

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДЫ С ГИДРОФИЛЬНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Яхно Т.А., Яхно В.Г.

ФИЦ Институт прикладной физики Российской Академии Наук
ул. Ульянова, 46, г. Нижний Новгород, 603950, РФ; e-mail: yakhta13@gmail.com
Поступила в редакцию: 20.04.2018

Аннотация. Кратко рассмотрена история исследования взаимодействия воды с гидрофильными поверхностями, включая феномен «поливоды». На примере стеклянных предметов, погруженных в воду, прослежено образование «зоны исключения» (EZ), подтверждено снижение концентрации ионов в пристеночном слое и его жидкокристаллическая структура. Показано, что EZ образуется как при освещении, так и в темноте. Рассматриваются молекулярные механизмы формирования и роста EZ, в основе которых лежит физическая адсорбция, обусловленная снижением свободной энергии системы. Присутствие в воде катионов существенно влияет на формирование EZ. Характер влияния определяется размером катиона (плотностью поверхностных зарядов). На основе данных литературы и собственных результатов обсуждается единая природа образования гидратных оболочек вокруг ионов и формирования EZ.

Ключевые слова: вода, гидрофильная поверхность, EZ, физическая адсорбция, гидратация стекла.

История вопроса о взаимодействии воды с гидрофильными поверхностями продолжительна [1], не проста и временами драматична. Достаточно вспомнить открытие и закрытие «поливоды» (воды-II) [2-4]. Вода, полученная советскими учеными при конденсации водяного пара в сверхтонких кварцевых капиллярах, обладала значительно большей вязкостью, плотностью, коэффициентом преломления и поверхностным натяжением, чем обычная. Ее растворяющая способность была меньше. Опыты по получению поливоды были успешно воспроизведены во многих исследовательских лабораториях мира, включая Европу, США и Австралию, широко обсуждались в прессе и на международных форумах [5,6]. Определенный по плотности пара молекулярный вес воды-II превышал данный показатель для обычной воды в 8 - 10 раз, а поглощение в ИК-области характеризовалось двумя пиками, не свойственными больше ни одному из известных веществ [7]. На основании полученных данных было сделано предположение о том, что новое вещество представляет собой полимер, состоящий из молекул воды, объединенных в гексагональные ячейки [7] (рис. 1). По факту образования воды-II из паров обычной воды на поверхности плавленого кварца или стекла Б.В. Дерягин предполагал существование особого рода конденсационного катализа [6]. Однако в пробах поливоды в ряде лабораторий были обнаружены неорганические [8-10] и органические [6] примеси. Кроме того, уникальные полосы поглощения в ИК-спектре, характерные для поливоды (1595 см^{-1} и 1400 см^{-1}), были обнаружены также в образце человеческого пота [11]. Все это, в конечном итоге, послужило поводом для обвинения авторов открытия в недостаточной чистоте эксперимента и поставило под вопрос само существование феномена [12]. Авторы были вынуждены согласиться с критикой [13, 14]. Однако оказалось, что и «примеси», взаимодействуя с окружающей водой, существенно меняют ее свойства на границе раздела фаз. В работе [15] (с. 68) читаем: *«Новым этапом исследований поверхностных явлений стало обнаружение особой структуры слоев полярных жидкостей, пограничных с поверхностью смежной фазы. Под влиянием этой поверхности полярные молекулы ориентируются относительно ее определенным образом, и эта ориентация передается от слоя к слою на некоторое расстояние. Подобное явление впервые наблюдалось в слоях воды, прилегающих к поверхности гидрофильного тела. В этом случае степень ориентации убывает по мере удаления от подложки, делаясь незначительной на расстоянии порядка длины сотен молекул. В результате изменения структуры свойства граничных слоев воды (показатель преломления, плотность, вязкость, растворяющая способность) отличаются от нормальных, характерных для объема воды. Меняется, также, температура замерзания. Именно по этой причине, как нами было показано, в районах вечной мерзлоты слои воды, прилегающие к частицам гидрофильных глин, не замерзают, во всяком случае при температуре не ниже $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ »*. И далее (с. 70): *«По оптическим свойствам граничный слой однороден и анизотропен, подобно жидким кристаллам, и отделен от объемной фазы резкой границей раздела. Таким образом, помимо ранее известных твердых, жидких и газообразных фаз, существуют «граничные фазы» строго определенной толщины, закономерно уменьшающейся с ростом температуры»*.

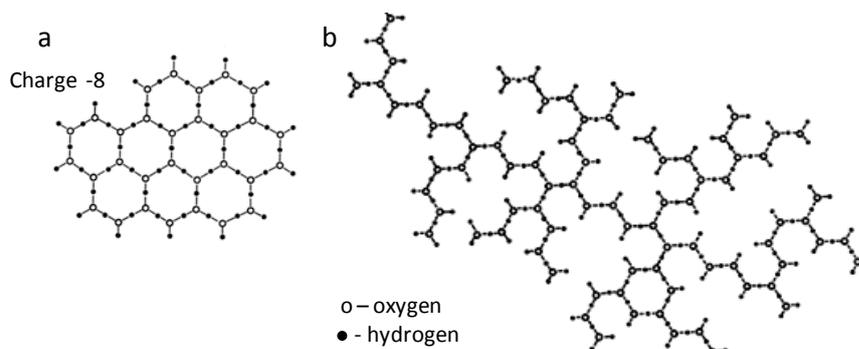


Рисунок 1. Представление авторов [7] о молекулярном строении поливоды: а – анион; б – монослой

В 2013 году вышла в свет уже ставшая знаменитой книга Г. Поллака «Четвертая фаза воды» [16]. Автор не только обобщил имевшуюся к тому времени информацию по проблеме, но значительно продвинул представления о строении и свойствах воды, граничащей с гидрофильными поверхностями. В качестве модельной гидрофильной поверхности чаще всего использовался нафионовый гель – анионная ионообменная смола, набухающая в воде и приобретающая отрицательный поверхностный заряд. В ряде экспериментов был также использован катионный гель. Была разработана концепция разделения электрических зарядов, подтверждены особые физические свойства граничной зоны, измерен ее потенциал, подтверждена квазикристаллическая структура. Было выявлено важное свойство этой зоны – вытеснять все примесные частицы и ионы от гидрофильной поверхности вглубь объема воды. Благодаря этому свойству зона, прилегающая к гидрофильной поверхности, была названа «зоной исключения» (exclusion zone – EZ). Ширина этой зоны, в зависимости от концентрации и размера вытесняемых частиц, могла составлять до 600 мкм. Была также подтверждена большая вязкость EZ по сравнению с обычной водой. Там же предложена льдоподобная структура EZ, представляющая собой параллельные плоские слои гексагональных ячеек (аналогично рис. 1). Слои, в отличие ото льда, соединяются между собой слабыми электростатическими силами, благодаря небольшому сдвигу относительно друг друга, обеспечивающему сближение зарядов противоположного знака. Рост EZ значительно ускорялся при ИК-облучении воды (3000 нм), тогда как УФ-облучение стимулировало рост EZ значительно слабее. Рост EZ был прямо пропорционален времени облучения. Отключение источника облучения возвращало EZ к нормальному размеру в течение десятков минут. Ранее [17] было показано, что EZ активно поглощает энергию в УФ-области (270 нм) и имеет отрицательный заряд порядка -120 мВ. Добавление в воду хлоридов щелочноземельных металлов в концентрации 150 мМ приводило к разной скорости снижения потенциала у гидрофильной поверхности (к уменьшению ширины EZ) пропорционально положению катионов в ряду Гофмейстера. Однако даже при концентрации соли 0,5 М EZ продолжала существовать. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют об уменьшении эмиссии в области EZ по сравнению со свободной водой. Это говорит о меньшей подвижности молекул в EZ (и о более низкой температуре в этой зоне). Разная степень упорядоченности и динамического поведения молекул воды возле гидрофильной поверхности и за ее границами была выявлена также с помощью ЯМР-спектроскопии [18]. Интересная гипотеза о возникновении самопроизвольного тока воды, стимулируемого УФ-облучением, через нафионовый капилляр, погруженный в воду, изложена в работе [19]. Используя поглощение на 270 нм как «метку», указывающую на присутствие EZ, авторы [20] обнаружили ее в кювете с тающим льдом и пришли к выводу, что превращение льда в воду и обратно происходит через образование промежуточной квазикристаллической фазы в виде EZ.

Группа исследователей, изучающих изменение структуры воды при контакте с нафионом [21, 22], предложила свой взгляд на феномен. По мнению авторов, EZ может быть представлена как структурированная фаза типа фотонного кристалла, в которой от поверхности нафиона отходят продолговатые полимерные цепочки R-SO₃⁻ групп, несущие отрицательный заряд. Пространство между этими параллельными цепочками шириной ~ 130 нм заполнено рядами диполей воды, электростатически удерживаемых на поверхности цепочек. Этот факт позволяет объяснить повышение плотности и коэффициента преломления структурированной воды по сравнению со свободной. Кроме молекул воды, в пространстве между цепочками находятся продукты локальной электролитической диссоциации H₂SO₃: HSO₃⁻ и H₃O⁺. Содержание данных ионов в структурированной фазе было в 6 раз выше, чем в окружающей воде. Несмотря на градиент концентраций, диффузии частиц не происходило, и система демонстрировала достаточную стабильность. Концентрацию HSO₃⁻ предложено использовать в качестве показателя для определения границ EZ у поверхности нафиона. В работе [23] в структурированной у поверхности нафиона (EZ) и в окружающей воде авторы наблюдали автоколебания хемиллюминесценции после облучения лазером с длиной волны 1264 нм. Облучение запускало цепь реакций образования активных форм кислорода. Было показано, что у поверхности нафиона колебания начинались позже и световая эмиссия (380-520 нм) была ниже, чем в свободной воде. Авторы объясняют экспериментальные факты «сгоранием» кислорода в EZ за счет реакции окисления HSO₃⁻ до HSO₄⁻.

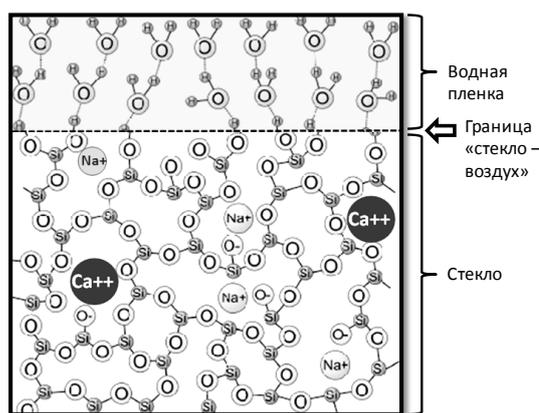


Рисунок 2. Схематическое строение стекла на границе с воздухом [27]

Кроме того, экспериментальные результаты указывают на проявление своеобразного ионного эффекта, влияющего на параметры эмиссии при взаимодействии катионов K^+ и Na^+ с мембраной нафiona [24]. В результате предложено при использовании понятия «EZ» возле поверхности нафiona подразумевать дисперсию частиц нафiona в данной области [25]. Однако не все исследователи готовы разделить это мнение. Применяв квантово-механический подход к анализу молекулярной структуры EZ в виде пластин гексагональных ячеек, авторы работы [26] теоретически нашли минимально модифицированные 3D-конструкции, позволяющие реализовать ряд основополагающих свойств EZ. При этом отрицательный потенциал определяется наличием гидроксильных анионов; реализуется максимум поглощения на длине волны 270 nm и полоса флюоресценции с максимумом 441 nm, что соответствует экспериментальным данным. Полученная молекулярная конфигурация отвечает также требованию «вытеснения» из своей зоны ионов и коллоидных частиц.

Представленный краткий обзор свидетельствует, с одной стороны, о неугасающем интересе исследователей к проблеме формирования и структуры пристеночного слоя (EZ) у гидрофильных поверхностей, с другой – о существенных разногласиях в представлениях, как о молекулярном строении, так и об энергозависимости процесса. Поскольку в большинстве известных работ в качестве субстрата используется нафion, мы решили провести ряд несложных экспериментов со стеклом. В доступной литературе нам не удалось найти регулярных исследований образования EZ у поверхности стекла.

Силикатное стекло схематически можно представить как трехмерную сетку, образованную цепочками из чередующихся атомов кислорода и кремния. Каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода. Двумерный «срез» такой сетки представлен на рисунке 2.

В петлях сетки располагаются, в основном, катионы Ca^{++} и Na^+ . Заряд катионов компенсируется ионами кислорода. В реальных условиях поверхность стекла на границе с воздухом всегда покрыта пленкой воды, толщина которой зависит от температуры и влажности. Для удаления пленки требуется нагреть стекло выше 200 °C [27]. Со временем часть воды диффундирует внутрь стекла, образуя «корку гидратации». Содержание воды в стекле составляет 0,2-3,5 % по массе. На этом факте основана возможность датирования стеклянных предметов, в частности, при археологических раскопках [28]. Стекло на границе раздела с водой заряжено отрицательно, поскольку его главный компонент Na_2SiO_3 отщепляет ионы Na^+ , переходящие в жидкую фазу [29].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах использовали стеклянные стаканы (100 мл), стеклянные капилляры $d = 1$ мм (10 мкл Drummond Microdispenser, USA), стеклянные бусы $d = 3$ мм (ApexLab, Россия) и стеклянные шарики $d = 350-700$ мкм; предметные и покровные стекла производства ApexLab (Russia), размерами (25,4 x 72,2 x 1 мм) и (24 x 24 x 0,6 мм), соответственно, чашки Петри $d = 35$ мм (полистирол, стерильные, МиниМед, Россия). Всю стеклянную и пластмассовую посуду использовали новую, без дополнительной обработки, кроме стеклянных бус, которые отмывали перед использованием в 3-х сменах дистиллированной воды. Электропроводность дистиллированной воды составляла 5-7 мкСм/см. Для приготовления растворов использовали соли LiCl, NaCl и KCl марки «хч» («Реактив», Россия). Для выявления EZ добавляли в воду концентрированную суспензию мелкодисперсного латекса ($d = 1$ мкм) в концентрации 2 мкл/мл. Все эксперименты проводили в условиях лаборатории: $T = 19-21$ °C, $H = 67-79$ %. Использовали оптические микроскопы МБС-10, Люмам И-3 и Levenhuk с цифровой видеокамерой Levenhuk C-Series, сопряженной с компьютером (ТоурView Program). Сравнительный анализ концентрации соли в солевом растворе возле стенок посуды и вдали от них осуществляли с помощью акустической импедансометрии, используя разработанный ранее метод [31, 32].

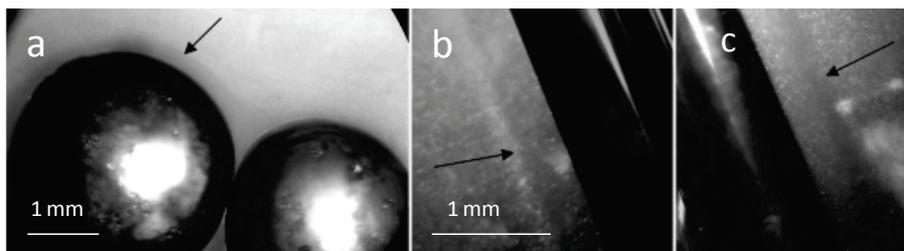


Рисунок 3. Образование EZ вокруг стеклянных предметов, погруженных в воду: а – шаров, b, c – капилляров (микроскоп МБС-10)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Выявление EZ с помощью оптической микроскопии.

В чашку Петри помещали несколько стеклянных шаров и добавляли дистиллированную воду так, чтобы уровень воды не превышал половину их диаметра. Для выявления EZ добавляли концентрированную суспензию мелкодисперсного латекса (2 мкл/мл).

За короткое время (15-20 минут) суспензия отступала от шаров, образуя прозрачную зону. То же происходило и с капиллярами (рис. 3).

В следующем эксперименте маленькие стеклянные шарики помещали на предметное стекло, добавляли каплю дистиллированной воды, замутненной латексом, накрывали покровным стеклом и наблюдали в поляризованном свете через микроскоп «Люмам И-3». Результаты наблюдений показаны на рисунке 4.

Результаты экспериментов подтверждают факт образования EZ вокруг стеклянных предметов, погруженных в воду. Единичное упоминание об этом факте мы нашли в работе [17]. Выяснение роли освещения в образовании EZ.

Следующий эксперимент был направлен на выяснение роли освещения в образовании EZ. Для этого один и тот же стеклянный капилляр был аккуратно разломлен пополам (исключая касание руками), и каждая его часть погружена в отдельную пластмассовую чашку Петри с дистиллированной водой, замутненной суспензией латекса. Верхний уровень воды слегка превышал высоту капилляра, лежащего на дне. Одна чашка оставалась стоять при дневном освещении, другую помещали под микроскоп, защищенный от света непроницаемым чехлом. Через 2,5 часа инкубации пробы исследовали под микроскопом (рис. 5).

Картина, показанная на рисунке 5, повторялась при каждой постановке эксперимента: отсутствие света не препятствовало росту EZ вокруг стеклянных поверхностей.

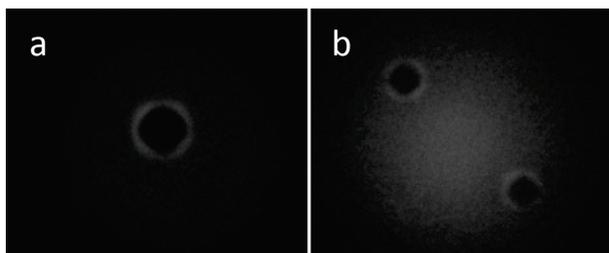


Рисунок 4. Стеклянные шарики в воде между предметным и покровным стеклами в поляризованном свете (a, b). Светящаяся зона свидетельствует о двойном лучепреломлении (ув. х 70)

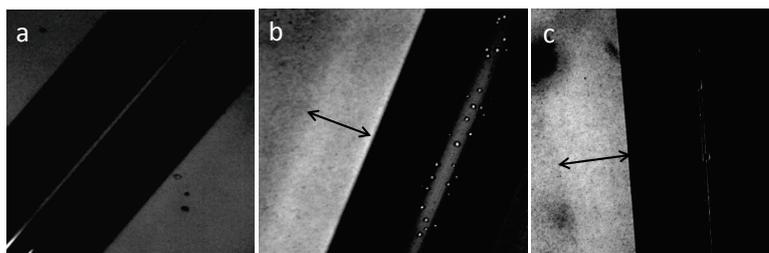


Рисунок 5. Образование EZ вокруг стеклянных капилляров, погруженных в воду в начальный момент эксперимента (a) и через 2,5 часа после инкубации проб в разных условиях: b – в темноте, c – при дневном освещении. Ширина капилляра 1mm

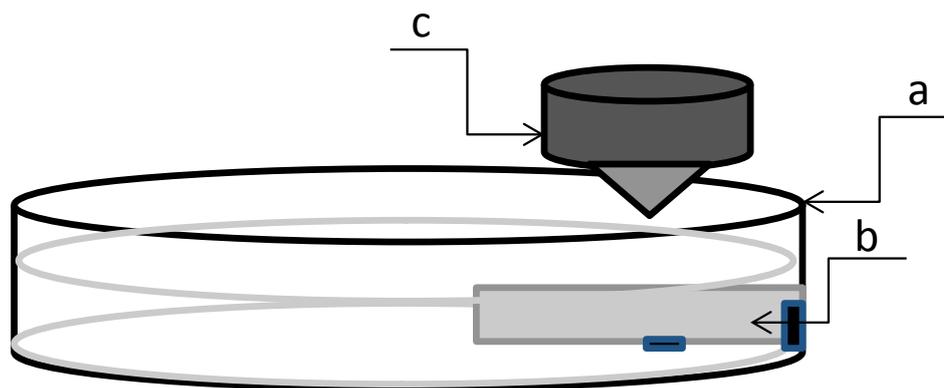


Рисунок 6. Экспериментальная кювета: а- чашка Петри, заполненная водой; b – стекло, закрепленное в кювете вертикально (верхняя кромка – на границе жидкости с воздухом); с – объектив микроскопа

2. Выяснение роли катионов в образовании EZ.

Следующая серия экспериментов имела целью сравнить рост EZ в растворах разных солей. Для этого были приготовлены 1 % водные растворы LiCl, NaCl и KCl. Экспериментальная кювета представляла собой чашку Петри с закрепленным в ней вертикально куском стандартного покровного стекла (рис. 6). Кювета заполнялась дистиллированной водой или солевым раствором. При этом стекло использовалось однократно, а чашка Петри тщательно промывалась дистиллированной водой перед каждым использованием. В каждом эксперименте время инкубации стекол составляло 4 часа.

В соответствии с полученными результатами (рис. 7), выраженность EZ уменьшалась в следующем порядке: раствор LiCl, дистиллированная вода, раствор NaCl. В растворе KCl EZ выявить не удалось.

Результаты не противоречат полученным в работе [24] данным о зависимости интенсивности фотолуминесценции EZ у поверхности нафiona на длине волны 508 nm от концентрации и типа катионов, присутствующих в окружающей жидкости (K^+ или Na^+). Существенную роль при этом, по мнению авторов, играет разница в плотности поверхностных зарядов на данных катионах – их расположение в ряду Гофмейстера, что определяет заряд полимерных нитей и дисперсных частиц нафiona. Если придерживаться факта, что в нашем эксперименте, кроме стекла, воды и соли, ничего нет (в отличие от нафiona, помещенного в воду [25]), то логике результатов не противоречит следующее предположение. В силу отрицательного заряда поверхности стекла, катионы, прежде всего, взаимодействуют с ней в соответствии с рядом Гофмейстера: $Li^+ > Na^+ > K^+$. Кроме того, Li^+ формирует вокруг себя плотную оболочку из диполей воды (космотроп), а K^+ (хаотроп) ослабляет силу естественных связей молекул воды между собой. Na^+ занимает промежуточное положение (слабый космотроп). Расчетные величины чисел гидратации при 25 °C составляют: для LiCl – 7,1, для NaCl – 3,5, и для KCl – 1,9 [30]. То есть, скопление у поверхности стекла ионов K^+ разрушает структуру воды, препятствуя образованию EZ, в то время как ионы Li^+ – наоборот, способствуют ее укреплению.

3. Измерение концентрации ионов в растворе у стеклянной поверхности и в объеме.

В следующей серии экспериментов была поставлена задача - оценить концентрацию солевого раствора в разных местах стакана: в пристеночном слое и в центре. Использовали два стакана одинаковой формы и объема – один из стекла, другой - из пластика. В качестве базового солевого раствора служил 3 % водный раствор NaCl. Растворы выдерживали в стаканах не менее часа, после чего производили отбор проб сухим шприцем (рис. 8).

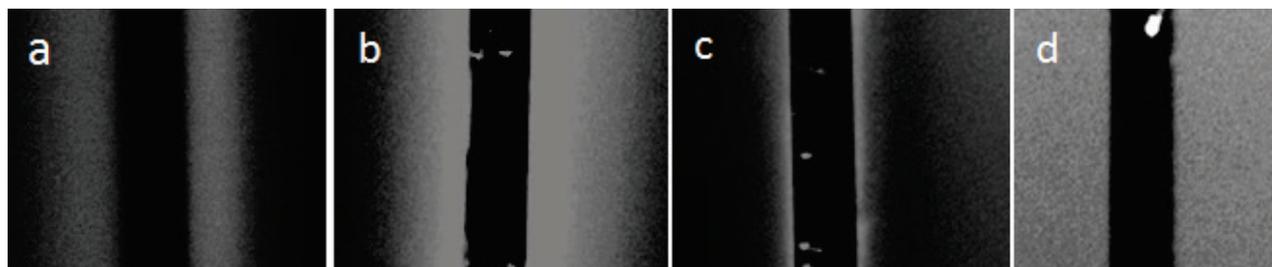


Рисунок 7. Величина EZ после 4х часовой инкубации стекол: а – в дистиллированной воде, b – в 1 %в растворе LiCl, с – в 1 %в растворе NaCl; d – в 1 %в растворе KCl. Толщина стекла – 0,16 mm



Рисунок 8. Отбор проб раствора из пристеночного слоя жидкости с помощью шприца. Пунктиром отмечен путь кончика иглы по стенке стакана во время аспирации. Пробу сравнения брали из объема жидкости ближе к центру стакана

Для анализа взятых проб использовали лабораторную установку, описанную ранее [31, 32]. Суть метода состоит в высушивании капель одинакового объема на поверхности кварцевого резонатора и отображении процесса фазовых переходов в них в виде «кривых высыхания» с помощью акустической импедансометрии (рис. 9).

Пробы, взятые возле стенки и в объеме раствора из стеклянного стакана (рис. 9а), разнокачественны. После испарения воды на кварцевой пластине остаются только кристаллы соли. Высота кривых пропорциональна массе осадка. Очевидно, что в пристеночном слое концентрация соли меньше (разница по массе сухого остатка составляет 26 %). Этот феномен не наблюдается в пластиковом стакане (рис. 9б). Суммарные данные по трем экспериментам представлены на диаграмме (рис. 10).

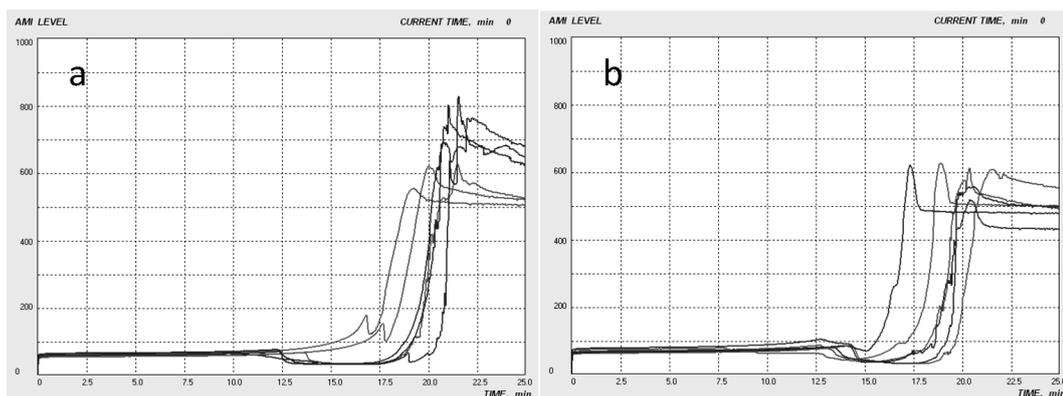


Рисунок 9. Интерфейс программы с экспериментальными данными. Каждая кривая отображает динамику акустомеханического импеданса (АМИ, у.е.) от времени (мин) при высыхании капли 3 % раствора NaCl объемом 3 μ l: а – проб, взятых из стеклянного стакана, б – проб, взятых из пластикового стакана. Светло-серый цвет соответствует пробам из пристеночного слоя, темно - серый – из объема раствора

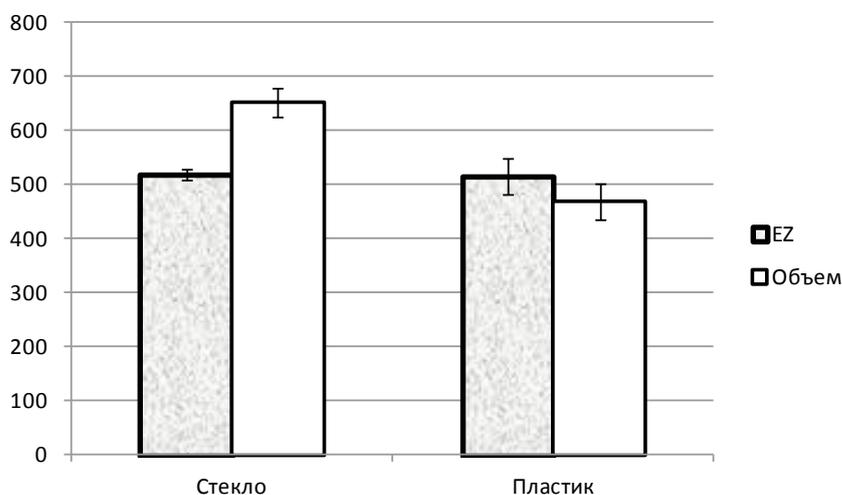


Рисунок 10. Значения АМИ (у.е.) после испарения свободной воды из капель 3 % раствора NaCl объемом 3 μ l из разных зон стеклянного и пластикового стаканов. Высота пропорциональна массе сухого остатка

Проведенные эксперименты приводят к следующим заключениям:

1. У поверхности стеклянного предмета (как плоского, так и округлого) при погружении в дистиллированную воду, образуется EZ. Ширина ее может достигать 500 мкм.
2. Из зоны вытесняются как коллоидные частицы, так и ионы.
3. Рост EZ происходит с равным успехом, как при дневном освещении, так и в темноте.
4. Присутствие в воде катионов существенно влияет на формирование EZ. Характер влияния определяется размером катиона (плотностью поверхностных зарядов).

Рассмотрим с этих позиций ряд экспериментальных фактов, представленных в литературе. В работе [33] рассматривается теоретически существующая связь между коэффициентом оптического преломления среды и ее электрической чувствительностью. Поскольку коэффициент преломления в EZ выше, чем в обычной воде, ее электрочувствительность (выражаемая через диэлектрическую проницаемость) также выше. Этот показатель предлагается использовать как индикатор степени структурирования воды в биологических объектах. Экспериментально установлено, что в водных растворах солей в процессе их хранения в закрытых сосудах (дни, до года) существенно возрастает электропроводность [34]. Более того, прослеживается прямая связь между площадью контакта воды со стенками сосуда и скоростью возрастания электропроводности. Электропроводность возрастала в равной степени, как при хранении сосуда на свету, так и в темноте. При хранении растворов в замороженном виде их электропроводность не менялась. Описано также явление аутоиксотропии, спонтанно возникающее при долгом хранении водных растворов [34, 35]. Этот феномен авторы объясняют формированием крупных водных кластеров, в котором важная роль принадлежит ионам, поскольку в деионизированной воде тиксотропия не наблюдалась. Казалось бы, все перечисленные эффекты укладываются в представление о сокращении объема свободной воды из-за роста EZ и связанного с этим повышения концентрации носителей заряда в ней. Вероятность такого сценария подтверждают результаты работ [36, 37], в которых проводится анализ данных по молекулярной сжимаемости водных растворов электролитов. Раствор рассматривается как совокупность гидратных комплексов растворенного вещества и свободного растворителя, плотность и сжимаемость которых существенно различаются. Показано, что концентрационная зависимость коэффициента активности растворителя имеет вид разрывной функции, причем, точка разрыва соответствует границе полной сольватации ионов. Предлагается корректировать концентрации компонентов раствора с учетом перехода части свободной воды в гидратные оболочки. В соответствии с этим, факт повышения электропроводности в долго хранившейся воде не вызывает удивления, а явление тиксотропии, по-видимому, может быть обусловлено приближением системы к границе полной сольватации. Но авторы [34, 35] придерживаются другого мнения – повышение электропроводности происходит за счет активизации механизма протонного транспорта вдоль цепочек водородных связей в воде через «прыжок» или туннелирование протона от одной водной молекулы к другой (механизм Гроттуса [38]). В качестве аргумента приводятся эксперименты со сверхвысокими разведениями солевых растворов, сопровождающимися периодическим энергичным встряхиванием пробирок - «закачиванием кинетической энергии» для запуска данного механизма. Кластеризация водных молекул, по мнению авторов, способствует процессу транспорта протонов описанным способом.

Сольватация ионов, как известно [39], процесс самопроизвольный и экзотермический. Требуется ли энергетических затрат образование EZ у гидрофильной поверхности? Физическая адсорбция возникает за счет свободной энергии поверхности, обусловленной неуравновешенностью частиц, образующих поверхностный слой [40]. Притягивая к себе частицы из другой фазы, частицы поверхностного слоя уменьшают свою неуравновешенность, устанавливая связь с адсорбированными частицами и выделяя при этом энергию. Процессы, сопровождающиеся снижением свободной энергии системы, как известно, протекают самопроизвольно. Как следует из работы [41], энергия электростатической адсорбции молекул воды к поверхности кристалла NaCl(001) при образовании монослоя сравнима по величине с энергией водородной связи. Электростатическое поле поверхности кристалла убывает с увеличением расстояния экспоненциально; для образования второго и последующих слоев энергия поверхности ничтожно мала, поэтому молекулы второго и последующих слоев удерживаются благодаря взаимодействию с подлежащими слоями. Суммарная энергия связи молекул воды с поверхностью кристалла NaCl(001) авторами работы [42] определена в $-40 \text{ кДж}\cdot\text{М}^{-1}$; энтальпия конденсации воды в объеме при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ – $-44 \text{ кДж}\cdot\text{М}^{-1}$. Так что при комнатной температуре энергия кластерообразования в воде и энергия адсорбции воды к поверхности NaCl(001) оказались сопоставимыми. По данным работы [43], на основе расчета термодинамических параметров, молекулы воды на поверхности NaCl(001) имеют более сильные связи с поверхностью и более четкую структуру по сравнению со свободной водой.

Еще в 1918 году было определено [44] число молекулярных слоев воды, адсорбированной к поверхности стекла и слюды. Для покровного стекла это число составляло порядка четырех, для слюды – два. Адсорбция воды поверхностью слюды – экзотермический процесс. В начале адсорбции молекулы воды на поверхности образуют неупорядоченные островки и имеют большую энтропию, чем в водной среде, но, по мере заполнения

«пустот» на поверхности, энтропия снижается, и степень упорядоченности молекул становится больше, чем в жидкой фазе. В настоящее время можно считать установленным, что первый слой водных молекул на гидрофильной поверхности имеет льдоподобное строение [41]. Этот факт подтвержден неоднократно с помощью разных методов исследования; образование льдоподобной пленки происходит даже при комнатной температуре [45-49].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментов, анализа литературы и размышлений о физической сущности явления приводят к следующему заключению. На гидрофильной поверхности в силу физической адсорбции при комнатных условиях уже существуют молекулярные слои воды. Из них первый, прилегающий непосредственно к поверхности, имеет гексагональное льдоподобное строение и служит матрицей для организации последующих слоев. При погружении данной поверхности в воду при постоянстве температуры и давления слои начинают нарастать, следуя этой структуре. Процесс при этом сопровождается снижением свободной энергии системы, поэтому происходит самопроизвольно, не требуя притока внешней энергии. Квази-кристаллическая структура EZ обладает двойным лучепреломлением. Трудно ожидать, что эта жидкокристаллическая структура будет иметь точно такую же потенцию к хемилюминесценции, что и свободная вода [23]. Большой латентный период и меньшая интенсивность эмиссии, по-видимому, может объясняться структурной упорядоченностью приповерхностной воды. Повышение электропроводности воды при хранении является следствием вытеснения носителей заряда из объема, занимаемого пристеночным слоем, в снижающийся объем свободной воды. В процессе также участвуют коллоидные частицы и ионы. Влияние последних неоднозначно в зависимости от их положения в ряду Гофмейстера (анионы также следует учитывать как дополнительные объекты гидратации). Обратимый переход свободной воды в связанную объясняет тиксотропные свойства воды. В книге [16, с. 174] приводится следующий интересный факт: «Если заполнить стакан водой до краев, а затем добавить соль до образования «горки» на дне, стакан не переполнится. Добавленный объем как бы исчезает». Однако этот факт легко может быть объясним, если принять во внимание фазовый переход воды при формировании гидратных оболочек вокруг микрокристаллов и ионов соли. Более плотная упаковка молекул воды при этом приводит к снижению ее объема. Таким образом, пристеночная «поливода» и структурированная вода гидратных оболочек принципиально могут представлять одну и ту же субстанцию [10]. Невольно вспоминаются «Начала» Исаака Ньютона [50]: «Не должно принимать в природе иных причин сверх тех, которые истинны и достаточны для объяснения явлений... природа ничего не делает напрасно, а было бы напрасным совершать многим то, что может быть сделано меньшим. Природа проста и не роскошествует излишними причинами вещей». С интересом будем ждать новых экспериментальных фактов и мнений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПФ РАН (проект № 0035-2014-0008).

Список литературы / References:

1. Henniker J.C. The depth of the surface zone of a liquid. *Rev. Mod. Phys.*, 1949, vol. 21, iss. 2, pp. 322-341.
2. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Федякин Н.Н., Талаев М.В., Ершова И.Г. Модифицированное состояние воды и других жидкостей. *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1967, № 10, с. 2178. [Derjagin B.V., Churaev N.V., Fedyakin N.N., Talaev M.V., Ershova I.G. Modified state of water and other liquids. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, seriya khimicheskaya*, 1967, no. 10, p. 2178. (In Russ.)]
3. Gould S.J. *The Mismeasure of Man*. Norton, 1996, 448 p.
4. Franks F. *Polywater*. Cambridge, MA: The MIT Press, 1982, 208 p.
5. Дерягин Б.В. Новые данные о сверхплотной воде. *Успехи физических наук*, 1970, т. 100, № 4, сс. 726-728. [Derjagin B.V. New data on superdense water. *Uspehi fizicheskikh nauk*, 1970, vol. 100, iss. 4, pp. 726-728. (In Russ.)]
6. Дерягин Б. Аномальная вода - гипотезы и факты, URL: o8ode.ru/article/water/udivit/anomalwater.htm, 11.03.2007. [Derjagin B. Abnormal water - hypotheses and facts, URL: o8ode.ru/article/water/udivit/anomalwater.htm, 11.03.2007 (In Russ.)]
7. Lippincott E.R., Stromberg R.R., Grant W.H., Cessac G.L. Polywater. *Science*, 1969, vol. 164, pp. 1482-1487.
8. Rousseau D.L., Porto S.P.S. Polywater: polymer or artifact? *Science*, 1970, vol. 167, pp. 1715-1719.
9. Davis R.E., Rousseau D.L., Board R.D. "Polywater": Evidence from electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) of a complex salt mixture. *Science*, 1971, vol. 171, pp. 167-170.
10. Kurtin S.L., Mead C.A., Mueller W.A., Kurtin B.C., Wolf E.D. "Polywater": a hydrosol? *Science*, 1970, vol. 167, pp. 1720 -1722.

11. Rousseau D.L. "Polywater" and sweat: similarities between the infrared spectra. *Science*, 1971, vol. 171, pp. 170-172.
12. Гинзбург В.Л. Какие проблемы физики и астрофизики представляются сейчас особенно важными и интересными? *УФН*, 1971, т. 103, № 87, с. 93-94. [Ginzburg V.L. What problems of physics and astrophysics seem to be especially important and interesting? *Uspehi fizicheskikh nauk*, 1971, vol. 103, no. 87, pp. 93-94. (In Russ.)]
13. Derjaguin B.V., Churaev N.V. Nature of "Anomalous Water". *Nature*, 1973, vol. 244, pp. 430-431.
14. Derjagin B.V., Sorin Z.V., Rabinovich Ya.I., Churaev N.V. Results of analytical investigation of the composition of "anomalous" water. *Journal of colloid and Interface science*, 1974, vol. 46, iss. 3, pp. 437-441.
15. Дерягин Б.В. Мир коллоидно-поверхностных явлений. *Вестник АН СССР. Рубрика «Из рабочей тетради исследователя»*, 1990, № 9, с. 68-75. [Derjagin B.V. The world of colloid-superficial phenomena. *Vestnik Akademii Nauk SSSR. The heading "From the notebook of the researcher"*, 1990, no. 9, pp. 68-75. (In Russ.)]
16. Pollack G. *The fourth phase of water: beyond solid, liquid, and vapor*. Ebner and Sons Publishers, 2013, 320 p.
17. Zheng J., Chin W.-C., Khijniak E., Khijniak E. Jr., Pollack G. Surfaces and interfacial water: evidence that hydrophilic surfaces have long-range impact. *ACIS*, 2006, vol. 127, pp. 19-27.
18. Yoo H., Paranj R., Pollack G. Impact of hydrophilic surfaces on interfacial water dynamics probed with NMR spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, vol. 2, iss. 6, pp. 532-536.
19. Rohani M., Pollack G. Flow through horizontal tubes submerged in water in the absence of a pressure gradient: mechanistic considerations. *Langmuir*, 2013, vol. 29, pp. 6556-6561.
20. So E., Stahlberg R. & Pollack G. H. Exclusion zone as intermediate between ice and water. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 2011, vol. 153, p. 9.
21. Bunkin N.F., Ignatiev P.S., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Zakharov S.D., Zinchenko A.A. Study of the phase states of water close to nafion interface. *Water*, 2013, vol. 1, DOI: 10.14294.
22. Bunkin N.F., Gorelik V.S., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Suyazov N.V. Colloidal Crystal Formation at the "Nafion–Water" Interface. *J. Phys. Chem. B*, 2014, vol. 118, iss.12, pp. 3372-3377, DOI: 10.1021/jp4100729.
23. Gudkov S.V., Astashev M.E., Bruskov V.I., Kozlov V.A., Zakharov S.D., Bunkin N.F. Self-oscillating water chemiluminescence modes and reactive oxygen species generation induced by laser irradiation; effect of the exclusion zone created by nafion. *Entropy*, 2014, vol. 16, pp. 6166-6185, DOI: 10.3390/e16116166.
24. Bunkin N.F., Kozlov V.A., Aliev I.N., Molchanov I.I., Abdullaev S.A., Belosludtsev K.N., Astashev M.E., Gudkov S.V. Investigation of the phase states of aqueous salt solutions near a polymer membrane surface. *Physics of Wave Phenomena*, 2015, Vol. 23, iss. 4, pp. 255-264.
25. Astashev M.E., Gudkov S.V., Le Chevalier L., Kozlov V.A., Tuan V.M., Molchanov I.I., Bunkin N.F. Non-invasive laser diagnostics of swelling nafion in water and aqueous solutions of salts. *Water conference, 2016*.
26. Segarra-Martí J., Roca-Sanjuán D., Merchán M. Can the hexagonal ice-like model render the spectroscopic fingerprints of structured water? Feedback from quantum-chemical computations. *Entropy*, 2014, vol. 16, pp. 4101-4120, DOI: 10.3390/e16074101.
27. URL: vegasd.ru/whats_glass_surface.
28. Вагнер Г.А. *Научные методы датирования в геологии, археологии и истории*. М.: Техносфера, 2006, 575 с. [Wagner G.A. *Scientific methods of dating in geology, archeology and history*. М.: Technosfera, 2006, 575 p. (In Russ.)]
29. Марченко Р.Т. *Физическая и коллоидная химия*. М.: Высшая школа, 1965, 374 с. [Marchenko R.T. *Physical and colloid chemistry*. М.: Visshaya Shkola, 1965, 374 p. (In Russ.)]
30. Робинсон Р., Стокс Р. *Растворы электролитов*. Москва: ИЛ, 1963, 643 с. [Robinson R., Stokes R. *Solutions of electrolytes*. М: Inostrannaya Literatura, 1963, 643 p. (In Russ.)]
31. Yakhno T.A., Sanin A.G., Vacca C.V., Falcione F., Sanina O.A., Kazakov V.V., Yakhno V.G. A new technology for studying multicomponent liquids using a quartz crystal resonator: theory and applications. *Technical Physics*, 2009, vol. 54, iss. 10, pp. 1423-1430.
32. Yakhno T.A., Sanin A.G., Sanina O.A., Yakhno V.G. Dynamics of mechanical properties of drying drops of biological liquids as a reflection of the features of self-organization of their components from nano- to microlevel. *Biophysics*, 2011, vol. 56, iss. 6, pp. 1005-1010.
33. Tychinsky V. High electric susceptibility is the signature of structured water in water-containing objects. *Water*, 2011, DOI: 10.14294/Water.2011.8.
34. Verdel N., Jerman I., Krasovec P. Conductivity measurements as a possible means to measure the degree of water ordering. *Journal of Physics: Conference Series*, 2011, vol. 329, pp. 1-8.
35. Verdel N., Jerman I., Bukovec P. The "autothixotropic" phenomenon of water and its role in proton transfer. *Int. J. Mol. Sci.*, 2011, vol. 12, pp. 7481-7494, DOI: 10.3390/ijms 12117481.

36. Афанасьев В.Н., Зайцев А.А. Особенности структурного состояния растворителя в растворах электролитов. *Журнал структурной химии*, 2006, т. 47, с. 94-101. [Afanasyev V.N., Zaitsev A.A. Features of the structural state of the solvent in electrolyte solutions. *Zhurnal Strukturnoi Himii*, 2006, vol. 47, pp. 94-101. (In Russ.)]
37. Афанасьев В.Н. Количественная оценка разрывной функции растворителя в водных растворах электролитов. *Журнал структурной химии*, 2013, т. 54, № 1, с. 82-94. [Afanasyev V.N. Quantitative evaluation of the discontinuous function of a solvent in aqueous solutions of electrolytes. *Zhurnal Strukturnoi Himii*, 2013, vol. 54, no. 1, pp. 82-94. (In Russ.)]
38. Agmon N. The Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, vol. 244, iss. 5, pp. 456-462.
39. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. *Общая и неорганическая химия*. М.: Химия, 2000, 591 с. [Karapetyants M.Kh., Drakin S.I. *General and inorganic chemistry*. М.: Khimiya, 2000, 591 p. (In Russ.)]
40. Фролов В.В. *Химия*. М: Высшая школа, 1986, 544 с. [Frolov V.V. *Chemistry*. М: Visshaya Shkola, 1986, 544 p. (In Russ.)]
41. Ewing G.E. Ambient thin film water on insulator surfaces. *Chem. Rev.*, 2006, vol. 106, pp. 1511-1526.
42. Engkyist O., Stone A.J. Adsorption of water on NaCl(001). I. Intermolecular potentials and low temperature structures. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, vol. 110, p. 12089, DOI: 10.1063/1.479144.
43. Foster M., Ewing G.E. Adsorption of water on the NaCl(001) surface. II. An infrared study at ambient temperatures. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, vol. 112, p. 6817, DOI: 10.1063/1.481256.
44. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, vol. 40, iss. 9, pp. 1361-1403, DOI: 10.1021/ja02242a004.
45. Spagnoly C., Loos K., Ulman A., Cowman M. K. Imaging structured water and bound polysaccharide on mica surface at ambient temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, iss. 23, pp. 7124-7128.
46. Aarts I.M.P., Pipino A.C.R., Hoefnagels J.P.M., Kessels W.M.M., van de Sanden M.C.M. Quasi-ice monolayer on atomically smooth amorphous SiO₂ at room temperature observed with a high-finesse optical resonator. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, vol. 95, p. 166104.
47. Asay D.B., Kim S.H. Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature. *J. Phys. Chem. B.*, 2005, vol. 109, pp. 16760-16763.
48. Teschke O. Imaging ice-like structures formed on HOPG at room temperature. *Langmuir*, 2010, vol. 26, iss. 22, pp. 16986-16990.
49. Wang Ya, Duan Zh., Fan D. An ion diffusion method for visualizing a solid-like water nanofilm. *Scientific Reports*, 2013, vol. 3, p. 3505, DOI: 10.1038/screp03505.
50. Ньютон И. *Математические начала натуральной философии*. М: Наука, 1989, с. 501-504. [Newton I. *Mathematical Principles of Natural Philosophy*. М: Nauka, 1989, p. 501-504. (In Russ.)]

ON THE INTERACTION OF WATER WITH HYDROPHILIC SURFACES

Yakhno T.A., Yakhno V.G.

FRC Institute of Applied Physics Russian Academy of Science

Ulyanov St., 46, Nizhny Novgorod, 603950, Russia; e-mail: yakhta13@gmail.com

Abstract. The history of the study of the interaction of water with hydrophilic surfaces, including the phenomenon of "polywater", is briefly considered. On the example of glass objects immersed in water, the formation of an "exclusion zone" (EZ) was traced, the decrease in the ion concentration in the EZ and its liquid crystal structure was confirmed. It is shown that EZ is formed both under illumination and in darkness. Molecular mechanisms of formation and growth of EZ are considered, which are based on physical adsorption caused by a decrease in the free energy of the system. The presence of cations in water significantly influences the formation of EZ. The nature of the effect is determined by the size of the cation (the density of surface charges). Based on literature data and the results of the study, the unified nature of the formation of hydrated shells around ions and the organization of EZ is discussed.

Key words: water; hydrophilic surfaces; EZ; physical adsorption; glass hydration.