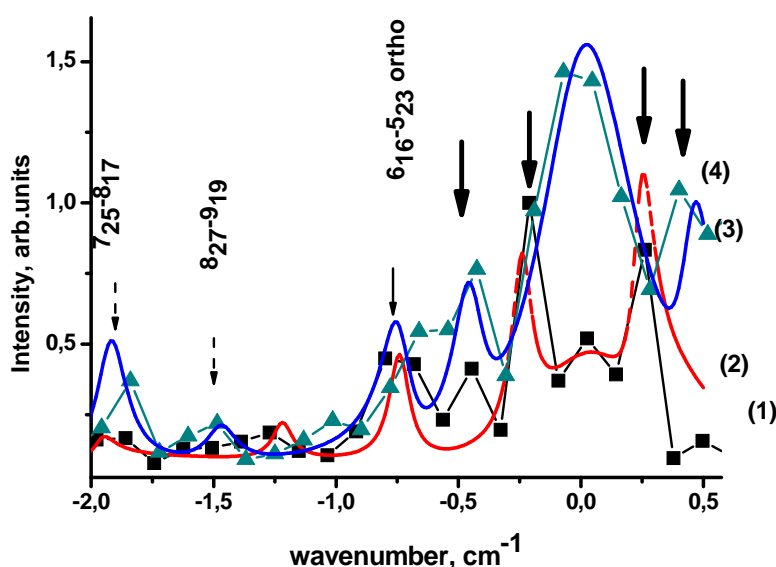


## ЧЕТЫРЕХФОТОННАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГИДРАТНЫХ ОБОЛОЧЕК БИОМОЛЕКУЛ И НАНОЧАСТИЦ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А.Ф.Бункин

Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова, РАН, Москва, 119991, ул. Вавилова, 38. [abunkin@rambler.ru](mailto:abunkin@rambler.ru)

Спектроскопия четырехфотонного рассеяния (ЧФР) была применена для регистрации вращательных резонансов молекул  $H_2O$  и  $H_2O_2$  в водных растворах белков, ДНК, денатурированной ДНК и углеродных нанотрубок в диапазоне  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  со спектральным разрешением 3 ГГц. В этих спектрах зарегистрированы резонансы вращательного спектра молекулы  $H_2O_2$ , а также орто- и пара-изомеров молекулы  $H_2O$ . Обнаружен значительный рост резонансного вклада вращательных переходов этих молекул в растворе по сравнению с дистиллированной водой. Этот факт может быть интерпретирован как проявление специфических свойств гидратного слоя на границе воды с биомолекулами и углеродными нанотрубками. Анализ спектров ЧФР показал, что концентрация молекул  $H_2O_2$  в гидратном слое молекулы ДНК выросла в 3 раза после денатурации. Были получены спектры ЧФР водных растворов белка  $\alpha$ -химотрипсин в спектральном диапазоне  $\pm 7 \text{ cm}^{-1}$  и концентрациях от 0 до 20 мг/см<sup>3</sup>. Обнаружено, что скорость гиперзвука водного раствора белка, измеряемая по сдвигу компонент Мандельштама-Бриллюэна (МБ) в спектре рассеяния, имеет кубическую зависимость от концентрации и достигает 3000 м/с при 20 мг/см<sup>3</sup>.



**Рис.1** Экспериментальный (1) (квадраты,) и расчетный (2) ЧФР спектры водного раствора ДНК (15 мг/см<sup>3</sup>), а также экспериментальный (3) (треугольники) и расчетный (4) (сплошная кривая) спектры ЧФР водного раствора денатурированной ДНК при той же концентрации. Стрелки обозначают вращательные резонансы молекул  $H_2O_2$ ,  $H_2O$ , и резонансы МБ

## FOUR-PHOTON LASER SPECTROSCOPY OF BIOMOLECULES AND NANOPARTICLES HYDRATION SHELLS IN AQUEOUS SOLUTIONS

A.F.Bunkin

Wave Research Center, Prokhorov General Physics Institute of Russian Academy of Sciences, 119991, Vavilov st. 38, Moscow, Russia. [abunkin@rambler.ru](mailto:abunkin@rambler.ru)

The considerable growth of  $H_2O$  and  $H_2O_2$  rotational lines intensity in FP spectra of biopolymer aqueous solutions have been observed. The rotational lines of *ortho* spin isomer  $H_2O$  increases much stronger than *para* isomer's lines.

# FOUR- PHOTON LASER SPECTROSCOPY OF BIOMOLECULES AND NANOPARTICLES HYDRATION SHELLS IN AQUEOUS SOLUTIONS

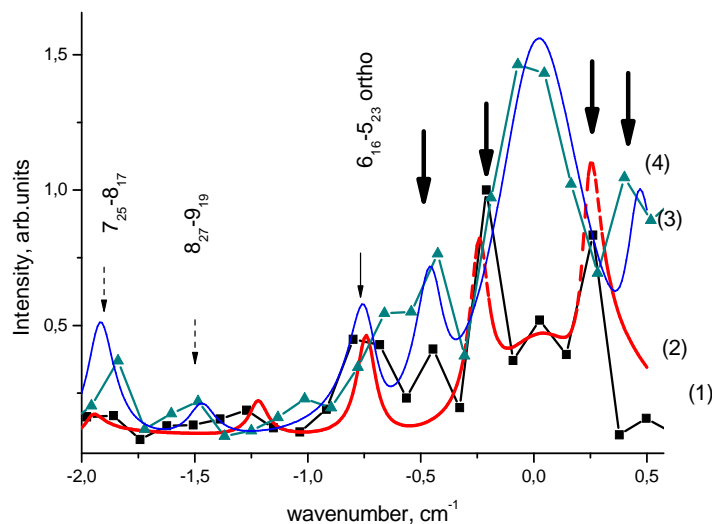
A.F.Bunkin

Wave Research Center, Prokhorov General Physics Institute of Russian Academy of Sciences, 119991, Vavilov st. 38, Moscow, Russia. [abunkin@rambler.ru](mailto:abunkin@rambler.ru)

The low frequency modes of biopolymer aqueous solutions carry the unique information on the structure of these bio molecules and its interactions with solvent. Unfortunately, usual Raman or THZ spectroscopy in the range  $0.1-10\text{ cm}^{-1}$  doesn't operate successfully in aqueous solutions. We have developed four-photon (FP) techniques based on visible pump and Stokes laser beams whose frequency difference ( $\omega_p - \omega_s$ ) is scanned in the microwave range (3-3000 GHz) and can be tuned to the resonance with any vibrational or rotational transition of solute or solvent in the range  $0.1-100\text{ cm}^{-1}$ . We have observed the considerable growth (by factor of 10) of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  molecules rotational lines intensity in FP spectra due to the presence of biopolymers (protein, DNA, denatured DNA) in aqueous solutions. This reflects the increasing of quasi-free  $\text{H}_2\text{O}$  molecules concentration and hydrogen peroxide production in water/biopolymer hydration shell. Four-photon spectra fitting shows the enhancement of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  rotational line's amplitude by a factor of  $\sim 3$  in denatured DNA aqueous solution, when the denaturing process has been completed.

We have found that the rotational lines intensity of  $\text{H}_2\text{O}$  molecule *ortho* isomer increases in the biopolymer's aqueous solutions much stronger than the *para* isomer's lines. One can suggest that the biological macromolecules interact selectively with  $\text{H}_2\text{O}$  spin isomers at the nearest surrounding layers.

It is well known that biological molecule hydration leads to ice-like structurization of water molecules ensemble in the hydration shell of the solute. This fact is qualitatively confirmed by the growth of Brillouin shift and solution's stiffness upon protein concentration increasing in  $\alpha$ -chymotrypsin aqueous solution. Similar sound velocity growth we have observed in DNA solution after denaturation (Fig.1). Bold arrows in Fig.1 mark the position of Brillouin resonances of DNA (1) or denatured DNA (3) aqueous solutions (Fig.1).



**Figure 1.** Experimental (1) (squares, thin curve) and calculated (2) (dash line) FP spectra of DNA at  $15\text{ mg/cm}^3$ , as well as experimental (3) (triangles) and calculated (4) (solid line) of denatured DNA aqueous solution at the same concentration. Dashed and thin arrows indicate rotational Raman lines of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules, bold arrows mark Brillouin resonances.