

УДК 539.18; 577.323

## МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТУННЕЛЬНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

*Гольданский В. И.*

Сочетание разных методов, основанных на использовании эффекта Мессбауэра — традиционной мессбауэровской абсорбционной спектроскопии (МАС), мессбауэровской эмиссионной спектроскопии (МЭС) и рэлеевского рассеяния мессбауэровского излучения (РРМИ) позволило обнаружить ряд характерных особенностей кинетики внутримолекулярных окислительно-восстановительных процессов (на примере превращения турбуллевой сини в берлинскую лазурь) и исследовать динамические свойства биополимеров в широком интервале температур и степеней гидратации.

В обоих случаях выявлена важнейшая роль туннельных процессов — соответственно внутримолекулярного туннельного переноса электрона (электронно-ядерного туннелирования) и фононно-стимулированного туннелирования атомов и атомных групп.

Библиография — 75 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1639
II. Исследования туннельного внутримолекулярного переноса электронов методом МЭС	1640
III. Исследования динамических свойств биополимеров методом РРМИ	1648

### I. ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью современного использования изотопов в различных естественных науках является тот факт, что не только радиоактивность сама по себе, но также и свойства радиоактивного распада (его скорость и механизм) и испускаемой радиации (энергия и сверхтонкие спектры, поглощение и рассеяние, угловые корреляции и т. д.) служат поставщиками физико-химической информации.

Известны многие типы превращений атомных ядер и элементарных частиц (перечень их дан в табл. 1), в которых проявляются различные эффекты атомного, молекулярного и кристаллического окружения, и все эффекты можно использовать в качестве средств исследования этого окружения, в особенности его структурных и динамических свойств.

Отделом строения вещества Института химической физики АН СССР особенно интенсивно исследовались два явления в физике атомных ядер и элементарных частиц, где ярко обнаруживается влияние свойств окружения — эффект Мессбауэра и аннигиляция медленных позитронов [1–4]. Широкий круг наших работ был посвящен развитию и использованию химической мессбауэровской спектроскопии (МС). Мы начали с наиболее традиционного метода — мессбауэровской абсорбционной спектроскопии (МАС), но в дальнейшем круг используемых методов был расширен и включил также мессбауэровскую эмиссионную спектроскопию (МЭС), мессбауэровскую спектроскопию конверсионных электронов (МСКЭ) и рэлеевское рассеяние мессбауэровского излучения (РРМИ).

В настоящем обзоре мы рассмотрим применение МЭС и РРМИ для исследования туннельных явлений в химической и биологической физике, а именно — туннельного внутримолекулярного переноса электронов и фононно-стимулированного туннелирования атомов и атомных групп в биополимерах. Таким образом, мы идем с двух сторон — применяем различные мессбауэровские методы (МЭС и РРМИ в комбинации с

Превращения атомных ядер и элементарных частиц, наблюдаемые с помощью радиоизотопов, и проявляющиеся в подобных наблюдениях эффекты атомного, молекулярного и кристаллического окружения

Превращения	Эффекты
Захват электрона	Изменения времени жизни
Изомерные переходы (с внутренней электронной конверсией)	Изменения коэффициентов конверсии и времени жизни
Мессбауэровские изомерные переходы	Изменения структурных и динамических параметров мессбауэровских спектров
Каскадные переходы ( $\gamma\gamma$ , $\beta\gamma$ и т. д.)	Возмущение угловых корреляций
Испускание $\gamma$ -лучей или частиц поляризованными ядрами	Возмущение углового распределения испускаемых $\gamma$ -лучей или частиц относительно направления спина
Аннигиляция позитронов	Изменения времени жизни позитронов, числа, угловой и энергетической корреляции аннигиляционных $\gamma$ -квантов

МАС) и изучаем разные, иногда далеко отстоящие по своей природе объекты — неорганические координационные соединения и биоорганические макромолекулы. Тем не менее, полученные результаты тесно связаны и дополняют друг друга; все они углубляют и расширяют понимание процессов туннелирования и, таким образом, попадают в общий круг исследований туннельного эффекта в химии, электронно-ядерного и молекулярного туннелирования, квантового низкотемпературного предела скорости химических реакций [5–8].

## II. ИССЛЕДОВАНИЯ ТУННЕЛЬНОГО ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ МЕТОДОМ МЭС

Мы начнем с использования мессбауэровской спектроскопии (МЭС и МАС) при исследовании пространственной и временной делокализации электронов в молекулах или более сложных системах [9]. Очевидно, что, если мы имеем дело с системой двух потенциальных ям, разделенных барьером (рис. 1), то электронные уровни, расположенные над этим барьером, не принадлежат ни к левой, ни к правой яме, а описывают всю систему. Для подбарьерных уровней ситуация более сложна.

Рассмотрим, к примеру, простейший случай поведения электрона в двух одинаковых потенциальных ямах, когда электрон занимает какой-

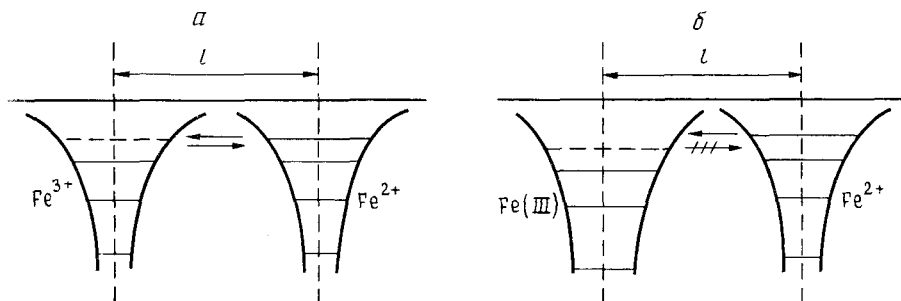


Рис. 1. Схемы пространственной и временной делокализации электронов в системах с двумя потенциальными ямами: *a* — две потенциальные ямы (слева и справа) и системы их электронных уровней одинаковы и соответствуют высокоспиновому железу, показанный стрелкой перескок электрона от  $\text{Fe}^{2+}$  к  $\text{Fe}^{3+}$  может идти в обе стороны (пространственная делокализация электрона); *б* — две потенциальные ямы и системы их электронных уровней различны, слева — низкоспиновое, справа — высокоспиновое состояние железа, спонтанный переход электрона с верхнего уровня может происходить только справа налево

то из подбарьерных уровней. Казалось бы, в этом случае можно считать, что электрон находится или в левой яме (волновая функция  $\psi_l$ ), или в правой яме (волновая функция  $\psi_r$ ). Однако ни одно из этих двух положений электрона (т. е. пространственная его локализация) не отвечает собственному состоянию такой системы. Собственные состояния являются симметричными  $\psi_s = (1/\sqrt{2}) \cdot (\psi_l + \psi_r)$  или антисимметричными  $\psi_a = (1/\sqrt{2}) \cdot (\psi_l - \psi_r)$  комбинациями волновых функций  $\psi_l$  и  $\psi_r$  с энергиями, различающимися на  $\Delta E_{as} = \hbar/\tau$ . Величина энергетического расщепления, таким образом, связана с характеристическим временем локализации,  $\tau$ , или, другими словами, временем осцилляции (перескока) электрона между левой и правой ямами. И только если это время  $\tau$  велико по сравнению с характеристическим временем измерения данного экспериментального метода ( $\tau_{exp}$ ), можно наблюдать пространственно локализованные состояния  $\psi_l$  и  $\psi_r$ .

Например, если электрон находится в системе, где две одинаковые потенциальные ямы представлены двумя ионами высокоспинового трехвалентного железа  $Fe^{3+}$  (ион  $a$  и ион  $b$ ), то волновая функция  $\psi_l$  будет описывать состояние  $Fe_a^{2+} - Fe_b^{3+}$ , а волновая функция  $\psi_r$  — состояние  $Fe_a^{3+} - Fe_b^{2+}$  (см. рис. 1,  $a$ ). Каждый из этих двух ионов ( $a$  и  $b$ ) проводит по 50% времени в высокоспиновых состояниях двухвалентного железа  $Fe^{2+}$  и трехвалентного железа  $Fe^{3+}$ . Характеристическое время измерения в мессбауэровской спектроскопии есть среднее время жизни возбужденного уровня  $\tau_{exp} = \tau_M$ , которое в случае  $^{57}Fe$  равно  $\tau_M = 1,4 \cdot 10^{-7}$  с. Если время перескока электрона между двумя ямами больше или сравнимо со временем жизни,  $\tau \geq \tau_M$ , то будут наблюдаться два мессбауэровских абсорбционных спектра, представляющих и  $Fe^{2+}$ , и  $Fe^{3+}$ . Если же время перескока намного короче, чем время мессбауэровского перехода,  $\tau \ll \tau_M$ , то будет наблюдаться только один мессбауэровский спектр, промежуточный между спектрами  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Таким образом, МАС позволяет не только установить самый факт пространственной делокализации электронов, но также исследовать количественно масштабы времени, характеризующего перескок электронов между различными состояниями.

Использование МЭС открывает новые возможности. Пусть имеются две разные потенциальные ямы, например, два иона трехвалентного железа, различающиеся по своим свойствам: допустим, один из них находится в высокоспиновом ( $Fe^{3+}$ ), а другой — в низкоспиновом ( $Fe(III)$ ) состоянии (рис. 1,  $b$ ). В этом случае присутствие дополнительного электрона в одной из этих потенциальных ям оказывается более энергетически выгодным, чем в другой яме, и потому зачастую лишь одно из двух возможных состояний — более низкое по энергии оказывается представлено в обычных (абсорбционных) мессбауэровских спектрах.

Предположим, однако, что в момент образования возбужденного мессбауэровского ядерного уровня соответствующий атом оказывается в более высоко неустойчивом электронном состоянии системы, и только позднее система переходит в устойчивое состояние, а характеристическое время перехода близко или больше, чем время жизни мессбауэровского уровня. В этом случае возникает возможность заметить вклад начального неустойчивого состояния системы в эмиссионный мессбауэровский спектр. Этот вклад может быть особенно существенным для коротких временных интервалов сразу после заселения мессбауэровского уровня.

Все эти общие соображения могут быть ясно проиллюстрированы на примере соединений, хорошо знакомых химикам — феррицианид-ферроцианидных комплексов, называемых берлинская лазурь (БЛ) и турнбуллева синь (ТС). Образование этих красивых синих осадков используется для обнаружения высокоспиновых  $Fe^{3+}$  или  $Fe^{2+}$  ионов в растворах. Добавление желтой кровяной соли низкоспинового двухвалентного железа  $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$  к солям  $Fe^{3+}$  ведет к осаждению БЛ (предположительно  $Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3^{4-}$ ), тогда как добавление красной кровяной

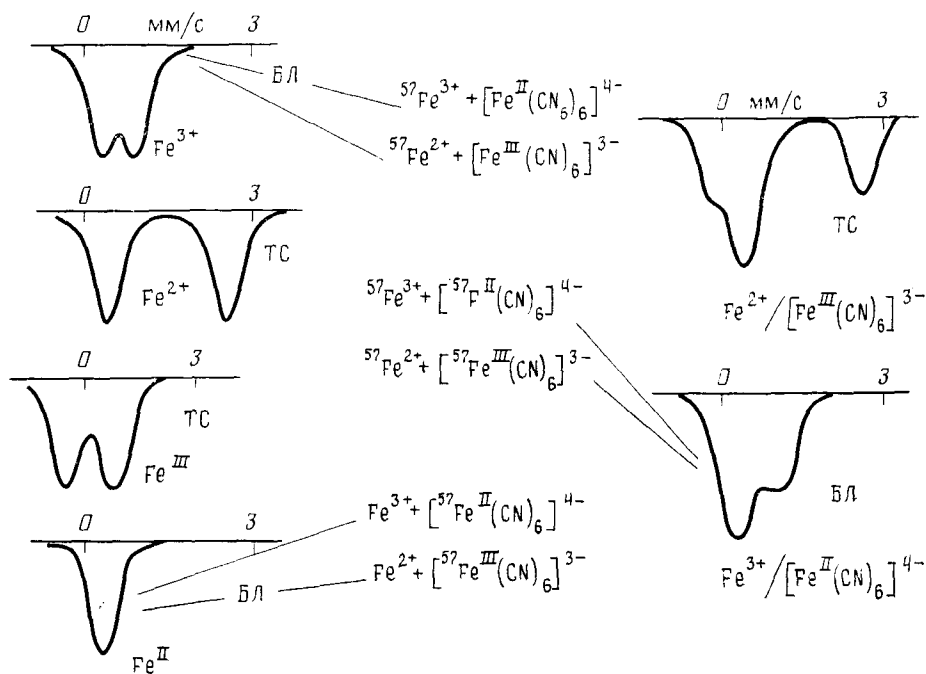


Рис. 2. Мессбауэровские спектры четырех различных форм железа

соли низкоспинового трехвалентного железа  $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$  к солям  $Fe^{2+}$  ведет к образованию ТС (предположительно  $Fe_3^{2+}[Fe^{III}(CN)_6]_2^{3-}$ ).

Все четыре формы железа, участвующие в этих реакциях —  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe(III)$  и  $Fe(II)$  — имеют различные мессбауэровские спектры (рис. 2); поэтому неудивительно, что уже на самом раннем этапе развития мессбауэровской спектроскопии несколько лабораторий в различных странах (включая нашу лабораторию) начали исследовать абсорбционные спектры БЛ и ТС, пытаясь идентифицировать оба соединения. Оказалось, однако, что какими бы ни были пути приготовления этих соединений (рис. 2), всегда получался только один результирующий спектр, только один продукт, а именно, БЛ, структура которой показана на рис. 3, с низкоспиновыми ионами двухвалентного железа  $Fe(II)$  по соседству с атомами углерода, т. е. в окружении лигандов с сильным полем, и высокоспиновыми ионами трехвалентного железа ( $Fe^{3+}$ ) по соседству с атомами азота, т. е. в окружении лигандов со слабым полем; дополнительные ионы  $Fe^{3+}$  занимают междоузлия. Создавалось впечатление, что ТС вообще не существует, и электрон всегда локализован (в соответствии с ситуацией, показанной на рис. 1, б), на низкоспиновом железе во всех ферри-ферроцианидах.

Образование именно БЛ, а не ТС при всех перечисленных выше путях получения цианидных комплексов железа было особенно четко видно при использовании эффекта Мессбауэра в качестве анализатора положения изотопной метки [10] — методе, весьма удобном для изучения структур, кинетики и механизма превращений систем, содержащих мессбауэровские атомы в различных функциональных состояниях. В описываемых случаях применение эффекта Мессбауэра включало сравнение спектров поглощения при избирательном введении меток  $^{57}Fe$  в виде того или иного из четырех состояний железа в одном или обоих взаимодействующих соединениях [11].

Помимо того, что использование эффекта Мессбауэра как анализатора состояния изотопных меток подтвердило получение берлинской лазури, а не турнбуллевой сини во всех исследованных случаях, оно также показало, что последовательность образования растворимых и нерастворимых ферри-ферроцианидов существенно отличается, а иногда даже

совершенно противоположна той, что принималась в литературе, и что в растворах имел место изотопный обмен между разными состояниями железа. Однако эти проблемы не будут здесь обсуждаться, и мы перейдем к экспериментам по мессбауэровской эмиссионной спектроскопии (МЭС).

МЭС характеризует структурные и динамические свойства соединений, содержащих излучатели резонансных  $\gamma$ -квантов, т. е. атомы, чьи ядра находятся на верхнем, возбужденном мессбауэровском уровне. Возможности изучения релаксационных изменений таких соединений определяются соотношением времени жизни мессбауэровского уровня  $\tau_M$ ,

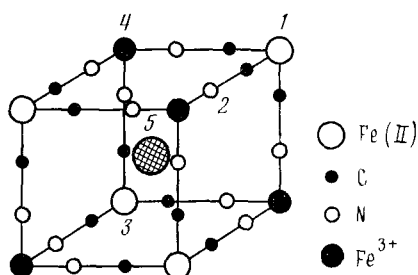


Рис. 3

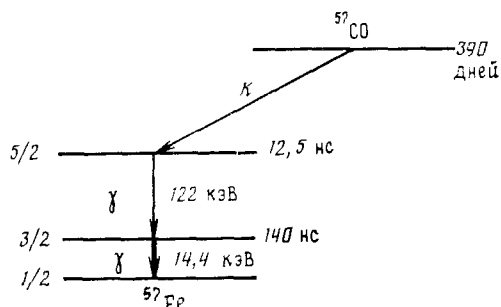


Рис. 4

Рис. 3. Структуры ферри-ферроцианидов: 1 — атом C, 2 — атом N, 3 — низкоспиновый атом железа в узле решетки, 4 — высокоспиновый атом железа в узле решетки, 5 — высокоспиновый атом железа в междоузлии

Рис. 4. Схема радиоактивного распада ( $K$ -захват)  $^{57}\text{Co}$  и последующих  $\gamma$ -переходов для  $^{57}\text{Fe}$

и характеристического времени релаксации  $\tau_r$ . При  $\tau_r \ll \tau_M$  релаксация в основном происходит перед ядерным переходом, и поэтому проинтегрированные по времени эмиссионные спектры (ИМЭС) отражают, главным образом, свойства излучателей, которые уже подверглись релаксации.

Тем не менее, использование схем запаздывающих совпадений со временем разрешения  $\tau_{\text{совп}} < \tau_M$ , т. е. изучение дифференцированных по времени эмиссионных спектров (ДМЭС) открывает дополнительные возможности изучения быстрых релаксационных процессов. При  $\tau_r \gg \tau_M$  в процессе релаксации участвуют преимущественно атомы с уже невозбужденными ядрами, в основном состоянии, и потому МЭС не несет здесь никакой дополнительной информации.

Следовательно, самое благоприятное условие для применения МЭС в его самом простом (ИМЭС) варианте выглядит как  $\tau_r \sim \tau_M$ . Обычные значения  $\tau_M$  лежат в пределах  $10^{-5}$ — $10^{-10}$  с, а для  $^{57}\text{Fe}$  (14,4 кэВ),  $\tau_M \approx 1,4 \cdot 10^{-7}$  с, и испусканию резонансного  $\gamma$ -кванта здесь предшествует  $K$ -захват в  $^{57}\text{Co}$  с образованием короткоживущего ( $\tau_0 \approx 12,5$  нс) 136,4 кэВ возбужденного состояния  $^{57}\text{Fe}$  и последующая эмиссия немессбауэровского  $\gamma$ -кванта 122 кэВ (рис. 4).

Таким образом, использование запаздывающих  $\nu$  (122 кэВ)  $\gamma$  (14,4 кэВ)-совпадений с варьируемым временем запаздывания (ДМЭС) открывает возможности изучения релаксации с характеристическими временами от  $\tau_r \sim \tau_{\text{совп}} \sim 10^{-9}$  с до  $\tau_r \gg \tau_M \sim 10^{-7}$  с.

Хорошо известны различные химические последствия ядерных превращений, например, «встряска» электронных оболочек благодаря быстрому изменению ядерного заряда и последующим Оже-переходам, кулоновские взрывы многократно ионизированных молекул, локальный нагрев, авторадииолиз и т. д. Мы не обсуждаем здесь такие процессы (они обычно завершаются еще до заселения 14,4 кэВ уровня  $^{57}\text{Fe}$ ) и ограничиваемся только собственно химической релаксацией. Это означает, что мы обращаемся только к тем системам, где предмессбауэров-

ское ядерное превращение  $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$  не ведет само по себе к изменению лигандного окружения или зарядового состояния дочерних мессбауэровских атомов ( $^{57}\text{Fe}$ ), которые стабилизируются в том же самом окружении и валентном состоянии, что и родительские ( $^{57}\text{Co}$ ) радиоактивные атомы. Поскольку, однако, некоторые химические (валентные и спиновые) состояния, вполне устойчивые для родительского атома, оказываются неустойчивыми для дочернего атома (с возбужденным мессбауэровским ядром), то система будет стремиться к устойчивому состоянию, т. е. испытывает химическую релаксацию.

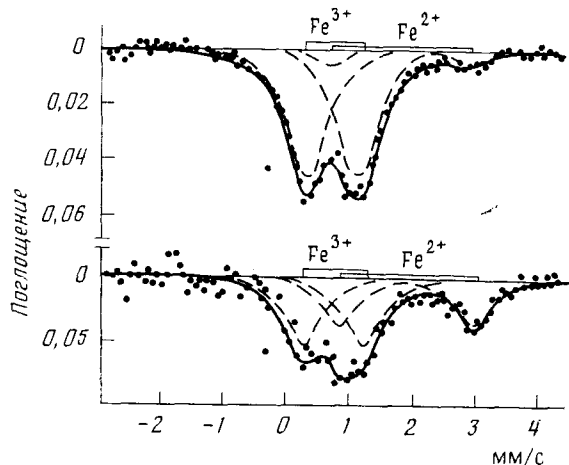


Рис. 5. Мессбауэровские эмиссионные спектры кобальтоферрицианидов  $^{57}\text{Co}^{2+}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  при 77 К [12]: вверху — ИМЭС, внизу — ДМЭС (0–60 нс). Отмечены положения пиков узкого дублета  $\text{Fe}^{3+}$  и широкого дублета  $\text{Fe}^{2+}$

Именно такая ситуация была обнаружена [12–16] для  $^{57}\text{Co}$ -меченных ТС-подобных соединений вроде феррокобальтцианида  $\text{Fe}^{2+}/[^{57}\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  и кобальтоферрицианида  $^{57}\text{Co}^{2+}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ . Вслед за распадом  $^{57}\text{Co}$  здесь происходит своеобразное внутримолекулярное окислительно-восстановительное превращение, в котором низкоспиновое трехвалентное железо играет роль окислителя, а высокоспиновое двухвалентное железо действует как восстановитель. В результате ТС быстро превращается в БЛ и поэтому не проявляется в обычных абсорбционных спектрах, но первоначальное образование короткоживущей ТС удалось, в конце концов, выявить с помощью МЭС.

Поиск короткоживущей ТС методами МЭС был осуществлен в вариантах как ИМЭС, так и ДМЭС ( $t=0$ –60 нс). Опыты с мечеными кобальтцианидными источниками  $\text{M}^{n+}/[^{57}\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ , где  $\text{M}^{n+}=\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и с источником  $^{57}\text{Co}^{2+}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  выявили образование дочерних  $^{57}\text{Fe}$  атомов в тех же самых состояниях, в каких были родительские атомы  $^{57}\text{Co}$  [17, 18], и, таким образом, продемонстрировали отсутствие заметных химических последствий эффекта К-захвата в  $^{57}\text{Co}$  в эмиссионных спектрах. Кобальтоферрицианид  $^{57}\text{Co}^{2+}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  использовался как источник, а желтая кровяная соль  $\text{K}_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  как поглотитель в первых МЭС экспериментах, проведенных при 77 К [12]. Результаты для ИМЭС и ДМЭС ( $t=0$ –60 нс) вариантов приведены на рис. 5.

Последующие измерения [13] в варианте ИМЭС проводились с другим источником — типа кобальтоферрицианида  $\text{Na}^{57}\text{Co}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ , и при более низких температурах, до 12 К (рис. 6). Очевидно, что вклад широкого дублета  $\text{Fe}^{2+}$  (который вообще отсутствует в спектрах поглощения из-за неустойчивости ТС) здесь намного больше, чем для ИМЭС при 77 К. Этот факт отражает замедление превращения  $\text{ТС} \rightarrow \text{БЛ}$  при снижении температуры от 77 до 12 К.

Для приблизительной (но достаточно надежной) оценки скорости переноса электрона в превращении ТС→БЛ мы упрощенно представляли наблюдаемые эмиссионные спектры как суперпозицию двух неискаженных компонентов — узкого  $\text{Fe}^{3+}$  (БЛ) и широкого  $\text{Fe}^{2+}$  (ТС) симметричных квадрупольных дублетов (полагая при этом  $f_{\text{БЛ}} = f_{\text{ТС}}$ ). При таком условии доля ТС в ДМЭ-спектрах, полученных с «окном» запаздывающих  $\gamma\gamma$ -совпадений от  $t=0$  до  $t=\tau$ , должна равняться

$$P_\tau = P_0 \lambda [1 - e^{-(\lambda+k)\tau}] / (\lambda + k) (1 - e^{-\lambda\tau})$$

где  $\lambda = \tau_M^{-1}$ ,  $k$  — константа скорости химического перехода (ТС→БЛ),  $P_0$  — начальная заселенность состояния ТС. При увеличении  $\tau$  значение  $P_\tau$  должно уменьшаться, приближаясь при  $\tau \rightarrow \infty$  к значению  $P_\infty = P_0 \lambda / (\lambda + k)$ , характерному для измерений методом ИМЭС.

Полученные таким образом значения  $k$  в интервале от 77 до 400 К представлены на левой части кривой на рис. 7 [14]. Правая часть кривой демонстрирует данные, полученные при 77–12 К с помощью варианта ИМЭС в нашей совместной работе с хельсинкской группой [13] (с источником  $\text{Na}^{57}\text{Co}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ). Как следует из рис. 7, температурная зависимость скорости переноса электронов от  $\text{Fe}^{2+}$  к  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  постепенно изменяется от зависимости аррениусовского типа при температурах выше  $\sim 200$  К (энергия активации  $E$  достигает здесь значения  $E \simeq 0,025$  эВ) до низкотемпературного плато при  $T \leq 50$  К.

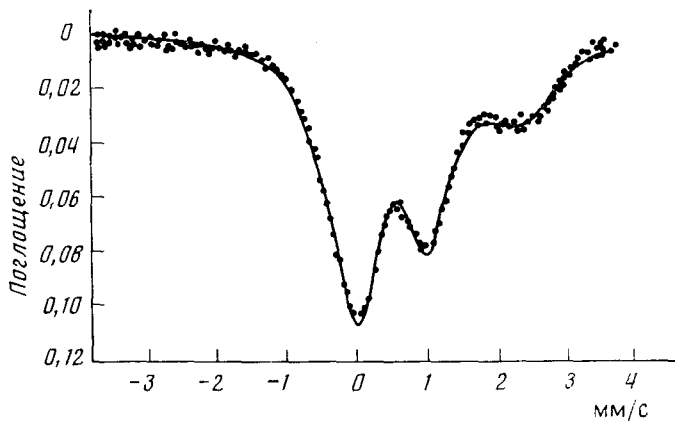


Рис. 6. Интегрированный по времени мессбауэровский эмиссионный спектр (ИМЭС)  $\text{Na}^{57}\text{Co}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  при 12 К [13]

Здесь изучение быстрого внутримолекулярного переноса методами МЭС сомкнулось с другой областью наших исследований — проблемой квантовой (туннельной) химической реакционной способностью при низких температурах.

В наших ранних теоретических работах по этой проблеме [19, 20] был введен критерий «туннельной температуры»

$$T_t = \frac{\hbar V \sqrt{2}}{k_B \pi d} \left( \frac{E}{m} \right)^{1/2}$$

(здесь  $E$  — высота,  $d$  — ширина барьера активации,  $m$  — масса туннелирующей частицы). Выше  $T_t$  лежит высокотемпературная аррениусовская область, а ниже  $T_t$  — область экспоненциального преобладания туннелирования, которое, в конечном счете, обеспечивает достижение плато — квантового низкотемпературного предела скорости химической реакции.

В рамках теории безызлучательных переходов рассматривается два типа туннелирования, характерного для различных химических превращений [5], обычно именуемых электронно-ядерным туннелированием и

молекулярным туннелированием. Оба эти типа туннелирования ведут к появлению низкотемпературного плато скорости превращения, и наличие такого плато рассматривается как доказательство преобладания туннелирования. Электронно-ядерное туннелирование было открыто в 1966 г. Бриттоном Чансом и Доном де Волтом на примере окисления цитохрома С хлорофиллом [21] и наблюдалось также, начиная с 1971 г.

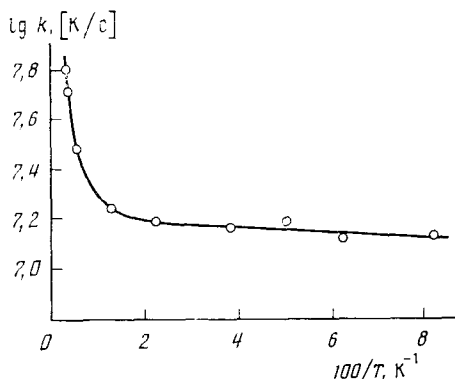


Рис. 7. Температурная зависимость констант скорости перехода ТС→БЛ (данные [12, 13], обобщенные и проанализированные в [14])

[22], во многих случаях дальнего (на десятки Å) переноса электронов между донорами и акцепторами — ионами переменной валентности.

Молекулярное туннелирование, обнаруживаемое в виде низкотемпературного плато скорости «истинной» химической реакции в полном смысле этих слов (что включает перестройку молекул, пространственную перегруппировку атомов, изменения длин и углов валентных связей) было открыто в 1973 г. на примере полимеризации формальдегида [23].

Превращение ТС в БЛ стало первым наблюдавшимся случаем внутримолекулярного переноса

электрона путем электронно-ядерного туннелирования. В противоположность туннелированию свободных электронов в физике твердого тела их «химическое» туннелирование связано с некоторым смещением ядер, и, таким образом, электронно-ядерное туннелирование связано с определенным нарушением принципа Франка — Кондона.

Вероятность безызлучательного электронного переноса  $W_{if}$  определяется перекрытием электронных ( $\psi_e$ ) и ядерных колебательных ( $\psi_n$ ) волновых функций в начальном ( $i$ ) и конечном ( $f$ ) состояниях, описывающихся, соответственно, матричным элементом электронного переноса  $L_e^2 = |\langle \psi_{ei} | \hat{L} | \psi_{ef} \rangle|^2$  и фактором Франка — Кондона  $F_v = |\langle \psi_{vi} | \psi_{vf} \rangle|^2$ :

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} L_e^2 F_v \rho_f$$

где  $\hat{L}$  — оператор перехода типа оператора неадиабатичности, а  $\rho_f \sim (\hbar\omega)^{-1}$  — плотность колебательных уровней в конечном состоянии (предполагается, что диссипация теплоты экзотермических переходов в твердых веществах в форме фононов происходит очень быстро, и не лимитирует наблюдаемую скорость превращения).

Схема электронно-ядерного туннелирования показана в левой части рис. 8. Проникновение электрона через потенциальный барьер (шириной  $l$  и высотой  $E$ ) сопровождается здесь намного меньшим ( $d$ ) безбарьерным смещением ядер. Однако при увеличении  $d$ , когда ядерное смещение намного превосходит амплитуду колебаний ядра  $\Delta$  (для  $n$ -го колебательного уровня гармонического осциллятора,  $\Delta_n = (2n+1)^{1/2} \cdot (\hbar/M\omega)^{1/2}$ , где  $M$  — ядерная масса и  $\omega$  — характеристическая частота колебаний), появляется также потенциальный барьер для переноса ядра (см. рис. 8, а) и возникает возможность химического превращения путем молекулярного туннелирования. Волновые функции  $\psi_e(x)$  пропорциональны  $\exp(-x/\alpha)$  (для  $x > \alpha$ ), где  $\alpha = \hbar/(2m_e E_e)^{1/2}$ , а для  $l \gg \alpha$  матричный элемент  $L_e^2$  принимает вид туннельного фактора гамовского типа:  $L_e^2 \sim \exp[-\beta l (m_e E_e)^{1/2}/\hbar]$ , где  $\beta \sim 1$  (и зависит от формы барьера),  $m_e$  — масса электрона.

Это выражение для  $L_e^2$  справедливо в области низкотемпературного плато, тогда как выше «температуры туннелирования»

$$T_{te} = \frac{\hbar \sqrt{2}}{k_B \pi l} \left( \frac{E_e}{m_e} \right)^{1/2} \approx 12\,000 \frac{E_e^{1/2}}{l}$$



(здесь  $E$  выражена в эВ,  $l$  — в Å,  $T_{ie}$  — в К) действует температурная зависимость аррениусовского типа:

$$L_e^2 \sim \exp(-E_e/k_B T)$$

Волновые функции  $\psi_e(x)$  пропорциональны  $\exp[-(x/\Delta)^2]$  (для  $x > \Delta$ ) и, следовательно, фактор Франка — Кондона при  $d > \Delta$  может быть представлен как  $F_v \sim \exp[-(\kappa d/\Delta)^2]$ , где  $\kappa \sim 1$ . Поскольку статистически усредненная амплитуда колебаний увеличивается с ростом температуры — а для гармонического осциллятора  $\langle \Delta^2 \rangle$  пропорциональна  $T$  при  $k_B T \gg \hbar \omega$ , то поведение факторов Франка — Кондона при высоких температурах соответствует аррениусовскому типу как для безбарьерного, так и для надбарьерного смещения ядра.

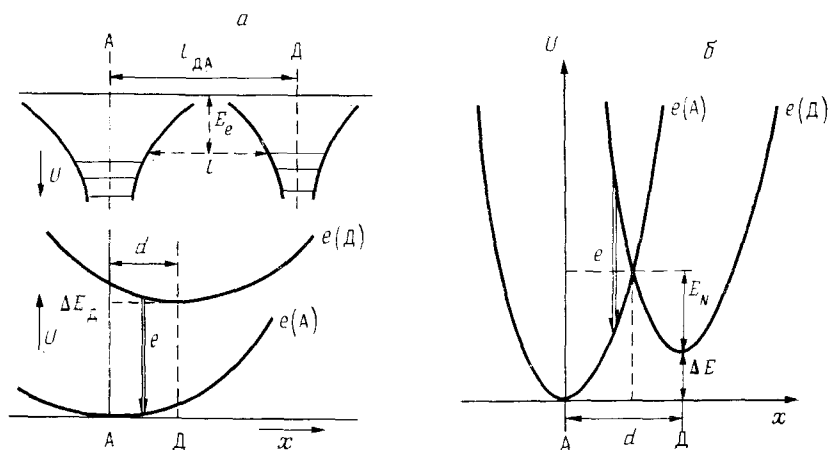


Рис. 8. Схема электронно-ядерного туннелирования для переноса электрона от донора (Д) к акцептору (А): а — туннелирование электрона на расстояние  $l_{DA}$  под барьером высотой  $E_e$ ; такой переход электрона, символизируемый ниже вертикальной стрелкой между двумя потенциальными кривыми межъядерного взаимодействия, отвечающими состояниям  $e(D)$  и  $e(A)$ , сопровождается безбарьерным смещением ядер на расстояние  $d$ ; б — смещение ядер  $d$  при переходе электрона от донора к акцептору столь велико, что между двумя потенциальными кривыми  $e(D)$  и  $e(A)$  возникает потенциальный барьер высотой  $E_N$  и шириной  $d$  (теплота перехода равняется  $\Delta E$ )

При уменьшении температуры, когда  $\Delta$  приближается к амплитуде нулевых колебаний  $\Delta_0$ , фактор Франка — Кондона достигает определенной минимальной постоянной величины (как и  $L_e^2$ ), что приводит к появлению низкотемпературного плато общей скорости ( $W_{it}$ ) безызлучательного перехода.

В простейшем случае резонансного ядерного туннелирования фактор Франка — Кондона принимает гамовский вид (см. например [24]), и «температура туннелирования»  $T_{iN}$  для смещения ядра равна

$$T_{iN} = \frac{\hbar}{k_B \pi \sqrt{2} d} \left( \frac{E_N}{M} \right)^{1/2} \approx 20 \frac{E_N^{1/2}}{d}$$

(здесь  $E$  выражена в эВ,  $d$  — в Å,  $T_{iN}$  — в К) для ядер железа.

Структура ферриферроцианидных кристаллов хорошо известна и соответствует расстоянию межнюнного туннелирования электрона  $l \sim 5$  Å. Типичная величина энергии переноса заряда от металла к лиганду в комплексах переходных металлов первого ряда  $E_e \approx 4$  эВ [25]. Следовательно, фактор туннелирования гамовского типа для параболического барьера ( $\beta = \pi/2$ ) близок к  $2,5 \cdot 10^{-4}$ . При этом общий фактор замедления превращения ТС → БЛ на низкотемпературном плато, где константа скорости  $k \sim 10^7$  с $^{-1}$ , составляет  $\sim 10^{-7}$ . Это означает, что вклад ядерного смещения (фактор Франка — Кондона) в такое замедление здесь

практически такой же, как и от туннелирования электрона:

$$F_v \sim \exp[-(\kappa d/\Delta_0)^2] \approx 4 \cdot 10^{-4}$$

Оценочное значение  $(\kappa d/\Delta_0) \sim 2,8$  может быть сопоставлено с величиной вероятности эффекта Мессбауэра для БЛ при низких температурах:  $f' = \exp[-(\Delta_0/\hbar)^2] \approx 0,6$ , где  $\lambda = 0,14 \text{ \AA}$ .

Итак,  $\Delta_0 \approx 0,1 \text{ \AA}$ ,  $\kappa d \approx 0,3 \text{ \AA}$ . Эта разумная оценка вместе с  $E_A \approx 0,025 \text{ эВ}$  соответствует, в случае резонансного ядерного смещения,  $T_i \sim (10 \text{ \AA}) \text{ К}$  и, таким образом, подтверждает вывод, что именно ядерное смещение, а не электронный перенос является тем процессом, который определяет появление плато скорости превращения ТС  $\rightarrow$  БЛ лишь при  $T \leq 50 \text{ К}$ , но не при более высоких температурах, где имеет место термически активированное туннелирование электрона.

Таким образом, сочетание экспериментальных данных о скорости химического превращения на низкотемпературном плато ( $\tau_r \sim \tau_M$ ), значения  $f'$  при  $T \rightarrow 0$  и температуры туннелирования приводит к достаточно достоверным оценкам  $\kappa$ , и  $d$ .

### III. ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ РРМИ

Широкие возможности для динамического изучения различных химических и, в особенности, биологических систем открываются благодаря другому современному методу мессбауэровской спектроскопии — наблюдению рэлеевского рассеяния мессбауэровского излучения (РРМИ) [26—38]. Оставляя в стороне его наиболее информативный (однако и наиболее трудный для реализации) вариант — когерентное РРМИ — рассмотрим здесь только данные по некогерентному рассеянию.

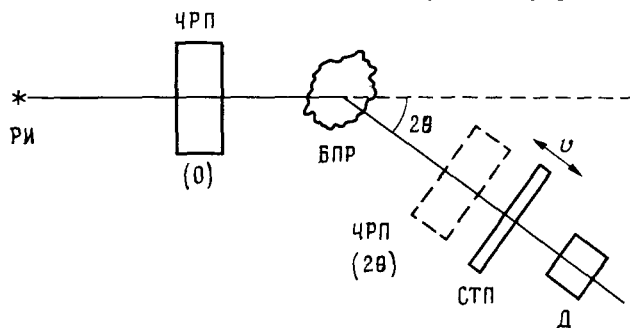


Рис. 9. Схема экспериментального наблюдения РРМИ: РИ — резонансный источник; ЧРП — «черный» резонансный поглотитель, обеспечивающий эффективное поглощение практически по всей ширине мессбауэровской линии (помещается или перед рассеивателем или после него — под углом  $2\theta$ ); БПР — биополимерный рассеиватель; СТП — стандартный тонкий поглотитель для измерения формы линии путем варьирования скорости его движения  $v$ ; Д — сцинтилляционный детектор  $\gamma$ -квантов, вместе с ЧРП работает, как резонансный детектор

Обычный мессбауэровский метод включает использование резонансного источника и резонансного поглотителя (или рассеивателя), тогда как детектор обычно бывает нерезонансного типа. Метод РРМИ основан на комбинации резонансного источника и резонансного детектора  $\gamma$ -лучей (рис. 9). Исключительно высокое энергетическое разрешение метода ( $\sim 10^{-9} \text{ эВ}$ ) обеспечивает возможность элиминирования всех неупругих процессов и надежного определения вклада упругого рассеяния на их фоне, тогда как само упругое рассеяние здесь имеет не ядерную, а атомную природу и происходит на электронных оболочках. Поэтому при наблюдениях РРМИ нет необходимости иметь мессбауэровские ядра в исследуемых образцах; рэлеевское рассеяние может успешно наблюдаться и давать ценную информацию для любых веществ как в

Таблица 2

Биополимеры, исследованные методом рэлеевского рассеяния мессбауэровского излучения (РРМИ), и полученная информация

Вещество	ММ	Информация *	Ссылки
Метмиоглобин (кашалота)	17 800	$f_R(T)$ ; $\Delta\Gamma_R(T)$ ( $T=100-300$ К; $h=0,05-2,3$ ; кристалл)	[33, 46]
Трипсин	23 300	$f_R(T)$ ; $\Delta\Gamma_R(T)$ ( $T=100-300$ К; $h=0,4$ ; $0,5$ ; $0,8$ ); $f_R(h)$ при $T \approx 300$ К ( $h=0,1-1$ )	[36]
Сывороточный альбумин человека (САЧ)	66 500	$f_R(T)$ ; $\Delta\Gamma_R(T)$ ; $f_R(h)$ ( $T=$ $=100-300$ К; $h=0,1-0,7$ ); $f_R(\eta)$	[37, 38]
Хроматофоры: <i>Rhodospirillum Rubrum</i> <i>Ect. Shaposhnikovii</i>	$\sim 10^7$ $\sim 10^7$	$f_R(T)$ ; $f_R(h)$ $f_R(T)$ ; $f_R(h)$ ; $f_R(\eta)$	[34] [35]
ДНК (селезенка быка)	$(1,5-3,0) \cdot 10^6$	$f_R(T)$ ; $\Delta\Gamma_R(T)$ ; $f_R(h)$	[46]

\* Получаемая информация представляет собой функциональные зависимости вероятности упругого РРМИ ( $f_R$ ) и ширины резонансной линии РРМИ ( $\Gamma_R$ ) от температуры  $T$ , степени гидратации  $h$  (г воды на г биополимера) и вязкости окружающей среды  $\eta$ . Вязкость варьировалась добавками глицерина (САЧ, хроматофоры) и глутарового альдегида (САЧ).

твердой, так и в жидкой фазе, в кристаллическом и в аморфном состояниях, в широком интервале температур, степеней гидратации и других переменных.

Именно эти черты определяют достоинства РРМИ при изучении биополимеров по сравнению с другими динамическими методами, обработка результатов которых также связана с использованием корреляционных функций Ван Хоува, такими как рентгеновский динамический анализ (РДА) [39—41] и обычная МАС [42—45].

Общее описание теории и методики РРМИ дано в ряде статей (см. например, [26—28]), а наши предыдущие работы (например, [29—38]) касались как теоретических, так и экспериментальных аспектов применения некогерентного РРМИ для изучения динамических свойств биополимеров. Здесь мы ограничимся описанием некоторых типичных результатов и наиболее существенных выводов. Перечень исследованных биополимеров и условий их изучения (температура, степень гидратации) дан в табл. 2.

Вероятность упругого РРМИ  $f_R$  служила основной исходной динамической характеристикой всех изучавшихся объектов. Эта вероятность пропорциональна обобщенному фактору Дебая — Валлера,

$$\exp(-2W) = \exp(-Q^2\langle x^2 \rangle)$$

(здесь  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  — импульс, передаваемый при рассеянии под углом  $2\theta$ ) и, таким образом, позволяет определить усредненное, обобщенное средне-квадратичное смещение  $\langle x^2 \rangle$ , которое предполагается при таком обобщении одинаковым для всех атомов изученных образцов.

Дополнительная динамическая информация получается посредством анализа формы спектральных линий РРМИ и сравнения наблюдаемых изменений этой формы (или ее постоянства) с ожидаемым увеличением ширины линии  $\Gamma_R$  при уменьшении  $f_R$  [29—38].

Характерной особенностью спектров всех гидратированных образцов (со степенью гидратации  $h \geq 0,3$  г воды на г биополимера) было резкое

уменьшение  $f_R$  при  $T \geq 220$ —230 К, т. е. резкое увеличение обобщенного средне-квадратичного смещения, которое достигало весьма больших значений:  $\langle x^2 \rangle \approx 1 \text{ \AA}^2$  при  $h \approx 0,7$  и  $T \approx 300 \text{ К}$  [37], тогда как уменьшение  $f_R$  при  $T = 100$ —300 К для сухих образцов ( $h \approx 0,05$ ) линейно и совсем незначительно: при  $T \approx 300 \text{ К}$ , например,  $\langle x^2 \rangle \approx 0,05 \text{ \AA}^2$  [35].

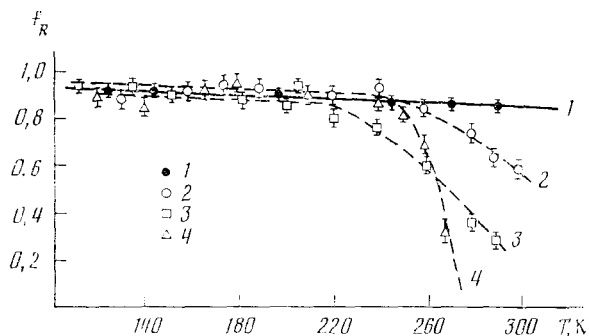


Рис. 10. Доля упругого рассеяния в зависимости от температуры для различных образцов метмиоглобина [33]: 1 — при  $P/P_s = 0,37$  ( $h = 0,05$ ); 2 — кристаллический метмиоглобин; 3 — при  $P/P_s = 0,94$  ( $h = 0,5$ ); 4 — водный раствор (26,6% метмиоглобина;  $h = 2,3$ )

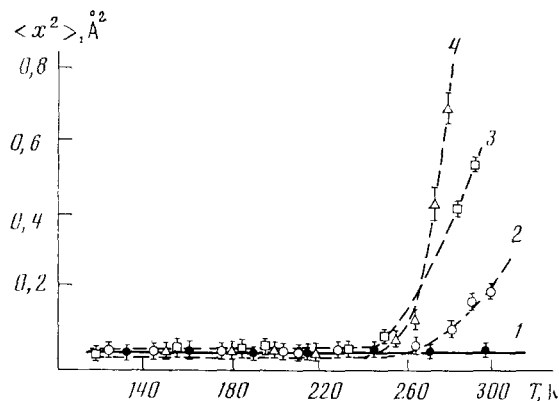


Рис. 11. Обобщенное среднеквадратичное смещение  $\langle x^2 \rangle$  в зависимости от температуры для различных образцов метмиоглобина [33]; обозначения кривых и точек те же, что на рис. 10

Температурные зависимости  $f_R$  и  $\langle x^2 \rangle$  для метмиоглобина при различных  $h$  [31] представлены на рис. 10 и 11. На основании этих данных можно отметить характерную черту динамики биополимеров — резкое уменьшение  $f_R$  и соответствующее возрастание  $\langle x^2 \rangle$  в высокотемпературной ( $T \geq 220 \text{ К}$ ) области с увеличением степени гидратации  $h$ .

Типичным примером служит САЧ при  $T \approx 300 \text{ К}$  (рис. 12). Наблюдаемая зависимость  $f_R(h)$  здесь намного сильнее, чем можно было бы ожидать в случае аддитивности подвижностей белка как такового и намного более подвижного растворителя — воды. Даже при высоких степенях гидратации ( $h \approx 0,8$ ) добавочные порции воды продолжают дополнительно разрыхлять белок, увеличивать подвижность глобулы белка.

Зависимость обобщенного фактора Дебая — Валлера для биополимеров от двух параметров — температуры и степени гидратации — может быть представлена как трехмерная диаграмма  $f_R(T, h)$ , схематически изображенная на рис. 13.

Резкое уменьшение вероятности упругого РРМИ для биополимеров при увеличении  $T$  и  $h$  не сопровождается сколько-нибудь серьезным

уширением ( $\Delta\Gamma$ ) линии спектра. Например, формы линий РРМИ  $g(\omega)$  для кристаллического метмиоглобина при 240 и 300 К практически совпадают друг с другом (рис. 14), а почти четырехкратное снижение  $f_R$  для САЧ при увеличении степени гидратации (от  $h=0,05$  до  $h=0,73$ ) сопровождается лишь слабым ( $\Delta\Gamma \approx 0,10$  мм/с) уширением главной, «узкой» компоненты спектра РРМИ и появлением довольно слабо выраженной широкой компоненты (рис. 15).

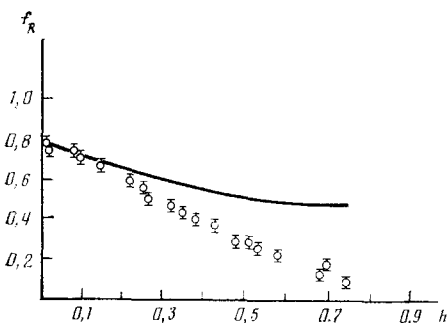


Рис. 12

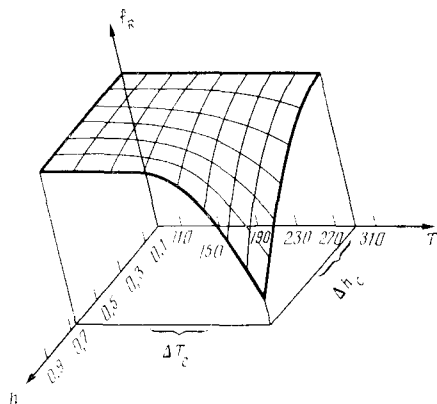


Рис. 13

Рис. 12. Доля упругого РРМИ в зависимости от степени гидратации для сывороточного альбумина человека (САЧ) при 300 К. Точки — экспериментальные данные, кривая — вычисления для случая простой аддитивности (без каких-либо взаимосвязей значений  $f_R$  для белка и растворителя) [38]

Рис. 13. Трехмерная диаграмма зависимости доли упругого РРМИ от температуры и степени гидратации [46]

Такие свойства спектров РРМИ биополимеров не описываются ни дебаевской, ни эйнштейновской моделями твердого тела, ни картиной свободной жидкости с пространственно неограниченной диффузией, которой бы соответствовало соотношение  $f_R \approx \Gamma/(\Gamma + \Delta\Gamma)$ . Поскольку температурная зависимость дебай-валлеровских факторов и ширины линий для РРМИ очень похожа на МАС (эффекты гидратации, однако, методом МАС не изучались), можно использовать для интерпретации данных РРМИ пути, разработанные в последние годы для анализа результатов МАС (см., например [47—51]) и основанные на картине непрерывной пространственно ограниченной диффузии, т. е. броуновского гармонического осциллятора с сильным затуханием.

Физические основания для такого подхода появились в 1973—79 гг. в виде идей о существовании конформационных подсостояний (КПС) или, иными словами, квазивыврожденных конформационных состояний (КВКС) белковых глобул, т. е. разновидностей данной макромолекулы с той же самой gross-структурой, которые почти вырождены по энергии и только слегка различаются по своим локальным конфигурациям.

Независимо от подхода к трактовке КВКС как «подвижных дефектов» [52] или с помощью компьютерного моделирования динамических свойств белков [53] на основе полихроматической кинетики рекомбинации Fe—CO в гем-содержащих белках [54, 55], или рентгеновского рентгенодинамического анализа (РДА) [39—41] — концепция КВКС означает определенное видоизменение понимания структуры белков (биополимеров вообще) в духе схемы, представленной на рис. 16. До появления концепции КВКС обычно полагали, что в соответствии с известным шредингеровским [56] определением белка как аperiодического кристалла, каждая отдельная биомacroмолекула в ее основном состоянии расположена в глобальном энергетическом минимуме и характеризуется определенной четко фиксированной геометрией. В рамках концепции КВКС глобальный энергетический минимум для биомacroмолекул во-

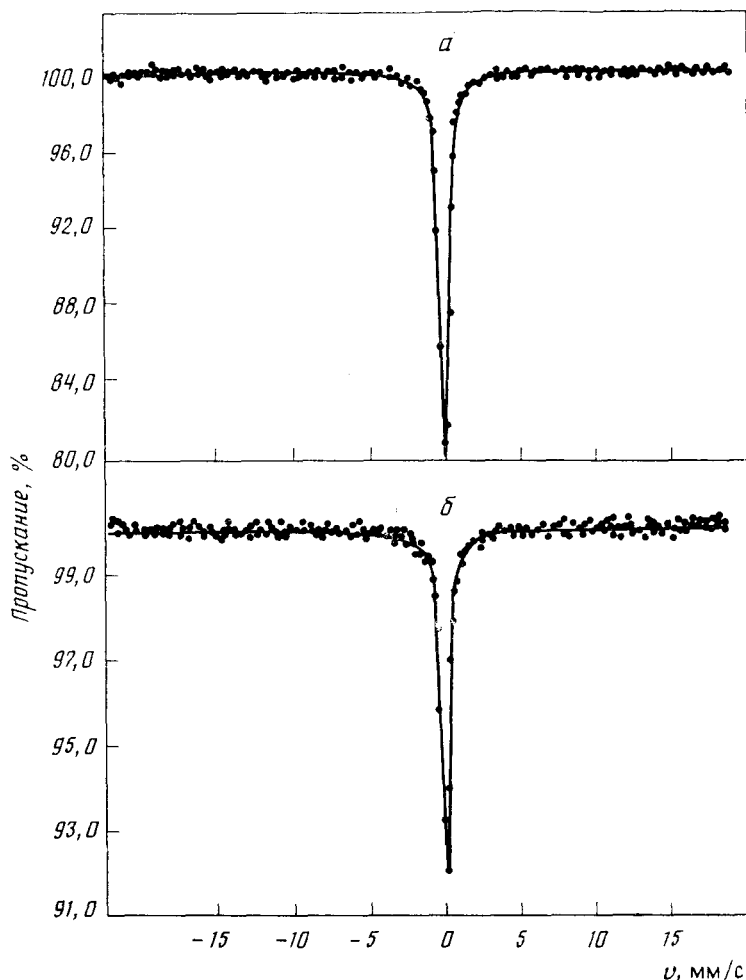


Рис. 14. Энергетические спектры РРМИ для кристаллического мет-миоглобина при 240 (а) и 300 К (б) [46]

обще не реализуется, даже при  $T \rightarrow 0$ , а действительно наблюдаемое состояние — это пространственно делокализованная система многочисленных локальных энергетических минимумов. Рост подвижности биополимеров с повышением температуры и степени гидратации благодаря стимулированию переходов между КВКС можно описать посредством развитых в [47—51] теоретических методов.

Расширение ассортимента экспериментальных данных по МАС и РРМИ приводит к необходимости дальнейшего развития моделей пространственно ограниченной диффузии, а именно, к переходу от случая одного единственного осциллятора к многомодовому приближению, которое предполагает наличие по меньшей мере двух или трех броуновских осцилляторов с сильным затуханием. Конформационная подвижность биополимеров при комнатной температуре, определяемая методами МАС и РРМИ, характеризуется достаточно широким спектром времен корреляции  $\tau_c$  — от  $10^{-6}$  с (уширение главной, узкой спектральной линии) до  $10^{-9}$  с (вклад в широкую компоненту) и далее до еще меньших значений  $\tau_c$  (уменьшение доли упругого рассеяния). По данным других методов (например, люминесцентных и спиновых меток [57]), интервал времен корреляций охватывает и намного более медленные движения — до  $\tau_c \sim 1$  с. Иерархия амплитуд и времен релаксации разнообразных внутренних движений в биополимерах проявляется также при компьютерном моделировании динамики белка [58].

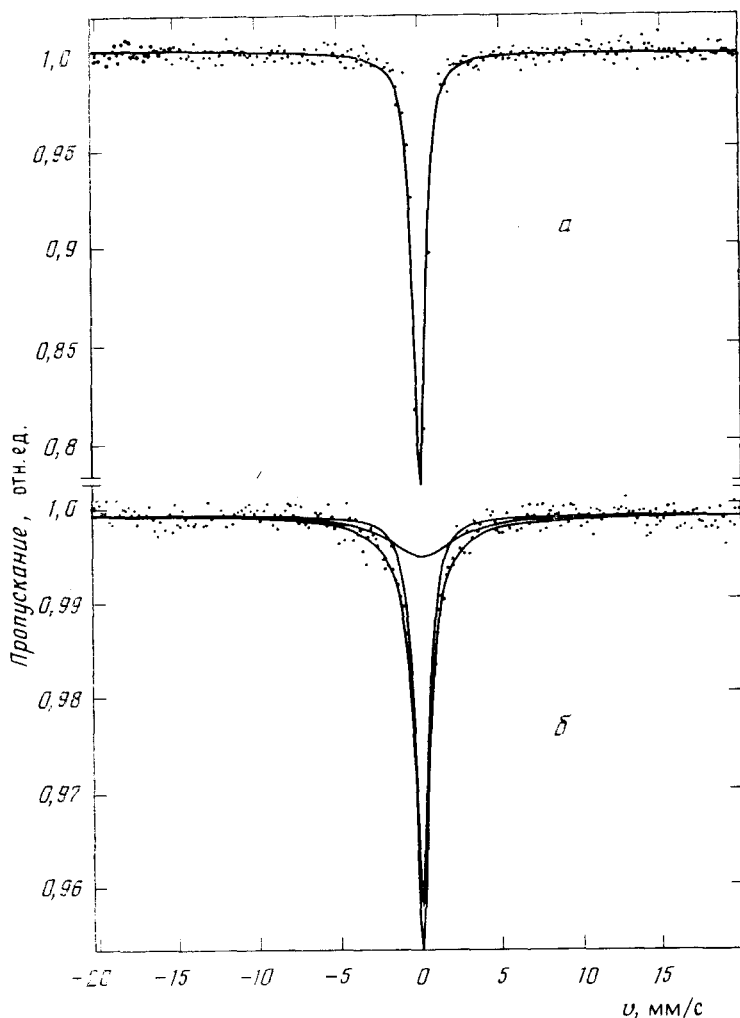


Рис. 15. Энергетические спектры для САЧ (300 К) при  $h=0,05$  (а) и  $h=0,73$  (б). Для САЧ с  $h=0,73$  (б) суммарный спектр представляет собой суперпозицию «узкой» (с такой же шириной линии, как и при  $h=0,05$ ) компоненты и «широкой» компоненты, которые также показаны на рис. б [37]

Широкий спектр времен релаксации движений типичен для стеклообразного состояния — в отличие от жидкого и кристаллического состояний [59]. Естественность сопоставления динамических свойств биополимеров и стекол явствует из всей совокупности данных о температурных и гидратационных зависимостях спектров РРМИ. Резкое увеличение  $\langle x^2 \rangle$  выше температуры стеклования  $T_g$ , сходное с наблюдаемым для белков выше  $T_g \approx 220$  К, а также сопровождающееся иногда небольшим уширением спектральных линий (когда  $\bar{f}_R \leq 0,5-0,1$ ), типично для органических переохлажденных жидкостей [27, 28]. Наши наблюдения продемонстрировали также явную корреляцию между началом резкого уменьшения  $\bar{f}_R$  и скачком удельной теплоемкости при увеличении температуры (ДНК;  $h \approx 0,6$ ;  $T \approx 200$  К) и степени гидратации (лизозим;  $T \approx 300$  К;  $h \approx 0,2-0,3$ ) [33, 46]. Подобные скачки удельной теплоемкости указывают обычно на точки стеклования для полимеров, они отсутствуют лишь при очень высокой степени ( $\geq 75\%$ ) кристалличности полимеров. Дополнительные экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу аналогии динамических свойств биополимеров и стекол, приводятся и обсуждаются в наших более подробных публикациях [33, 46].

Обращаясь к трехмерной диаграмме, показанной на рис. 13, естественно предположить, что ниже какой-то «критической» точки (вернее, неких протяженных «критических» областей) температуры и степени

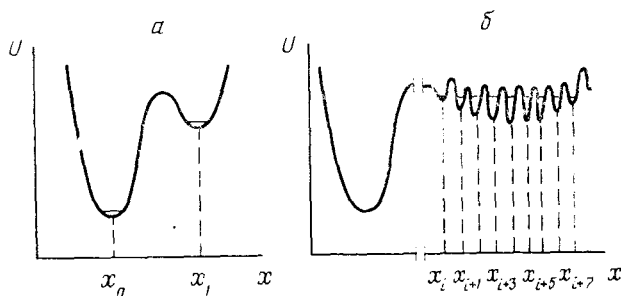


Рис. 16. Кривые потенциальной энергии для биомакромолекул: а — глобальный минимум энергии соответствует основному состоянию (структура которого однозначно зафиксирована при  $T \rightarrow 0$ ), другие минимумы (показаны лишь один из них) соответствуют короткоживущим и слабо заселенным возбужденным состояниям; б — глобальный минимум вообще не реализуется; система локальных минимумов представляет пространственно делокализованные и энергетически сходные конформационные подсостояния (КПС) или квазивырожденные конформационные состояния (КВКС), заселение которых не является однозначно определенным даже при  $T \rightarrow 0$  [46]

гидратации основное состояние биополимера подобно скорее гетерогенному стеклу, чем кристаллу. В отношении структурных характеристик такой подход к биополимерам соответствует рис. 16, б — системе локальных энергетических минимумов, что означает отсутствие структурной однозначности в биомакромолекуле, представленной набором КВКС.

В отношении динамических характеристик биополимеров мы использовали данные по их теплоемкостям при очень низких температурах в качестве теста динамических стеклообразных свойств [46, 64, 65]. Температурная зависимость теплоемкости неорганических и органических диэлектрических стекол при низких температурах имеет вид:

$$C_v(T) = C_1 T + C_3 T^3 + C_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \cdot \exp \left( \frac{\theta_E}{T} \right) \cdot \left[ \exp \left( \frac{\theta_E}{T} \right) - 1 \right]^{-2}$$

т. е. помимо дебаевского (второй) и эйнштейновского (третий) членов она содержит линейный член, который преобладает при  $T \rightarrow 0$  [60].

Этот особенно важный линейный вклад в низкотемпературную теплоемкость связан с фундаментальным свойством стеклоподобного состояния — его неравновесной природой, существованием остаточной энтропии при  $T \rightarrow 0$ . Ее наличие, величина и физический смысл были объяснены [61, 62] на основе картины фононно-стимулированного туннелирования (ФСТ) в так называемых двухуровневых (многоуровневых) системах, т. е. туннелирования атомов или атомных групп между двумя (или многими) квазиравновесными положениями (КРП), между двумя (или многими) похожими, но не эквивалентными потенциальными ямами благодаря подстройке переходного резонанса между такими КРП путем возбуждения (поглощения или испускания) фононов (рис. 17).

Зависимость величины  $C_1$  от спектральной плотности двухуровневых состояний  $n(\Delta)$  при  $\Delta \rightarrow 0$  имеет вид [60]:

$$C_1 = \frac{\pi^2}{6} k_B^2 n(0)$$

Локальные энергетические минимумы, показанные на рис. 16, б и характеризующие КВКС биомакромолекул, образуют именно такую многоуровневую, многоямную систему, и естественно ожидать здесь существования ФСТ между КВКС, играющими роль КРП.

Мы проанализировали большой экспериментальный материал по низкотемпературным теплоемкостям биополимеров (см. обзор [63]) на основе приведенной выше трехчленной формулы, и обнаружили [33, 64, 65], что линейный член  $C_1 T$  для биомакромолекул достаточно ощутим.

Сводка результатов наших расчетов, а также более поздних прямых опытов с САЧ [66] (рис. 18) и метмиоглобином [67] приведена в табл. 3.

Стеклообразная динамическая модель биополимеров, предложенная



Параметры низкотемпературной теплоемкости полимеров и биополимеров

Вещество	$C_T$ , мкДж/г·К <sup>2</sup>	$C_V$ , мкДж/г·К <sup>2</sup>	$n(0) \cdot 10^{-10}$ , 1/Дж·г	Число двухъямных систем (для $\Delta=100$ К)	Интервал изме- рений $\Delta T$ , К	Ссылки
SiO <sub>2</sub>	1,2	1,8	0,33	—	0,1—1,5	[60]
Полиметилметакрилат	4,8	28	1,5	—	1,5—10	[60]
Меланин (1% H <sub>2</sub> O)	5,0	12	1,6	—	2—4,5	[68]
Меланин (20% ДКА)	9,5	9,9	3	—	2—4,5	[68]
Меланосома	22	9,9	7	—	2—4,5	[68]
Поли-L-аланин ( $\alpha$ -форма)	45	25	14	—	1,5—10	[69]
Поли-L-аланин ( $\beta$ -форма)	36	20	11	—	1,5—10	[69]
Полиглицин-П <sub>1</sub>	18	8,8	59	—	1,5—22	[70]
Коллаген	$\sim 10^3$	10	300	$2,5 \cdot 10^3$	5—20	[63]
ДНК	$\sim 10$	—	3,2	$2,1 \cdot 10^3$	0,5—5	[71]
САЧ	39	8	12,5	19	1,5—25	[66]
Метмиоглобин	—	—	3,3	1,4	0,1—3	[67]

в [33, 64, 65], предполагает существование внутренней подвижности биомакромолекул даже при  $T \rightarrow 0$  благодаря ФСТ атомов и атомных групп.

Таким образом, мы снова убеждаемся, что современные методы мессбауэровской спектроскопии оказываются эффективным инструментом в изучении явлений туннелирования в химической и биохимической физике, квантовых эффектов в кинетике химических реакций и биомолекулярной динамики, наиболее выраженных при низких температурах.

Данные РРМИ позволяют получить достаточно достоверные оценки параметров туннелирования [33, 46]. Максимальные значения  $\langle x^2 \rangle$  при 300 К достигают почти 1 Å<sup>2</sup>, а доля упругого РРМИ здесь в  $N=4-5$  раз меньше, чем при низких температурах. В соответствии с [72] фактор  $N$  означает просто число потенциальных ям в многоямной области делокализации некоторых атомных групп. Тогда расстояние между ямами равно  $d \approx \sqrt{\langle x^2 \rangle / (N-1)} \approx 0,25 \div 0,33$  Å; далее анализ температурной зависи-

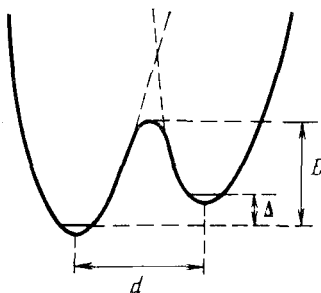


Рис. 17

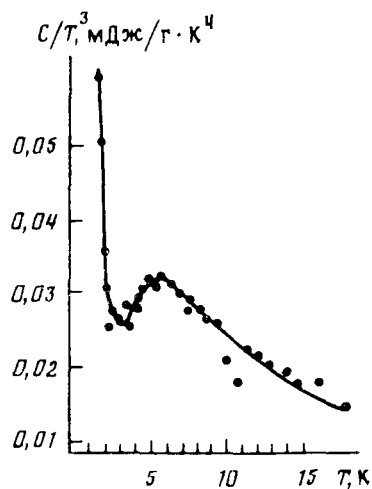


Рис. 18

Рис. 17. Простейшая картина двух квазиравновесных позиций (КРП) для каких-то атомов или атомных групп биополимерных молекул (двухуровневая система с двумя ямами). Типичные величины:  $E \approx 0,2-0,4$  эВ,  $d \approx 0,2-0,4$  Å. Резонансная подстройка в пределах ширины энергетической щели  $\Delta$  обеспечивается фононами (фононно-стимулированное туннелирование) [46]

Рис. 18. Экспериментальные данные [61] для низкотемпературной теплоемкости САЧ в координатах  $C/T^3 = f(T)$ , иллюстрирующие наличие линейного члена, обусловленного фононно-стимулированным туннелированием

Описание параметров структурных и динамических свойств биополимеров

Вещество	Упорядоченность	Периодичность	Однозначность структуры*	Подвижность*	Счет стекла:ИК***
Идеальный кристалл	+	+	+	—	
Стекло	—	—	—	++**	
Апериодический кристалл	+	—	+	—	1:3
Биополимер (трактовка после 1973—79 гг.)	+	—	—	—	2:2
Биополимер (трактовка после 1983 г.)	+	—	—	+	3:1

\* При  $T \rightarrow 0$ .

\*\* Трактовка после 1972 г.

\*\*\* Здесь ИК — идеальный кристалл.

мости параметров пространственной диффузии [47—51] дает высоту энергетического барьера между ямами:  $E \approx 0,2$  эВ, и, соответственно, температура туннелирования [19, 20] для  $\text{CH}_2$ -групп оценивается как  $T_t \approx 160\text{—}120$  К. Рассмотрение многомодовых факторов Франка — Кондона, т. е. учет низкочастотных колебаний потенциальных ям относительно друг друга [73—75] (помимо высокочастотных колебаний туннелирующих групп в пределах занятых ям) приводит к заключению, что даже при физиологических температурах вклад туннелирования может быть вполне соизмерим с термоактивированными переходами атомных групп между КРП и что флуктуационно-приготовленное туннелирование может иметь определенное значение и для функционирования белков и других биополимеров [33, 46].

Таким образом, исследования РРМИ на биополимерах в сочетании с МАС, РДА данными и низкотемпературными теплоемкостями дают достаточное основание для рассмотрения природных биополимеров как особых гетерогенных стекол, включающих области с различными точками стеклования [33, 46, 64, 65].

Биомакромолекула при комнатной температуре содержит области, похожие по своим свойствам на кристалл, стекло, переохлажденную жидкость и обычную жидкость. Основной физический параметр, выбранный здесь для описания и сравнения различных состояний — это свободный объем.

Трехмерная диаграмма  $f_R(T, h)$  (см. рис. 13) демонстрирует существование переходных областей  $\Delta T_c$  вблизи  $T_c \approx 200\text{—}220$  К, и  $\Delta h_c$  около  $h_c \approx 0,1\text{—}0,3$ . При  $T < T_c$  и  $h < h_c$  динамические свойства биополимеров соединяют в себе свойства кристалла и стекла, а выше  $T_c$  и  $h_c$  — кристалла, стекла и переохлажденной жидкости.

Температура  $T_c$  играет роль обычной температуры стеклования  $T_g$ , степень гидратации  $h_c$  — роль своеобразной гидратационной точки стеклования  $h_g$  для тех областей биомакромолекул, где состояние стекла трансформируется в высокоупругое состояние. Рост удельного объема (а также и свободного объема) биополимера и, соответственно, его внутренней подвижности с возрастанием температуры и степени гидратации заметно убыстряется при температурах выше  $T_c$  и при  $h > h_c$ .

Итог всем высказанным соображениям подведен в табл. 4, где плюсы и минусы обозначают наличие или отсутствие следующих четырех основных свойств: а) упорядоченности; б) периодичности структуры (для отдельной биомакромолекулы); в) однозначности структуры (для отдельной биомакромолекулы) при  $T \rightarrow 0$ , плюс означает здесь, что  $S_0 = 0$  при  $T = 0$ ; минус означает, что  $S_0 \neq 0$ ; г) подвижности при  $T \rightarrow 0$ .

Идеальный кристалл (+++—) и стекло (---+) (знак плюс для подвижности в стеклах общепринят с 1972 г. [61, 62]) взяты в табл. 4 как основные стандарты сравнения. Шредингеровское [56] определение белка как апериодического кристалла обозначается символами

(+—+—), появление концепции КПС (КВКС) (1973—79 гг.) [39—41, 52—55] означает переход к (+— — —), и, наконец, стеклообразная динамическая модель белков (1983 г.) [33, 64, 65] соответствуют записи (+— — +). Таким образом, общий счет 3:1 в пользу идеального кристалла постепенно изменился до 1:3 в пользу стекла.

\*       \*

\*

Гамма-резонансная спектроскопия в ее МАС и РРМИ вариантах сыграла, как мы видим, весьма заметную роль в развитии идей о структурных и динамических свойствах биополимеров — в одной из важнейших проблем современной биохимической физики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гольданский В. И. Эффект Мессбауэра и его применение в химии. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
2. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy/Ed. Goldanskii V. I., Herber R. H. N. Y.: Acad. Press, 1968.
3. Гольданский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония. М.: Наука, 1968.
4. Goldanskii V. I. Acc. Chem. Res., 1977, v. 10, p. 153.
5. Goldanskii V. I. Nature, 1979, v. 279, p. 109.
6. Bell R. P. The Tunnel Effect in Chemistry. L.: Chapman and Hall, 1980.
7. Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Современные представления о туннелировании тяжелых частиц в химических превращениях. Итоги науки и техники. Сер. Химия твердого тела, т. 3. М.: Изд. ВИНТИ, 1986.
8. Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.
9. Блюменфельд Л. А., Гольданский В. И., Подгорецкий М. И., Чернавский Д. С. Журн. структур. химии, 1967, т. 8, с. 770.
10. Goldanskii V. I., Stukan R. A. J. Radioanal. Chem., 1980, v. 57, p. 299.
11. Борщаговский Б. В., Гольданский В. И., Сейфер Г. Б., Стукан Р. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 933.
12. Алексеев В. П., Гольданский В. И., Прусаков В. Е., Нефедьев А. В., Стукан Р. А. Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 16, с. 65.
13. Goldanskii V. I., Stukan R. A., Prussakov V. E., Katila T., Riski K., Ylä-Jääski Y. Abstr. XX AMPERE Congress, Tallinn, 1978.
14. Goldanskii V. I., Stukan R. A. J. de Phys., 1980, v. 41, p. C1—43.
15. Гольданский В. И., Стукан Р. А. Радиохимия, 1981, т. 23, с. 473.
16. Goldanskii V. I. Pure Appl. Chem., 1983, v. 55, p. 11.
17. Прусаков В. Е., Стукан Р. А., Борщаговский Б. В., Гольданский В. И. Теорет. и эксперим. химия, 1973, т. 9, с. 707.
18. Прусаков В. Е., Стукан Р. А., Борщаговский Б. В., Гольданский В. И. Радиохимия, 1974, т. 16, с. 70.
19. Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1959, т. 124, с. 1261.
20. Гольданский В. И. Там же, 1959, т. 127, с. 1937.
21. De Vault D., Chance B. Biophys. J., 1966, v. 6, p. 825.
22. Замараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф., Михайлов А. И., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 640.
23. Goldanskii V. I., Frank-Kamenetskii M. D., Barkalov I. M. Science, 1973, v. 182, p. 1344.
24. Jortner J., Ulstrup J. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 63, p. 236.
25. Grimm R., Gülich P., Kankeleit E., Limk R. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 5491.
26. O'Connor D. A. Proc. Int. Conf. on Mössbauer Spectroscopy. Cracow, 1975, p. 396.
27. Champeney D. C. Rep. Progr. Phys., 1979, v. 42, p. 1017.
28. Albanese G., Deriu A. Riv. Nuovo Cim., 1979, v. 2, p. 9.
29. Гаубман Е. Э., Крупянский Ю. Ф., Гольданский В. И., Журавлева Т. В., Суздалев И. П. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1977, т. 72, с. 2172.
30. Крупянский Ю. Ф., Парак Ф., Хэннон Дж., Гаубман Е. Э., Гольданский В. И., Суздалев И. П., Хермес К. Там же, 1980, т. 79, с. 63.
31. Krupianskii Yu. F., Parak F., Goldanskii V. I., Mossbauer R. L., Gaubmann E. E., Engelmann H., Suzdalev I. P. Z. Naturforsch., 1982, B. 37C, S. 57.
32. Гольданский В. И., Крупянский Ю. Ф., Фролов Е. Н. Молек. биология, 1983, т. 17, с. 532.
33. Goldanskii V. I., Krupianskii Yu. F. Proc. Int. Conf. on Applications of Mossbauer Effect (Alma-Ata, 1983). N. Y.: Gordon and Breach, v. 1, p. 83.
34. Крупянский Ю. Ф., Шайтан К. В., Гаубман Е. Э., Гольданский В. И., Рубин А. Б., Суздалев И. П., Шукин Н. Ф. Биофизика, 1981, т. 26, с. 1037.
35. Krupianskii Yu. F., Bade D., Sharkevich I. V., Uspenskaya N. Ya., Kononenko A. A., Suzdalev I. P., Parak F., Goldanskii V. I., Mossbauer R. L., Rubin A. B. Europ. Biophys. J., 1985, v. 12, p. 107.
36. Крупянский Ю. Ф., Шаркевич И. В., Медведева Н. В., Хургин Ю. И., Суздалев И. П., Гольданский В. И. Молек. биология, 1986, т. 20, с. 1356.

37. Куринов И. В., Крупянский Ю. Ф., Суздальев И. П., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1986, т. 290, с. 738.
38. Kurinov I. V., Krupyanskiy Yu. F., Suzdalev I. P., Goldanskii V. I. Hyperfine Interactions, 1987, v. 33, p. 223.
39. Frauenfelder H., Petsko G., Tsernoglou D. Nature, 1979, v. 280, p. 558.
40. Artymiuk P. G., Blake C. C. F., Grace D. B. P., Calley S. Y., Phillips D. C., Sternberg H. J. E. Ibid., 1979, v. 280, p. 563.
41. Hartmann H., Parak F., Steigemann W., Petsko G. A., Ponsi D. P., Frauenfelder H. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1982, v. 79, p. 4967.
42. Keller H., Debrunner P. Phys. Rev. Letters, 1980, v. 45, p. 68.
43. Parak F., Frolov E. N., Mossbauer R. L., Goldanskii V. I. J. Mol. Biol., 1981, v. 145, p. 825.
44. Parak F., Knapp E. W., Kucheida D. Ibid., 1982, v. 161, p. 177.
45. Bauminger E. R., Cohen S. G., Nowik T., Ofer S., Yario J. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1983, v. 80, p. 736.
46. Goldanskii V. I., Krupyanskiy Yu. F., Fleurov V. N. Phys. Scripta, 1986, v. 33, p. 527.
47. Шайтан К. В., Рубин А. Б. Биофизика, 1980, т. 25, с. 796.
48. Knapp E. W., Fischer S. F., Parak F. J. Chem. Phys. 1983, v. 78, p. 4701.
49. Шайтан К. В., Рубин А. Б. Биофизика, 1984, т. 29, с. 735.
50. Parak F., Knapp E. W. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1984, v. 81, p. 7088.
51. Nowik I., Bauminger E. R., Dohen S. C., Ofer S. Phys. Rev., A, 1985, v. 31, p. 2291.
52. Lumry R., Rosenberg A. Colloq. Intern. CNRS, 1975, v. 246, p. 53.
53. McCammon A., Gelin B. R., Karplus M. Nature, 1977, v. 267, p. 585.
54. Austin R. H., Beeson K., Eisenstein L., Frauenfelder H., Gunsalus I. C., Marshall V. P. Biochemistry, 1973, v. 181, p. 541.
55. Austin R. H., Beeson K., Eisenstein L., Frauenfelder H. Phys. Rev. Letters, 1974, v. 32, p. 403.
56. Шредингер Э. Что такое жизнь с точки зрения физики? М.: Изд-во иностр. лит., 1947.
57. Лихтенштейн Г. И., Котельников А. И. Молек. биология, 1983, т. 17, с. 398.
58. McCammon A., Karplus M. Acc. Chem. Res., 1983, v. 16, p. 187.
59. Fleurov V. N. Sov. Phys.-Solid State, 1984, v. 35, p. 134.
60. Amorphous Solids. Low Temperature Properties. Topics in Current Physics, v. 24, Berlin: Springer, 1981.
61. Anderson P. W., Halperin B. J., Varma C. M. Phil. Mag., 1972, v. 25, p. 1.
62. Phillips W. A. J. Low Temp. Phys., 1972, v. 7, p. 351.
63. Мревлишвили Г. Н. Успехи физ. наук, 1979, т. 27, с. 273.
64. Гольданский В. И., Крупянский Ю. Ф., Флеров В. Н. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, с. 978.
65. Гольданский В. И., Крупянский Ю. Ф. Успехи физ. наук, 1984, т. 143, с. 329.
66. Веркин Б. И., Сухаревский Б. Я., Гуревич А. И., Еропкин В. Н., Благый Ю. П. Физика низких температур, 1984, т. 10, с. 1225.
67. Singh G. P., Schink H. J., Loneysen H., Parak F., Hunklinger S. Z. Phys. 1984, B. 55, S. 23.
68. Mizutani U., Massalskii T. B. Nature, 1976, v. 259, p. 505.
69. Finegold L., Gude J. L. Ibid., 1972, v. 238, p. 33.
70. Fanconi B., Finegold L. Science, 1975, v. 190, p. 458.
71. Yang I.-S., Anderson A. C. Препринт Иллинойского университета, ILL-(CM)-87, 1987, p. 10.
72. Шайтан К. В. Вестник МГУ. Физика и астрофизика, 1982, т. 32, p. 15.
73. Benderskii V. A., Goldanskii V. I., Ovchinnikov A. A. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 73, p. 492.
74. Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1982, т. 83, с. 1908.
75. Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н. Там же, 1983, т. 85, с. 251.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва