

## КОГЕРЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ РАССЕЯНИЯ МАНДЕЛЬШТАМА – БРИЛЛЮЭНА В ПРОСТРАНСТВЕННО-НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ

*А. Ф. Бункин\**, *В. Г. Михалевич*, *С. М. Першин\*\**, *В. Н. Стрельцов*

*Научный центр волновых исследований  
Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 13 января 2011 г.

В одномерном приближении рассмотрено стационарное рассеяние Мандельштама–Бриллюэна (МБ) в упругой среде с неоднородностью типа плотной локальной зоны. Показано, что при определенных размерах неоднородности спектр рассеянного излучения содержит отдельные резонансы, частоты которых зависят от упругих свойств микровключений. Эксперименты проводились с помощью спектроскопии когерентного четырехфотонного рассеяния света в диапазоне  $0\text{--}1\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0.06\text{ см}^{-1}$  в специально обработанной дистиллированной воде и водном растворе белка  $\alpha$ -химотрипсин. В обеих средах обнаружено существование резонансов МБ, противоположно смещенных относительно резонанса воды ( $\approx 0.25\text{ см}^{-1}$ ) и отвечающих разным типам микровключений.

В связи с развитием нанотехнологий возникает потребность в спектроскопических исследованиях пространственно-неоднородных сред, содержащих частицы размером от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Одним из методов такой спектроскопии может служить рассеяние Мандельштама–Бриллюэна (РМБ). До сих пор РМБ рассматривалось как интересный с общезначимой точки зрения процесс фотон-фононного взаимодействия в конденсированных средах [1, 2]. Практическое использование РМБ ограничивалось задачами обращения волнового фронта световых пучков [3] и формирования коротких световых импульсов при многокомпонентной синхронизованной генерации вынужденного РМБ в оптических резонаторах. Возможность спектроскопии пространственно-неоднородных сред на основе РМБ серьезно не изучалась в силу двух лимитирующих связанных обстоятельств: частотный диапазон РМБ весьма узок и анализ оптических спектров РМБ требует, тем самым, сравнительно высокого уровня спектрального разрешения приемных устройств. Высокий коэффициент затухания гиперзвуковых волн ( $\sim 10^4\text{ см}^{-1}$  [1, 2]) в конденсированных средах также ограничи-

вает изучение пространственно-неоднородных сред высокочастотными акустическими методами [4].

В настоящее время в результате развития работ по спектроскопии четырехфотонного рассеяния света достигнуто спектральное разрешение  $10^{-3}\text{--}10^{-4}\text{ см}^{-1}$  [5, 6], делающее актуальной задачу РМБ-спектроскопии пространственно-неоднородных конденсированных сред. Так, в работе [5] авторам удалось измерить анизотропию коэффициента сжимаемости монокристалла параводорода по направлению кристаллографических осей. С общих позиций такая спектроскопия представляется достаточно перспективной. Оптический сигнал РМБ «визуализирует» пространственное распределение спектральных компонент акустического поля в неоднородных средах, которое зависит от локальных упругих свойств среды. Особенности спектра РМБ и ширина соответствующих спектральных линий могут, тем самым, давать информацию о структуре зондируемого образца. Благодаря возможности острой фокусировки оптического излучения можно изучать сравнительно малые пространственные области зондируемых сред. С другой стороны, протяженность среды, равная обратной величине коэффициента затухания гиперзвука, может служить масштабом пространственного разрешения на

\*E-mail: abunkin@rambler.ru

\*\*E-mail: pershin@kapella.gpi.ru

субмикронном уровне и сравнительным параметром локализации взаимодействия волн. Конечно, центральной проблемой в РМБ-спектроскопии станет решение обратной задачи — восстановление пространственной структуры вещества исходя из спектральных особенностей РМБ.

В силу сказанного выше, теоретическое изучение РМБ до сих пор ограничивалось случаем акустически-однородных сред. Адекватным описанием акустического поля РМБ в этой физической ситуации в приближении плоских волн является разложение по собственным функциям стационарного волнового уравнения однородного пространства. При наличии акустических неоднородностей следует, очевидно, использовать собственные функции для конкретного пространственного распределения скорости звука в среде.

Далее для выяснения качественных особенностей влияния подобных неоднородностей на спектр РМБ в одномерном приближении рассмотрим стационарное рассеяние в упругой среде с характерной неоднородностью типа плотной локальной зоны. Задачей является определение частотной функции распределения для обратного рассеянного пучка. Исследуемая далее акустическая модель среды является распределенным полевым аналогом колебаний в дискретной атомарной цепочке с одинаковым ближайшим взаимодействием, в которой группа атомов заменена атомами с большей массой. Конечно, такая же пространственно-временная динамика будет иметь место для акустических смещений при описании в рамках теории упругости одномерных продольных звуковых колебаний в средах с переменной плотностью и постоянными коэффициентами Ламэ.

Рассмотрим среду в виде упругой струны длины  $2L$  с постоянным коэффициентом натяжения  $T$  и переменной плотностью  $\rho(x)$ , которая находится в поле плоской электромагнитной волны  $E$ , распространяющейся в отрицательном направлении оси  $x$ :

$$E = 0.5E_0 \exp [i(\Omega t + \Omega x/C)] + \text{с.с.},$$

где  $C$  — скорость света в вакууме (дисперсией пренебрегаем). Будем считать, что среда имеет более плотное включение, сосредоточенное вблизи  $x = 0$ . Моделируем распределение плотности  $\rho(x)$  функцией

$$\rho(x) = \rho_0 e^{-2\alpha|x|}.$$

Разрыв производной  $\rho(x)$  при  $x = 0$ , как будет видно из дальнейшего, не имеет принципиального значения. Для принятого распределения уравнение для стандартных упругих колебаний струны

$U = U(x)e^{i\omega t}$  частоты  $\omega$  без затухания будет иметь вид

$$\frac{d^2U}{dx^2} = -\frac{\omega^2}{V_{min}^2} e^{-2\alpha x} U, \quad L > x > 0, \quad (1)$$

где  $V_{min}^2 = T/\rho_0$ . На промежутке  $0 > x > -L$  в уравнении, очевидно, меняется знак показателя экспоненты. Введем новую переменную

$$\xi = \frac{\omega}{\alpha V_{min}} e^{-\alpha x}.$$

Заметим сразу, что из-за отсутствия обратного отражения предельный переход  $\alpha \rightarrow 0$  в конечных результатах невозможен. С переменной  $\xi$  уравнение (1) для  $U(x) = \eta(\xi)$  превращается в уравнение для цилиндрических функций нулевого индекса:

$$\frac{d\eta}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{d\eta}{d\xi} + \eta = 0. \quad (2)$$

Написанное уравнение должно быть дополнено граничным условием

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \eta(\xi) = U(0), \quad (3)$$

где  $U(0)$  — конечная величина. Решением уравнений (2), (3) является функция Бесселя  $J_0(\xi)$ . Окончательно для  $U(x)$  при  $x > 0$  имеем

$$U(\omega, x) = J_0 \left( \frac{\omega}{V_{min}} \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha x} \right). \quad (4)$$

Нетрудно убедиться, что уравнение (2) сохраняется при одновременном изменении знаков  $\alpha$  в (1) и в выражении для переменной  $\xi$ . Тогда стационарное решение  $U(\omega, x)$  при  $x < 0$  имеет тот же вид (4) с заменой  $\alpha \rightarrow -\alpha$ . Изменение диэлектрической проницаемости среды  $\Delta\epsilon$  определяется величиной акустической деформации. В нашем случае

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon(\omega, x) &\sim \frac{dU}{dx} = \\ &= \mp \frac{\omega}{V_{min}} e^{-\alpha|x|} J_1 \left( \frac{\omega}{V_{min}} \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha|x|} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Верхний и нижний знаки отвечают соответственно  $x > 0$  и  $x < 0$ .

Амплитуда поля  $E(\Omega + \Delta, x)$  стационарного теплового РМБ на частоте  $\Omega + \Delta$  при  $x > L$  дается сверткой:

$$\begin{aligned} E(\Omega + \Delta, x) &= AE_0(\Omega) \int_{-L}^L g_{\Omega+\Delta}(x-x') \times \\ &\times \frac{dU}{dx'}(\Delta, x') \exp \left( i \frac{\Omega}{C} x' \right) dx', \end{aligned} \quad (6)$$

где  $A$  — несущественный для дальнейшего рассмотрения постоянный размерный коэффициент,  $g_\omega(x)$  — фундаментальное решение стационарного одномерного волнового уравнения. Подставляя в (6) выражения (5) для спектральной компоненты поля обратной волны  $E_{reg}(\Omega + \Delta)$  с точностью до постоянного безразмерного множителя получаем

$$E_1(\Delta) \approx E_0 \left( \frac{\Delta}{V_{min}} \right) \times \left[ \int_0^L \exp \left( i \frac{2\Omega + \Delta}{C} x' \right) e^{-\alpha x'} \times J_1 \left( \frac{\Delta}{V_{min}} \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha x'} \right) dx' - \int_{-L}^0 \exp \left( i \frac{2\Omega + \Delta}{C} x' \right) \times e^{\alpha x'} J_1 \left( \frac{\Delta}{V_{min}} \frac{1}{\alpha} e^{\alpha x'} \right) dx' \right]. \quad (7)$$

Для наглядности в аргументе  $E_1$  опускаем слагаемое  $\Omega$ .

Забегая вперед, заметим, что в рассматриваемых ниже асимптотиках второй интеграл в (7) после замены  $x \rightarrow -x$  совпадает (с обратным знаком) с первым.

Далее будем рассматривать физически наиболее интересный случай: размер неоднородности  $\Delta r \sim \sim 1/\alpha$  меньше области рассеяния  $\alpha L > 1$ . Тогда с учетом обрезającego фактора в свертке (7) можно перейти к бесконечным пределам. Для функциональной части спектрального распределения  $E_1(\Delta)$  окончательно имеем

$$E_1(\Delta) = K E_0 \left( \frac{\Delta}{V_{min}} \right) \int_0^\infty \exp \left( i \frac{2\Omega + \Delta}{C} x' \right) \times e^{-\alpha x'} J_1 \left( \frac{\Delta}{V_{min}} \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha x'} \right) dx', \quad (8)$$

где  $K$  — некоторый безразмерный коэффициент.

Рассмотрим предельные случаи.

1. Малый размер неоднородности  $(\Delta/V_{min})\Delta r < < 1$ . Написанное неравенство можно рассматривать как условие для сдвига частоты  $\Delta < V_{min}/\Delta r$ . Используя асимптотику функции Бесселя  $J_1(Z)$  при  $|Z| < 1$  для  $E_1(\Delta)$  получаем

$$E_1 \approx \frac{1}{4} \left( \frac{\Delta}{\alpha V_{min}} \right)^2 < 1.$$

Таким образом, плотная примесь подавляет моды с частотами  $\Delta \leq V_{min}/\Delta r$ .

2. Большие частотные сдвиги:  $\Delta/\alpha V_{min} > 1$ .

Эффективная область интегрирования  $\Delta x$  в правой части (8) составляет величину порядка  $\Delta x < < 1/\alpha$ . Поэтому на всей эффективной области интегрирования аргумент функции Бесселя остается большим и можно использовать асимптотику  $J_1(Z)$  при  $|Z| > 1$ . Тогда формулу (8) можно переписать в виде

$$E_1(\Delta) = -K \sqrt{\frac{2\alpha\Delta}{\pi V_{min}}} \times E_0 \int_0^\infty \exp \left( i \frac{2\Omega + \Delta}{C} x' \right) \exp \left( -\frac{\alpha}{2} x' \right) \times \sin \left( \frac{\Delta}{V_{min}} \frac{1}{\alpha} \exp(-\alpha x') - \frac{\pi}{4} \right) dx'. \quad (9)$$

В силу тех же соображений функцию  $\exp(-\alpha x')$  в аргументе синуса в подынтегральной функции (9) можно разложить в ряд. Удерживая линейные по  $\alpha x'$  члены, с достаточной степенью точности после элементарного интегрирования для спектрального распределения интенсивности  $I(\Delta) \sim |E_1(\Delta)|^2$  регистрируемого сигнала легко находим:

$$I(\Delta) = I_0 \frac{|\Delta|}{V_{min}} \alpha \frac{1}{\left( \frac{2\Omega + \Delta}{C} + \frac{\Delta}{V_{min}} \right)^2 + \frac{\alpha^2}{4}}. \quad (10)$$

Видно, что функция распределения имеет резкий максимум при частотных сдвигах, отвечающих условию фазового синхронизма в модели плоских волн для РМБ в однородной среде:

$$-\frac{2\Omega + \Delta}{C} = \frac{\Delta}{V_{min}}. \quad (11)$$

Максимальная интенсивность  $I_{max}$  зависит от  $\alpha$  и равна

$$I_{max} = 4I_0 \left( \frac{|\Delta|}{V_{min}} \frac{1}{\alpha} \right). \quad (12)$$

Ширина линии  $\delta$  также зависит от размера неоднородности, составляет величину  $\delta \sim (1/2)V_{min}/\Delta r$  и растет с уменьшением  $\Delta r$ . Разумеется, такая картина будет иметь место при условии  $2\Omega/\alpha C > 1$ .

Сделаем следующее замечание. В трехмерном случае дифракция света на акустическом поле сложной пространственной структуры будет приводить к эффективной зависимости величины регистрируемого сигнала РМБ от полярных и азимутальных углов  $\theta, \varphi$  между опорной и рассеянной плоскими волнами:  $E_1 = E_1(\Delta, \varphi, \theta)$ . Сканирование по углам

может оказаться информативным методом определения особенностей структуры исследуемого образца [5]. Отметим также, что модуляция скорости звука рассматриваемого вида может возникать в среде с постоянной плотностью при наличии локальной области с измененным потенциалом межатоминого взаимодействия, приводящим к возникновению пространственной зависимости натяжения  $T(x)$ .

Перспективным экспериментальным подходом к спектроскопии РБМ пространственно-неоднородных сред является четырехфотонное рассеяние света [7, 8], обеспечивающее спектральное разрешение порядка  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . В этом подходе используется нелинейное взаимодействие двух лазерных полей с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , которые лежат в видимом диапазоне, т. е. в окне прозрачности водных растворов наночастиц, а также большинства биополимеров. При этом разность  $\omega_1 - \omega_2$  должна сканироваться в области  $-2 \text{ см}^{-1} < (\omega_1 - \omega_2)/2\pi C < 2 \text{ см}^{-1}$  (т. е. в микроволновом диапазоне  $\pm 60 \text{ ГГц}$ ), а два лазерных пучка с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  должны пересекаться в среде на встречных направлениях под углом, близким к  $180^\circ$ . Измеряемой величиной служит интенсивность излучения на частоте  $\omega_s = \omega_1 - (\omega_1 - \omega_2)$ , прошедшего поляризационный анализатор, скрещенный с поляризацией волны  $\mathbf{E}^{(2)}$ , нелинейный источник которого [7, 8]

$$\mathbf{P}_i^{(3)} = 6\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_s; \omega_1; \omega_2; -\omega_1)\mathbf{E}_j^{(1)} \cdot \mathbf{E}_k^{(2)} \cdot \mathbf{E}_l^{(1)*}. \quad (13)$$

Здесь  $\chi^{(3)}$  — кубическая восприимчивость среды,  $\mathbf{E}^{(1)}$  и  $\mathbf{E}^{(2)}$  — амплитуды взаимодействующих полей. Интенсивность регистрируемого сигнала  $I_s \propto |\chi^{(3)}|^2 I_1^2 I_2$ .

Эксперименты проводились на установке, описанной в работе [9]. Две встречные волны  $\mathbf{E}^{(1)}$  и  $\mathbf{E}^{(2)}$  с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  распространялись в кювете ( $20 \times 30 \times 50 \text{ мм}^3$ ) с жидкостью, находящейся при комнатной температуре. Входное и выходное окна кюветы были изготовлены из плавленого кварца и имели уровень деполяризации проходящего лазерного излучения не более  $10^{-3}$ . Волна  $\mathbf{E}^{(1)}$  (излучение второй гармоники Nd:YAG-лазера, работающего на одной продольной моде,  $\lambda_1 = 532 \text{ нм}$ , ширина спектра излучения меньше  $0.01 \text{ см}^{-1}$ ) имела круговую поляризацию внутри кюветы с жидкостью и интенсивность приблизительно  $60 \text{ МВт/см}^2$ . Перестраиваемое по длине волны ( $500\text{--}545 \text{ нм}$ ) излучение лазера на красителе  $\mathbf{E}^{(2)}$  с интенсивностью не более  $10 \text{ МВт/см}^2$  было линейно поляризовано. Частота повторения импульсов генерации лазеров составляла  $1 \text{ Гц}$ , длительность импульсов около  $10 \text{ нс}$ .

При такой поляризации взаимодействующих волн в сигнале, определяемом нелинейностью (13), отсутствует нерезонансный вклад от электронной подсистемы среды [7, 8]. Это обстоятельство объясняется тем, что при циркулярной поляризации волны лазерной накачки эффективная кубическая восприимчивость centrosymmetricной среды имеет вид [7, 8]

$$\chi^{(3)}(\omega_s; \omega_1; \omega_2; -\omega_1) = \chi_{1122}^{(3)}(\omega_s; \omega_1; \omega_2; -\omega_1) - \chi_{1212}^{(3)}(\omega_s; \omega_1; \omega_2; -\omega_1). \quad (14)$$

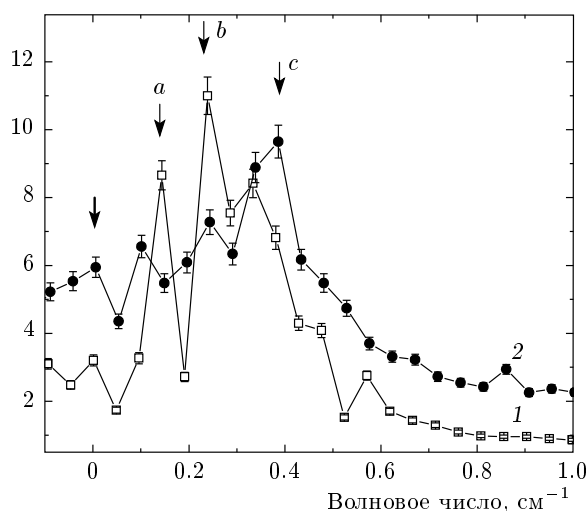
При выполнении для компонент тензора нерезонансной (электронной) восприимчивости  $\chi_{ijkl}^{(3)NR}(\omega_s; \omega_1; \omega_2; -\omega_1)$  соотношений Клейнмана [8] нерезонансный (недиспергирующий) пьедестал в спектрах четырехфотонного рассеяния исчезает, поскольку

$$\chi_{1122}^{(3)NR}(\omega_s; \omega_1; \omega_2; -\omega_1) = \chi_{1212}^{(3)NR}(\omega_s; \omega_1; \omega_2; -\omega_1).$$

Это в общем случае неверно для резонансных компонент тензора  $\chi_{ijkl}^{(3)R}(\omega_s; \omega_1; \omega_2; -\omega_1)$ , связанных с молекулярными колебаниями и вращениями, а также с флуктуациями плотности и энтропии среды, поэтому они проявляются в виде резонансных линий когерентного рассеяния.

Поскольку орты поляризации волны сигнала  $\mathbf{E}_s$  на частоте  $\omega_s$  и волны  $\mathbf{E}^{(2)}$  были неколлинеарны, а их направления распространения совпадали, сигнал четырехфотонного рассеяния выделялся призмой Глана. Ширина аппаратной функции спектрометра достигала  $0.06 \text{ см}^{-1}$ , а возможный спектральный диапазон измерений (от  $-1200$  до  $300 \text{ см}^{-1}$ ) определялся выходными характеристиками лазера на красителе, который накачивался излучением третьей гармоники Nd:YAG-лазера и обеспечивал перестройку длины волны излучения  $\mathbf{E}^{(2)}$  по программе, задаваемой на компьютере. Для каждого значения частоты  $\omega_s$  проводилось усреднение сигнала по  $10\text{--}30$  отсчетам, затем частота лазера на красителе перестраивалась автоматически с шагом  $0.06 \text{ см}^{-1}$ . Нулевая частотная отстройка привязывалась по резонансу Рэлея, дальнейшая перестройка длины волны контролировалась по модам интерферометра Фабри–Перо с базой  $7 \text{ мм}$ . Ошибка измерения амплитуды сигнала четырехфотонного рассеяния задавалась программно и обычно не превышала  $5\%$ .

Измерения проводились в дистиллированной воде, специально очищенной по MQ-технологии, и водных растворах белка  $\alpha$ -химотрипсин. Сигнал четырехфотонного рассеяния возникал в области (длинной примерно  $5 \text{ мм}$ ) пересечения лазерных пучков



Спектры четырехфотонного РМБ дистиллированной воды MQ (1), содержащей пузырьки газа и взвешенные твердые частицы ( $\square$ ), а также водного раствора белка  $\alpha$ -химотрипсин (2) с концентрацией 20 мг/мл ( $\bullet$ ). Жирной стрелкой отмечены резонансы Рэля (на нулевых частотных отстройках), тонкие стрелки выделяют резонансы МБ, вызванные присутствием в воде различных гетероструктурных образований (наночастиц, микропузырьков газа, биополимеров)

в образце. Идея эксперимента состояла в попытке наблюдения структуры спектра четырехфотонного РМБ, вызванной присутствием в MQ-воде микропузырьков газа, а также гидрофобных частиц (размером не более 0.5 мкм), содержащих материалы фильтров, используемых для очистки дистиллированной воды до уровня MQ. В водном растворе белка должны дополнительно присутствовать молекулярные комплексы, состоящие из молекулы белка и гидрофильной гидратной оболочки.

На рисунке приведен спектр четырехфотонного РМБ дистиллированной воды MQ, содержащей пузырьки газа и взвешенные твердые частицы, а также водного раствора белка  $\alpha$ -химотрипсин с концентрацией 20 мг/мл. На рисунке видно, что спектры РМБ промодулированы по амплитуде в окрестности лидирующего резонанса Манделъштама–Бриллюэна (МБ) воды  $(\omega_1 - \omega_2)/2\pi C \approx 0.25 \text{ см}^{-1}$  [10]. Эта модуляция может быть следствием, как показано выше при теоретическом рассмотрении, наличия локальных областей с измененным потенциалом межатомного взаимодействия и упругих свойств. Причем глубина модуляции существенно превышает разброс ( $\pm 5\%$ ) значений амплитуды спектров в каж-

дой точке. Для обеспечения такой точности, которая программно задавалась перед сеансом измерений, лазер совершал необходимое количество вспышек, затем частота лазера на красителе смещалась на величину шага приблизительно  $0.06 \text{ см}^{-1}$  и происходило измерение на следующей разностной частоте  $(\omega_1 - \omega_2)$  до достижения заданной величины разброса амплитуды. Учет величины шага перестройки частоты лазера на красителе позволяет заключить, что спектры МБ расщеплены на три компоненты (отмечены стрелками) с частотами 0.12–0.15 (a), 0.25 (b), 0.33–0.4 (c)  $\text{см}^{-1}$ . При этом низкочастотные a и высокочастотные c резонансы МБ в водном растворе белка и MQ-воде несколько отличаются по частоте: резонанс a в растворе белка сдвинут к нулевым частотным отстройкам, а резонанс c расположен на больших частотных отстройках по сравнению с резонансом в воде MQ. В то же время, компоненты b, отвечающие положению резонанса МБ воды  $(\omega_1 - \omega_2)/2\pi C \approx 0.25 \text{ см}^{-1}$ , в пределах ошибки одинаковы.

Заметим, что добавление белка в воду сопровождается также увеличением интенсивности резонанса Рэля на нулевых частотных отстройках (см. рисунок) и крыла Рэля на частотных отстройках, больших или равных  $0.6 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, в отличие от спектра воды, в котором доминирует компонента b на частоте, приблизительно равной  $0.25 \text{ см}^{-1}$ , в растворе белка доминирует высокочастотная компонента c, приблизительно равная  $0.4 \text{ см}^{-1}$ .

Отсюда можно предположить, что, во-первых, в гидратном слое молекул белка существуют области пониженной плотности [11], имеющие высокую адиабатическую сжимаемость (низкочастотный сдвиг резонанса a), и, во-вторых, существуют участки с меньшей сжимаемостью, образованные льдоподобными структурами. При этом вклад последних (высокочастотный сдвиг резонанса c), индуцированных биополимером в растворе, существенно больше, чем в объемной воде. Ранее [10, 12] в наших экспериментах со спектральным разрешением  $0.12 \text{ см}^{-1}$  и увеличенным шагом перестройки частоты были зарегистрированы четырехфотонные спектры с уединенными резонансами МБ, которые смещены вверх и вниз по частоте относительно резонанса воды. Так, в работе [12] в водных суспензиях углеродных нанотрубок наблюдался низкочастотный сдвиг резонанса МБ (по сравнению с дистиллированной водой) и высокочастотный сдвиг в водных растворах некоторых белков и ДНК [10]. Однако одновременная регистрация трех компонент МБ в окрестности линии воды, насколько нам известно, была проведена

впервые. Это указывает на то, что водные растворы макромолекул при комнатной температуре действительно гетерофазные по плотности и упругости (сжимаемости). Об этом свидетельствуют также экспериментальные данные по оптической рефрактометрии водной суспензии эритроцитов [13], которые показывают немонотонное уменьшение показателя преломления  $n$  суспензии в окрестности комнатной температуры до значения, меньшего, чем у воды ( $n = 1.333$ ), при этом показатель преломления эритроцитов выше. Этот факт интерпретируется авторами работы [13] как проявление образования льдоподобных структур в гидратных слоях биополимеров.

Обнаруженное расщепление фононной моды на три компоненты в воде MQ, как в растворах биополимеров, дает основание заключить, что вода также неоднородна по физическим свойствам на субмикронном масштабе. Это обстоятельство непосредственно следует уже из ранее проведенного простого теоретического анализа: распределение спектральных максимумов и их величина существенно определяется плотностью неоднородных включений (11), (12). Этот результат качественно согласуется с обнаруженным ранее [14] уменьшением сдвиговой прочности воды почти на порядок в окрестностях  $4^\circ\text{C}$  и  $20^\circ\text{C}$ , а также с присутствием спектральных компонент льда в спектрах рассеяния в воде рентгеновского [15] и оптического [16] излучения.

Совокупность установленных фактов указывает на способность воды, очищенной дистиллированием и фильтрованием, образовывать субмикронные неоднородности, отличающиеся сжимаемостью, плотностью и сдвиговой прочностью. Эта способность может селективно подчеркиваться при наличии в воде гидрофильных (биополимеры) или гидрофобных (суспензии нанотрубок, остатки твердых примесей, газовые микропузырьки [17]) примесей. При этом когерентная спектроскопия четырехфотонного РМБ неоднородных конденсированных сред является, по-видимому, перспективным инструментом неинвазивного анализа.

Отметим, что существенными факторами, влияющими на физическую ситуацию для рассматриваемых процессов, является затухание гиперзвука в среде и пространственная неоднородность потенциала межмолекулярного взаимодействия. Эти вопросы требуют отдельного рассмотрения.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты №№ 09-02-01173а, 11-02-000034а, 10-02-90301-Вьет а, 10-02-00863а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Фабелинский, *Молекулярное рассеяние света*, Наука, Москва (1965). [I. L. Fabelinskii, *Molecular Scattering of Light*, Plenum Press, New York (1968)].
2. И. Л. Фабелинский, УФН **164**, 897 (1994).
3. Б. Я. Зельдович, Н. Ф. Пилипецкий, В. В. Шкунов, *Обращение волнового фронта*, Наука, Москва (1985).
4. R. Wanner and H. Meyer, *J. Low Temp. Phys.* **11**, 715 (1973).
5. K. Kuroda, J. Z. Li, M. Suzuki, M. Katsuragawa, and K. Hakuta, *J. Low Temp. Phys.* **125**, 39 (2001).
6. A. M. Akulshin, R. J. McLean, A. I. Sidorov, and P. Hannaford, *Opt. Express* **17**, 22861 (2009).
7. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York (1984).
8. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев, *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света*, Наука, Москва (1981).
9. A. F. Bunkin and A. A. Nurmatov, *Laser Phys.* **13**, 328 (2003).
10. А. Ф. Бункин, С. М. Першин, КЭ **40**, 1098 (2010).
11. T. F. Miller, E. Vanden-Eijnden, and D. Chandler, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **104**, 14559 (2007).
12. A. F. Bunkin and S. M. Pershin, *J. Raman Spectr.* **40**, 836 (2009).
13. С. Д. Захаров, А. В. Иванов, Е. Б. Вольф, В. П. Данилов, Т. М. Мурина, К. Т. Нгуен, Е. Г. Новиков, Н. А. Панасенко, С. Н. Перов, С. А. Скопинов, Ю. П. Тимофеев, КЭ **33**, 149 (2003).
14. С. В. Стебновский, ЖТФ **74**, 21 (2004).
15. C. Huang, K. T. Wikfeldt, T. Tokushima, D. Nordlund Y., Harada, U. Bergmann, M. Niebuhr, T. M. Weiss, Y. Horikawa, M. Leetmaa, M. P. Ljungberg, O. Takahashi, A. Lenz, L. Ojamäe, A. P. Lyubartsev, S. Shin, L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **106**, 15214 (2009).
16. С. М. Першин, А. Ф. Бункин, В. А. Лукьянченко, КЭ **40**, 1146 (2010).
17. Н. Ф. Бункин, Ф. В. Бункин, ЖЭТФ **101**, 512 (1992).