

Когерентная четырехфотонная спектроскопия низкочастотных молекулярных колебаний и ориентационных движений в конденсированных средах.

А.Ф. Бункин, С.М. Першин

*Научный центр волновых исследований института общей физики им. А.М.Прохорова,
РАН, лаборатория лазерной спектроскопии*

Одной из наиболее актуальных проблем в исследовании ассоциированных жидкостей (в том числе, жидкой воды и водных растворов белков, суспензий нанобъектов, например, нанотрубок) является получение количественной информации о молекулярной структуре ближнего порядка этих сред, о форме и размерах молекулярных комплексов, образующихся за счет сильного межмолекулярного взаимодействия. Такая информация может быть получена из данных по рассеянию тепловых нейтронов, а также из оптических спектров низкочастотных молекулярных движений в жидкости. Спектры спонтанного комбинационного рассеяния (КР) света (в диапазоне $< 100 \text{ см}^{-1}$) и рассеяния в крыле Рэлея вблизи нулевых частотных отстроек также несут информацию о структуре молекулярных комплексов в жидкости, поскольку зависят от межмолекулярных колебаний и ориентационных движений молекул. Однако, использование классических методов оптической спектроскопии (ИК поглощение и КР) в спектральной области от нескольких единиц до 100 см^{-1} (0-3ТГц) наталкивается на ряд экспериментальных трудностей, например, использование тонкого слоя в ИК и микроволновой спектроскопии, когда необходим учет влияния стенок и нагрева образца в микрообъеме, оказывается малоэффективным.

Отдельной сложной проблемой является спектроскопия низкочастотных колебательных и вращательных резонансов, лежащих в диапазоне $1-5 \text{ см}^{-1}$, возникающих в тех средах, где возможно существование устойчивых молекулярных комплексов сложной формы с временем жизни значительно превышающем время переключения водородной связи $\sim 10^{-13}$ с. Такие резонансы могут появляться в биологических макромолекулах, состоящих, как правило, из субглобул с молекулярным весом $\sim 10^3$ а.е., соединенных пептидными или водородными связями. Изучение подобных резонансов дает

информацию о геометрии соединения биологических макромолекул и их комплексов с молекулами растворителя.

Альтернативным подходом, позволяющим эффективно решать данную задачу является использование четырехфотонной спектроскопии крыла Рэля, которая была предложена и экспериментально осуществлена в 1988 г. одним из авторов предлагаемого на конкурс цикла работ (Бункин А.Ф., Мальцев Д.В., Сурский К.О. «Четырехфотонная поляризационная спектроскопия крыла линии Рэля» Письма в ЖЭТФ, т.47, 565-568, 1988). Позднее разрешающая способность четырехфотонного спектрометра была существенно повышена (до $\sim 0.1 \text{ см}^{-1}$), что позволило детектировать и изучать резонансы, с шириной линии сопоставимой с аппаратной функцией. Данный подход дает возможность существенно повысить отношение сигнал/шум в низкочастотных спектрах за счет фазирования в макроскопическом объеме ориентационных и трансляционных движений молекул с помощью двух лазерных волн с частотами ω_1 и ω_2 , разность которых $(\omega_1 - \omega_2)$ сканируется в области крыла Рэля. Измеряемым параметром является 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:

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

Здесь $\chi^{(3)}$ – кубическая восприимчивость среды, пропорциональная корреляционной функции флуктуаций оптической анизотропии, $\mathbf{E}^{(1)}$ и $\mathbf{E}^{(2)}$ – амплитуды взаимодействующих полей, а 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 ω_1 и ω_2 .

Спектральное разрешение в четырехфотонной спектроскопии определяется шириной аппаратной функции, равной, в первом приближении, сумме ширины спектра генерации обоих лазеров с частотами ω_1 и ω_2 , которые в наших измерениях лежат в области прозрачности исследуемой среды.

Отметим, что в четырехфотонной спектроскопии крыла Рэля при соответствующем выборе поляризации волн $\mathbf{E}^{(1)}$ и $\mathbf{E}^{(2)}$, измеряется сигнал, пропорциональный мнимой части

кубической восприимчивости среды: $I_s \sim (Im\chi^{(3)})^2$. 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 ТГц) области спектра, в рамках единой техники эксперимента, в больших объемах и слоях жидкости толщиной до десятков сантиметров. Несомненно, этот фактор оказывается принципиальным при исследовании биомолекул, поскольку позволяет изучать их низкочастотные спектры в естественной среде. Кроме этого, использование в четырехволновом смещении взаимодействующих волн видимого диапазона и коротких наносекундных импульсов малой средней мощности практически снимает проблему учета нагрева водных растворов благодаря высокой прозрачности.

Другое преимущество обусловлено возможностью разделять вклады в регистрируемый сигнал от различных механизмов ориентационной релаксации в жидкости, которые по-разному проявляются в спектрах четырехфотонного рассеяния. Так, уширение линии с центром на нулевой частоте ($\omega_1 - \omega_2 = 0$) (узкая часть крыла Релея), связано с медленными ориентационными движениями молекулярных ассоциатов, тогда как вклад быстрого вращательного движения молекул должен появляться в широкой части крыла Релея $|\omega_1 - \omega_2| > 1$.

Одной из фундаментальных задач, возникающих в физике жидкого состояния, и, в частности, в физике воды, является понимание особенностей водородной связи в средах, молекулы которых отличаются ядерным спином атомов водорода. Примером таких молекул являются орто- и пара- модификации молекул воды, в которых суммарный спин атомов водорода равен либо 1 (орто- молекулы), либо 0 в пара-изомерах. Молекулы орто- и пара- компонент воды в равновесных условиях существуют в концентрации 3:1, они отличаются вращательным спектром и хорошо идентифицируются в газовой фазе. Вопрос о существовании и спектроскопических проявлениях орто- и пара- компонент воды в жидкой фазе остается пока открытым. Неясно также, существует ли какая-либо селективность в межмолекулярных взаимодействиях в жидкости по признаку орто- пара- модификации молекул. Большой интерес представляет также изучение селективности взаимодействия орто- пара- спин-изомеров воды с биологическими макромолекулами и углеродными нанотрубками.

Отдельной задачей является исследование возможности получения новой спектроскопической информации с помощью когерентной четырехфотонной спектроскопии твердых диэлектриков.

Сформулируем результаты, полученные, насколько нам известно, впервые в предлагаемом цикле работ за период 2003-2007гг.:

1. Зарегистрирован и полностью расшифрован вращательный спектр молекул H_2O и D_2O в жидкой фазе в диапазоне $0-100 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 0.1 см^{-1} . Показано, что помимо вращательных резонансов орто- и пара- спин-изомеров молекул H_2O и D_2O , в жидкой воде наблюдаются вращательные резонансы молекулы гидроксила (ОН) и перекиси водорода (H_2O_2) [1-4, 8,12,13,15]. Показано, что вклад вращательного спектра в четырехфотонное рассеяние света в воде растет с температурой в соответствии с температурным убыванием сдвиговой вязкости воды и в первом приближении описывается теорией Ланжевена.

2. Показано, что в водных растворах перекиси водорода и белков (концентрация до 5% весовых) спектр когерентных вращений свободных молекул воды усиливается в ~ 8 раз [5,6,10,11,13,14,15]. Обнаружена линейная зависимость сигнала вращательного спектра от концентрации примеси. Показано, что молекулы белка, селективно взаимодействуя с пара- спин- изомерами молекул H_2O , существенно уменьшают вклад вращательного спектра пара- молекул H_2O в результирующий спектр белкового раствора [10,11,13,18]. Аналогичная картина наблюдается для спектров водных растворов углеродных нанотрубок [17]. Физика этого взаимодействия остается пока до конца невыясненной.

3. В диапазоне $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ получены спектры когерентного четырехфотонного рассеяния в нескольких образцах плавленого кварца и оптического стекла К8 [7,16,19]. Показано, что спектры содержат резонансы рассеяния Манделштама-Бриллюэна на продольном и поперечном гиперзвуке. В плавленом кварце наблюдаются 3 резонанса в области $1.3 - 1.6 \text{ см}^{-1}$, которые отнесены к вращательным модам молекулы гидроксила (ОН), которые всегда присутствуют в кварце и снижают пропускание оптических волокон в области фундаментальной ОН полосы. В спектрах локальных неоднородностей плавленого кварца возникают дополнительные пики продольного и поперечного

гиперзвука кристаллического кварца, а также тонкая структура крыла Релея, вызванная вкладом в регистрируемый сигнал собственных мод сферических частиц, присутствующих в неоднородности [16]. Наблюдаемые линии 0.17 см^{-1} и 0.26 см^{-1} (5.0 и 7.8 ГГц, соответственно) отнесены к собственным модам ν_{20} и ν_{30} сфероидов из SiO_2 диаметром 880 ± 30 нм.

Список статей, выдвигаемых на конкурс цикла работ:

1. A.F.Bunkin, A.A.Nurmatov «Four-photon polarization spectroscopy of D_2O intermolecular vibrations» *Laser Physics*, v.13, #3, 328-331, 2003.
2. А.Ф.Бункин, А.А.Нурматов «Четырехфотонная лазерная спектроскопия трансляционных колебаний протона в воде и гексагональном льду» *Опт. и Спектр.* 2003, т.95, №6 953-956.
3. А.Ф.Бункин, А.А.Нурматов. «Четырехфотонная спектроскопия вращательных низкочастотных резонансов молекул H_2O в жидкой фазе», *Опт. и спектр.*, 2004, т.97, №2, 198-200.
4. A.F.Bunkin, A.A.Nurmatov, S.M.Pershin, A.A.Vigasin “Four-photon coherent spectroscopy of orientational motions of H_2O molecules in liquid water” *Journal of Raman spectroscopy*, 2005, 36, #2, 145-147
5. A.F.Bunkin, A.P.Gorchakov, A.A.Nurmatov, S.M.Pershin, A.Yu.Chikishev “Four-Photon Laser Spectroscopy of Water and Aqueous Solution of Protein in the Subterahertz Frequency Range” *Laser Physics*, v.15, #5, 2005, 707-713.
6. А.Ф.Бункин, А.П.Горчаков, С.И.Лебедеенко, А.А.Нурматов, С.М.Першин, А.Ю.Чикишев. «Четырехфотонная лазерная спектроскопия жидкой воды и водного раствора белка α -химотрипсин в области $\pm 5\text{ см}^{-1}$.» *Оптика и спектроскопия*, 2005, т.99, №4. с.601-605.
7. A.F.Bunkin, S.M.Pershin, A.A.Nurmatov “Four-photon laser spectroscopy of solids in 0-0.15 THz” *Laser Phys.Lett.* v.3, #4, 181-184, (2006)
8. A.F. Bunkin, A.P. Gorchakov, A.A. Nurmatov, and S.M. Pershin “Four Photon Polarization Spectroscopy in Liquids in the Range 0-3 THz” *Las. Phys.* v.16, #3, 468-473, (2006).
9. A.F. Bunkin, A.P. Gorchakov, A.A. Nurmatov, and S.M. Pershin “Measurement of fracton dimensionality in liquids by four photon Rayleigh spectroscopy” *J. Raman Spectr.*v.37, 693-696, (2006)
10. A.F. Bunkin, A.U.Chikishev, A.P. Gorchakov, A.A. Nurmatov, and S.M. Pershin “Four-photon Rayleigh-wing spectroscopy of α -chymotripsin protein in water” *J. Raman Spectr.* v.37, 689-692, (2006)
11. A.F.Bunkin, S.M.Pershin, A.A.Nurmatov “Four-photon spectroscopy of ortho/para spin-isomer H_2O molecule in liquid water in sub-millimeter range” *Laser Phys.Lett.* v.3, #6, 275-277, (2006)

12. А.Ф.Бункин, С.М.Першин, А.П.Горчаков, А.А.Нурматов «Четырехфотонная спектроскопия когерентных вращений молекул в жидкости в диапазоне 0-3 ТГц» Письма в ЖТФ т.32, №8, 20-29, 2006.

13. А.Ф.Бункин, А.А.Нурматов, С.М.Першин «Когерентная четырехфотонная спектроскопия низкочастотных либраций молекул в жидкости» УФН, **176**, 883-889 (2006).

14. А.Ф.Бункин, С.И.Лебедеенко, А.А.Нурматов, С.М.Першин «Четырехфотонная спектроскопия крыла Рэля водного раствора белка α -химотрипсин», Квант. Электрон. **36**, (7), 612-615, (2006).

15. A.F. Bunkin, S.M. Pershin, and A.A. Nurmatov "Laser-Field –Induced Coherent Molecular Librations in Liquid" Laser Physics, v.17, #1, 22-26, 2007.

16. A.F. Bunkin, S.M. Pershin "Four photon spectroscopy of local heterogeneities in solids in 0-60 GHz" Laser Physics Letters v.4, #4, 270-274, 2007.

17. A.F. Bunkin, S.M. Pershin "Four Photon Low-frequency Raman Spectroscopy of Single Wall Carbon Nanotubes" Laser Physics Letters v.4, #9, 656-659, 2007.

18. A.F. Bunkin, S.M. Pershin, A.A. Nurmatov, A.P.Gorchakov "Coherent laser spectroscopy of molecular motions in liquids in the maser range" Journal of Raman Spectr. v.38, 973-977, 2007.

19. A.F. Bunkin, S.M. Pershin, A.A. Nurmatov, V.Luk'yanchenko "Four-photon laser spectroscopy of fused quartz and crown glass at 0-60 GHz" Journal of Raman Spectr. v.38, 978-982, 2007.

Зав. лаб. лазерной спектроскопии
НЦВИ ИОФ РАН

А. Бункин

Главный научный сотрудник
НЦВИ ИОФ РАН

С. Першин