полоса* обозначает те страдания и горести, которые обрушились на русских эмигрантов, выехавших за рубеж после Второй мировой войны.

Предмет исследования заслуживает особого внимания, так

как многие описываемые исторические факты и имена ученых-эмигрантов были неизвестны большинству специалистов до настоящего времени по целому ряду причин: в связи с малочисленностью и труднодоступностью документов, засекреченностью ряда архивных материалов, разбросанностью информации по разным эмигрантским хранилищам зарубежной Европы и США. Большую ценность представляет использованная в книге обширная биографическая литература, опирающаяся на фонды Русского заграничного исторического архива («Пражский архив»), Дома русского зарубежья им.А.Солженицына, Гуверовского хранилища (Пало-Альто, Калифорния), Бахметевского архива русской и восточноевропейской истории и культуры в Батлеровской библиотеке редких книг и манускриптов при Колумбийском университете (Нью-Йорк), архива Русской академической группы в США (Киннелон, штат Нью-Джерси).

Безусловно интересными для читателя будут письма русских беженцев. В 2005 г. автор монографии обнаружила в Толстовском фонде эпистолярное наследие его президента — графини А.Л.Толстой. Например, из ее переписки с ученым-химиком, членом Академии наук В.Н.Ипатьевым*, жившим и работавшим в Чикаго, мы узнаем о малоизвест-

* Владимир Николаевич Ипатьев (1867–1952) — химик-органик. С 1916 г. действительный член Петербургской академии наук, с 1917 г. академик РАН, с 1925 г. — АН СССР.



Т.И.Ульянкина. «ДИКАЯ ИСТОРИЧЕСКАЯ ПОЛОСА...»: СУДЬБЫ РОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ ЭМИГРАЦИИ В ЕВРОПЕ (1940–1950).

М.: Российская политическая энциклопедия (РОСПЭН), 2010. 640 с.

стных годах его жизни в эмиграции, когда он после научной заграничной командировки не вернулся домой и стал активно развивать химическую науку вдали от Родины. Будучи человеком среднего достатка, он пересылал деньги бедствующим ученым-эмигрантам и детям-сиротам, а когда не было денег — дарил вещи и книги. В одном из писем Ипатьев пишет: «Прошу Вас принять от меня пожертвование моими книгами “Жизнь одного химика”. Я хочу, чтобы многие русские, не имеющие возможности ее купить, могли ее получить даром» (с.268). До последних дней своей жизни Ипатьев оставался патриотом своей Родины и верил в ее возрождение. Ему были присущи качества высокодуховного и нравственного человека, о чем свидетельствуют его мысли и поступки. Его ученик американец Г.Сайнс справедливо заметил, что русские люди не могут представить себе, кого они потеряли в лице Ипатьева, который всю свою жизнь в США отдал делу служения России.

Малоизвестной для отечественных историков науки остается послевоенная деятельность Администрации по восстановлению и помощи при ООН (United Nations Relief and Rehabilitation Administration, UNRRA), на которую возлагались заботы о беженцах и перемещенных лицах. Эта международная организация была создана во время Второй мировой войны странами — участниками антигитлеровской коалиции. Архивы данной организации, с которыми знакомит нас в своей книге автор, проливают свет на сложные годы жизни ученых, встретивших фашизм в европейской эмиграции. UNRRA помогала беженцам вернуться на родину, а тем, кто боялся преследования НКВД, предоставляла свои лагеря. Для многих русских жизнь в беженских лагерях оказалась периодом между освобождением и репатриацией. Советское правительство убеждало мировую общест-

венность в том, что «невозвращенцы» — это политические преступники, поэтому должны быть возвращены обратно. Согласно исследованию автора, 90% всех пленников западных зон были выданы СССР, и лишь 10% различными способами избежали репатриации, многие из них выехали в США, где продолжали жить до конца своих дней. Помогали в данном перемещении русских беженцев различные благотворительные организации, в том числе Комитет помощи православным людям в рассеянии сущим, Русский православный комитет помощи «Ди-Пи» (находящимся в лагерях для перемещенных лиц), Русско-Американский союз защиты и помощи русским вне России. Деятельность этих объединений подробно описывается в представленной монографии.

Автор умело вплетает в канву исторических событий, происходивших в военные и послевоенные годы на территории Европы и Америки, различные сюжеты из жизни российских ученых-эмигрантов. На страницах книги приведены письма и воспоминания выдающихся сынов России, которые волей судеб оказались вдали от своей Родины. Большой интерес представляют документы, касающиеся биографии Михаила Михайловича Новикова (1876—1965), известного зоолога, в прошлом ректора Московского университета. Данные материалы Татьяна Ивановна нашла в Бахметевском архиве Отдела редких книг при Колумбийском университете (Нью-Йорк), в отечественной историографии по русскому зарубежью они представлены впервые.

При написании монографии были использованы разные методы исторического анализа. Воспоминания Новикова собирались по крупицам из фондов различных архивов. Жизнь семьи Магеровских, прошедшей путь эмигрантской интеллигенции, воссоздана по интервью, взятым Татьяной Ивановной у американского профессора

Евгения Львовича Магеровского, очевидца многих описываемых событий и сына известного ученого Л.Ф.Магеровского*.

На протяжении всей книги возникает чувство гордости за русских ученых, которые с достоинством прошли войну, лагеря, преследования соотечественников, и одновременно чувство горечи за ту тяжесть, которая легла на их плечи. Содержание книги убеждает в том, что побудительные мотивы ее создания привели автора к постановке и решению ряда более сложных проблем. Так, Ульянкиной удалось выявить предпосылки гражданско-нравственных позиций ученых, оказавшихся далеко от Родины, но оставшихся верными и преданными ей до конца своих дней. Раскрыты также те движущие силы, которые обеспечивали успешное развитие научной и преподавательской деятельности наших соотечественников, волей судеб оказавшихся за рубежом.

Для молодых исследователей, только начинающих свой путь в науке, будут важны и те текстовые пассажи, в которых автор в живой повествовательной форме показала силу крепких научных традиций и научной преемственности, присущей русской зарубежной эмиграции.

Особого внимания заслуживает подготовленный Ульянкиной список русских ученых, инженеров, врачей и техников, находившихся в лагерях для перемещенных лиц в Европе. Данный список, воссозданный по материалам архива Русской академической группы в США, включает 177 фамилий и вынесен в от-

* Лев Флорианович Магеровский (1896—1986) — общественный и научный деятель русской эмиграции. Россию покинул после Гражданской войны. Активно участвовал в создании Русского заграничного исторического архива, перевезенного из Праги в Советский Союз после 1945 г. Организатор и куратор Бахметевского архива Колумбийского университета — одной из крупнейших коллекций документов Русского Зарубежья.

дельное приложение книги. Более 200 страниц монографии отведено словарю, в котором подробнейшим образом описаны научные биографии эмигрантов. Со многими именами читатели встретятся на страницах книги впервые, а о некоторых хрестоматийных фигурах узнают массу новых интересных фактов. Привлекательная особенность монографии — богатый иллюстративный материал, представленный на цветных вклейках. Здесь и документы из многочисленных зарубежных архивов, и фотографии ученых-

эмигрантов (часть фото сделаны Татьяной Ивановной), и виды научных учреждений и лагерей для беженцев, а также репродукции и шаржи. Все это позволяет визуализировать историю русского научного зарубежья.

Многие потомки отечественной интеллигенции, выезжавшей за рубеж в надежде обрести покой и свободу, до настоящего времени не потеряли веру в возрождение своей далекой Родины. Книга подтверждает тот факт, что настоящее всегда является отражением прошлого, определяя также тенденций его

движения в будущее. Современные люди оценивают возможность собственной эмиграции в первую очередь с прагматической стороны, поэтому идеологические мотивы, которые были присущи беженцам первой и второй волн, это своеобразный ориентир для формирования жизненных ценностей у подрастающего поколения. Поэтому сам принцип рассмотрения историографии российской эмиграции раскрывает широкие просветительские и воспитательные возможности подобного исследования. ■

Минералогия. Кристаллография

Р.К.Расцветаева, Н.В.Чуканов, С.М.Аксенов. МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА: КРИСТАЛЛОХИМИЯ, СВОЙСТВА, ГЕНЕЗИС. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета им.Н.И.Лобачевского, 2012. 229 с.

Эвдиалит — широко распространенный цирконосиликат, типоморфный (т.е. отражающий условия минералообразования) акцессорный, а иногда и породообразующий минерал агапитовых магматических комплексов (щелочных и щелочно-ультраосновных пегматитов и гидротермалитов). Впервые он был описан почти 200 лет назад в Гренландии. В отличие от большинства других породообразующих минералов, эвдиалит способен концентрировать целый ряд редких элементов (циркон, титан, ниобий и др.). Отличительная черта минерала — уникальная сложность и изменчивость кристаллической структуры, благодаря чему эвдиалит оказался эффективной моделью, на которой были установлены многие кристаллохимические, геохимические и генетические закономерности. Группа эвдиалита объединяет кольцевые цирконо- и титаносиликаты с тригональной симметрией, в общей сложности 27 минеральных видов, из которых 19 впервые найдены на территории России. Эвдиалит до сих пор не удалось синтезировать, поэтому основной практический интерес представляет изучение структуры и свойств именно природных представителей данной группы.

В книге собраны данные по химическому составу, кристаллическим структурам, морфологии, физическим свойствам, условиям образования и распространенности минералов группы эвдиалита, рассмотрены их систематика и диагностические характеристики, среди которых важнейшее значение имеют параметры инфракрасного спектра. Уделено внимание структурной обусловленности свойств минералов, механизмам процессов природного ионного обмена и гидратации эвдиалита. Нельзя не отметить, что большая часть приведенных данных получена непосредственно авторами данной книги. Специалисты в области кристаллохимии, кристаллографии, минералогии, геологии, физики и спектроскопии минералов, а также технологии переработки редкометалльного сырья давно ждали подобное обобщающее издание.



В.А.Твердислов, А.Э.Сидорова, Л.В.Яковенко. БИОФИЗИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФУНКЦИОНИРОВАНИИ ЖИВЫХ СИСТЕМ. М.: Физматлит, 2012. 544 с.



Монография посвящена развитию представлений о биофизической экологии как о важном фундаментальном направлении в пространстве наук о Земле, жизни и ноосфере. Авторы — сотрудники кафедры биофизики физического факультета Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова.

Среди написанного на эту тему «Биофизическая экология» привлекает внимание междисциплинарной современностью, свежестью видения классических подходов, широтой и общностью взглядов. Авторы трактуют экологию как современный срез эволюции биосферы — общей экосферы Земли. Эволюционный аспект раскрывается на основе представлений об автоволновой самоорганизации в иерархии сопряженных активных сред.

В книге кратко изложены основные положения классической экологии, а также современные представления о биофизических механизмах функционирования живых систем и синергетического видения эволюции иерархически сопряженных биогеофизических и экосистем. Материалы издания охватывают широкий круг проблем, начиная от физико-химических основ происхождения жизни на Земле и заканчивая рассмотрением биофизических аспектов эволюции биосферы; при этом в работе системно объединяются подходы и достижения фундаментальных естественных наук в области теоретической экологии.

Авторы рассматривают экологические аспекты развития цивилизации; приводят кропотливо подобранную хронологию развития важнейших направлений экологии. Далее дается сжатое и строгое изложение физико-химических основ функционирования биологических и экологических систем. Следующая глава — ключевая в методологии осознания экосферы как величайшей синергетической системы. Представления о биологических конструкциях, молекулярных машинах, обладающих выделенными степенями свободы, впервые распространяются на макроскопическую иерархию сопряженных биогеофизических активных сред. Продолжают книгу изложение общих представлений о происхождении жизни на Земле, анализ достижений и недостатков в известных теориях. Предлагается абсолютно новая схема происхождения дискретных термодинамически неравновесных предшественников живых клеток. В основу развиваемого подхода положен общий физический принцип формирования закономерностей эволюции Вселенной и жизни на Земле через череду и возникновение, и нарушений новых симметричных и асимметричных состояний динамических систем. Завершающая глава посвящена рассмотрению эволюции геобиосферы Земли.

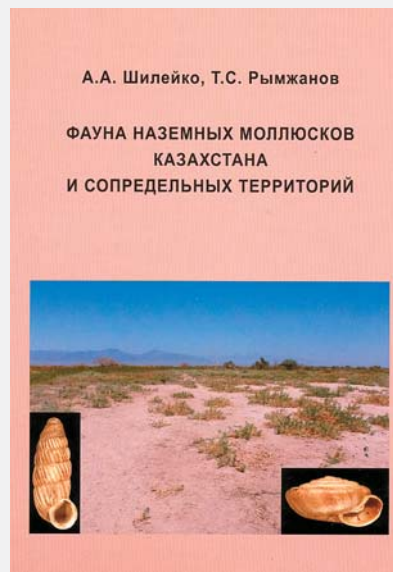
В целом это весьма неординарная книга с новыми мыслями и новыми подходами. И еще: ее просто интересно читать.

Зоология

А.А.Шилейко, Т.С.Рымжанов. ФАУНА НАЗЕМНЫХ МОЛЛЮСКОВ КАЗАХСТАНА И СОПРЕДЕЛЬНЫХ ТЕРРИТОРИЙ. М.; Алматы: Товарищество научных изданий КМК, 2013. 389 с.

Монография содержит систематический обзор всех видов наземных легочных моллюсков, которые обитают на обширных пространствах Центральной Азии, охватывающих Тянь-Шань к северу от Ферганской долины и р.Нарын (северные части Киргизии и Узбекистана), юго-западный Алтай и равнинные территории Казахстана. Многие виды наземных моллюсков играют важную роль как переносчики различных гельминтозных заболеваний человека, диких и домашних животных. Раковины служат индикатором условий обитания и хорошо сохраняются в ископаемом состоянии, что делает моллюсков весьма ценным источником знаний в стратиграфии, палеоклиматологии и палеогеографии.

В книге приведены краткие сведения об истории малакологических исследований в регионе, дана характеристика материала и методов его исследования, охарактеризованы морфология и анатомия наземных моллюсков. Систематическая часть содержит описания 194 видов и подвидов из 53 родов, 24 семейств и 16 надсемейств. Приведены таблицы для определения семейств, подсемейств, родов и видов. Характеристика каждого вида сопровождается ссылкой на первоописание, синонимикой, сведениями о типах и типовом местонахождении, описанием и изображением раковины, внешнего и внутреннего строения полового аппарата. Завершает книгу атлас из 38 таблиц с цветными фотографиями.



Палеонтология. Музееведение

ОБЪЕКТЫ ПАЛЕОНТОЛОГИЧЕСКОГО И ГЕОЛОГИЧЕСКОГО НАСЛЕДИЯ И РОЛЬ МУЗЕЕВ В ИХ ИЗУЧЕНИИ И ОХРАНЕ: СБОРНИК НАУЧНЫХ РАБОТ / Отв. ред. С.В.Наугольных. Кунгур: Кунгурский историко-архитектурный и художественный музей-заповедник, 2013. 131 с.



Материалы, вошедшие в книгу, были представлены 22–27 апреля 2013 г. на палеонтологическом музейном коллоквиуме, организованном Геологическим институтом РАН и Кунгурским историко-архитектурным и художественным музеем-заповедником. Статьи посвящены различным аспектам изучения и охраны геологических и палеонтологических памятников, а также других объектов большого научного и культурного значения.

Сборник состоит из трех основных блоков. Первый имеет отчетливо методологическое звучание. Его открывает аналитическая статья, в которой рассмотрены особенности того, как в Государственном Дарвиновском музее организовано изложение основных положений эволюционной теории, представленные в экспозиции, для неподготовленной аудитории или для слушателей с заведомо предвзятыми суждениями. Второй блок содержит фактологические статьи, где изложен конкретный материал. Именно в этот блок вошли самые большие по объему работы с богатым иллюстративным материалом. Статьи расположены в соответствии с геологическим возрастом характеризуемых объектов, от палеозоя к кайнозою, включая плейстоцен. Третий блок посвящен оригинальным музейным методикам, создаваемым для более эффективной работы научных сотрудников музеев и экскурсоводов.

В.Н.Жарков. ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ ЗЕМЛИ И ПЛАНЕТ. ЭЛЕМЕНТАРНОЕ ВВЕДЕНИЕ В ПЛАНЕТНУЮ И СПУТНИКОВУЮ ГЕОФИЗИКУ. М.: Наука и образование, 2013. 414 с.



В книге популярно и в то же время строго научно изложено современное состояние проблемы строения Земли, Луны и планет Солнечной системы. Показаны многоплановость современной геофизики и ее обширный экспериментальный фундамент. Большое внимание уделено разъяснению основных идей геофизики, в том числе таких сложных, как механизм очага землетрясения, понятие фигуры Земли, ее зондирование методом собственных колебаний, проблема происхождения геомагнетизма и ряда других. Книга состоит из двух частей. В первой речь идет о внутреннем строении Земли, а во второй о строении других планет и Луны. Такое деление книги на части диктуется имеющимся объемом информации. О Земле известно несравненно больше, чем о Луне и планетах, поэтому представлялось логичным изложить геофизику на примере Земли. Видимо, со временем физика планет будет излагаться отдельно для твердых планет земной группы и твердых спутников и отдельно для жидких планет-гигантов.

В 1973 г. автор написал популярную брошюру по геофизике, которая в несколько расширенном виде была издана в ГДР. Эти популярные публикации и послужили истоками первого издания настоящей книги в 1974 г. Во втором издании, вышедшем в 1983 г., книга была существенно расширена, что сделало ее универсальным пособием для первого знакомства с основами физики Земли и планет. Были введены большие параграфы, посвященные классическим представлениям о механизме землетрясений, их прогнозу, земным приливам, реологическим моделям коры и мантии, физике твердого тела и моделям Земли, эволюции лунной орбиты, сделаны также добавления и к уже существовавшим параграфам. Написана новая глава «Тектоника плит», занимающая четверть книги, где наряду с основными положениями глобальной тектоники изложены геохронология, физические механизмы тектоники плит, геохимические эволюционные модели и распределение радиогенных источников в недрах Земли. Заново написаны главы «Строение планет земной группы» и «Внутреннее строение Луны», в которых рассмотрены модели внутреннего строения Меркурия, Венеры, Марса и Луны с привлечением последних результатов космических исследований. В 1986 г. при переводе на английский, испанский и итальянский языки была добавлена специальная глава, посвященная спутникам Юпитера и Сатурна. Это придало книге завершенность. Третье русское издание отличается от второго включением этой главы о спутниках, которая есть только в переводных изданиях, но отсутствует в оригинале. В связи с этим добавлен подзаголовок книги: «Элементарное введение в планетную и спутниковую геофизику», который хорошо отражает содержание книги.

Издание рассчитано на преподавателей физики и астрономии в школе, лекторов, студентов астрономов и физиков, специалистов смежных областей — геофизиков, геохимиков, геологов, а также на лиц со средним образованием, интересующихся современным состоянием проблемы.

Как управлять наукой?

Э то эссе навеяно нынешней попыткой реформировать, а по сути уничтожить Российскую академию наук, и родилось оно в результате дискуссии с С.П.Расницыным* о судьбе фундаментальной науки. Прикладной наукой управлять легче — и планировать можно, почти как производство, и оценивать по прямому экономическому эффекту. А вот с фундаментальной — одни проблемы. У нас ею традиционно управляет РАН — общественная организация, которая финансируется государством, но им не управляется. Вроде бы неправильно, но как иначе? «Кормить» науку у нас некому, кроме государства, но оно в ней некомпетентно. Оценить результаты фундаментальной науки могут только сами ученые, причем эксперты в той или иной области.

Формальные критерии, основанные на вычислении индексов цитирования, полезны, но важно помнить об их слабых сторонах — о статистической природе этих показателей (они часто бывают ошибочны в приложении к конкретному ученому, конкретному журналу и, особенно, конкретной публикации), а также о несопоставимости цифровых оценок в зависимости от языка публикации и области знаний. В зоологии, например, индексы цитирования в разы меньше, чем для сопоставимых по значимости работ и работников в молекулярной биологии.

В России фундаментальной наукой управляет академия — учреждение изначально не самое эффективное в этой роли. (Впрочем, вполне эффективного регулятора науки не придумали пока нигде.) Причин тому несколько. Академический регулятор принципиально коллегиальный и выборный, причем выборный (теоретически) по критерию успешности в науке. Но хороший ученый может и не быть столь же хорошим администратором. Правда, уже многие десятилетия академиками выбирают прежде всего успешных администраторов в науке (директоров академических институтов и т.п.), поэтому отнюдь не очевидно, что нынешние академики как администраторы обязательно хуже министров.

Более опасными кажутся другие последствия выборности академиков. Выборы новых членов академии проходят в форме кооптации. Это значит, во-первых, что соблазн «завалить» потенциального конкурента легко может быть удовлетворен, поэтому уровень новоизбранных будет пусть

медленно, но понижаться. Во-вторых, «свои» склонны подбирать «своих», поэтому если в данный момент в академии какие-то отрасли знания представлены больше других, эти перекосы в дальнейшем будут только нарастать, отражаясь среди прочего в соответствующем перераспределении ресурсов. Какая альтернатива? Не знаю. Выбирать директора института собранием всех научных сотрудников можно, а академиков — всем корпусом научных работников страны или хотя бы одной РАН — по-моему, глупость. Можно конечно просто отказаться от единого центра управления фундаментальной наукой, но тогда появятся другие проблемы.

Следующий традиционный уровень — академический институт. Он получает ресурсы в основном от РАН, а управляется коллегиально дирекцией вместе с Ученым советом. Совет избирается коллективом ученых, директор — коллективом института и утверждается академией. Выборы, как всегда и везде у нас, отчасти формальны и не препятствуют во многих случаях установлению авторитарного стиля правления, когда руководитель переизбирается из раза в раз. Обычно директор в острых ситуациях действительно нуждается в поддержке ученого совета, куда, как правило, входят заведующие лабораторий. С одной стороны, у совета есть соблазн выбрать слабого директора и управлять им, что порой и случается. С другой — входящие в совет люди понимают, что главная функция директора не внутри института (с научной политикой разберется и сам совет), а вне его — защищать институт от властей и академического начальства, добывать ресурсы и т.д., а для этого нужен сильный директор. Поэтому организация науки на уровне института представляется не идеальной, но приемлемой.

Проблемы управления наукой, возникающие на уровне институтов, еще в большей степени проявляются на уровне лабораторий. Заведующий избирается ученым советом и в пределах возможностей, предоставляемых дирекцией, определяет научную, финансовую и кадровую политику своей лаборатории. Авторитарность заведующего ограничивается только его разумом и отчасти сопротивлением коллектива, поэтому авторитарный стиль управления лабораторией обычен. Позитивные стороны такого режима очевидны: лаборатория превращается в целостный, эффективный и хорошо управляемый организм. Однако под авторитетным и авторитарным руководителем «поляна» обычно оказывается хорошо прополотой, эффективной смены нет, и с его уходом коллектив распадается или стагнирует. Только мудрый заведующий

* Сергей Павлович Расницын — брат автора письма (Александра Павловича), доктор биологических наук, старший научный сотрудник НИИ медицинской паразитологии и тропической медицины им.Е.И.Марциновского. — *Примеч. ред.*

лабораторией способен оставить после себя живой и эффективный коллектив, но таких руководителей мало.

Существует ли альтернатива устоявшемуся в нашей стране управлению наукой? Возможный вариант — децентрализация. На уровне лаборатории это, например, распространенная на Западе практика, когда глава научного подразделения осуществляет свои функции в течение короткого установленного времени и передает их другому. Собственно, руководителя здесь просто нет, сотрудники все равны и по очереди выполняют необходимую, но неблагодарную работу администратора. Все бы хорошо — свобода, никто ни на кого не давит, но нет единого коллектива и невозможно организовать серьезную общую работу, не говоря уж о формировании научной школы. Такой вариант возможен в условиях стабильного финансирования, мало зависящего от конкретных результатов индивидуальных исследователей (в противном случае необходим механизм перераспределения фондов, который не может быть децентрализованным). Понятное дело, это не для нас.

Другая форма децентрализации на этом уровне — рассредоточение фундаментальных исследований по кафедрам университетов. По существу, это та же система индивидуализации исследований — с теми же проблемами, что и децентрализация. Но у нас она невозможна еще и из-за предельной педагогической нагрузки преподавателей вузов и их слабой (в том числе финансовой) обеспеченности.

Третья форма — грантовая система, т.е. создание временных целевых коллективов для решения четко сформулированных научных задач. Здесь, как и при централизованном управлении, легко обеспечивается коллективность исследования и исключается устойчивый авторитаризм с его негативными последствиями. Однако и здесь есть свои проблемы, причем серьезные. Проект, чтобы быть выполнимым за отведенное короткое время (даже пять лет — ничтожный срок для прорывного исследования широкого значения), должен иметь заранее хорошо просматриваемый результат и, следовательно, его невысокую новизну, т.е. запрограммированную невысокую научную эффективность. Здесь грантовая система смыкается с организацией прикладных исследований.

С другой стороны, если организация, распределяющая гранты, единственная или доминирующая в данной научной среде (как РФФИ), она становится де-факто регулирующим центром со всеми его проблемами, включая расширенное воспроизвод-

ство своей структуры. (Чем больше экспертов по данному направлению и чем более они влиятельны, тем больше поддержки из раза в раз получает это направление, тем быстрее растет число соответствующих экспертов и т.д.) Грантовая система весьма эффективна на коротком интервале, но в перспективе не менее губительна, чем централизованная.

Есть, конечно, еще одна система организации фундаментальных исследований, когда-то обычная — меценатство: богатый монастырь или очень богатый человек позволяет себе бескорыстно тратить деньги на дело, не обещающее быстрого результата. Инициатива бескорыстная не только потому, что вопрос окупаемости здесь вообще не ставится, но и потому, что адекватное признание заслуг скорее всего будет посмертным. Несмотря на принципиально нерегулируемый характер исследования, это, наверное, наилучший вариант управления. Но для его реализации необходима, во-первых, концентрация значительного свободного капитала в руках достаточного числа владельцев, чтобы среди них могли найтись люди, озабоченные долгой о себе памятью. Во-вторых, такой бескорыстный богач должен быть свободен в использовании своего капитала. В-третьих, и это самое проблематичное, затеяв игру с таким отложенным результатом, человек должен быть уверен в стабильности своего положения и устойчивости ситуации в целом. Ясно, что значение такого способа развития фундаментальной науки в наше время, мягко говоря, невелико.

В остальных случаях ученый или научный коллектив нуждается в какой-то «крыше», которая будет обеспечивать проведение исследований, содержание коллекций и оборудования, а также служить шлюзом для получения ресурсов. Что это будет — институт, университет, музей, монастырь, — в принципе безразлично. Однако в наших условиях и университеты, по упомянутым причинам, и музеи с их традиционно нищенским финансированием могут только дополнять академию с ее институтами, но не заменить ее в этой функции. Если Россия все еще хочет остаться в ряду значимых цивилизованных стран (а сделать это можно, только опираясь на еще не до конца растроченный интеллектуальный потенциал населения), то надо думать о реальной реформе академии, а не о ее уничтожении под флагом реформы. Впрочем, то же самое относится к вузам и музеям, а на самом деле — ко всей культуре. Хотя отношение современного российского общества и государства к культуре в целом и к разным ее разделам оптимизма отнюдь не внушает. ■

© А.П.Расницын,

доктор биологических наук

Палеонтологический институт им.А.А.Борисяка

Москва

Не ведают, что творят

План реформирования РАН принят Государственной думой, одобрен Советом федерации и подписан президентом РФ. В этом плане просматривается некомпетентность его авторов (я исключаю умышленный вред), неверная оценка места нашей науки в мире и непонимание государственной важности научного творчества.

О продуктивности. Оценка продуктивности науки по числу статей и «импакт-фактору» журнала — порочна. Для понимания научной значимости работы нужна компетентность, и это главное достоинство академического сообщества. Наиболее глубокие, фундаментальные работы могут оценивать лишь соответствующие рецензенты. Счетоводы для этого не годятся.

Даже по формальному критерию (в расчете на одну научную публикацию) мы тратим в 30—50 раз меньше, чем в США, т.е. мы «чрезвычайно продуктивны»... Получив образование в России и попав в условия должного обеспечения приборами и реактивами в других странах, наши ученики делают замечательные работы. По этому, истинному критерию научной продуктивности, работы отечественных исследователей лежат в основе современного прогресса биологии, физики, химии, математики.

Фундаментальная наука. Несмотря на нищенское финансирование нашей науки, в фундаментальных направлениях мы никому не уступаем. Например, в биологии чрезвычайно быстрый прогресс в XX и XXI вв. основан на фундаментальных и экспериментальных работах наших соотечественников. Например, главная идея современной биологии — матричный принцип записи и реализации наследственной информации, приведший к открытию «двойной спирали ДНК» и созданию множества приложений, — принадлежит Н.К.Кольцову. Принцип конвариантной редупликации, связывающий матричный принцип, генетику и эволюцию, сформулирован Н.В.Тимофеевым-Ресовским. Теория ароморфозов — главная идея, определяющая темпы и формы эволюции, — создана А.Н.Северцовым. Основной вклад в синтетическую теорию эволюции внес Ф.Г.Добрянский. Первая работа, установившая место синтеза белка в клетке, — открытие рибосом — выполнена Р.Б.Хесиным. Главная идея преобразования энергии в биологии — принцип термодинамического сопряжения — принадлежит Н.А.Шилову. Принцип хроматографии — главного метода исследований в биологии, химии, разделении изотопов с множеством вариантов — разработал М.С.Цвет. Общие идеи путей эволюции и происхождения культурных растений сформулировал и исследо-

вал Н.И.Вавилов. Идея генетического кода принадлежит Г.А.Гамову. Общие принципы колебательных режимов химических и биологических процессов разработаны в отечественной школе академиков Л.И.Мандельштама и А.А.Андропова, а самый первый пример химической колебательной реакции нашел Б.П.Белоусов.

Эти общие принципы и фундаментальные достижения (основа исследований во всех странах и более всего в наших академических институтах) определяют пути развития прикладной науки. Достижение промышленно важных результатов требует интенсивного финансирования. Его отсутствие — беда отечественной науки. Невозможность оплачивать даже коммунальные услуги, не говоря уж о приборах, реактивах, экспедициях, командировках, заставляет некоторые академические институты сдавать часть помещений в аренду. По финансированию науки мы отстаем не только от США, Германии, Англии, Франции, но, особенно, от Китая, Японии, Южной Кореи. Старая поговорка: «Кто не кормит свою армию — кормит чужую», приобретает особый смысл при замене слов: «Кто не кормит свою науку — кормит чужую».

Сейчас в финансировании научных учреждений затраты собственно на науку не предусмотрены — только на зарплату и нужды жизнеобеспечения! Наука существует на средства «грантов», т.е. зависит от конкурентных, рыночных отношений. Очевидно, что это несовершенный принцип. Здесь необходим академический (не формальный!) подход. Особенно остра эта ситуация при получении международных грантов. Мы не можем позволить себе отставание ни в одном научном направлении! Наука должна стать приоритетом политики государства! Приоритет оценивается, среди прочего, по величине зарплаты работников данной области.

Молодежь. Сколько слов о роли молодежи в науке сказано критиками Академии... А стипендия аспирантов равна деньгам, выделяемым на содержание бездомной собаки в городском питомнике... А «просто» молодой научный сотрудник, после 16–20 (!) лет обучения, приходящий в научное учреждение... Жить на получаемую зарплату нельзя. В молодой семье рождение ребенка — катастрофа... Вот они и уезжают. Увозят с собой наш научный потенциал и способствуют процветанию других стран.

Конечно, пребывание в зарубежных лабораториях очень полезно, и отрадно, что некоторые ученые возвращаются. Однако и здесь наблюдается странная ситуация — зарплата «вернувшихся» в несколько раз превышает зарплату их учителей и коллег в институтах и академических лаборато-

риях. Уродливый тому пример — Сколково, где огромные деньги выплачивают иностранцам за «руководство нашей наукой». Ясно, что достойно финансироваться должна вся наша наука.

Нельзя оценивать научный вклад и значение наших академиков только по числу ссылок на их работы и по этому показателю судить о состоянии нашей науки. Академики — относительно малая часть научного сообщества, бесценное достояние страны, концентрат интеллекта, знаний и традиций нашей науки.

В научных институтах РАН в трудных условиях при нищенской зарплате ежедневно трудятся около полумиллиона исследователей. Структура продуктивного научного сообщества (института) сложна. Необходимо сочетание теоретиков, методистов, экспериментаторов, инженеров, лаборантов, пожилых и юных. В наших условиях и традициях мы не можем и не должны копировать другие страны.

Оценивать научные работы по существу может и должен Ученый совет и научный руководитель коллектива. А у нас под давлением «руководства» могут уволить глубокого теоретика, долго (иногда много лет) разрабатывающего сложную проблему.

Отдельная тема — инженерно-технические сотрудники. Эти специалисты бесценны! Но из-за нищенской зарплаты в экспериментальных научных учреждениях давно нет токарей, фрезеровщиков, стеклодувов, схемотехников, программистов. В бизнесе их работа оценивается совсем иначе...

Казалось бы, сложность ситуации очевидна, но она недоступна пониманию сотрудников министерства, способных лишь создавать новые бумажные (электронные) формы планов и отчетов.

Научные центры. Одним из главных достижений СССР были наукограды. Их создание потребовало напряжения всей страны, всего народа. Пушинский научный центр АН СССР был организован усилиями двух президентов академии — А.Н.Несмеянова и М.В.Келдыша. В создании Центра, первым директором которого стал академик Г.М.Франк, участвовали сотни научных сотрудников. За прошедшие годы девять институтов Центра, уникальный университет по подготовке магистров широкого профиля и Радиоастрономическая станция ФИАН заняли достойное место в мировой науке.

Вместе со всей нашей наукой пушинские институты пережили тяжелое время и в последнее время постепенно выходят из кризиса. Растет число молодых сотрудников, достигающих передовых позиций в науке, постепенно заменяющих ве-

теранов в руководстве лабораториями. Расширяются международные связи. Здесь те же трудности: нищенские зарплаты, отсутствие инженерно-технических сотрудников, проблемы с получением грантов и финансированием фундаментальных исследований. Однако работоспособный, продуктивный комплекс существует, и руководит им Совет директоров научных институтов — Президиум научного центра.

Уникальные достоинства Пушинского центра (как и Новосибирского, Троицкого, Черноголовского, Дубненского, Обнинского) руководство страны не оценило, и началось строительство Сколково. Его организаторы вместо развития своих научных направлений стали переманивать, обещая большие зарплаты, некоторых сотрудников или даже целые лаборатории академических институтов в надежде на быструю прибыль от уже созданных разработок. К слову, на тех же принципах основан и Курчатовский центр, с той лишь разницей, что в отличие от Сколково он создан не на новом месте и переманивает не только отдельных ученых или их группы, но и поглощает целые институты.

В чем же истинная причина планов уничтожения сложившейся системы науки в России? Во-первых, в некомпетентности — в непонимании специфики отечественной науки и ценности интеллекта граждан своей страны. В непонимании непродуктивности административно-бюрократического руководства наукой. В пренебрежении к традициям, опыту, знаниям и даже языку (публикацию на русском языке, независимо от научной ценности, оценивают много ниже статьи, написанной по-английски). Во-вторых, в непонимании ключевой роли Академии наук, с ее исторически сложившейся структурой и традициями в обеспечении высокого уровня науки — условия должного могущества великой страны.

До Петра I в России был один храм — православный, храм духа. Три столетия назад был создан второй храм — научный, храм интеллекта. 2013 год входит в историю как год разрушения храма интеллекта — год уничтожения Академии. С этого момента страна теряет свой облик.

В 1948 г. мы почти погубили отечественную великую генетику. Теперь мы разом губим все отрасли науки! Наши патриархи — цвет интеллекта, самые уважаемые граждане страны — стоят под дождем у входа в Государственную думу. Их не пускает полиция. А депутаты обсуждают — пустить или не пустить! Решают — не пустить! И в это время невежественные и бесцеремонные люди издеваются над главой храма интеллекта — над выбранным нами президентом Академии наук. ■

© С.Э.Шноль,

доктор биологических наук

Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН

Пушино-на-Оке

Правила для авторов

Журнал «Природа» публикует работы по всем разделам естествознания: результаты оригинальных экспериментальных исследований; проблемные и обзорные статьи; научные сообщения и краткие рефераты наиболее примечательных статей из научных журналов мира; рецензии; персоналии; материалы и документы по истории естественных наук. Поскольку статьи адресуются неспециалистам, желающим знать, что происходит в смежных областях науки, суть проблемы необходимо излагать ясно и просто, избегая узкопрофессиональных терминов и математически сложных выражений. Авторами могут быть специалисты, работающие в том направлении, тема которого раскрывается в статье. Без предварительной апробации научным сообществом статьи не принимаются, а принятые к публикации в «Природе» рецензируют-

ся и проходят редакционную подготовку.

Допустимый объем статьи — до 30 тыс. знаков (с пробелами). В редакцию статьи можно прислать по электронной почте прикрепленными файлами или на любом из следующих носителей: компакт-дисках CD-R или CD-RW; дисках DVD+R или DVD+RW; дисках Zip 100 Mb; на устройствах, поддерживающих USB. Для сжатых файлов необходимо представить свой архиватор. Самораспаковывающиеся архивированные файлы не принимаются.

Текст статьи, внутри которого библиографические ссылки нумеруются по мере цитирования, аннотация (на русском и английском языках), таблицы, список литературы и подписи к иллюстрациям оформляются одним файлом в формате MS с расширением doc, txt или rtf. Иллюстрации присылаются отдельными файлами. Если пере-

сылаемый материал велик по объему, следует архивировать его в формат ZIP или RAR.

Принимаются растровые изображения в форматах: EPS или TIFF — без LZW-компрессии. Цветные и полутоновые изображения должны иметь разрешение не ниже 300 dpi, черно-белые (B/W, Bitmap) — не менее 800 dpi. Принимаются векторные изображения в формате COREL DRAW CDR (версии 9.0—11.0) и Adobe Illustrator EPS (версий 5.0—8.0).

Редакция высылает автору статью для согласования только в виде корректуры. Все авторские исправления необходимо выделять цветом, курсивом, полужирным шрифтом и т.д. и не трогать формулы и специальные символы (греческие буквы, математические знаки и т.п.), в которых ошибки не допущены.

Поступление статьи в редакцию подтверждает полное согласие автора с правилами журнала.

Над номером работали

Ответственный секретарь

Е.А.КУДРЯШОВА

Научные редакторы

О.О.АСТАХОВА

М.Б.БУРЗИН

Т.С.КЛЮВИТКИНА

К.Л.СОРОКИНА

Н.В.УЛЬЯНОВА

О.И.ШУТОВА

Выпускающий редактор

Л.П.БЕЛЯНОВА

Литературный редактор

Е.Е.ЖУКОВА

Художественный редактор

Т.К.ТАКТАШОВА

Заведующая редакцией

И.Ф.АЛЕКСАНДРОВА

Перевод:

С.В.ЧУДОВ

Корректоры:

М.В.КУТКИНА

Л.М.ФЕДОРОВА

Графика, верстка:

А.В.АЛЕКСАНДРОВА

Свидетельство о регистрации
№1202 от 13.12.90

Учредитель:
Российская академия наук,
президиум
Адрес издателя: 117997,
Москва, Профсоюзная, 90

Адрес редакции: 119049,
Москва, Мароновский пер., 26
Тел.: (499) 238-24-56, 238-25-77
Факс: (499) 238-24-56

E-mail: priroda@naukaran.ru

Подписано в печать 17.10.2013
Формат 60×88 1/8
Офсетная печать
Заказ 1763
Набрано и сверстано в редакции

Отпечатано в ППП типографии «Наука»
Академиздатцентра «Наука» РАН,
121099, Москва, Шубинский пер., 6

www.ras.ru/publishing/nature.aspx

При использовании материалов ссылка на журнал «ПРИРОДА» обязательна.