Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 2, с. 93 – 97 

# Льдоподобная структура гидратной оболочки наночастиц кварца в водной суспензии

*С. М. Першин*[1]), *А. Ф. Бункин*[1]), *М. А. Давыдов, А. Н. Федоров, М. Я. Гришин*

*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 30 октября 2024 г.
После переработки 25 ноября 2024 г.
Принята к публикации 26 ноября 2024 г.

В экспериментах по спектроскопии неупругого рассеяния лазерных импульсов в водной суспензии наночастиц двуокиси кремния $SiO_2$ при комнатной температуре впервые обнаружено смещение "гравитационного центра" OH-полосы комбинационного рассеяния (до $\sim 10\,\text{см}^{-1}$ к линии накачки) и одновременная генерация двух компонент вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна с частотными сдвигами $\sim 7.5$ ГГц и $\sim 14.3$ ГГц как в направлении "назад", так и "вперед". Частотный сдвиг $\sim 7.5$ ГГц соответствует стоксовой компоненте рассеяния Мандельштама–Бриллюэна в воде (скорость звука $\sim 1490$ м/с), а компонента со сдвигом $\sim 14.3$ ГГц соответствует скорости звука $\sim 2900$ м/с, т.е. данная компонента попадает в диапазон скоростей звука во льду, находящемся при комнатной температуре. Результаты данных экспериментов указывают, на наш взгляд, на формирование гидратных слоев со льдоподобной структурой водородных связей вокруг наночастиц $SiO_2$, а также на снижение коэффициента объемного расширения водной суспензии.

DOI: 10.31857/S0370274X25010145, EDN: YITBPR

**Введение.** Известно [1–4], что вода является сильно ассоциированной жидкостью, водородные связи в которой образуют структурные льдоподобные молекулярные комплексы. Важно, что из большого многообразия возможных конфигураций льдов, которые могли бы образоваться при спонтанной кристаллизации, экспериментально наблюдали только три типа льда. Так, авторы работы [1] обнаружили аморфный, кубический и гексагональный лед ($I_h$) в эксперименте по спонтанному эпитаксиальному одновременному росту льдов на поверхности жидкого гелия в сверхтекучем состоянии при соприкосновении с ней молекул $H_2O$ из воздуха при нормальном давлении. Рентгеноструктурный анализ показал, что повышение температуры кристаллов сопровождалось фазовыми превращениями. Тепловые флуктуации водородных связей разрушали аморфный и кубический лед в окрестности температур 110 и 200 K, соответственно. Отсюда следует, что наиболее устойчивым к тепловым флуктуациям является лед $I_h$, структуру которого ранее зарегистрировали в слое воды при комнатной температуре [2].

В работе [3] было показано, что структура льда $I_h$ энергетически более выгодна, чем разупорядоченные водородные связи аморфного льда. В молекулярном пучке $H_2O$ в интервале температур 150–200 K было обнаружено спонтанное формирование кластеров размерами $\sim 300$ молекул со структурой льда $I_h$, что приводило к возрастанию амплитуды низкочастотного крыла OH-полосы спонтанного комбинационного рассеяния (КР) света в воде. В работе группы Шена (Y. R. Shen) [4] показано, что параметр порядка у поверхности объемной воды выше, чем в квазижидком слое на поверхности монокристалла льда. В [5] было показано, что гидратные слои молекул спиртов в водных растворах имеют структуру льда $I_h$ с высокой устойчивостью к тепловым флуктуациям вплоть до температуры 60 °C, что наблюдали в эксперименте по наличию характерного плеча $\sim 3200\,\text{см}^{-1}$ на низкочастотном крыле огибающей OH-полосы валентных колебаний водородных связей в спектре КР воды, как и в случае водных кластеров [3].

Особый интерес здесь вызывает спектроскопия резонансов Мандельштама–Бриллюэна в воде и водных растворах, поскольку частотный сдвиг компонент рассеяния пропорционален скорости звука, которая описывается формулой

$$v = \sqrt{\frac{1}{\beta\rho}}, \quad (1)$$

где $\rho$ – плотность, $\beta$ – сжимаемость среды. Это позволяет обнаружить увеличение частотной отстройки при образовании упругих доменов в воде. Так,

[1]) e-mail: pershin@kapella.gpi.ru; abunkin@rambler.ru

ранее с помощью низкочастотной спектроскопии четырехволнового смешения в водных растворах белка $\alpha$-химотрипсин обнаружили рост сдвига резонансов Мандельштама–Бриллюэна от $\sim 7.5$ ГГц до $\sim 13$ ГГц при увеличении концентрации белка [6], что указывало на формирование льдоподобных структур при гидратации крупных органических молекул.

Оставалось неясным, является ли универсальным свойство воды формировать структуру льда $I_h$ в гидратных слоях не только больших молекул [3, 5], но и неорганических наночастиц, например, в водной суспензии наночастиц двуокиси кремния $SiO_2$, в которой ранее обнаружили генерацию компонент вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна (ВРМБ) в направлении "вперед" [7]. Исследование этого свойства водных растворов и суспензий наночастиц $SiO_2$ являлось предметом настоящей работы.

**Эксперимент и обсуждение.** Экспериментальное изучение свойств гидратных оболочек в водной суспензии наночастиц $SiO_2$ проводили с помощью лазерной спектроскопии КР и измерения частотной отстройки при ВРМБ.

В [8] была экспериментально обоснована высокая чувствительность смещения "гравитационного центра" OH-полосы КР в воде к деформации ее огибающей при вариации температуры воды. В настоящей работе использовали этот подход, предложенный нами ранее при мониторинге перестройки структурных комплексов в воде [9], для исследования формирования структуры гидратных оболочек наночастиц кремния $SiO_2$ (диаметром 100 и 350 нм) в зависимости от концентрации в водной суспензии $SiO_2$. Диаметр наночастиц контролировали методом динамического рассеяния света с помощью прибора Zetasizer Ultra (Malvern Panalytical Ltd., Великобритания). Суспензии приготовляли путем разведения соответствующей навески наночастиц в бидистиллированной воде с последующим разбавлением для получения нужных концентраций. Полученные образцы перемешивали ультразвуковым излучением мощностью 50 Вт в течение получаса (в процессе заменяли часть жидкости в ультразвуковой ванне во избежание нагрева образцов).

В КР-измерениях излучение лазера (Laser Compact DTL-319QT, $Nd^{3+}$:YLF, длина волны излучения второй гармоники 527 нм, длительность импульса $\sim 7$ нс, энергия в импульсе до 100 мкДж, частота следования импульсов 12 Гц) фокусировали в кварцевую кювету размерами $10 \times 10 \times 40$ мм$^3$ с образцом водной суспензии наночастиц с помощью линзы с $f = 65$ мм. Лазерное излучение заводили через боковую стенку кюветы. Перетяжка сфокусированного пучка была расположена в середине кюветы на расстоянии $\sim 10$ мм выше ее дна (рис. 1). Рассеянное назад излучение собирали линзой с фокусным расстоянием 210 мм и заводили на входную щель шириной 250 мкм спектрометра. Спектрометр (Oriel MS127i), оборудованный ПЗС-камерой (ПЗС – прибор с зарядовой связью) со стробируемым усилителем яркости (Andor iStar), позволял регистрировать спектры КР с разрешением $\sim 7$ см$^{-1}$.

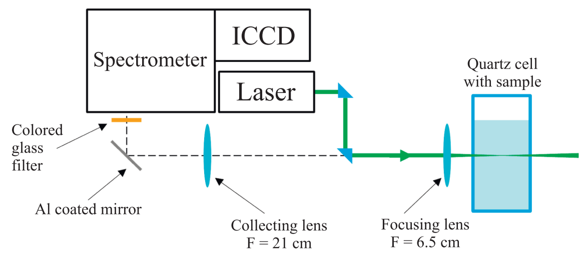


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема эксперимента по измерению спектров спонтанного комбинационного рассеяния водных суспензий наночастиц $SiO_2$. Laser – импульсный лазер Laser Compact DTL-319QT; Spectrometer – дифракционный спектрометр Oriel MS127i; ICCD – ПЗС-камера со стробируемым усилителем яркости Andor iStar; Focusing lens – линза для фокусировки лазерного излучения в образец; Quartz cell with sample – кварцевая кювета с исследуемым образцом; Collecting lens – линза для сбора рассеянного излучения; Al coated mirror – алюминиевое поворотное зеркало, Colored glass filter – полосовой светофильтр из цветного стекла марки ОС-13 толщиной 4 мм для подавления упруго рассеянного лазерного излучения

В качестве образцов в экспериментах по спектроскопии спонтанного КР были использованы водные суспензии наночастиц $SiO_2$ диаметром $\sim 350$ нм с концентрациями $\sim 10^{11}$ и $\sim 5 \times 10^{10}$ см$^{-3}$ и бидистиллированная вода в качестве контрольного образца.

Измерения выполняли по следующему протоколу: образец суспензии интенсивно встряхивали, заливали в кювету и через $\sim 5$ мин регистрировали набор из 9 спектров, каждый из которых был получен при накоплении по 200 лазерным импульсам. Далее, с помощью процедуры "взвешивания" OH-полосы КР воды гауссовой огибающей [8] (см.иллюстрацию метода на рис. 2, правая панель), для каждого спектра определяли "гравитационный центр" OH-полосы и вычисляли среднее значение частоты центра и среднеквадратичное отклонение. В левой части рис. 2 приведена зависимость смещения "гравитационного центра" OH-полосы спонтанного КР водных суспензий наночастиц $SiO_2$ от концентрации наночастиц в суспензии.

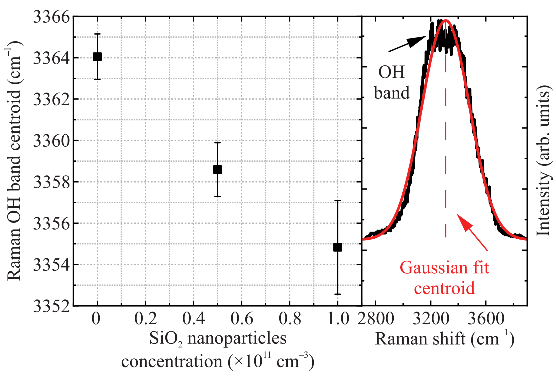


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость "гравитационного центра" OH-полосы спонтанного КР водных суспензий наночастиц $SiO_2$ от концентрации наночастиц в суспензии (слева); иллюстрация метода измерения положения "гравитационного центра" OH-полосы (справа)

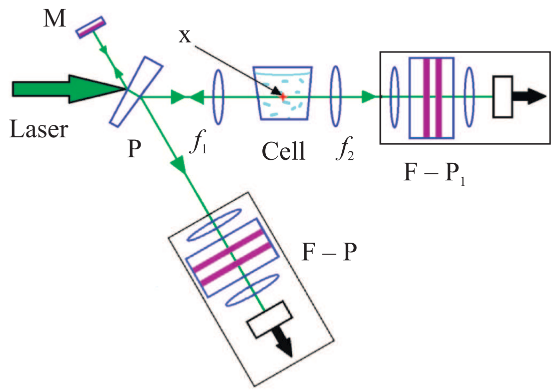


Рис. 3. (Цветной онлайн) Принципиальная схема ВРМБ измерений. Laser – импульсный одночастотный лазер; M – поворотное глухое зеркало; Cell – кювета со скошенными окнами с исследуемым веществом; $f_1 = f_2 = 30$ мм – конфокальные линзы; $x$ – область перетяжки лазерного пучка в середине кюветы, P – клиновидная отклоняющая пластина; F-P и F-$P_1$ – интерферометры Фабри–Перо с оптической системой для регистрации спектров прямого и обратного вынужденного рассеяния, соответственно

Из рисунка 2 видно,что повышение концентрации наночастиц $SiO_2$ сопровождается увеличением вклада характеристической линии льда $I_h$ ($\sim 3200\,\text{см}^{-1}$) в деформацию низкочастотного крыла огибающей OH-полосы КР и индуцирует сдвиг "гравитационного центра" полосы. Увеличение сдвига центра OH-полосы до $\sim 10\,\text{см}^{-1}$ в сравнении с контрольным образцом бидистиллированной воды указывает на формирование льдоподобных структур при гидратировании наночастиц, а также на повышение скорости звука и увеличение сдвига компонент ВРМБ [7], как упоминалось выше.

Для проверки предположения о формировании льдоподобных структур в гидратных слоях вокруг наночастиц продолжили анализ водных суспензий наночастиц $SiO_2$ диаметрами $\sim 350$ и $\sim 100$ нм с концентрациями $\sim 3 \times 10^8\,\text{см}^{-3}$ и $\sim 2 \times 10^{11}\,\text{м}^{-3}$, соответственно, методом спектроскопии ВРМБ на установке, схема которой представлена на рис. 3.

Для измерений спектров ВРМБ излучение второй гармоники одночастотного импульсного $Nd^{3+}$:YAG лазера (длина волны излучения $\lambda = 532$ нм, длительность импульса $t = 10$ нс, энергия в импульсе $E = 20$ мДж) фокусировали в кювету размерами $30 \times 10 \times 20\,\text{мм}^3$ с исследуемым образцом суспензии линзой с фокусным расстоянием 30 мм (рис. 3). Материал кюветы – плавленый кварц, лазерное излучение фокусировали в середину кюветы, поэтому интенсивность излучения на входном окне кюветы была невелика. Излучение, прошедшее через кювету с образцом, анализировали с помощью интерферометра Фабри–Перо с областью дисперсии $\Delta v = 0.833\,\text{см}^{-1} = 25$ ГГц (F-$P_1$ на рис. 3), интерферограммы регистрировали с помощью КМОП-камер (Basler acA1920-40um) и обрабатывали на компьютере в программной среде LabVIEW. Для анализа излучения, рассеянного в направлении "назад", использовали аналогичный интерферометр Фабри–Перо (F-P на рис. 3).На рисунках 4 и 5 приведены интерферограммы ВРМБ водных суспензий наночастиц $SiO_2$ диаметрами $\sim 100$ нм и $\sim 350$ нм, соответственно, в геометрии рассеяния "вперед" (панели (a) на рис. 4 и 5) и "назад" (панели (b) на рис. 4 и 5).

Из рисунков 4 и 5 следует, что в спектрах ВРМБ водных суспензий наночастиц $SiO_2$ с диаметрами $\sim 100$ и $\sim 350$ нм, в геометрии рассеяния "вперед" и "назад", присутствует как известная линия со сдвигом $\sim 7.5$ ГГц, которая соответствует стоксовой компоненте ВРМБ в воде, так и вновь полученная линия со сдвигом $\sim 14.3$ ГГц. Ширина этой линии сравнима с шириной линии $\sim 7.5$ ГГц, что указывает на высокую добротность акустического резонанса структурных комплексов, индуцированных наночастицами $SiO_2$ в водной суспензии. Линия $\sim 14.3$ ГГц ранее не была описана в литературе, однако, недавно [10] при изучении спектров вынужденного рассеяния лазерного излучения в суспензиях наночастиц пористого кремния в воде были зарегистрированы стоксова и антистоксова компоненты ВРМБ с частотными сдвигами $\sim 14.2$ ГГц и $\sim 14.5$ ГГц, соответственно. Существенно, что в суспензии аналогичных наночастиц близкой концентрации, но в этаноле, компонента со сдвигом $\sim 14.3$ ГГц отсутствовала.

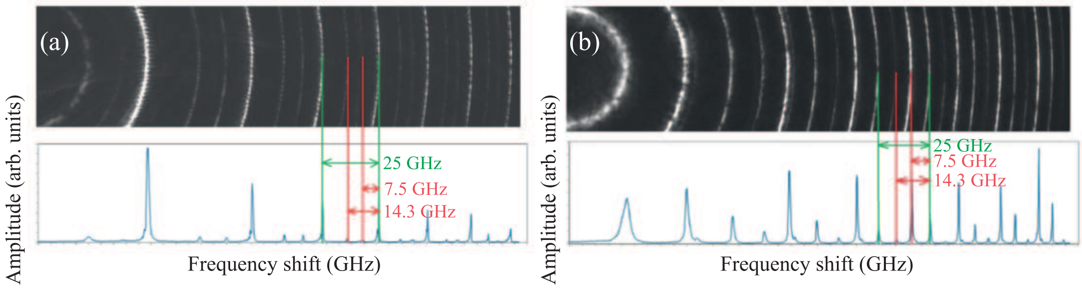


Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектр вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна в водной суспензии наночастиц $SiO_2$ диаметром $\sim$100 нм. Геометрия рассеяния "вперед" (a) и "назад" (b). Здесь и далее зеленым цветом на интерферограммах выделены соседние порядки линии излучения лазера, красным – стоксовы линии ВРМБ

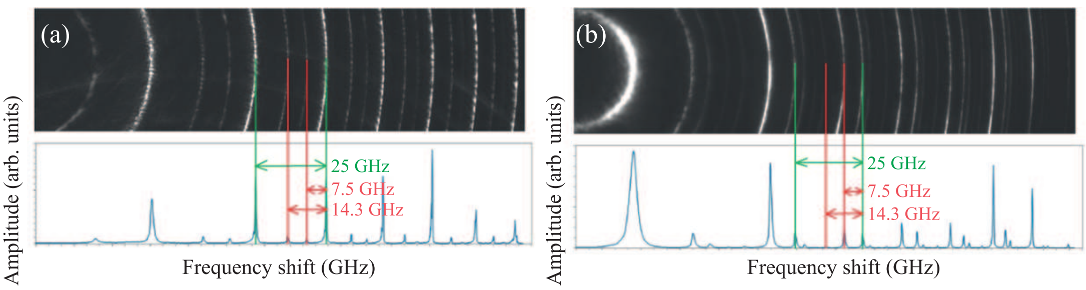


Рис. 5. (Цветной онлайн) Спектр вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна в водной суспензии наночастиц $SiO_2$ диаметром $\sim$350 нм. Геометрия рассеяния "вперед" (a) и "назад" (b)

Проведенная оценка скорости звука в воде $v$ по стоксовой компоненте ВРМБ

$$v = \frac{\Delta f \lambda_{\text{н}}}{2n}, \tag{2}$$

соответствующей $\Delta f \sim 14.3$ ГГц (где $\lambda_{\text{н}}$ – длина волны излучения лазера, $n$ – коэффициент преломления льда), дала $v \sim 2900$ м/с, что намного выше, чем табличная величина для воды ($\sim$1490 м/с), но меньше, чем скорость "быстрого" звука в воде [11] и скорость звука в массивном льду ($\sim$3200–3900 м/с) [12]. На рисунке 6 представлена температурная зависимость скорости звука во льдах разной плотности вплоть до величины $\sim$3200 м/с при температуре плавления в 0 °C (данные воспроизведены из работы [13]). Экстраполяция линейной зависимости до комнатной температуры показала существование области скоростей звука от $\sim$2600 до $\sim$3300 м/с для образцов льда с плотностью от 890 до 900 кг/м$^3$.

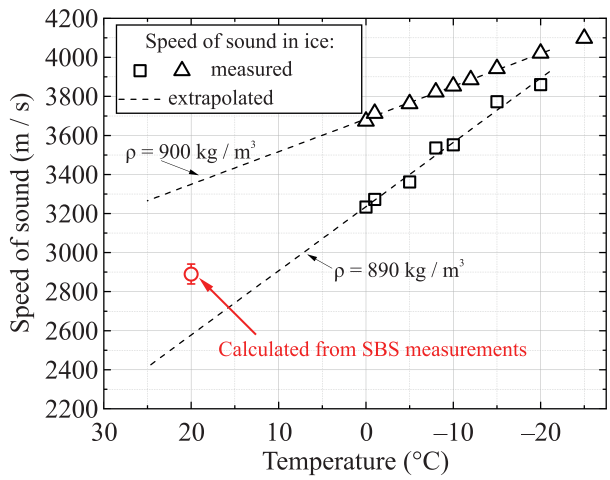


Рис. 6. (Цветной онлайн) Температурная зависимость скорости звука в двух типах льдов с плотностью $\sim$890 кг/м$^3$ (полые треугольники) и $\sim$900 кг/м$^3$ (полые квадраты); данные воспроизведены из работы [13]. Пунктирными линиями показаны экстраполяции температурных зависимостей до комнатных температур. Круг на 20 °C в зоне между линиями экстраполяции показывает значение скорости звука в упругих оболочках гидратирования наночастиц $SiO_2$ с льдоподобной структурой в водной суспензии, вычисленное по сдвигу ВРМБ $\sim$14.3 ГГц

Полученное совпадение скорости звука $\sim$2900 мм/с, измеренной нами в водной суспензии наночастиц по частотному сдвигу новой компоненты ВРМБ ($\sim$14.3 ГГц), с областью скоростей звука во льдах (полый круг на рис. 6) дает основание заключить, что в воде в области, ограниченной каустикой пучка, существуют структуры гексагонального льда при комнатной температуре. Отметим, что ранее [2] также регистрировали структуру льда $I_h$ в слое воды при комнатной температуре, при этом в гидратных слоях спиртов структура льда (плечо на низкочастотном крыле полосы OH) существует до температуры раствора 60 °C [5]. Более того, из спектров ВРМБ видно, что ширина линии рассеяния со сдвигом $\sim 14.3\,\text{см}^{-1}$ заметно меньше ширины линии накачки. Вероятно, данное сужение линии указывает на наличие в объеме водной суспензии упорядоченных структурных образований в слоях гидратации неорганических пористых наночастиц $SiO_2$. При этом отсутствие известной для объемной воды линии со сдвигом $\sim 7.5$ ГГц в спектре ВРМБ в водной суспензии наночастиц пористого кремния [10] указывает на то, что в объеме каустики пучка происходит замещение изотропной доли воды между наночастицами, другой, структурированной фазой льдоподобных каркасов, обладающих высокой степенью упорядоченности (узкая линия $\sim 14.3$ ГГц). Более того, наличие антистоксовой компоненты [10] в спектре рассеяния указывает на четырехволновое взаимодействие накачки со встречной волной стоксовой компоненты в направлении назад с высоким коэффициентом преобразования.

Отметим, что отсутствие сдвига $\sim 14.3$ ГГц в суспензии этих же наночастиц в этаноле может указывать на "энергетическую выгодность" процесса спонтанного формирования структуры льда на пространственно развитой контактной границе наночастиц пористого кремния (либо сферических наночастиц $SiO_2$) и воды несмотря на интенсивное броуновское движение молекул $H_2O$ при температуре 300 К. Существенно, что эта способность воды к формированию каркасов льда совершенной структуры (с высоким параметром порядка [4]) будет увеличиваться с понижением температуры воды. Отсюда следует,что обнаружение моды "быстрого" звука ($\sim 3200$ м/с) в переохлажденной до $-20\,^\circ$C воде методом неупругого рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей [11] может быть результатом присутствия в воде "другой компоненты воды" – комплексов молекул $H_2O$, объединенных водородными связями в льдоподобные структуры. Несомненно, это предположение требует отдельного исследования, поскольку ставит под сомнение вязкоупругую интерпретацию динамики воды [11].

**Заключение.** В настоящей работе сообщается о наблюдении сдвига "гравитационного центра" OH-полосы КР в водной суспензии наночастиц $SiO_2$ (диаметром 350 нм) в сторону низкочастотного крыла до $10\,\text{см}^{-1}$ при увеличении их концентрации до $10^{11}\,\text{см}^{-3}$. Предположение о формировании льдоподобной структуры в гидратной оболочке наночастиц подтверждается наблюдением в спектре ВРМБ новой стоксовой компоненты со сдвигом величиной $\sim 14.3$ ГГц, как в прямом, так и в обратном направлении. Данный сдвиг соответствует скорости звука $\sim 2900$ м/с. Существенно, что измеренная скорость попадает в диапазон скоростей звука во льдах при комнатной температуре. Обнаруженное кратное сужение линии стоксовой компоненты ВРМБ со сдвигом $\sim 14.3\,\text{см}^{-1}$ также указывает на образование в гидратных оболочках кварцевых наночастиц льдоподобных каркасов с высоким значением параметра порядка. Физически ясно, что открытие явления замещения доли изотропной воды (сдвиг $\sim 7.5$ ГГц) или полное ее замещение структурами льда будет сопровождаться уменьшением или обнулением коэффициента объемного расширения водной суспензии при замерзании. Это требует отдельного изучения. Особый интерес здесь вызывают технологии криогенной консервации биоматериалов.

Авторы выражают благодарность Шевченко Михаилу Александровичу (Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук) за любезно предоставленные образцы суспензий наночастиц.

**Финансирование работы.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант # 23-42-10019).

**Конфликт интересов.** Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. В. Б. Ефимов, А. Н. Изотов, А. А. Левченко, Л. П. Межов-Деглин, С. С. Хасанов, Письма в ЖЭТФ **94**, 662 (2011).
2. K. B. Jinesh and J. W. M. Frenken, Phys. Rev. Lett. **101**, 036101(4) (2008).
3. Ch. C. Pradzynski, R. M. Forck, Th. Zeuch, P. Slavicek, and U. Buck, Science **337**, 1529 (2012).
4. X. Wei, P. B. Miranda, and Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett. **86**, 1554 (2001).
5. J. G. Davis, K. P. Gierszal, P. Wang, and D. Ben-Amotz, Nature **491**, 582 (2012).
6. А. Ф. Бункин, С. М. Першин, Квантовая электроника **40**, 1098 (2010).
7. V. S. Gorelik, A. F. Bunkin, M. A. Davydov, A. N. Fedorov, S. M. Pershin, A. Yu. Pyatyshev, and M. Wu, Appl. Phys. Lett. **117**, 141101 (2020).
8. V. N. Lednev, M. Ya. Grishin, S. M. Pershin, and A. F. Bunkin, Opt. Lett. **41**, 4625 (2016).
9. S. M. Pershin and A. F. Bunkin, Phys. Vibr. **7**, 217 (1999).
10. A. F. Bunkin, M. A. Davydov, A. N. Fedorov, and L. A. Osminkina, Bull. Lebedev Phys. Inst. **51**, 306 (2024).
11. S. C. Santucci, D. Fioretto, L. Comez, A. Gessini, and C. Masciovecchio, Phys. Rev. Lett. **97**, 225701 (2006).
12. A. F. Bunkin, M. A. Davydov, A. N. Fedorov, V. N. Lednev, and S. M. Pershin, Laser Phys. Lett. **16**, 015701 (2019).
13. В. В. Богородский, Акустический журнал **IV**, 19 (1958).