

03;07

## Четырехфотонная спектроскопия когерентных вращений молекул в жидкости в диапазоне 0–3 THz

© А.Ф. Бункин, С.М. Першин, А.П. Горчаков, А.А. Нурматов

Научный центр волновых исследований  
Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва  
E-mail: abunkin@orc.ru

Поступило в Редакцию 12 октября 2005 г.

Методом когерентной четырехфотонной спектроскопии низкочастотных движений в жидкостях  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  впервые, насколько нам известно, обнаружен спектр свободного вращения молекул, совпадающий со спектром этих молекул в газовой фазе. В воде и перекиси водорода выявлены резонансы, частоты которых отнесены к вращательным переходам основного колебательного состояния орто- и пара-спин-изомеров молекулы воды.

PACS: 33.20.-t

**Введение.** Предметом настоящего сообщения является изложение результатов экспериментального изучения молекулярных движений в области низких частот. Наблюдение [1] линии валентных ОН колебаний свободных молекул в жидкой воде в спектре комбинационного рассеяния импульсов второй гармоники Nd:YAG лазера умеренной ( $10\text{--}15 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) мощности дает основание ожидать проявления вращений молекул. Недавно [2] нам удалось обнаружить частотную модуляцию дисперсной зависимости широкой части крыла Рэлея в воде в диапазоне  $6\text{--}90 \text{ cm}^{-1}$ , которую мы отнесли к проявлению свободных вращений молекул воды в жидкости, поскольку частоты резонансов совпадали с данными комбинационного рассеяния в водяном паре низкого давления. При этом структура сигнала четырехфотонного рассеяния вблизи нулевых ( $0\text{--}6 \text{ cm}^{-1}$ ) отстроек бигармонической накачки детально не изучалась.

Известно [3–5], что спектроскопия низкочастотных ( $0\text{--}3 \text{ THz}$ ) молекулярных движений в жидкости предоставляет информацию о характере межмолекулярного взаимодействия и имеет практическое значение.

Выявление резонансных частот в этой области дает возможность ответить на некоторые вопросы взаимодействия СВЧ-излучения с био-объектами [4]. Однако классические методы оптической спектроскопии, такие как спонтанное комбинационное рассеяние (КР) света и ИК-поглощение, не позволяют эффективно исследовать конденсированные среды в указанном спектральном диапазоне из-за низкого уровня полезного сигнала, паразитных засветок, фонового поглощения в воде и водных растворах в далекой ИК-области спектра [2,4]. Для ИК-поглощения дополнительные проблемы вызваны отсутствием эффективных приемников и плавно перестраиваемых источников излучения в области 0–3 ТГц, а также невозможностью изучения образцов в естественных условиях большого объема без влияния стенок, которое может проявляться в тонкослойных кюветах ИК-спектрографов.

**Метод.** Четырехфотонная спектроскопия крыла Рэля [6–8] существенно повышает отношение сигнал/шум в низкочастотных спектрах за счет фазирования ориентационных и трансляционных движений молекул в макроскопическом объеме среды с помощью двух лазерных волн с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , разность которых  $(\omega_1 - \omega_2)$  сканируется в области крыла Рэля. Измеряемым параметром в этом случае является состояние поляризации излучения на частоте  $\omega_s = \omega_1 - (\omega_1 - \omega_2)$ , нелинейный источник которого [7,8] определяется соотношением

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

Здесь  $\chi^{(3)}$  — кубическая восприимчивость среды, пропорциональная корреляционной функции флуктуаций оптической анизотропии,  $\mathbf{E}^{(1)}$  и  $\mathbf{E}^{(2)}$  — амплитуды взаимодействующих полей, интенсивность регистрируемого сигнала  $I_s \propto |\chi^{(3)}|^2 I_1^2 I_2$ . Подчеркнем, что лазерное поле, взаимодействуя с ансамблем молекул, задает фазу их колебательных и вращательных мод во всем объеме среды, занятом одновременно излучением с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ .

Спектральное разрешение в четырехфотонной спектроскопии определяется шириной аппаратной функции, равной в первом приближении сумме ширины спектра генерации обоих лазеров с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , которые лежат в области прозрачности исследуемой среды. В данной работе спектральное разрешение составляло  $\sim 0.13 \text{ см}^{-1}$ .

Отметим, что в четырехфотонной спектроскопии крыла Рэлея при соответствующем выборе поляризации волн  $\mathbf{E}^{(1)}$  и  $\mathbf{E}^{(2)}$  [6–8] измеряется сигнал, пропорциональный мнимой части кубической восприимчивости среды:  $I_s \sim (\text{Im}\chi^{(3)})^2$ . Это обстоятельство обеспечивает важное преимущество четырехфотонного рассеяния по сравнению с ИК-спектроскопией, поскольку здесь появляется возможность регистрировать резонансы поглощения электромагнитного излучения в конденсированной среде в терагерцовой (0–30 THz) области спектра, в рамках единой техники эксперимента, в слоях жидкости толщиной до десятков сантиметров. Несомненно, этот фактор оказывается принципиальным при исследовании биомакромолекул, поскольку позволяет изучать их низкочастотные спектры в естественной среде.

Другое преимущество обусловлено возможностью разделять вклады в регистрируемый сигнал от различных механизмов ориентационной релаксации в жидкости [9–11], которые по-разному проявляются в спектрах четырехфотонного рассеяния. Так, уширение линии с центром на нулевой частоте ( $\omega_1 - \omega_2 = 0$ ) (узкая часть крыла Рэлея) связано с медленными ориентационными движениями молекул, тогда как вклад быстрого вращательного движения молекул должен появляться в широкой части крыла Рэлея  $|\omega_1 - \omega_2| > 1$ . Возможность существования ориентационной релаксации, эквивалентной свободному вращению молекул в жидкой фазе за времена  $< 1$  ps, обсуждалась в ряде работ [9,10]. Однако непосредственной регистрации спектра, состоящего из узких резонансов свободного вращения молекул в жидкости, насколько нам известно, до настоящего времени не было.

Целью данной работы является наблюдение спектров вращения молекул в жидкости с помощью четырехфотонного рассеяния в диапазоне 0–3 THz в нескольких жидкостях. Выбор жидкостей был основан на гипотезе о том, что вклад вращательных резонансов в сигнал четырехфотонного рассеяния будет увеличиваться по мере ослабления межмолекулярного взаимодействия.

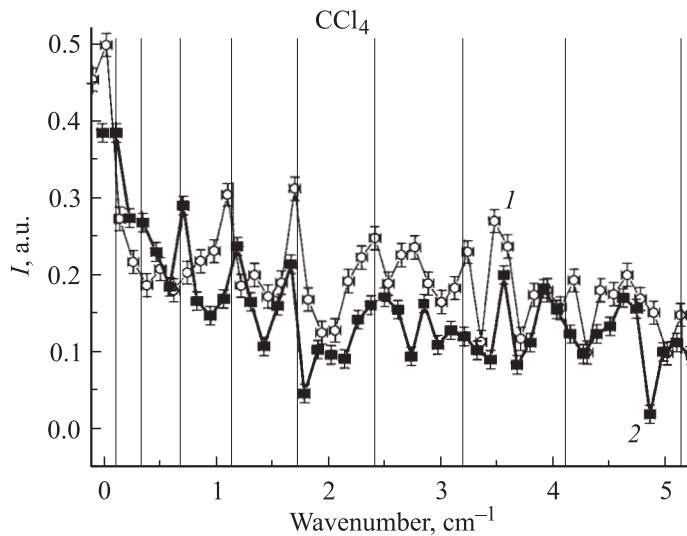
**Эксперимент.** Эксперименты проводились на установке, описанной в [6]. Две встречные волны  $\mathbf{E}^{(1)}$  и  $\mathbf{E}^{(2)}$  с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  распространялись в кювете с образцом. Входное и выходное окна кюветы изготовлены из плавленого кварца и имели низкий уровень деполяризации проходящего лазерного излучения. Волна  $\mathbf{E}^{(1)}$  (излучение второй гармоники Nd:YAG лазера, работающего на одной продольной моде) имела круговую поляризацию, перестраиваемая по частоте волна  $\mathbf{E}^{(2)}$  была

линейно поляризована. При такой поляризации взаимодействующих волн [6–8] в сигнале, определяемом нелинейностью (1), отсутствует нерезонансный вклад от электронной подсистемы среды.

Поскольку орты поляризации волны сигнала на частоте  $\omega_s$  и волны  $\mathbf{E}^{(2)}$  неколлинеарны, а их направление распространения совпадает, сигнал селектировался призмой Глана. Ширина аппаратной функции спектрометра ( $\sim 0.13 \text{ cm}^{-1}$ ) и спектральный диапазон (от  $-1200$  до  $300 \text{ cm}^{-1}$ ) определялись выходными характеристиками лазера на красителе, который накачивался излучением третьей гармоники Nd:YAG лазера и обеспечивал перестройку по частоте волны  $\mathbf{E}^{(2)}$  по программе, задаваемой в компьютере. Для каждого значения частоты  $\omega_2$  производилось усреднение сигнала по 10–30 отсчетам, затем частота лазера перестраивалась автоматически с шагом  $\sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$ .

Измерения проводились в воде *Milli-Q* ( $\text{H}_2\text{O}$ ), тяжелой воде ( $\text{D}_2\text{O}$ ), 30%-ных и 5%-ных водных растворах перекиси водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) и белка  $\alpha$ -химотрипсин, а также в жидком четыреххлористом углероде ( $\text{CCl}_4$ ) в спектральном диапазоне  $\pm(0-100) \text{ cm}^{-1}$ . Здесь отрицательные отстройки относились к сигналу рассеяния в антистоксовой области. Вода *Milli-Q* (реагентное качество, тип I, сопротивление  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ , остаточные примеси не более  $20 \mu\text{g/l}$ ) производилась непосредственно перед экспериментом на установке *Millipore*. Образцы  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CCl}_4$  являлись промышленными реактивами классов ОСЧ и ХЧ. Среди перечисленных сред наиболее сильное межмолекулярное взаимодействие, вызванное водородной связью, наблюдается в  $\text{H}_2\text{O}$ , а слабое — в  $\text{CCl}_4$ , молекулы которого считаются сферическими волчками.

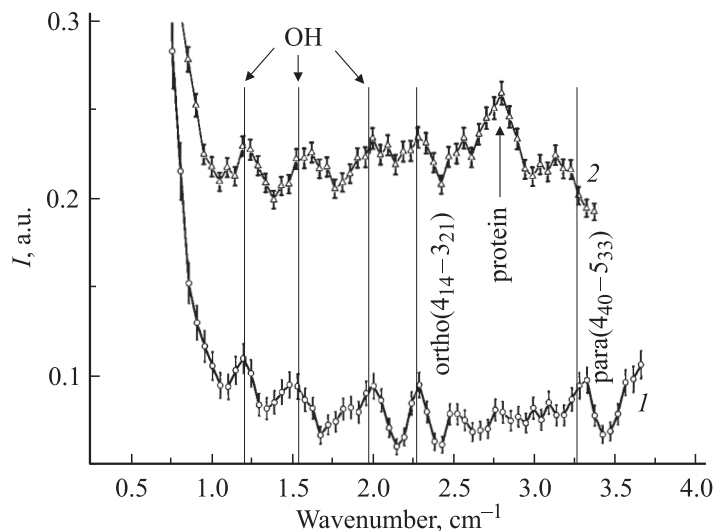
**Результаты эксперимента.** На рис. 1 приведен фрагмент спектра сигнала четырехфотонного рассеяния в области  $(\omega_1 - \omega_2) > 0$  в жидком  $\text{CCl}_4$  (1), на который наложен фрагмент этого же спектра в антистоксовой области  $(\omega_1 - \omega_2) < 0$  (2). Частоты вращательного спектра молекулы  $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$  (концентрация таких молекул в  $\text{CCl}_4$  составляет  $\sim 32.54\%$  [11]), рассчитанные *ab initio*, показаны вертикальными линиями. Расчет проводился без учета изотопического замещения атомов Cl и C [11]. Из рис. 1 видно, что спектральное положение резонансов при положительных (1) и отрицательных (2) отстройках удовлетворительно (с точностью аппаратной функции) совпадает с расчетом для газа  $\text{CCl}_4$ . Дополнительные линии в экспериментальном спектре, вероятно, обусловлены наличием резонансов молекул  $\text{CCl}_4$  с другим изотопным составом.



**Рис. 1.** Фрагмент спектра четырехфотонного рассеяния в области  $(\omega_1 - \omega_2) > 0$  для жидкого  $\text{CCl}_4$  (1), на который наложен фрагмент этого же спектра в области  $(\omega_1 - \omega_2) < 0$  (2). Вертикальными линиями показаны частоты вращательного спектра КР молекулы  $\text{CCl}_4$ , рассчитанные *ab initio*.

На рис. 2 приведены фрагменты спектров  $\text{H}_2\text{O}$  (1) и водного раствора белка  $\alpha$ -химотрипсин (2). Резонансы воды отмечены вертикальными линиями, линия белка  $\alpha$ -химотрипсин отмечена стрелкой. Резонансы воды  $2.26$  и  $3.21 \text{ cm}^{-1}$  с точностью аппаратной функции отнесены к вращательным переходам  $4_{14}-3_{21}$  и  $5_{33}-4_{40}$  основного колебательного состояния орто- и пара-спин-изомеров молекул воды соответственно [12]. Указанные резонансы хорошо воспроизводились во всех измерениях. Из спектра 2 рис. 2 видно, что в растворе белка отсутствует линия  $3.21 \text{ cm}^{-1}$  пара-изомера воды. Этот факт, по-видимому, связан с селективным демпфированием свободного вращения и связыванием молекул пара-изомера воды молекулами белка.

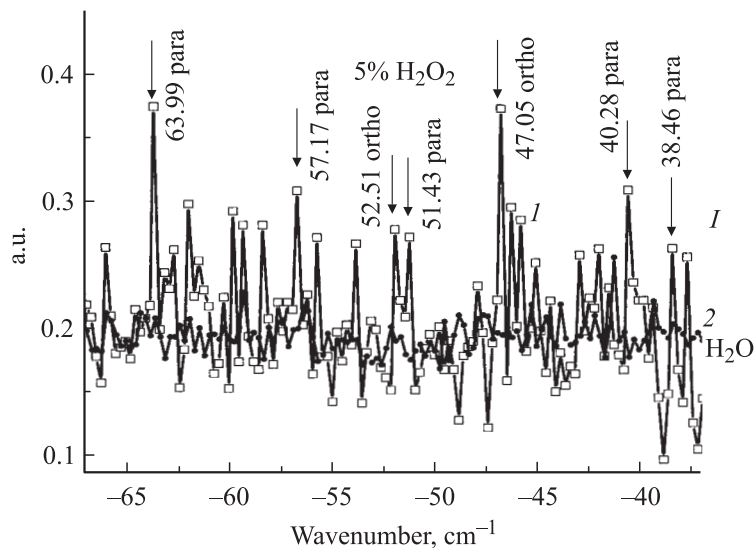
На рис. 3 изображены фрагменты спектров 5%-ного водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и воды *Milli-Q* в диапазоне от  $-35$  до  $-65 \text{ cm}^{-1}$  (область антистоксового рассеяния), справа вертикальной чертой отмечена ха-



**Рис. 2.** Спектр четырехфотонного рассеяния в воде (1) и растворе белка (2). Вертикальными линиями показаны частоты резонансов молекулы OH и H<sub>2</sub>O, воспроизводимые в каждом измерении.

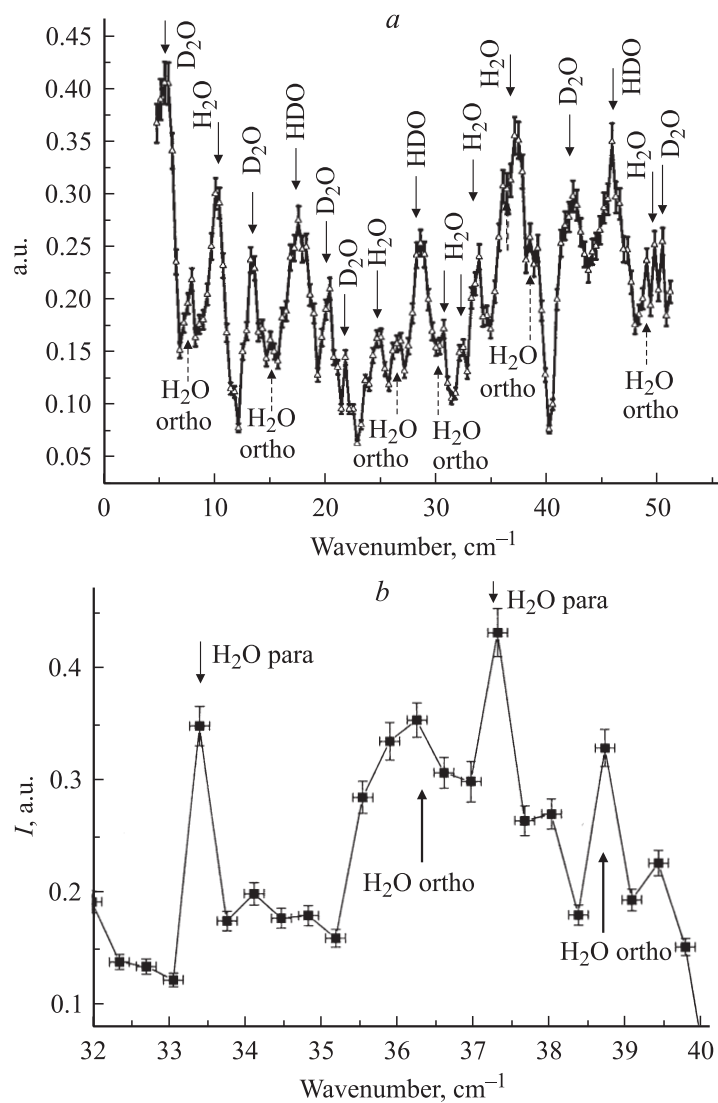
рактерная величина экспериментальной ошибки. Видно, что положение частот низкочастотных резонансов в обеих жидкостях удовлетворительно совпадает, причем высота большинства пиков в растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> больше, чем в H<sub>2</sub>O, в 3–5 раз. Увеличение вклада вращательного спектра в сигнал четырехфотонного рассеяния в растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> по сравнению с H<sub>2</sub>O можно объяснить ослаблением межмолекулярного взаимодействия в перекиси водорода по сравнению с водой, так как молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> образуют только 2 водородные связи с H<sub>2</sub>O, а молекулы воды — четыре [4,5]. Особо следует отметить, что частоты наблюдаемых резонансов в растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в пределах точности измерений совпадают с вращательными переходами орто- и пара-спин-изомеров молекул воды. Частоты [12] некоторых из них отмечены на рисунке.

Далее были проведены эксперименты с 50%-ной смесью тяжелой (D<sub>2</sub>O) и легкой (H<sub>2</sub>O) воды. На рис. 4, а приведен спектр этой смеси в области 0–50 см<sup>-1</sup>, сглаженный по 3 экспериментальным



**Рис. 3.** Спектр четырехфотонного рассеяния в 5%-ном водном растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1) и в воде (2). Стрелками указаны некоторые резонансы, отнесенные к вращательным переходам орто- и пара-спин-изомеров молекулы воды.

точкам для удобства сравнения с табличными данными. Стрелками отмечены резонансы вращательных переходов, относящиеся к спектрам свободных вращений молекул  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HDO}$  по данным работы [13]. Пунктирными стрелками отмечены наиболее интенсивные линии вращательных переходов орто-спин-изомера воды. На рис. 4, *b* приведен фрагмент спектра из рис. 4, *a* в области  $32\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ , четыре линии в которой отнесены к резонансам орто-пара-модификаций молекул водяного пара [12]. Флуктуации ширины линии лазера на красителе и шага перестройки его частоты не позволили отчетливо разделить дублет линий орто-пара-переходов  $36.6$  и  $37.13\text{ cm}^{-1}$  соответственно, по которым обнаружили селективное поглощение молекул пара-модификации пористой поверхностью [14]. Возможно, что в растворе белка мы наблюдаем подобный механизм. Следует заметить, что амплитуды линий в этих спектрах могут отличаться от их соотношения в спектре поглощения, поскольку в нашем случае они пропорциональны фактору



**Рис. 4.** *a* — спектр четырехфотонного рассеяния в 50%-ной смеси тяжелой ( $\text{D}_2\text{O}$ ) и легкой ( $\text{H}_2\text{O}$ ) воды; *b* — фрагмент спектра *a* в области дублета линий 36.6 и 37.13  $\text{cm}^{-1}$  переходов молекул воды орто-пара-модификаций.



деполяризации при четырехфотонном смешении [7,8]. Таким образом, свободные и независимые вращения трех типов молекул ( $D_2O$ ,  $H_2O$  и  $HDO$ ) наблюдаются в жидкости, вопреки ожиданиям, без заметных возмущений и смещения частоты резонансов в четырехфотонных спектрах 50%-ной смеси  $D_2O$  и  $H_2O$ .

**Заключение.** Методом четырехфотонной когерентной лазерной спектроскопии жидкостей  $CCl_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $D_2O$ ,  $H_2O$ ,  $HDO$  в тера- и субтерагерцовой области частот обнаружены узкие резонансы, которые с точностью  $\pm 0.13 \text{ cm}^{-1}$  отнесены к вращательным переходам молекул основного изотопа этих жидкостей в газовой фазе. Наблюдение впервые, насколько нам известно, спектра свободного вращения молекул дает принципиально новые экспериментальные ресурсы для изучения физики жидкости и механизма межмолекулярного взаимодействия. Такая возможность отсутствует в комбинационном рассеянии и ядерном магнитном резонансе, где все виды ориентационного движения дают вклад в увеличение ширины резонансов [9,10]. Несомненно, подтверждение факта существования орто- и пара-модификаций молекул в жидкой воде изменит наши представления о природе аномальных свойств воды.

Особый интерес вызывают низкочастотные спектры раствора белка  $\alpha$ -химотрипсин в нативной среде. Растворение белка сопровождается проявлением избирательного свойства образовывать комплексы только с пара-изомером молекулы воды. Такая спин-селективная адсорбция дает возможность исследовать свойства мембранного белка аквапорина, ответственного за пропускание молекул воды в клетку, открытие которого отмечено Нобелевской премией [15].

Прикладной аспект обнаруженных низкочастотных резонансов в воде очевиден. Отметим возможность резонансного воздействия СВЧ-излучений и средств мобильной связи с частотой  $\sim 1.8 \text{ GHz}$  на биообъекты. Это следует из того, что молекулы воды и гидроксила имеют вращательные резонансы на частотах  $0.072 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.16 \text{ GHz}$ ) и  $0.057 \text{ cm}^{-1}$  ( $1.72 \text{ GHz}$ ), которые близки к частотам СВЧ-устройств. Кроме этого, постоянное облучение Земли излучением галактических мазеров на молекулах воды и гидроксила [16] на этих частотах может также оказывать влияние на биообъекты.

Работа выполнялась при частичной поддержке грантов 03-02-16046, 05-02-16020, 05-02-08311, Программы РАН „Спектроскопия и стандарты частоты“ и гранта поддержки научных школ РФ № 1553.2003.

Авторы благодарны А. Вигасину и С. Локштанову за плодотворные дискуссии.

## Список литературы

- [1] *Першин С.М.* // Опт. Спектр. 2005. Т. 98 (4). С. 594.
- [2] *Bunkin A.F., Nurmatov A.A., Pershin S.M., Viganin A.A.* // J. Ram. Spectr. 2005. V. 36. P. 145.
- [3] *Петросян В.И., Гуляев Ю.В., Житенева Э.А., Елкин В.А., Сеницын Н.И.* // Радиотехника и электроника. 1995. В. 1. С. 127.
- [4] *Eisenberg D., Kauzmann W.* The Structure and Properties of Water. Oxford University Press, Oxford, 1969.
- [5] *Walley E.* // The hydrogen bond / Eds P. Schuster and G. Zudel. North-Holland, Amsterdam, 1976. Ch. 29.
- [6] *Bunkin A.F., Lyakhov G.A., Nurmatov A.A., Suyazov N.V.* // Appl. Phys. 1998. V. 66. P. 91.
- [7] *Shen Y.R.* The Principles of Nonlinear Optics. Willey, New York, 1984.
- [8] *Ахманов С.А., Коротеев Н.И.* Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981.
- [9] *Bartolli F.J., Litovitz T.A.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 413.
- [10] *O'Reilly D.E., Peterson E.M., Scheie C.E.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1603.
- [11] *Tse W.S., Lin S.J.* // Chinese Journal of Physics. 1987. V. 56. P. 581.
- [12] *Rothman L. et al.* // J. Quant. Spectr. Radiant. Transfer. 2005. V. 96. P. 139.
- [13] *Быков А.Д., Сеница Л.Н., Стариков В.И.* Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
- [14] *Tikhonov V.I., Volkov A.A.* // Science. 2002. V. 296. P. 2363.
- [15] *Murata K., Mitsuoka K., Agre P. et al.* // Nature. 2000. V. 407. P. 599.
- [16] *Dickinson D.F.* // Scientific American. 1978. V. 238. (6). P. 68.