

# Четырехфотонная лазерная спектроскопия молекул в гидратных слоях биополимеров и наночастиц в микроволновом диапазоне частот

А.Ф.Бункин, С.М.Першин

*Получены спектры четырехфотонного рассеяния лазерного излучения в бидистиллированной воде, водных растворах биополимеров (белки, ДНК), углеродных нанотрубок и перекиси водорода в области  $\pm 10$  см<sup>-1</sup>. В этих спектрах зарегистрированы резонансы вращательного спектра молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и орто- и параизомеров молекулы H<sub>2</sub>O. Обнаружено, что резонансный вклад вращательного спектра молекул H<sub>2</sub>O в сигнал четырехфотонного рассеяния возрастает на порядок в растворах биополимеров и гидрофобных наночастиц по сравнению с водой; это указывает на возникновение свободного вращения молекул воды вблизи поверхностей указанных частиц. Наблюдаемый эффект объясняется возникновением в воде вблизи гидрофобных наночастиц слоев разреженной плотности, ранее предсказанных теоретически.*

**Ключевые слова:** нелинейная лазерная спектроскопия, четырехфотонное рассеяние, низкочастотная спектроскопия биополимеров, гидратация макромолекул.

## 1. Введение

В связи с развитием био- и нанотехнологий в настоящее время пристальное внимание уделяется изучению состояния вещества на границах, разделяющих воду и биомолекулы, воду и гидрофильные/гидрофобные наночастицы, воду в микро- и нанокapиллярах [1–5]. Физическое состояние воды в гидратной оболочке существенно зависит от характера взаимодействия молекулы H<sub>2</sub>O и гидратируемой наночастицы. Так, еще в 1973 г. было высказано предположение [6], что на границе воды и гидрофобной частицы должен образовываться слой, плотность которого существенно меньше плотности объемной воды, отстоящей от границы на расстояние порядка 3–5 размеров молекулы H<sub>2</sub>O (1–1.5 нм). Это представление впоследствии было развито в теоретических работах [1, 2, 7] и в последнее время нашло подтверждение в экспериментах по рассеянию рентгеновского излучения на границах воды и мономолекулярных слоев гидрофобных полимеров [8, 9], в исследованиях теплопроводности пограничных слоев воды и гидрофобных наночастиц [10].

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, убедительно показывающий, что гидрофильные биомолекулы, в частности многие белки, структурируют молекулы воды в гидратном слое, создавая структуры, аналогичные гексагональному или кубическому льду при комнатной температуре [11–13]. Этим свойством, например, обладают белки, входящие в состав хитинового покрытия насекомых [11, 12]. По этой причине насекомые легко переносят многократное замораживание/размораживание, т. к. вода в их хитиновых

панцирях имеет структуру гексагонального льда при любой температуре [11]. Основные исследования в этой области посвящены рассеянию рентгеновского излучения [11, 12] и медленных нейтронов. Существуют несколько работ по терагерцевой спектроскопии гидратных оболочек гидрофильных биомолекул [13, 14], полученных в тонких водяных пленках.

Основная трудность изучения гидратных слоев биомолекул и наночастиц с помощью оптической спектроскопии состоит в малом количестве входящих в гидратный слой молекул, сигнал от которых нужно выделить на фоне сигнала молекул воды, расположенных вне этого слоя. Поэтому применяемый метод должен быть неразрушающим и достаточно чувствительным (т. е. иметь высокое отношение сигнал/шум); он должен давать возможность проводить измерения в той области, где оптический спектр максимально зависит от межмолекулярных взаимодействий. Для воды такой областью является диапазон от нескольких единиц до  $\sim 200$  см<sup>-1</sup>, где расположены частоты трансляционных ( $\sim 180$  см<sup>-1</sup>) и поперечных ( $\sim 60$  см<sup>-1</sup>) межмолекулярных колебаний.

Исследования в указанной области с помощью оптической спектроскопии трудноосуществимы, поскольку, с одной стороны, в настоящее время отсутствуют эффективные, перестраиваемые в широкой области источники микроволнового излучения для терагерцевой спектроскопии. С другой стороны, успешному применению спонтанного комбинационного рассеяния (КР) препятствует слабость резонансов, относящихся к межмолекулярным колебаниям [15], и высокий уровень засветок вблизи возбуждающей линии, вызванных упругим рассеянием зондирующего лазерного излучения. Дополнительным препятствием для использования ИК спектроскопии является неконтролируемый нагрев образца и необходимость использования тонких слоев водных растворов, что приводит к возможному влиянию стенок кюветы.

Для решения указанных выше задач в наших работах [16–19] была впервые использована спектроскопия четы-

А.Ф.Бункин, С.М.Першин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: abunkin@orc.ru, pershin@orc.ru

Поступила в редакцию 12 декабря 2008 г., после доработки – 28 января 2009 г.

рехфотонного рассеяния (ЧФР) света, которая дала возможность существенно повысить отношение сигнал/шум в низкочастотной области спектра путем фазирования молекулярных движений в макроскопическом объеме с помощью двух лазерных волн с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , разность которых ( $\omega_1 - \omega_2$ ) сканируется в широкой области спектра от дальнего ИК до сантиметрового диапазона. Измеряемым параметром служит интенсивность излучения на частоте  $\omega_s = \omega_1 - (\omega_1 - \omega_2)$ , прошедшего поляризационный анализатор, который скрещен с поляризацией волн  $E^{(2)}$ . Нелинейная поляризация этого излучения [20]

$$P_i^{(3)} = 6\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_s, \omega_1, \omega_2, -\omega_1)E_j^{(1)}E_k^{(2)}E_l^{(1)*}. \quad (1)$$

Здесь  $\chi^{(3)}$  – кубическая восприимчивость среды;  $E^{(1)}$  и  $E^{(2)}$  – амплитуды взаимодействующих полей;  $I_s \propto |\chi^{(3)}|^2 \times I_1^2 I_2$  – интенсивность регистрируемого сигнала. При настройке разности частот ( $\omega_1 - \omega_2$ ) на частоту какого-либо колебательного или вращательного молекулярного резонанса на этом переходе в исследуемой среде возникает ансамбль когерентных состояний, описываемых коллективными квантовомеханическими переменными [21].

Другой важной задачей, возникающей 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 парамодификации молекул воды, в которых суммарный спин атомов водорода равен либо 1 (ортомолекулы) либо 0 (парамолекулы). Молекулы орто- и параизомеров (спин-изомеры)  $H_2O$  в равновесных условиях существуют в концентрации 3:1. Они отличаются вращательным спектром [22] и хорошо идентифицируются в газовой фазе [23]. Ранее было обнаружено, что при пропускании водяного пара через пористый материал с развитой поверхностью происходит обогащение паров воды молекулами ортоизомеров [23]. Сорбция спин-изомеров на поверхности органических (ДНК, белок лизоцим) и неорганических соединений также происходит с различной скоростью [24].

Можно предположить, что наблюдаемое селективное связывание спин-изомеров объясняется тем, что непрерывно вращающиеся ортоизомеры молекулы воды обладают большей подвижностью, а способные не вращаться парамолекулы характеризуются большей способностью к образованию комплексов. Проведенное ранее сравнение вращательных спектров орто- и параизомеров молекулы  $H_2O$  в диапазоне 70–90  $cm^{-1}$  для дистиллированной воды и водных растворов обычных и денатурированных молекул ДНК, а также молекул белков позволило выявить селективность взаимодействия указанных биологических молекул и параизомеров молекулы  $H_2O$  [25, 26] в жидкой фазе.

Целью настоящей работы является регистрация и анализ спектров ЧФР света в наиболее трудной для оптической и микроволновой спектроскопии области  $\pm 10$   $cm^{-1}$  в водных растворах ДНК, белка и суспензиях одностенных углеродных нанотрубок. Основное внимание было уделено выделению в спектрах вращательных линий молекулы  $H_2O_2$  и спин-изомеров (орто- и параизомеров) молекулы  $H_2O$ , а также поиску различий низкочастотных спектров гидрофобных и гидрофильных примесей.

## 2. Эксперимент

Эксперименты проводились на установке, описанной в [27]. Две встречные волны  $E^{(1)}$  и  $E^{(2)}$  с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  распространялись в кювете с изучаемой жидкостью. Входное и выходное окна кюветы были изготовлены из плавленого кварца и имели низкий уровень деполаризации проходящего лазерного излучения. Волна  $E^{(1)}$  (излучение второй гармоники Nd:YAG-лазера, работающего на одной продольной моде) имела круговую поляризацию, а перестраиваемая по частоте волна  $E^{(2)}$  была линейно поляризована. При таких поляризациях взаимодействующих волн в сигнале, определяемом нелинейностью (1), отсутствует нерезонансный вклад от электронной подсистемы среды [20].

Поскольку орты поляризации волны сигнала на частоте  $\omega_s$  и волны  $E^{(2)}$  неколлинеарны, а их направления распространения совпадают, сигнал четырехфотонного рассеяния выделялся призмой Глана. Ширина аппаратной функции спектрометра ( $\sim 0.12$   $cm^{-1}$ ) и возможный спектральный диапазон измерений ( $-1200 \div 300$   $cm^{-1}$ ) определялись выходными характеристиками лазера на красителе, который накачивался излучением третьей гармоники Nd:YAG-лазера и обеспечивал перестройку по частоте волны  $E^{(2)}$  в соответствии с программой, задаваемой в компьютере. Для каждого значения частоты  $\omega_2$  проводилось усреднение сигнала по 10–30 отсчетам, затем частота лазера перестраивалась автоматически с шагом  $\sim 0.119$   $cm^{-1}$ . Нулевая частотная отстройка привязывалась с точностью до 0.02  $cm^{-1}$  по резонансам Бриллюэна, дальнейшая перестройка длины волны контролировалась по модам интерферометра Фабри–Перо с базой 7 мм. Ошибка измерения амплитуды сигнала ЧФР задавалась программно и обычно не превышала 10%. Точность измерения частот резонансов определялась шириной аппаратной функции спектрометра (0.12  $cm^{-1}$ ).

Измерения проводились в бидистиллированной воде, водных растворах белка  $\alpha$ -химотрипсин (концентрация 10 мг/мл), ДНК (15 мг/мл), в 5%-ном водном растворе перекиси водорода ( $H_2O_2$ ), в водной суспензии одностенных углеродных нанотрубок с концентрацией менее 0.1 мкг/мл (оценочно менее  $10^9$  волокон нанотрубок в зондируемом объеме). Сигнал ЧФР возникал в области пересечения волн накачки длиной  $\sim 5$  мм. Дополнительная дегазация изучаемых жидкостей не проводилась.

## 3. Результаты экспериментов

Нами были измерены спектры ЧФР в диапазоне  $\pm 10$   $cm^{-1}$  в водной суспензии нанотрубок, а также в водных растворах белка  $\alpha$ -химотрипсин, ДНК и перекиси водорода.

На рис.1,а изображены полученные при сходных экспериментальных условиях спектры ЧФР бидистиллированной воды, суспензии нанотрубок и 5%-ного водного раствора перекиси водорода. Каждая экспериментальная точка накапливалась по 30 лазерным выстрелам с шагом  $\sim 0.12$   $cm^{-1}$ . Здесь также изображен расчетный спектр ЧФР, вычисления которого проводились по процедуре, описанной в [18].

На рис.1 цифры 1, 5 и 8, 9 отмечают резонансы КР орто- и параизомеров молекулы  $H_2O$  ( $6_{16} - 5_{23}$ ) (0.74  $cm^{-1}$ ), ( $4_{14} - 3_{21}$ ) (2.26  $cm^{-1}$ ) и ( $4_{40} - 5_{33}$ ) (3.21  $cm^{-1}$ ), ( $2_{20} - 3_{13}$ )

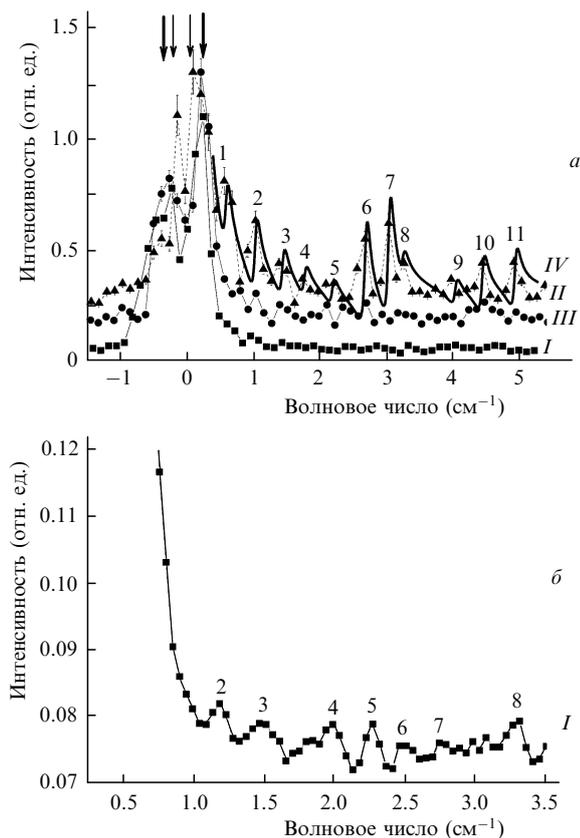


Рис.1. Спектры ЧФР света в бидистиллированной воде (*I*), водной суспензии нанотрубок (*II*) и 5%-ном водном растворе перекиси водорода (*III*) (*a*), а также спектр ЧФР света в бидистиллированной воде, растянутый по оси ординат в 10 раз (*b*). Кривые *III* и *II* сдвинуты по оси ординат на 0.1 и 0.2 относительные единицы соответственно, кривая *IV* – расчетный спектр водной суспензии нанотрубок. Тонкими и толстыми стрелками отмечены резонансы Бриллюэна суспензии нанотрубок и бидистиллированной воды. Цифры 1–11 отмечают различные вращательные резонансы КР молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

( $4.0 \text{ cm}^{-1}$ ). Цифрами 2, 3, 4, 6, 7, 10, 11 отмечены линии КР  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $2_{11} - 1_{01}$ ) ( $1.25 \text{ cm}^{-1}$ ), ( $8_{27} - 9_{19}$ ) ( $1.47 \text{ cm}^{-1}$ ), ( $10_{19} - 9_{27}$ ) ( $1.8 \text{ cm}^{-1}$ ), ( $7_{07} - 7_{17}$ ) ( $2.75 \text{ cm}^{-1}$ ), ( $9_{09} - 9_{19}$ ) ( $3.06 \text{ cm}^{-1}$ ), ( $16_{016} - 16_{116}$ ) ( $4.65 \text{ cm}^{-1}$ ), ( $4_{13} - 3_{03}$ ) ( $4.8 \text{ cm}^{-1}$ ). В скобках указаны вращательные квантовые числа  $J$ ,  $K_a$ ,  $K_c$  и волновые числа соответствующих переходов КР согласно классификации [22]. Лучшее соответствие расчетного и экспериментальных спектров на рис.1,*a* наблюдалось для 15%-ной концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  в гидратном слое суспензии нанотрубок в воде.

На рис.1,*b* показан спектр ЧФР бидистиллированной воды из рис.1,*a*, растянутый в 10 раз по оси ординат. Здесь также хорошо видны линии КР, соответствующие вращательным переходам в молекулах  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и присутствующие на спектрах рис.1,*a*. Амплитуды пиков вращательных резонансов в бидистиллированной воде на порядок меньше, чем в суспензии нанотрубок.

Таким образом, из спектров ЧФР, изображенных на рис.1, следует, что спектры водной суспензии нанотрубок, водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и бидистиллированной воды содержат одинаковый набор соответствующих вращательным переходам молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  резонансов, однако добавление в воду нанотрубок (при концентрации 0.1 мкг/мл) увеличивает на порядок по сравнению с бидистиллированной водой сигнал ЧФР, вызванный вращательными переходами. Сравнение кривых *II* и *III* на

рис.1,*a* показывает, что в спектре водной суспензии нанотрубок происходит существенный рост вклада вращательных линий  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что, очевидно, свидетельствует о возникновении молекул перекиси водорода на границах углеродных нанотрубок и воды. Отметим, что генерация перекиси водорода в водных суспензиях фуллеренов косвенно обнаруживалась ранее по окислению специальных реагентов [28], однако прямые наблюдения до настоящего времени отсутствуют. Другое важное обстоятельство, вытекающее из представленных на рис.1 результатов, заключается в дополнительном экспериментальном подтверждении существования слоя воды пониженной плотности вблизи гидрофобной поверхности наночастиц, наблюдавшегося ранее [8, 9] и предсказанного в работах [1, 2, 7]. Вклад в сигнал ЧФР света от свободно вращающихся молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  растет с ростом доли молекул в гидратном слое. При этом основная часть молекул воды не дает вклада во вращательный спектр, будучи связанной в молекулярные комплексы за счет водородной связи.

На рис.2 изображены спектры ЧФР бидистиллированной воды и водного раствора белка  $\alpha$ -химотрипсин в концентрации 10 мг/мл в диапазоне  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 90 \text{ ГГц}$ ). Каждая экспериментальная точка накапливалась по 30 лазерным вспышкам с шагом  $\sim 0.12 \text{ cm}^{-1}$ . Классификация линий совпадает с приведенной выше для рис.1.

Появление вращательных линий молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  в спектрах ЧФР водных растворов биополимеров четко прослеживается также на рис.3,*a*, где изображены спектры в диапазоне  $1 \div -7 \text{ cm}^{-1}$  для водного раствора ДНК при концентрации 15 мг/мл и бидистиллированной воды. На рис.3,*b* показаны экспериментальный и расчетный спектры ЧФР водного раствора ДНК.

Из спектров ЧФР на рис.3,*a* ясно следует, что при использованной в эксперименте концентрации ДНК в водном растворе наблюдается шестикратный рост сигнала от молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что, по-видимому, означает соответствующее увеличение концентрации перекиси водорода в гидратном слое ДНК.

Для расчетов спектров ЧФР водных растворов ДНК мы использовали стандартные формулы [20]:

$$\chi^{(3)} = \chi^{\text{NR}} + \frac{\chi^{\text{B}}}{(-i + (\Delta \pm \Omega_{\text{B}})/\Gamma_{\text{ap}}} + \frac{\chi^{\text{R}}}{-i + \Delta/\Gamma_{\text{R}}} +$$

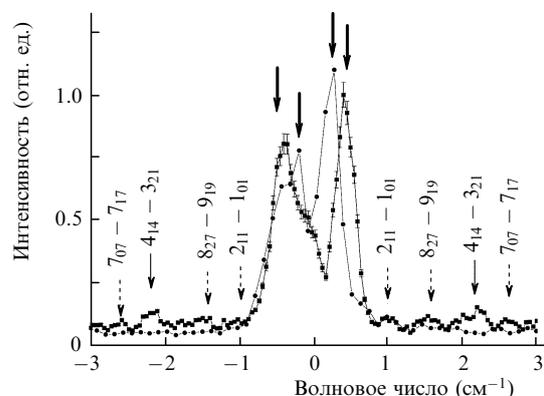


Рис.2. Фрагмент спектра ЧФР в бидистиллированной воде (●) и в водном растворе белка  $\alpha$ -химотрипсин в концентрации 10 мг/мл (■). Две линии в середине каждого спектра (отмечены жирными стрелками) соответствуют резонансам Бриллюэна. Тонкие стрелки показывают вращательную линию КР ( $4_{14} - 3_{21}$ ) ( $\pm 2.26 \text{ cm}^{-1}$ ) ортоизомера  $\text{H}_2\text{O}$ , штриховые – вращательные резонансы  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $2_{11} - 1_{01}$ ) ( $\pm 1.25 \text{ cm}^{-1}$ ), ( $8_{27} - 9_{19}$ ) ( $\pm 1.47 \text{ cm}^{-1}$ ), ( $7_{07} - 7_{17}$ ) ( $\pm 2.75 \text{ cm}^{-1}$ ).

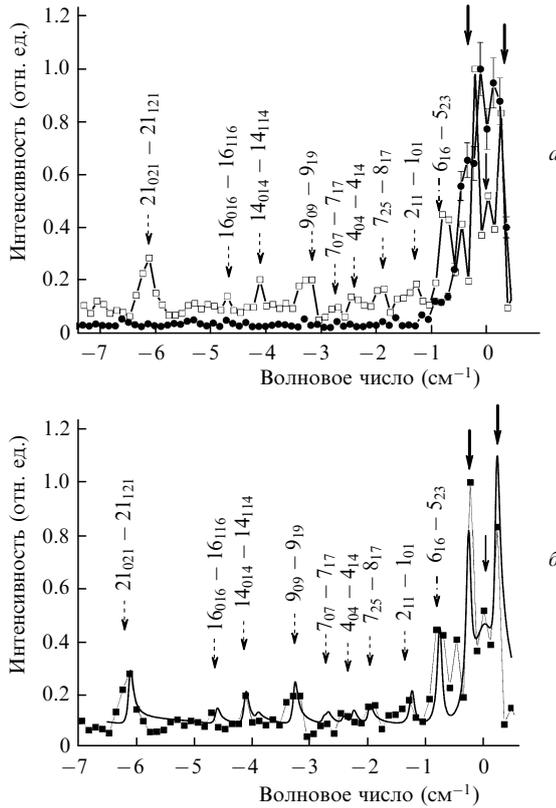


Рис.3. Спектры ЧФР света в водном растворе ДНК (□) и в бидистиллированной воде (●) (а), а также экспериментальный (тонкая кривая) и расчетный (сплошная кривая) спектры ЧФР водного раствора ДНК (15 мг/мл) (б). Толстые и тонкая стрелки отмечают резонансы Бриллюэна и Рэля, штриховые стрелки показывают линии КР H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2<sub>11</sub> – 1<sub>01</sub>) (±1.25 см<sup>-1</sup>), (7<sub>25</sub> – 8<sub>17</sub>) (±1.92 см<sup>-1</sup>), (4<sub>04</sub> – 4<sub>14</sub>) (±2.41 см<sup>-1</sup>), (7<sub>07</sub> – 7<sub>17</sub>) (±2.75 см<sup>-1</sup>), (9<sub>09</sub> – 9<sub>19</sub>) (±3.06 см<sup>-1</sup>), (14<sub>014</sub> – 14<sub>114</sub>) (±4.12 см<sup>-1</sup>), (16<sub>016</sub> – 16<sub>116</sub>) (±4.65 см<sup>-1</sup>), (21<sub>021</sub> – 21<sub>121</sub>) (±6.16 см<sup>-1</sup>). Штрих-пунктирная стрелка отмечает линию КР H<sub>2</sub>O (6<sub>16</sub> – 5<sub>23</sub>) (±0.74 см<sup>-1</sup>), относящуюся к ортоизомеру.

$$+ \sum_n \frac{\chi_n^{\text{rot}}}{(-i + (\Delta \pm \Omega_n)/\Gamma_{\text{ap}})}, \quad (2)$$

$$I_s \propto |\chi^{(3)}|^2 I_1^2 I_2.$$

Здесь  $2\Gamma_{\text{ap}}$  – спектральное разрешение нашей установки ( $0.12 \text{ см}^{-1}$ );  $\Gamma_{\text{R}}$  – полуширина крыла линии Рэля (подгоночный параметр);  $\chi_n^{\text{rot}}$  и  $\Omega_n$  – нелинейная оптическая восприимчивость и центральная частота (в  $\text{см}^{-1}$ ) вращательных переходов молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O;  $\Omega_{\text{B}}$  – частота резонанса Бриллюэна водного раствора ДНК, измеренная экспериментально по спектрам ЧФР (см. рис.3);  $\Delta = (\omega_1 - \omega_2)2\pi c$  – частотная отстройка (в  $\text{см}^{-1}$ ) (изменяемый параметр);  $c$  – скорость света в вакууме;  $\chi^{\text{B}}$ ,  $\chi^{\text{R}}$  и  $\chi^{\text{NR}}$  – нелинейные кубические восприимчивости резонансов Бриллюэна и Рэля, а также нерезонансная восприимчивость исследуемого раствора соответственно. Спектроскопические характеристики молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O были взяты из [22]. Относительная концентрация молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в гидратном слое ДНК была подгоночным параметром. Из рис.3, б видно, что описанная процедура позволяет достичь хорошего согласия экспериментальных и расчетных спектров ЧФР водных растворов ДНК.

На рис.1, 2 обращает на себя внимание тот экспериментальный факт, что в разных водных растворах частотное положение резонансов Бриллюэна заметно раз-

личается. Например, для водной суспензии нанотрубок (рис.1,а) частотный интервал между максимумами Бриллюэна  $\Delta f_{\text{B}} \approx \pm 0.12 \text{ см}^{-1}$  (тонкие стрелки на рис.1,а), для раствора белка  $\alpha$ -химотрипсин  $\Delta f_{\text{B}} = \pm 0.4 \text{ см}^{-1}$ , для бидистиллированной воды  $\Delta f_{\text{B}} = \pm 0.25 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2,а). Известно [29], что

$$\Delta f_{\text{B}} = \frac{2v_s n \sin(\varphi/2)}{c\lambda}, \quad (3)$$

где  $n$  – показатель преломления;  $\lambda$  – длина волны зондирующего излучения;  $\varphi$  – угол между падающей и рассеянной волнами;  $v_s$  – скорость звука в зондируемой среде. Для дистиллированной воды при комнатной температуре и нормальном давлении  $n = 1.33$ ,  $v_s = 1490 \text{ м/с}$ . Учитывая, что для нашего эксперимента  $\lambda = 532 \text{ нм}$  и  $\varphi = \pi$ , получаем  $\Delta f_{\text{B}} = \pm 0.25 \text{ см}^{-1}$  в бидистиллированной воде, в точном соответствии с измерениями на рис.1, 2. Причина обнаруженных в данных экспериментах отличий  $\Delta f_{\text{B}}$  от  $\pm 0.25 \text{ см}^{-1}$  для раствора белка и водной суспензии нанотрубок заключается в различной локальной адиабатической сжимаемости данных жидкостей, поскольку, как известно [29],

$$(v_s)^2 = (\rho K_s)^{-1}, \quad (4)$$

где  $K_s$  – адиабатическая сжимаемость, а  $\rho$  – плотность жидкости. Следовательно, обнаруженные существенные отличия  $\Delta f_{\text{B}}$  в образцах, содержащих нанотрубки и белок, от  $\Delta f_{\text{B}}$  бидистиллированной воды могут быть объяснены только локальным изменением  $K_s$  – адиабатической сжимаемости в гидратационных слоях белка и нанотрубок.

Отметим, что не вполне корректно использовать формулы (3) и (4) для интерпретации результатов по ЧФР света на решетке гиперзвуковых волн, возбуждаемых двумя лазерными пучками в локально-неоднородной среде, что имеет место в наших экспериментах. Наблюдаемый на рис.1–3 сдвиг резонансов Бриллюэна отражает вариацию локальных скоростей распространения флуктуаций плотности в среде, состоящей из взвешенных в воде биополимеров или углеродных нанотрубок, а не скорости во всем макроскопическом образце. Возбуждаемая гиперзвуковая волна локально затухает, успевая тем не менее прозаимодействовать с лазерным излучением, что приводит к появлению резонансов Бриллюэна, изображенных на рис.1–3.

#### 4. Обсуждение

Известно, что вода – сильно ассоциированная жидкость. Каждая молекула воды способна образовать до четырех водородных связей со своими соседями. Среднее координационное число водородных связей при комнатной температуре равно 3.5 [15]. Однако проведенные нами эксперименты показывают, что в спектрах ЧФР лазерного излучения в воде и водных растворах возникают узкие резонансы, частоты которых с точностью до ширины аппаратной функции спектрометра совпадают с частотами вращательных переходов основного электронного и колебательного состояния молекулы H<sub>2</sub>O (рис.1). При этом в спектре отдельно идентифицируются линии относящиеся как к орто-, так и к парамодификациям основного изотопа молекулы H<sub>2</sub>O. Отметим, что подобная картина возникает при регистрации колебательно-вра-

щательных спектров молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в нанокляпях жидкого гелия [30] и в матрицах твердого аргона [31], где также наблюдаются переходы, соответствующие орто- и параизомерам, и их частоты с точностью до ширины аппаратной функции совпадают с частотами переходов газовой фазы. В наших экспериментах спектры записывались в диапазоне  $\pm 10 \text{ см}^{-1}$ , и поэтому возможный сдвиг частот наблюдаемых нами резонансов по сравнению с частотами газовой фазы [22] был порядка аппаратной функции спектрометра ( $\sim 0.12 \text{ см}^{-1}$ ), т. к. характерный частотный сдвиг даже в сильно полярных жидкостях не превышает  $1\% - 2\%$  (см. [32], с. 233).

Причина возникновения вращательных линий молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в наблюдаемых нами спектрах заключается, очевидно, в физических свойствах воды, гидратированной на поверхности микропримесей [33–35]. Известно [34, 35], что гидратация гидрофильных примесей приводит к структурированию молекул воды в сольватной оболочке примеси. Последнее обстоятельство подтверждается расчетами молекулярной динамики [34] и экспериментами по рентгеноструктурному анализу [33].

С другой стороны, согласно недавно опубликованным теоретическим [1, 2, 36, 37] и экспериментальным [8, 9] результатам, вблизи гидрофобных поверхностей макромолекул и наночастиц в водных растворах образуется слой воды пониженной плотности, имеющий физические свойства водяного пара, что также приводит к появлению свободных молекул воды и к возникновению вращательных резонансов КР в спектре ЧФР света.

Усиленные почти на порядок вращательные линии (рис. 2, 3) наблюдаются в спектрах водных растворов биологических макромолекул (белок, ДНК), что свидетельствует о способности молекул биополимеров существенно увеличивать эффективную концентрацию квазисвободных молекул воды в сольватной оболочке макромолекулы. Это обстоятельство свидетельствует также в пользу того, что наблюдаемые в эксперименте линии вращательного спектра молекул  $\text{H}_2\text{O}$  не связаны с пузырьками воздуха, которые могут присутствовать в исследуемых образцах.

Обнаруженное в наших спектроскопических экспериментах образование молекул  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{OH}$  в гидратных слоях углеродных нанотрубок и биополимеров качественно подтверждает результаты ранее проведенных экспериментов [28], в которых наблюдалось окисление малых примесей люминофоров в водных растворах фуллеренов.

## 5. Заключение

Таким образом, экспериментально обнаружены резонансы вращательного спектра молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  и орто- и параизомеров молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в бидистиллированной воде, водных растворах биополимеров (белки, ДНК), углеродных нанотрубок. Резонансный вклад вращательного спектра молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в сигнал ЧФР возрастает по сравнению с водой на порядок в растворах биополимеров и гидрофобных наночастиц, что указывает на возникновение свободного вращения молекул воды вблизи поверхностей указанных частиц. Наблюдаемый эффект вызван возникновением в воде вблизи гидрофобных наночастиц

слоев разреженной плотности, ранее предсказанных теоретически [36, 37].

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 07-02-12209 и 08-02-00008), Программы РАН «Оптическая спектроскопия и стандарты частоты» и гранта поддержки научных школ РФ № NSH-8108.2006.2.

1. Garde S., Hammer G., Garcia A.E., Paulaitis M.E., Pratt L.R. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4966 (1998).
2. Miller T.F., Vanden-Eijnden E., Chandler D. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **104**, 14559 (2007).
3. Liu P., Huang X.H., Zhou R.H., Berne B.J. *Nature (London)*, **437**, 159 (2005).
4. Zhu Y., Granick S. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 106102 (2002).
5. Levy Y., Onuchic J.N. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **101**, 3325 (2004).
6. Stillinger F.H. *J. Solution Chem.*, **2**, 141 (1973).
7. Willard A.P., Chandler D. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 6187 (2008).
8. Poynor A., Hong L., Robinson I.K., Granick S., Zhang Z., Fenter P.A. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 266101 (2006).
9. Mezger M., Reichert H., Schöder S., Okasinski J., Schröder H., Dosch H., Palms D., Ralston J., Honkimäki V. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **103**, 18401 (2006).
10. Ge Z., Cahill D.G., Braun P.V. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 186101 (2006).
11. Liou Y.-C., Tocilj A., Davies P.L., Jia Z. *Nature*, **406**, 322 (2000).
12. Graether S.P., Kuiper M.J., Gagne S.M., Walker V.K., Jia Z., Sykes B.D., Davies P.L. *Nature*, **406**, 325 (2000).
13. Heugen U., Schwaab G., Brundermann E., Heyden M., Yu X., Leitner D.M., Havenith M. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **103**, 12301 (2006).
14. Ebbinghaus S., Kim S.J., Heyden M., Yu X., Gruebele M., Leitner D.M., Havenith M. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2374 (2008).
15. Eisenberg D., Kauzmann W. *The Structure and Properties of Water* (Oxford: Clarendon Press, 2005).
16. Бункин А.Ф., Першин С.М., Горчаков А.П., Нурматов А.А. *Письма в ЖТФ*, **32**, 20 (2006).
17. Бункин А.Ф., Нурматов А.А., Першин С.М. *УФН*, **176**, 883 (2006).
18. Bunkin A.F., Pershin S.M. *J. Raman Spectroscopy*, **39**, 726 (2008).
19. Bunkin A.F., Nurmatov A.A., Pershin S.M. *Laser Phys.*, **17**, 22 (2007).
20. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света* (М.: Наука, 1981).
21. Андреев А.В., Емельянов В.И., Ильинский Ю.А. *Кооперативные явления в оптике* (М.: Наука, 1988).
22. Rothman L., Jacquemart D., Barbe A., et al. *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, **96**, 139 (2005).
23. Tikhonov V.I., Volkov A.A. *Science*, **296**, 2363 (2002).
24. Potekhin S.A., Khusainova R.S. *Biophys. Chem.*, **118**, 79 (2005).
25. Бункин А.Ф., Нурматов А.А., Першин С.М., Хусаинова Р.С., Потехин С.А. *Квантовая электроника*, **37**, 941 (2007).
26. Bunkin A.F., Pershin S.M., Nurmatov A.A. *Laser Phys. Lett.*, **3**, 275 (2006).
27. Bunkin A.F., Nurmatov A.A. *Laser Phys.*, **13**, 328 (2003).
28. Nakamura E., Isobe H. *Acc. Chem. Res.*, **36**, 807 (2003).
29. Фабелинский И.Л. *УФН*, **37**, 821 (1994).
30. Frochtenicht R., Kalodis M., Koch M., Huisken F. *J. Chem. Phys.*, **105**, 6128 (1996).
31. Redington R.L., Milligan D.E. *J. Chem. Phys.*, **37**, 2162 (1962); Michout X., Vasserot A.-M., Abouaf-Marguin L. *Vibr. Spectrosc.*, **34**, 83 (2004).
32. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. *Колебания молекул* (М.: ГИТТЛ, 1949, т. 2).
33. Кутепов А.М. (ред.) *Вода: структура, состояние, сольватация* (М.: Наука, 2003).
34. Yamaguchi T., Chong S.-H., Hirata F. *J. Chem. Phys.*, **119**, 1021 (2003).
35. Yamaguchi T., Matsuoka T., Koda S. *J. Chem. Phys.*, **120**, 7590 (2004).
36. Chandler D. *Nature*, **445**, 831 (2007).
37. Willard A.P., Chandler D. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 6187 (2008).