

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О наблюдении вращательного спектра молекул в конденсированных средах

М.А. Большов, А.А. Макаров, В.Р. Мироненко

Данное письмо подготовлено в связи с публикацией А.Ф. Бункина, А.А. Нурматова, С.М. Першина [УФН 176 883 (2006)] и комментариями к этой публикации А.Ф. Крупнова и М.Ю. Третьякова [УФН 179 1363 (2009)].

PACS number: 33.20. – t

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200912q.1368

Наши комментарии вызваны существенными, с нашей точки зрения, ошибками авторов [1]. Так как речь идёт о физически новом проявлении спектральных свойств молекул, а именно о вращательной структуре в спектрах молекул в жидкой фазе, от авторов следовало ожидать серьёзной аргументации при интерпретации экспериментальных спектров. На наш взгляд, предложенная интерпретация является неубедительной. Кратко остановимся на основных замечаниях. Как и авторы [2], основное внимание уделим разбору экспериментальных спектров воды и их интерпретации.

1. Наблюдаемые экспериментальные спектры четырёхволнового рассеяния авторы [1] интерпретируют как спектры свободных молекул воды, определяемые тензором кубической нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$. Однако для отождествления наблюдаемых линий используется база данных HITRAN, в которой приведены линии *линейного* инфракрасного (ИК) поглощения, определяемого линейной восприимчивостью $\chi^{(1)}$. Правила отбора для четырёхволнового рассеяния те же, что и для комбинационного рассеяния (КР), поэтому в первую очередь, должны быть видны линии, соответствующие переходам между уровнями одной чётности. Для молекулы воды чётные и нечётные уровни имеют разную энергию, вследствие чего частоты переходов линейного поглощения и КР не совпадают. Поэтому при интерпретации экспериментальных спектров авторы [1] должны были пользоваться таблицами волновых чисел уровней (см., например, [3]), а не базой HITRAN для линейного поглощения. Мы провели анализ базы [3] с целью поиска линий H_2O , которые можно было бы интерпретировать

как линии четырёхволнового рассеяния. В спектральном диапазоне, исследованном в [1], мы нашли только четыре таких линии — 37,124, 77,255, 86,42 и 88,2 см^{-1} . Вторая и третья линии интерпретированы авторами [1] как линии линейного поглощения из базы HITRAN. Третья линия совпадает в пределах аппаратной функции с линией из базы HITRAN на частоте 88,1 см^{-1} . В таблице приведены линии [3], соответствующие переходам между уровнями одинаковой симметрии с соответствующими $\Delta J(0, \pm 1, \pm 2)$, которые должны были бы наблюдаться, но не наблюдались в [1]. Кроме указанных выше четырёх линий, приведённые в [1] линии не могут быть интерпретированы как линии четырёхволнового рассеяния. В статье [1] полностью отсутствуют какое-либо обсуждение и анализ этой ситуации. Резюмируя сказанное, можно утверждать, что отсутствие совпадений большинства линий, наблюдавшихся в [1], с переходами между уровнями одной симметрии, активными в КР, делает весьма сомнительной интерпретацию спектров как спектров четырёхволнового рассеяния. Если же зарегистрированные спектры определяются линейным поглощением свободных молекул воды, то в полной мере справедлива критика результатов [1], подробно аргументированная в [2].

2. Если авторы [1] интерпретируют экспериментальные спектры как спектры не полностью свободных, а "квазисвободных" молекул в жидкой фазе, то вызывает большое недоумение наблюдаемая ширина линий порядка нескольких долей см^{-1} . Известно, что даже в жидком ^3He , который меньше всего взаимодействует с примесными молекулами, вращательный спектр не проявляется, а ширина линий колебательных переходов составляет $\geq 1 \text{ см}^{-1}$ [4].

Учитывая вышеизложенное, можно отметить, что проведённое в [2] подробное и скрупулёзное сопоставление экспериментальных спектров из [1] со спектрами линейного инфракрасного поглощения можно было бы и не делать. Если авторы [1] претендуют на интерпретацию своих спектров как спектров четырёхволнового рассеяния, то соотношение интенсивностей и отождествление линий, наблюдаемых в [1], с данными базы HITRAN

М.А. Большов, А.А. Макаров, В.Р. Мироненко.
Институт спектроскопии РАН,
ул. Физическая 5, 142190 Троицк, Московская обл.,
Российская Федерация
Тел. (496) 751-02-27
E-mail: bolshov@isan.troitsk.ru

Статья поступила 3 апреля 2009 г.

Таблица

ν , см ⁻¹	J'	K'_a	K'_c	Чётность	J''	K''_a	K''_c	Чётность	E' , см ⁻¹	E'' , см ⁻¹
1,86	2	2	1	—	3	0	3	—	136,762	134,902
5,742	6	5	1	—	8	1	7	—	888,633	882,89
7,341	5	4	2	+	6	2	4	+	610,115	602,774
9,489	7	5	3	—	8	3	5	—	1059,647	1050,158
9,722	3	3	1	—	4	1	3	—	285,219	275,497
11,069	7	4	3	—	9	0	9	—	931,237	920,169
13,717	6	4	2	+	8	0	8	+	757,78	744,064
14,273	7	6	1	—	9	2	7	—	1216,195	1201,922
15,751	3	2	2	+	4	0	4	+	222,053	206,301
16,941	4	3	2	+	5	1	4	+	399,458	382,517
17,243	8	4	4	+	10	0	10	+	1131,776	1114,532
19,244	7	5	2	+	9	1	8	+	1079,08	1059,836
24,098	5	4	1	—	7	0	7	—	610,341	586,244
24,986	4	2	3	—	5	0	5	—	325,348	300,362
25,685	6	4	3	—	7	2	5	—	782,41	756,725
26,327	8	6	2	+	10	2	8	+	1437,969	1411,642
27,752	8	5	4	+	9	3	6	+	1282,919	1255,167
30,488	5	2	4	+	6	0	6	+	446,697	416,209
31,169	9	5	4	+	10	3	8	+	1477,298	1446,128
33,125	9	4	5	—	11	0	11	—	1360,236	1327,11
33,332	6	2	5	—	7	0	7	—	586,244	552,911
33,476	10	2	9	—	11	0	11	—	1327,11	1293,634
34,099	10	1	9	—	11	1	11	—	1327,118	1293,018
34,147	9	2	8	+	10	0	10	+	1114,532	1080,386
34,456	7	2	6	+	8	0	8	+	744,064	709,608
34,568	8	2	7	—	9	0	9	—	920,169	885,6
35,47	9	1	8	+	10	1	10	+	1114,55	1079,08
37,107	8	5	3	—	10	1	9	—	1293,018	1255,912
37,125	1	1	0	+	2	1	2	+	79,496	42,372
37,32	8	1	7	—	9	1	9	—	920,21	882,89
37,862	5	5	0	+	7	1	6	+	742,076	704,214
38,938	5	3	3	—	6	1	5	—	542,906	503,968
39,68	8	5	3	—	9	3	7	—	1255,912	1216,231
39,949	7	1	6	+	8	1	8	+	744,163	704,214
41,406	3	3	1	—	5	1	5	—	326,626	285,219
41,438	4	4	0	+	6	0	6	+	488,134	446,697
41,597	4	4	1	—	5	2	3	—	488,108	446,511
43,573	6	1	5	—	7	1	7	—	586,479	542,906
45,637	7	4	3	—	8	2	7	—	931,237	885,6
46,242	6	5	2	+	7	3	4	+	888,599	842,357
47,103	2	1	1	—	3	1	3	—	142,278	95,176
47,551	9	5	4	+	11	1	10	+	1524,848	1477,298
47,795	5	1	4	+	6	1	6	+	447,252	399,458
48,172	6	4	2	+	7	2	6	+	757,78	709,608
70,138	2	2	0	+	3	2	2	+	206,301	136,164
70,757	8	6	2	+	9	4	6	+	1411,642	1340,885
71,926	4	4	0	+	5	2	4	+	488,134	416,209
71,938	6	5	1	—	7	3	5	—	888,633	816,694
72,964	8	3	6	+	9	1	8	+	1079,08	1006,116
74,621	5	5	1	—	7	3	5	—	816,694	742,073
75,07	6	3	3	—	7	1	7	—	661,549	586,479
75,395	3	0	3	—	3	2	1	—	212,156	136,762
76,787	9	3	7	—	10	1	9	—	1293,018	1216,231
77,255	2	2	1	—	3	2	1	—	212,156	134,902
78,72	10	3	8	+	11	1	10	+	1524,848	1446,128
79,213	8	4	5	—	9	2	7	—	1201,922	1122,709
80,167	7	7	1	—	9	5	5	—	1474,981	1394,814
80,524	5	5	1	—	6	3	3	—	742,073	661,549

Таблица (окончание)

ν , см ⁻¹	J'	K'_a	K'_c	Чётность	J''	K''_a	K''_c	Чётность	E' , см ⁻¹	E'' , см ⁻¹
82,483	7	7	0	+	9	5	4	+	1477,298	1394,814
82,511	5	3	3	—	7	1	7	—	586,479	503,968
84,414	7	6	2	+	8	4	4	+	1216,19	1131,776
85,889	2	2	0	+	4	0	4	+	222,053	136,164
86,717	6	6	0	+	8	4	4	+	1131,776	1045,059
87,168	10	2	8	+	11	2	10	+	1525,136	1437,969
88,206	3	2	1	—	4	2	3	—	300,362	212,156
91,317	10	4	6	+	11	2	10	+	1616,453	1525,136

Примечание. ν — волновое число вращательного перехода, J — квантовое число полного углового (вращательного) момента, K_a — значение квантового числа проекции полного момента J для соответствующего уровня в предельном случае вытянутого симметричного волчка, K_c — значение проекции момента в предельном случае сплюснутого симметричного волчка, E — энергия уровня, индексы ' и '' обозначают верхний и нижний уровни перехода соответственно, чётность — положительные (+) и отрицательные (—) уровни.

неправомерно. Однако проведённый в [2] анализ высветил в полной мере парадоксальность приведённых в [1] результатов: экспериментальные линии не только не совпадают с линиями четырёхволнового рассеяния на свободных молекулах воды, но они не соответствуют и линиям линейного поглощения.

Мы полностью согласны с большинством основных возражений, сформулированных в [2].

1. В [2] справедливо обращается внимание на странное несоответствие интенсивностей линий, интерпретируемых в [1] как линии четырёхволнового рассеяния, стартующих с разных колебательно-вращательных уровней. Для любой восприимчивости больцмановский фактор $\sim 3 \times 10^{-4}$ будет играть существенную роль просто вследствие уменьшения заселённости соответствующих уровней. Так что переходы в возбуждённом колебательном состоянии должны быть значительно слабее по интенсивности.

2. Полностью разделяем сомнения авторов [2] по поводу интерпретации спектров молекул CCl_4 и OH . В [1] по не понятным нам соображениям гипотетическое

положение линий CCl_4 указано неэквидистантными пунктирными линиями, тогда как колебательно-вращательные линии молекулы CCl_4 (симметрия T_d) являются эквидистантными.

3. Правильно замечание авторов [2] о неправомерности термина "либрация" в названии статьи [1]. При обсуждении этого термина в [2] четко сформулировано, почему в жидкой фазе не может быть узких линий на вращательных переходах.

Список литературы

1. Бункин А Ф, Нурматов А А, Першин С М *УФН* **176** 883 (2006) [Bunkin A F, Nurmatov A A, Pershin S M *Phys. Usp.* **49** 855 (2006)]
2. Крупнов А Ф, Третьяков М Ю *УФН* **179** 1368 (2009) [Krupnov A F, Tretyakov M Yu *Phys. Usp.* **52** (12) (2009)]
3. Быков А Д, Синица Л Н, Стариков В И *Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара* (Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999)
4. Toennies J P, Vilesov A F *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2622 (2004)

On the observation of molecular rotational spectra in condensed media

M.A. Bol'shov, A.A. Makarov, V.R. Mironenko

Institute for Spectroscopy, Russian Academy of Sciences

ul. Fizicheskaya 5, 142190 Troitsk, Moscow region, Russian Federation

Tel. (7-496) 751-02 27

E-mail: bolshov@isan.troitsk.ru

This letter refers to the paper by A.F. Bunkin, A.A. Nurmatov and S.V. Pershin (*Usp. Fiz. Nauk* **176** 883 (2006) [*Phys. Usp.* **49** 855 (2006)]) and to the comments on it by A.F. Krupnov and M.Yu. Tretyakov (*Usp. Fiz. Nauk* **179** 1363 (2009) [*Phys. Usp.* **52** (12) (2009)]).

PACS number: **33.20. – t**

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200912q.1368

Bibliography — 4 references

Received 3 April 2009

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (12) 1368 – 1370 (2009)

Physics – Uspekhi **52** (12) (2009)