

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Ещё раз о наблюдении вращательного спектра молекул
в конденсированных средах

А.Ф. Бункин, С.М. Першин

Ответ авторов статьи [УФН 176 883 (2006)] на критические замечания по поводу этой статьи А.Ф. Крупнова, М.Ю. Третьякова [УФН 179 1363 (2009)] и М.А. Большова, А.А. Макарова, В.Р. Мироненко [УФН 179 1368 (2009)].

PACS numbers: 33.20. – t, 78.35. + c, 87.64.K –

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200912r.1371

В письмах в редакцию *УФН* М.А. Большова, А.А. Макарова, В.Р. Мироненко и А.Ф. Крупнова, М.Ю. Третьякова комментируется наша статья [1], опубликованная в *УФН* в 2006 г.

Отметим, что в [1] содержатся результаты экспериментов по спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с помощью когерентного четырёхфотонного рассеяния лазерного излучения в конденсированных средах, выполненных на установке, до этого неоднократно откалиброванной по хорошо известным резонансам комбинационного рассеяния в различных жидкостях, газах и твёрдых телах. По этой причине у авторов нет сомнения в существовании указанных в [1] узких резонансов и в спектроскопических параметрах (например, ширине, частотном положении резонансов), которые указаны в [1]. Интерпретировать результаты ранее не проводившихся экспериментов можно по-разному, в 2005–2006 гг. нами была предложена интерпретация, изложенная в [1].

С замечаниями А.Ф. Крупнова и М.Ю. Третьякова [2] трудно полемизировать, поскольку авторы этого письма, по-видимому, не понимают отличий четырёхфотонной спектроскопии КР, сигнал которой определяется тензором кубической нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$, как это ясно сказано в [1], от привычной для А.Ф. Крупнова и М.Ю. Третьякова спектроскопии микроволнового поглощения. Указанное непонимание следует, например, из их замечания: "...это сигнал от интерференции излучения — обычное дело для этого диапазона волн" [2, с. 1366]. В наших экспериментах все используемые излучения лежат в видимом диапазоне спектра. По этой причине замечания, относящиеся к спектроскопии

инфракрасного поглощения, не могут иметь отношения к спектроскопии четырёхфотонного рассеяния, о чём сказано и в комментариях М.А. Большова, А.А. Макарова и В.Р. Мироненко [3].

Теперь по существу замечаний.

1. Начнём с заглавия [1]. Созданная нами экспериментальная установка [1] позволяет в рамках единого подхода получать спектры жидкостей, газов и твёрдых тел в диапазоне частот от $0,1\text{ см}^{-1}$ до 700 см^{-1} , поэтому резонансы, наблюдаемые в указанном диапазоне, включающем в себя трансляционные движения, межмолекулярные колебания, вращения (в том числе заторможенные), либрации, трудно описать одним словом. В некоторых наших статьях мы называли этот диапазон "низкочастотным", но данное определение также нельзя признать удачным, поскольку для оптического спектра этот диапазон является низкочастотным, а для радиоспектроскопии — сверхвысокочастотным. Поэтому в данном случае мы воспользовались терминологией, принятой в англоязычной литературе, где весь диапазон $60\text{--}900\text{ см}^{-1}$ часто называется областью "librations and hindered rotations" или "librations and hindered translations" (см., например, [4]).

2. Измерения в жидком CCl_4 были проделаны в химически чистом реактиве естественного изотопного состава с соотношением изотопов 32,54 %, 42,17 %, 20,50 %, 4,43 % и 0,36 %, где $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ содержалось только 32,54 %. Поэтому эквидистантного спектра КР, о чём говорится в комментариях, не может быть в принципе. Частоты вращательного спектра КР различных молекул CCl_4 были рассчитаны нашими коллегами, профессионально занимающимися этой деятельностью, с учётом изотопного состава. Эти частоты совпали с резонансами спектра четырёхфотонного рассеяния, полученного в наших экспериментах, что и приведено в [1].

3. В исследованном в наших экспериментах диапазоне частотных отстроек от $0,1\text{ см}^{-1}$ до 300 см^{-1} в дистиллированной воде, водных растворах различных биологических молекул, углеродных нанотрубок наблюдается не менее 500 спектральных линий, некоторые из них, по-видимому, в работе [1] были интерпретированы

А.Ф. Бункин, С.М. Першин. Научный центр волновых исследований, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Российская Федерация
Тел. (499) 503-87-75; Тел./Факс (495) 952-12-24
E-mail: abunkin@orc.ru, pershin@orc.ru

Статья поступила 10 ноября 2009 г.

некорректно. Но исчерпывающая интерпретация в настоящий момент затруднительна, поскольку данные [5], которые упоминают М.А. Большов с соавторами, очевидно, противоречат данным G. Avila et al. [6] (для этого достаточно сравнить табл. 5 из работы [6] и таблицу из приложения 3 в книге [5]). Существенные различия встречаются и в разных версиях базы данных HITRAN. Поэтому мы использовали HITRAN как наиболее полную на данный момент базу данных по вращательным переходам в молекуле H_2O . В последующих экспериментах выяснилось, что в дистиллированной воде и водных растворах биополимеров содержатся заметные количества перекиси водорода, молекулы которой обладают сложным спектром в указанном выше диапазоне. В 2004–2006 гг. мы такого не могли себе представить.

К сожалению, авторы комментариев не заметили в нашей работе [1] главного. Там впервые был предложен и экспериментально осуществлён новый тип спектроскопии, позволяющий с помощью лазеров видимого диапазона, длина волны которых лежит в области прозрачности среды, осуществлять спектроскопию конденсированных сред, в том числе воды, водных растворов, биологических объектов, в нативных условиях большого объёма, в терагерцевой и гигагерцевой областях спектра. Именно в этом в данном случае состоят "успехи физических наук". Кроме того, в [1] содержится предположение, что в жидкой воде и водных растворах всегда имеется некоторое количество свободных молекул H_2O , обладающих вращательным спектром. Последнее утверждение на протяжении многих лет являлось объектом критики, главным тезисом которой было "этого не может быть, потому что не может быть никогда". Но в июле 2009 г. вышла работа [7] 18 авторов из США, Японии и ряда европейских стран, в которой с помощью спектроскопии рассеяния квазимонохроматических рентгеновских пучков экспериментально показано, что в жидкой воде присутствуют и свободные молекулы воды, и молекулы, связанные в кластеры, имеющие симметрию гексагонального льда. Подобные предположения мы делали почти десять лет назад на основании наших экспериментальных данных.

Последнее замечание. В июле 2009 г. в рамках международного симпозиума по биофотонике проходил семинар по применению терагерцевого излучения для диагностики биологических объектов. В ходе семинара в ряде приглашённых докладов исследователей из США и Японии в качестве перспективного направления обсуждалась возможность использования четырёхфотонной спектроскопии, делались оценки возможного отношения сигнал/шум, строились различные прогнозы. Через некоторое время на этом же семинаре прозвучали два наших приглашённых доклада, в которых была представлена не только соответствующая техника, но и обширный экспериментальный материал по четырёхфотонной спектроскопии биологических объектов и водных растворов терагерцевого диапазона. В частных беседах был отмечен приоритет российской науки в данной области.

Авторам данного письма ясно, что многое в указанной области пока не сделано. Здесь необходимы усилия специалистов в разных областях, в том числе в классической микроволновой спектроскопии. Мы также понимаем, что в нашей работе, как во всяком действительно новом научном направлении, критики не избежать, что наглядно подтверждается данной дискуссией.

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** 1363 (2009) [Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu. *Phys. Usp.* **52** (12) (2009)]
3. Большов М. А., Макаров А. А., Мироненко В. Р. *УФН* **179** 1368 (2009) [Bol'shov M. A., Makarov A. A., Mironenko V. R. *Phys. Usp.* **52** (12) (2009)]
4. Eisenberg D., Kauzmann W. *The Structure and Properties of Water* (Oxford: Clarendon Press, 2005) pp. 242–245
5. Быков А. Д., Синица Л. Н., Стариков В. И. *Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара* (Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999)
6. Avila G. et al. *J. Mol. Spectrosc.* **220** 259 (2003)
7. Huang C. et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 15214 (2009)

Once more on the observation of molecular rotational spectra in condensed media

A.F. Bunkin, S.M. Pershin

Wave Research Center, A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 38, 119991 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-499) 503-87 75. Tel./Fax (7-495) 952-12 24
E-mail: abunkin@orc.ru, pershin@orc.ru

A reply to critical comments by A.F. Krupnov and M.Yu. Tretyakov (*Usp. Fiz. Nauk* **179** 1363 (2009) [*Phys. Usp.* **52** (12) (2009)]) and M.A. Bol'shov, A.A. Makarov and V.R. Mironenko (*Usp. Fiz. Nauk* **179** 1368 (2009) [*Phys. Usp.* **52** (12) (2009)]) on a paper by the present authors (*Usp. Fiz. Nauk* **176** 883 (2006) [*Phys. Usp.* **49** (8) 855 (2006)]) is made.

PACS numbers: **33.20** – t, **78.35** + c, 87.64.K –

DOI: 10.3367/UFNr.0179.200912r.1371

Bibliography — 7 references

Received 10 November 2009

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **179** (12) 1371–1372 (2009)

Physics – Uspekhi **52** (12) (2009)