

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ ВОДЫ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ФАЗОВОЙ МИКРОСКОПИИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Н. Ф. Бункин^{a,c,d}, В. С. Горелик^{b,c}, В. А. Козлов^{a,c**},
А. В. Шкирин^{a,e***}, Н. В. Суязов^{a****}*

^a *Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^b *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^c *Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана
105005, Москва, Россия*

^d *Институт биофизики клетки Российской академии наук
142290, Пущино, Московская обл., Россия*

^e *Национальный государственный ядерный университет «МИФИ»
115409, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 марта 2014 г.

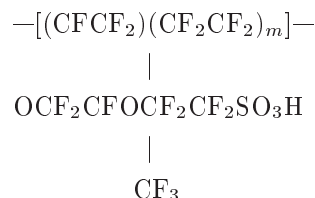
В эксперименте по фазовой микроскопии показано, что в приповерхностном слое воды вблизи поверхности полимерной мембраны нафiona коэффициент преломления возрастает примерно в 1.1 раза по сравнению с объемной водой. Кроме того, этот слой обладает свойством двулучепреломления. Проведены эксперименты по УФ-облучению сухого (безводного) и набухшего в воде нафiona в геометрии скользящего падения. В этих экспериментах были изучены спектры вынужденной люминесценции. Получено, что эти спектры в обоих случаях одинаковы. При этом для сухого нафiona люминесценция может быть возбуждена только при условии, что зондирующее излучение облучает поверхность полимера. В то же время люминесценция набухшего нафiona может быть возбуждена и в том случае, если расстояние между оптической осью и поверхностью составляет несколько сотен микрометров.

DOI: 10.7868/S0044451014110169

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее распространенной мембраной для низкотемпературных (ниже 1000 °С) топливных элементов является перфторированная ионообменная мембрана нафion (NafionTM), разработанная компанией DuPont [1]. Нафion (см. обзор

[2]) представляет собой сополимер тетрафторэтилена и сомономера, имеющего боковые цепи перфторированного винилового эфира, оканчивающиеся сульфогруппами:



Здесь m — количество боковых цепей. При набухании нафiona в воде в нем образуются каналы разме-

*E-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru

**E-mail: v.kozlov@hotmail.com

***E-mail: avshkirin@mephi.ru

****E-mail: nvs@kapella.gpi.ru

ром 2–3 нм. При этом концевая сульфогруппа SO_3H диссоциирует в воде с отрывом протона:



т. е. внутренняя поверхность образующихся каналов заряжена отрицательно. Поэтому внутри таких каналов втягиваются положительные ионы, а отрицательные отталкиваются, что и обуславливает ионообменные свойства мембраны нафiona. Это вызывает интерес у биофизиков, поскольку точно так же ведут себя клеточные мембраны: селективно пропускают один тип ионов и выталкивают другой [3]. Кроме того, набухший в воде нафion проявляет гидрофильные свойства, т. е. должен оказывать влияние на приповерхностные слои воды. Следует отметить, что проблема взаимодействия гидрофильной либо гидрофобной поверхности с полярными жидкостями до сих пор полностью не решена (см. монографию [4] и цитированную там литературу). Тем не менее общепринятая точка зрения заключается в том, что пространственный масштаб, внутри которого молекулярная структура воды изменена за счет взаимодействия с твердой подложкой, порядка нескольких нанометров, что связано с короткодействующими дисперсионными силами.

В то же время, согласно работам [5–12], в воде вблизи поверхности нафiona возникает протяженная область, из которой эффективно выталкиваются коллоидные частицы микронного размера, поэтому в работе [5] эта область была названа исключенной зоной (exclusion zone). По данным просвечивающего оптического микроскопа [6] размер этой области (около 220 мкм) растет со временем [5, 6] и зависит от диаметра коллоидных частиц, их концентрации и материала [10]. Кроме того, в работе [9] приводятся данные о том, что исключенная зона обладает свойством двулучепреломления. Наконец, в работах [10, 11] было получено, что в исключенной зоне возникает полоса поглощения на длине волны $\lambda = 270$ нм. Отметим в заключение, что способность выталкивать коллоидные частицы была отмечена не только для набухшего в воде нафiona, но и для других гидрофильных поверхностей, в частности, погруженных в воду биологических тканей, например, сосудистого эндотелия [12].

Резюмируя обзор работ, посвященных исключенной зоне, следует признать, что вопрос о существенном расхождении ширины исключенной зоны и пространственного масштаба, обусловленного действующими со стороны поверхности дисперсионными силами [4], остается открытым. Цель данной работы — выяснение природы этого расхождения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Приготовление образцов

В экспериментах были изучены образцы нафiona производства компании DuPont толщиной 175 мкм. Использовалась деионизованная вода с удельным сопротивлением 7 МОм·см и $\text{pH} = 5.5\text{--}5.8$. Ниже описаны эксперименты по измерению коэффициента преломления, исследованию двулучепреломления и УФ-стимулированной люминесценции в воде вблизи поверхности нафiona.

2.2. Эксперимент по измерению коэффициента преломления вблизи поверхности нафiona

Для исследования коэффициента преломления воды вблизи нафiona мы использовали методику фазовой микроскопии, которая оказалась очень эффективной при исследовании коллоидных систем, см. наши предыдущие работы [13–18]. Микроскоп является двухканальным устройством: один канал представляет собой обычный микроскоп белого света, а другой является интерферометром высокого разрешения. Принципиальная схема интерферометрического канала приведена на рис. 1. Излучение второй гармоники YAG:Nd^{3+} -лазера 1 на длине волны $\lambda = 532$ нм пропускается через полуволновую пластинку 2 и расщепляется на поляризационном

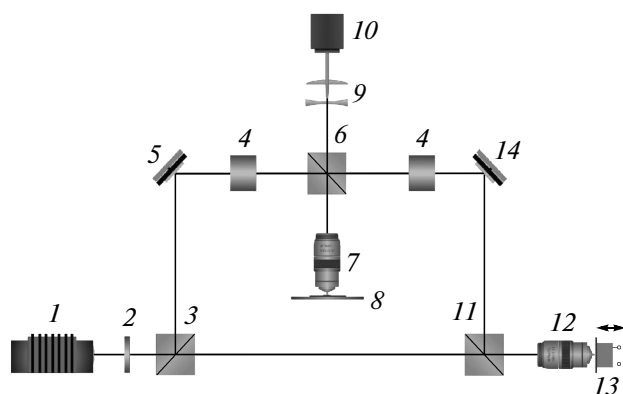


Рис. 1. Схема интерференционного канала микроскопа: 1 — YAG:Nd^{3+} -лазер; 2 — полуволновая пластинка; 3, 11 — поляризационные светоделители; 4 — поляризационные элементы; 5 — призменное зеркало; 6 — светоделитель; 7, 12 — микробъективы; 8 — кювета; 9 — телескопическая система; 10 — приемная матрица CMOS; 13 — пьезоэлектрический модулятор; 14 — зеркало

светоделителе 3. Далее один луч поступает в предметное плечо интерферометра, а другой — в опорное плечо. Поляризационные элементы 4 необходимы для коррекции интенсивностей интерферирующих световых волн. Оптическая волна в предметном плече, отразившись от призменного зеркала 5, вновь расщепляется на светоделителе 6, после чего через микрообъектив 7 поступает внутрь кюветы 8 с жидким образцом. Высота слоя жидкости в кювете задается изготовленной в виде кольца прокладкой из нафiona толщиной $l = 175$ мкм. Излучение, отраженное от зеркального дна кюветы, через телескопическую систему 9 поступает на вход приемной матрицы CMOS 10. В то же время опорный луч, проходя через светоделитель 11 и микрообъектив 12, отражается от глухого зеркала, закрепленного на пьезоэлектрическом модуляторе 13 в фокальной плоскости микрообъектива 12. Затем этот луч с помощью зеркала 14 и светоделителя 6 смешивается с опорным лучом на приемной матрице 10 и обрабатывается с помощью компьютера (на рис. 1 не указан).

Обработка интерференционной картины заключается в следующем. Для каждого пикселя матрицы 10 измеряется интенсивность I интерференционной картины:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta + I_{str}, \quad (1)$$

где I_1 и I_2 — интенсивности интерферирующих опорной и предметной волн, I_{str} — вклад, обусловленный случайной дифракцией на оптических неоднородностях, δ — разность фаз. Единственной известной величиной является полная интенсивность I , в то время как наша цель — найти величину δ . Для этого глухое зеркало 13 в опорном плече с помощью пьезоэлемента смещается вдоль оптической оси на некоторое фиксированное расстояние, что приводит к дополнительному фазовому набегу Δ . Искомая величина δ определяется путем измерения интенсивности I для четырех известных значений Δ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) и решения соответствующей системы уравнений

$$\begin{aligned} I(1) &= I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\delta + \Delta_1) + I_{str}, \\ I(2) &= I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\delta + \Delta_2) + I_{str}, \\ I(3) &= I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\delta + \Delta_3) + I_{str}, \\ I(4) &= I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\delta + \Delta_4) + I_{str} \end{aligned} \quad (2)$$

для каждого пикселя матрицы 10. Отметим, что в пределах точности наших измерений можно считать, что $I_{str} \approx 0$.

Полагая, что показатель преломления жидкости пространственно-неоднороден, т. е. $n = n(x, y)$, где

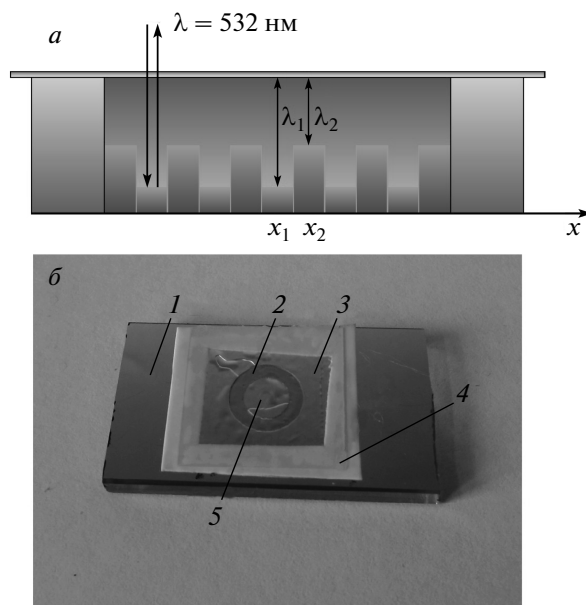


Рис. 2. Изображение кюветы. Показатель преломления измеряется вдоль оси абсцисс как функция расстояния x от границы кольцевой прокладки из нафiona (а); фотография кюветы с дифракционной решеткой (б): 1 — дифракционная решетка; 2 — кольцевая прокладка из нафiona; 3 — покровное стекло; 4 — тefлоновая пленка; 5 — жидкий образец

x, y — координаты в плоскости жидкого образца, для величины δ имеем

$$\delta(x, y) = \frac{4\pi}{\lambda} n(x, y)l. \quad (3)$$

Наша задача — определить область (x, y) вблизи границы нафion–вода, внутри которой величина $n(x, y) \neq n_0$, где n_0 — равновесное значение коэффициента преломления воды. Отметим в заключение, что микроскоп был откалиброван по водным суспензиям монодисперсных частиц с известным значением n .

Схематично кювета с жидким образцом представлена на рис. 2а. В качестве дна кюветы использовалась металлическая дифракционная решетка с известным периодом и высотой штриха. Использование дифракционной решетки обусловлено тем фактом, что мы работаем с оптическим микроскопом, т. е. должны увидеть изображение какого-то объекта. В этом смысле нам было удобно использовать дифракционную решетку: оптическая система юстировалась по критерию максимально резкого изображения штрихов решетки во всем поле зрения микроскопа.

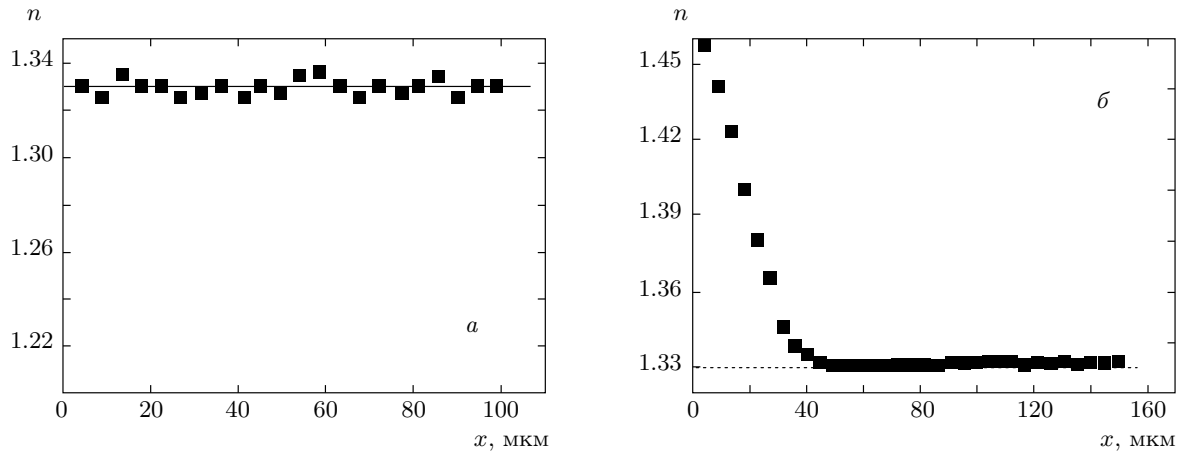


Рис. 3. Пространственное распределение коэффициента преломления воды в отсутствие прокладки из нафiona (а) и при наличии прокладки (б). В последнем случае начало координат выбрано на границе с нафioном

па. Капля деионизованной воды наносилась на поверхность решетки внутри прокладки из нафiona. Сверху к прокладке прижималось покровное стекло; в процессе заполнения кюветы принимались специальные меры для того, чтобы кювета была заполнена водой как можно более однородно, т. е. чтобы отсутствовали воздушные полости. Дифракционная решетка имела период 0.9 мкм; высота штрихов решетки лежала в диапазоне $84 \text{ нм} < h < 87 \text{ нм}$, что существенно меньше высоты $l = 175 \text{ мкм}$ слоя жидкости в кювете. Как будет показано ниже, это приводило к слабому разбросу измеренных значений коэффициента преломления, который проявлялся вдали от прокладки из нафiona. Конструкция кюветы позволяла нам проводить эксперименты с прокладкой из нафiona либо без нее; методика эксперимента основана на сравнении результатов, полученных в обоих случаях. Для этого мы использовали тефлоновую пленку такой же толщины l , из которой вырезался квадрат, внутрь которого помещалось (или не помещалось) кольцо из нафiona (рис. 2б).

Как уже отмечалось, мы использовали непрерывное излучение на длине волны $\lambda = 532 \text{ нм}$, которое в воде практически не поглощается. Излучение с интенсивностью $\sim 1 \text{ Вт/см}^2$ фокусируется внутрь жидкого образца. При этом размер лазерного пятна на поверхности решетки был примерно 5 мкм, что задавало точность наших пространственных измерений. Чтобы получить однородное распределение температуры по всему образцу, дифракционная решетка была закреплена на элементе Пельтье с водяным охлаждением и термостатировалась при температуре $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$. Наличие покровного стекла га-

рантировало отсутствие поверхностного испарения и возникающих температурных градиентов. Измерения дают мгновенные значения показателя преломления; время снятия одной экспериментальной точки соответствует нескольким десяткам миллисекунд. Перед проведением измерений прокладка из нафiona вымачивалась в воде в течение пяти часов.

На рис. 3а приведено распределение коэффициента преломления в воде вдоль оси абсцисс; прокладка из нафiona отсутствовала. На этом графике начало координат было выбрано произвольно. Полученная зависимость не имеет никаких особенностей: во всей области измерений коэффициент преломления воды равен $n_0 = 1.33$, что соответствует литературным данным по коэффициенту преломления воды в оптическом диапазоне, т. е. можно считать, что наша измерительная установка хорошо откалибрована. Небольшие отклонения от этой величины имеют порядок $7 \cdot 10^{-3}$, что связано с разбросом высот штрихов дифракционной решетки.

На рис. 3б приведено распределение коэффициента преломления в присутствии прокладки из нафiona; начало координат (с точностью 5 мкм) соответствует границе нафiona. Как следует из этого графика, на самой границе коэффициент преломления $n|_{x=0} = 1.46 \approx 1.1n_0$. При удалении от границы коэффициент преломления уменьшается, достигая равновесного значения n_0 примерно на расстоянии $x = 50 \text{ мкм}$.

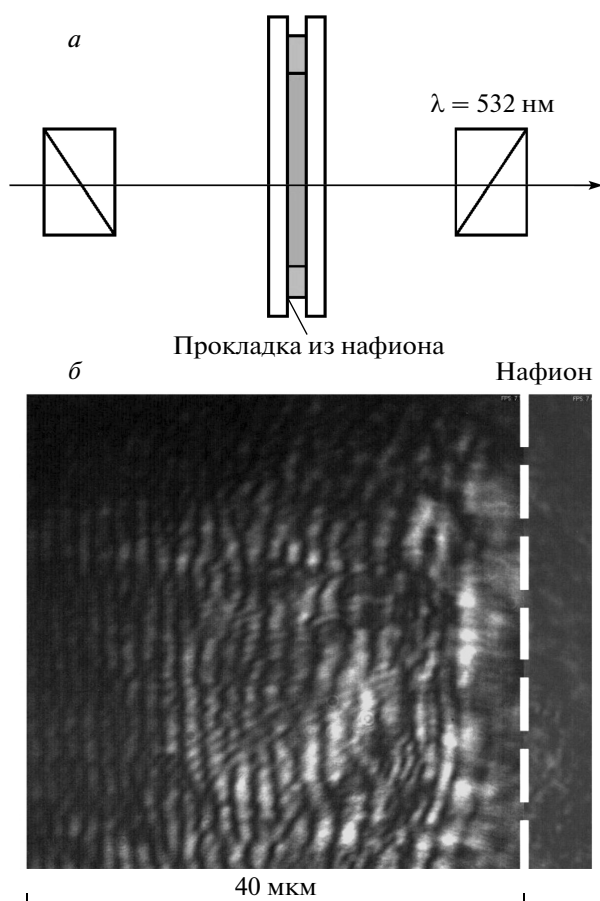


Рис. 4. Анизотропные свойства воды вблизи поверхности нафтона: *a* — схема эксперимента; *b* — картина излучения за вторым поляризатором

2.3. Исследование оптической анизотропии воды вблизи поверхности нафтона

Мы также исследовали анизотропные свойства воды вблизи поверхности нафтона (рис. 4). В этом эксперименте кювета с жидкостью помещалась между двумя скрещенными поляризаторами и просвечивалась излучением на длине волны $\lambda = 532$ нм (рис. 4*a*). Как и ранее, в качестве прокладки использовался нафтон или тефлон толщиной 175 мкм. В случае прокладки из тефлона излучение не проникало за второй поляризатор. В случае прокладки из нафтона излучение, проходившее вблизи границы с нафтоном, проходило за второй поляризатор (рис. 4*b*). Таким образом, вблизи поверхности нафтона жидкость обладает анизотропными свойствами, причем картина излучения имеет вид чередующихся светлых и темных полос, ориентированных вдоль границы нафтона.

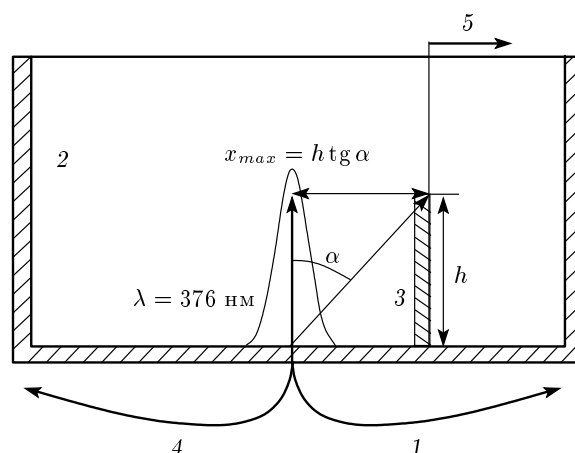


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для измерения интенсивности люминесценции сухого нафтона: 1 — многомодовое оптическое волокно зондирующего излучения с гауссовым профилем интенсивности; 2 — тефлоновая кювета; 3 — пластинка нафтона высотой h ; 4 — многомодовое приемное оптическое волокно; 5 — столик с микрометрической подачей. Расстояние x_{max} задает максимальное расстояние, в пределах которого люминесценция может быть возбуждена. При измерении люминесценции набухшего нафтона кювета 2 заполнена водой и повернута на угол $\alpha > 17^\circ$ против часовой стрелки, чтобы избежать попадания на пластинку нафтона 3 блика отраженного от поверхности воды зондирующего излучения

2.4. Исследование вынужденной люминесценции из воды вблизи нафтона

Далее мы провели эксперимент, схема которого приведена на рис. 5. Зондирующее излучение лазерного диода на длине волны $\lambda = 376$ нм вводилось в многомодовое оптическое волокно 1 с диаметром сердцевинки 50 мкм. Волокно 1 имело числовую апертуру 0,3, т. е. максимальный угол расходимости выходного излучения $\alpha = \arcsin 0.3 = 17^\circ$. Волокно 1 и идентичное ему волокно 4 принимаемого сигнала были заведены в отверстие в центре дна цилиндрической кюветы из тефлона 2, т. е. оптическая ось системы совпадала с осью кюветы. Квадратная пластинка нафтона 3 высотой $h = 4$ мм и толщиной $d = 175$ мкм закреплялась параллельно оптической оси, т. е. эксперимент проводился в геометрии скользящего падения. Выходное окно волокна 1 совпадало с нижней границей пластинки нафтона.

Когда мы исследовали образцы сухого нафтона, кювета была пуста, в то время как при исследовании образцов набухшего в воде нафтона (пластинка

нафиона предварительно вымачивалась в воде в течение 5 ч) кювета была заполнена водой. В экспериментах с набухшим нафионом было необходимо исключить засветку поверхности нафиона бликом отраженного от поверхности воды зондирующего излучения. Для этого оптическая ось системы поворачивалась на угол $\alpha > 17^\circ$ относительно горизонтальной плоскости, и все зондирующее излучение, падающее из воды на ее поверхность, отражалось в сторону от поверхности нафиона. Излучение на длине волны $\lambda = 376$ нм вызывало люминесценцию нафиона в спектральном диапазоне от 460 до 650 нм. Сигнал люминесценции поступал на вход приемного волокна 4, а затем на вход миниспектрометра. Диффузное рассеяние люминесценции на стенках тefлоновой кюветы приводило к эффективному росту излучающего объема, т. е. к росту полезного сигнала. Проверялось, что в отсутствие нафиона люминесценция из воды в указанном спектральном диапазоне отсутствует.

Пластинка нафиона закреплялась на столике 5 с микрометрической горизонтальной подачей. Микрометрический винт вращался в одном направлении во избежание гистерезиса пружины, и пластинка все время отодвигалась от оптической оси. Мы исследовали спектр люминесценции сухого и набухшего в воде нафиона в зависимости от расстояния x между оптической осью и плоскостью, на которой закреплялась пластишка нафиона 3; положение этой плоскости было выбрано за начало координат. Максимальный сигнал люминесценции соответствует ситуации, когда оптическая ось проходит через центр пластишки нафиона 3, т. е. пластишка расположена в точности над выходным отверстием оптоволоконного жгута 1. С учетом толщины пластишки $d = 175$ мкм максимум люминесценции в пределах точности наших экспериментов соответствует расстоянию $x_0 = 100$ мкм от начала координат. При высоте пластины вдоль оптической оси $h = 4$ мм и максимальном угле расходимости зондирующего излучения $\alpha = 17^\circ$ для радиуса светового конуса на высоте h имеем $x_{max} = h \operatorname{tg} \alpha = 1200$ мкм, где x_{max} — максимальное расстояние между оптической осью и началом координат, в пределах которого зондирующее излучение I еще может возбудить люминесценцию.

Спектры люминесценции сухого и набухшего в воде нафиона приведены на рис. 6. В обоих случаях самая верхняя спектрограмма (максимум люминесценции) соответствует координате $x_0 = 100$ мкм. Каждая последующая спектрограмма снимается после сдвига пластишки нафиона на расстоянии 25 мкм

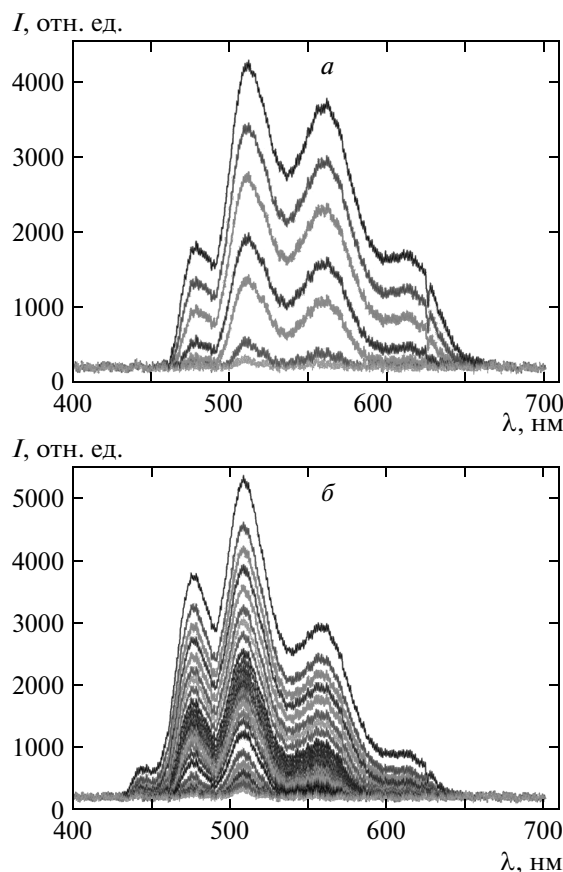


Рис. 6. Спектры люминесценции сухого (а) и набухшего в воде (б) нафиона. Сдвиг между последовательными спектрограммами соответствует смещению пластишки нафиона на расстояние $x = 25$ мкм от оптической оси. Самые верхние спектрограммы соответствуют координате $x_0 = 100$ мкм

от оптической оси. Как следует из графиков, спектры люминесценции сухого и набухшего нафиона идентичны. Максимум люминесценции в обоих случаях соответствует длине волны $\lambda = 508$ нм.

Зависимости интенсивности люминесценции на длине волны 508 нм для сухого нафиона показаны на рис. 7а, для набухшего нафиона — на рис. 8. Как видно из экспериментальных графиков на этих рисунках, в случае сухого нафиона сигнал люминесценции полностью исчезает на расстоянии $x' \approx 250$ мкм, а в случае набухшего нафиона — на расстоянии $x'' \approx 750$ мкм, $x', x'' < x_{max} = 1200$ мкм. Как будет видно из дальнейшего, погрешность измерений, связанная с расходимостью зондирующего излучения, равна 100 мкм. Для обработки данных, представленных на рис. 7, мы на этом же рисунке приводим результат теоретической аппроксимации зависимости $I(x)$ для сухого нафиона, см. ниже.

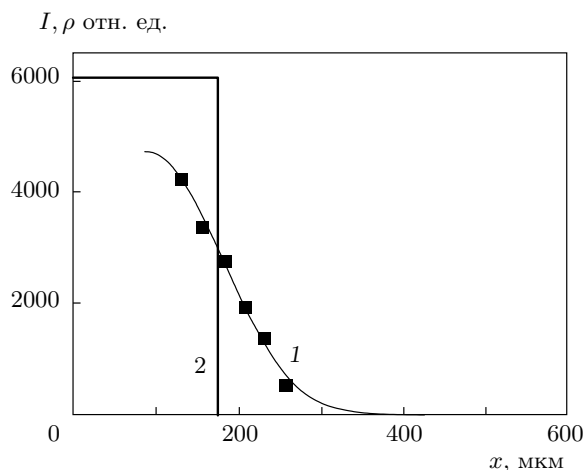


Рис. 7. Интенсивность люминесценции $I(x)$ для сухого нафiona на длине волны 508 нм: квадраты — экспериментальные точки; кривая 1 — результат теоретической аппроксимации экспериментальных точек, ступенчатая функция 2 — распределение плотности $\rho(x)$

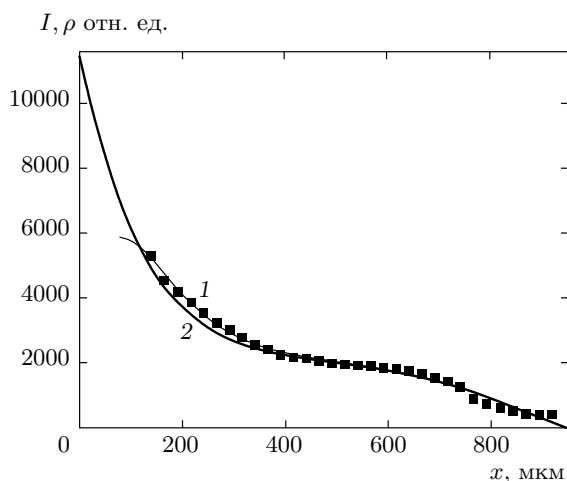


Рис. 8. Интенсивность люминесценции $I(x)$ набухшего в воде нафiona на длине волны 508 нм: квадраты — экспериментальные точки; кривая 1 — теоретическая аппроксимация экспериментальных точек; кривая 2 — теоретическая аппроксимация линейной плотности $\rho(x)$ частиц нафiona в воде, заданная формулой (6)

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изображенный на рис. 8 график $I(x)$ для набухшего нафiona свидетельствует о том, что в области $d \leq x \leq 800$ мкм ($d = 175$ мкм — толщи-

на пластинки) мы имеем дело с водным раствором частиц нафiona. Пусть $\rho(x)$ — линейная (измеряемая в m^{-1}) плотность «частиц» (вещества) нафiona, т. е. его содержание в плоском слое единичной толщины, параллельном плоскости $x = 0$, на которую крепится пластинка нафiona. Нафion полагаем оптически прозрачным и считаем, что интенсивность $I(x)$ люминесценции линейно зависит от распределения плотности $\rho(x)$. Тогда (при достаточно большой протяженности кюветы по оси x в обе стороны от поверхности нафiona) интенсивность можно представить в виде

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x - x_1)\rho(x_1) dx_1. \quad (4)$$

Ядро интегрального оператора $G(x)$ (функция Грина, т. е. аппаратная функция нашей установки) определяется характеристиками оптической системы, а также геометрией кюветы в направлениях, перпендикулярных оси x . Поскольку зондирующее излучение имеет гауссов профиль интенсивности, функцию $G(x)$ удобно моделировать гауссовым ядром,

$$G(x) = G_0 \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right), \quad (5)$$

где a — полуширина гауссова профиля аппаратной функции, а G_0 — размерная константа, не представляющая для нас особого интереса. В случае сухого нафiona плотность $\rho(x)$ можно записать с помощью функции Хевисайда $\theta(x)$ в виде

$$\rho(x) = \rho_0 [\theta(x) - \theta(x - d)],$$

где $d = 175$ мкм — толщина пленки сухого нафiona, ρ_0 — еще одна размерная константа. Тогда для ядра $G(x)$ зависимость интенсивности люминесценции от расстояния x с учетом (4) выражается функцией ошибок:

$$I(x) = G_0 \rho_0 \frac{a\sqrt{\pi}}{2} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{2}a}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x-d}{\sqrt{2}a}\right) \right].$$

График этой функции показан на рис. 7 сплошной кривой. При этом параметр $a = 100$ мкм, что лишь вдвое превышает диаметр сердцевины многомодового оптического волокна, через которое заводится зондирующее излучение. Эта оценка выглядит вполне разумной.

Распределение плотности частиц нафiona в воде (см. рис. 8) ищем в виде

$$\rho(x) = Q_3(0)\theta(-x) + Q_3(x)\theta(x) \exp(-x/b), \quad (6)$$

где $Q_3(x)$ — полином третьей степени. Свободный параметр b вместе с четырьмя коэффициентами полинома Q_3 определяются из условия наилучшей аппроксимации изображенных на рис. 8 экспериментальных точек интегралом (4) с ядром (5). Распределение плотности частиц нафиона $\rho(x)$ в воде приведено на рис. 8 сплошной кривой, а точность аппроксимации иллюстрируется совпадением экспериментальных точек и теоретического графика интенсивности $I(x)$, рассчитанного в соответствии с выражениями (4)–(6). Плотность частиц нафиона в воде $\rho(x)$ также представлена на рис. 8.

Как следует из графика для $\rho(x)$ на рис. 8, в области $0 \leq x \leq 200$ мкм четко виден градиент плотности частиц нафиона в воде. В области $200 \text{ мкм} \leq x \leq 500 \text{ мкм}$ эта функция выходит на плато; отметим, что в этой области линейная плотность частиц нафиона $\rho(x)$ все еще отлична от нуля. Наконец, в области $x > 500$ мкм плотность плавно (без выраженного градиента) выходит на нулевой уровень. Важно отметить, что уравнение (4) относится к классу интегральных уравнений Фредгольма первого рода [19]. Это уравнение имеет единственное решение, но это решение неустойчиво по отношению к малым отклонениям функции $I(x)$; в нашем случае эти отклонения связаны с погрешностями измерений. Говорят, что поиск решения такого уравнения относится к так называемым некорректным задачам. Таким образом, неизбежно возникает вопрос о соответствии между аппроксимацией (6) для функции $\rho(x)$ и реальным распределением плотности частиц нафиона в воде. В этой связи очень важно, что в соответствии с результатами работы [6] размер исключенной зоны, которая формируется в воде вблизи поверхности нафиона, составляет 200–220 мкм. Естественно предположить, что обнаруженная в работах [5–12] исключенная зона — это концентрированный раствор частиц нафиона с резкой пространственной границей.

Тот факт, что коллоидные частицы нафиона формируются при его набухании в воде, общеизвестен. Как было показано в работе [20], в процессе набухания нафиона в воде возникают отрицательно заряженные частицы, имеющие форму стержней. Поэтому естественно предположить, что функция $\rho(x)$ описывает распределение именно таких частиц. Поскольку на масштабах $x = 100$ – 200 мкм действие внешних сил со стороны поверхности нафиона прекращается, система должна находиться в равновесии. В этом случае градиент плотности частиц нафиона может быть реализован только при условии, что эти частицы неподвижны (отсутствует диффузия).

В то же время теорема Ирншоу [21, 22] в своей самой общей формулировке утверждает, что неподвижные заряженные частицы не могут находиться в состоянии статического равновесия, если на них действуют только электростатические силы. Таким образом, для объяснения существования неподвижных заряженных частиц мы должны включить в нашу систему силы неэлектростатического происхождения. В нашем случае это, очевидно, силы, которые обусловлены ковалентными связями и описываются в терминах квантовой химии. Именно эти силы удерживают отрицательно заряженные частицы нафиона на отрицательно заряженной поверхности самой мембраны. Таким образом, отрицательно заряженные частицы нафиона находятся в расталкивающем кулоновском поле друг по отношению к другу (при условии, что расстояние между этими частицами не превосходит дебаевского радиуса экранирования) и по отношению к поверхности мембраны, т. е. должны быть ориентированы перпендикулярно поверхности. Об этом косвенно свидетельствуют результаты эксперимента по малоугловому рентгеновскому рассеянию в схеме скользящего падения (GISAXS) и по атомно-силовой микроскопии набухшего в воде нафиона (см. работу [23], где было показано, что при набухании нафиона в воде стержневидные частицы ориентированы перпендикулярно поверхности; если нафион контактирует с водяным паром, эти стержневидные частицы ориентированы преимущественно вдоль поверхности).

Возникает вопрос о взаимной ориентации неподвижных отрицательно заряженных стержневидных частиц нафиона, закрепленных на подложке. Как известно (см., например, [22, стр. 46, 47]), такого типа система будет механически устойчивой, только если расстояния между двумя соседними стержнями будут одинаковыми для всех стержней (отсутствие градиентов кулоновской силы); такие стержни должны иметь кристаллическую упаковку. В пользу гипотезы о формировании кристаллической структуры свидетельствуют результаты работ [10, 11], в которых в эксперименте в схеме скользящего падения было показано, что сформированная в воде вблизи поверхности нафиона исключенная зона эффективно поглощает излучение на длине волны $\lambda = 270$ нм. При этом интенсивность пика поглощения возрастает с уменьшением расстояния между УФ-пучком и поверхностью нафиона. В то же время известно, что вода практически не поглощает излучение на этой длине волны [24]. Кроме того, в работе [25] было показано, что сухой нафион также не поглощает излучение в этом диапазоне.

Эффект поглощения излучения в исключенной зоне на этой длине волны может быть интерпретирован в рамках гипотезы о формировании внутри исключенной зоны так называемого фотонного кристалла [26–28]. Действительно, пусть оптическая волна $\exp i(\omega t - kz)$ распространяется вдоль такого кристалла в направлении z перпендикулярно оси x . Для одномерной кристаллической решетки коэффициент преломления представим в виде

$$n(z) = n_0[1 + \mu \sin(qz)],$$

где $q = 2\pi/a$ — вектор обратной решетки, a — параметр решетки (расстояние между кристаллическими плоскостями), коэффициент μ ($|\mu| \ll 1$) является глубиной пространственной модуляции показателя преломления, n_0 — средний показатель преломления. В случае, когда $a = \lambda/2$, т. е. $q = 2k$, в решении волнового уравнения возникает оптическая волна $\exp i(\omega t + kz)$, направленная в точности навстречу падающей, т. е. мы имеем дело со стоячей световой волной внутри кристалла; такие кристаллы называют фотонными. Обратная волна генерируется в объеме кристалла за счет истощения падающей волны, поэтому интенсивность света за фотонным кристаллом близка к нулю. По нашему мнению, в работах [10, 11] наблюдалось не собственно поглощение, а именно эффект истощения падающей волны вследствие генерации встречной волны.

Безусловно, гипотеза о том, что при набухании нафiona в воде формируется структура, обладающая свойствами фотонного кристалла, нуждается в дополнительной проверке в прямом эксперименте. В то же время в рамках этой гипотезы находит свое естественное объяснение эффект двулучепреломления, впервые обнаруженный в работе [9], а затем в описанном выше нашем эксперименте. (В работе [29] было отмечено, что сухой нафion также обладает свойством двулучепреломления.) Кроме того, может быть интерпретирован аномальный рост коэффициента преломления n воды на поверхности нафiona: $n|_{x=0} = 1.46$. Для дальнейшего анализа будем рассматривать не собственно показатель преломления, а так называемую молекулярную рефракцию $\gamma = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ [30, 31], которая выражается, как

$$\gamma = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \quad (7)$$

где α — электронная поляризуемость молекул, а N — их объемная плотность. Измерения вблизи нафiona показывают 30-процентный рост γ по сравнению с объемной водой. В соответствии с выраже-

нием (7), γ растет вследствие увеличения α и N . Поляризуемость молекул α эффективно возрастает при ориентационном упорядочении молекул; максимальное относительное превышение поляризуемости определяется соотношением $(\alpha_{max} - \bar{\alpha})/\bar{\alpha}$, где $\bar{\alpha}$ — поляризуемость при случайной ориентации молекул. Используя для воды [32] $\bar{\alpha} = 1.47 \cdot 10^{-24}$ см³ и $\alpha_{max} = 1.66 \cdot 10^{-24}$ см³, получаем оценку $(\alpha_{max} - \bar{\alpha})/\bar{\alpha} \approx 0.13$. Следует подчеркнуть, что это — оценка сверху, поскольку такое увеличение возможно только при полной ориентационной упорядоченности всех молекул воды. Таким образом, этот механизм может обеспечить относительное увеличение γ не более чем на 13%. Кроме того, возможной причиной увеличения α является повышение концентрации ионов в слое, прилегающем к поверхности нафiona (данные по поляризуемостям ионов приведены в книге [33]).

Наконец, в соответствии с выражением (7), еще одним механизмом увеличения γ является рост объемной плотности N молекул вблизи поверхности нафiona. При этом N может вырасти из-за возможного растворения нафiona в воде. Однако, как было показано в работе [34], в спектральном диапазоне 500–600 нм показатель преломления сухого нафiona $n = 1.36 < 1.46$, а коэффициент преломления водного раствора нафiona, очевидно, должен быть еще меньше. Объемная плотность N молекул воды в обычных условиях также не может вырасти, поскольку вода практически несжимаема. Действительно, как было показано в работе [35], для увеличения показателя преломления воды на длине волны $\lambda = 589$ нм на величину $\Delta n = 0.082$ (напомним, что в нашем случае $\Delta n = 0.13$) необходимо приложить внешнее давление порядка 10^4 атм.

Напомним, что значение $n = 1.46$ было измерено в приповерхностном слое толщиной $\Delta x \geq 5$ мкм (диаметр лазерного пятна в экспериментах по фазовой микроскопии). Известно, что плотность N молекул воды может возрасти вблизи гидрофильной поверхности (см. работу [36], где показано, что плотность в первой гидратной оболочке, окружающей белковый комплекс, примерно на 10% выше, чем в объемной воде; отметим, что белок, как и нафion, существенно гидрофилен). Очевидно, что характерный размер первой гидратной оболочки на много порядков меньше, чем величина Δx . Однако молекулы воды формируют гидратные слои вокруг отрицательно заряженных гидрофильных стержневидных частиц нафiona, что должно приводить к локальному росту концентрации молекул воды в этих слоях. Если протяженность таких частиц превосходит

5 мкм, мы в наших экспериментах зафиксировали рост коэффициента преломления на границе с нафионом. Кроме того, из-за монополь-дипольного взаимодействия молекулы воды в этих слоях приобретают выделенную пространственную ориентацию, что должно приводить к эффективному росту их поляризуемости. Следует, однако, признать, что приведенные здесь рассуждения носят лишь качественный характер; на сегодняшний день у нас нет количественного объяснения роста коэффициента преломления воды на поверхности нафиона.

Последний вопрос: что представляет собой состояние раствора нафиона в области плато (см. рис. 8), т. е. при $200 \leq x \leq 500$ мкм? Наши предварительные результаты показывают, что эта область соответствует вязкой водной суспензии заряженных частиц нафиона, т. е., вероятно, мы имеем дело с очень медленным растворением этого полимера в воде. В настоящее время мы проводим эксперименты по исследованию люминесценции при различных временах вымачивания нафиона. Цель этих экспериментов — найти зависимость ширины этого плато от времени вымачивания. Эти эксперименты пока далеки от завершения.

4. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Показано, что в слое воды вблизи поверхности нафиона формируется область протяженностью несколько десятков микрометров, внутри которой проявляются свойства двулучепреломления и наблюдается повышенное значение коэффициента преломления. Возникновение этих эффектов на таких пространственных масштабах не может быть интерпретировано в терминах существующих теорий воздействия твердотельной гидрофильной подложки на структуру жидкости.

2. В эксперименте по вынужденной люминесценции сухого и набухшего в воде нафиона было получено распределение плотности числа частиц нафиона в воде. Насколько нам известно, в данной постановке эксперимента задача такого рода была решена нами впервые. Было получено, что плотность числа частиц нафиона резко уменьшается на масштабе порядка 200 мкм, что совпадает с измеренным ранее размером исключенной зоны. Полученные нами экспериментальные результаты, а также результаты экспериментов [10, 11] по поглощению излучения на длине волны $\lambda = 270$ нм могут быть

качественно интерпретированы в рамках гипотезы о формировании квазикристаллической структуры в исключенной зоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 13-02-00731, 14-02-31208_{мол_а}), а также Программы № 28 Президиума РАН «Происхождение жизни и формирование биосферы» (подпрограмма I «Физика, химия и биология воды»).

ЛИТЕРАТУРА

1. C. J. Heitner-Wirguin, *Membr. Sci.* **120**, 1 (1996).
2. K. A. Mauritz and R. B. Moore, *Chem. Rev.* **104**, 4535 (2004).
3. В. Г. Иванов, Т. Н. Берестовский, *Липидный бислой биологических мембран*, Наука, Москва (1982).
4. B. W. Ninham and P. Lo Nostro, *Intermolecular Forces and Self Assembly in Colloid, Nano Sciences and Biology*, Cambridge Univ. Press, New York (2010).
5. B. Chai, H. Yoo, and G. H. Pollack, *J. Phys. Chem. B* **113**, 13953 (2009).
6. B. Chai and G. H. Pollack, *J. Phys. Chem. B* **114**, 5371 (2010).
7. A. S. Bhalariao and G. H. Pollack, *J. Biophotonics* **4**, 150 (2011).
8. H. Yoo, R. Paranj, and G. H. Pollack, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 532 (2011).
9. H. Yoo, D. R. Baker, C. M. Pirie et al., *Water — the Forgotten Biological Molecule*, Pan Stanford Publ., Denver (2011).
10. J. Zheng and G. H. Pollack, *Phys. Rev. E* **68**, 1 (2003).
11. B. Chai, J. Zheng, Q. Zhao, and G. H. Pollack, *J. Phys. Chem. A* **112**, 2242 (2008).
12. J. Zheng, W. C. Chin, E. Khijniak et al., *Adv. Colloid Interface* **127**, 19 (2006).
13. N. F. Bunkin, N. V. Suyazov, A. V. Shkirin et al., *J. Chem. Phys.* **130**, 1 (2009).
14. Н. Ф. Бункин, Н. В. Суязов, А. В. Шкирин и др., *ЖЭТФ* **135**, 917 (2009).
15. N. F. Bunkin, A. V. Shkirin, V. A. Kozlov, and A. V. Starosvetskij, *Proc. SPIE* **7376**, 73761D-1 (2010).
16. N. F. Bunkin, B. W. Ninham, A. V. Shkirin et al., *J. Biophotonics* **4**, 150 (2011).

17. N. F. Bunkin, A. V. Shkirin, P. S. Ignatiev et al., *J. Chem. Phys.* **137**, 054706 (2012).
18. N. F. Bunkin, A. V. Shkirin, and V. A. Kozlov, *J. Chem. Eng. Data* **57**, 2823 (2012).
19. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, *Методы математической физики*, Наука, Москва (1977).
20. G. Gebel, *Polymer* **41**, 5829 (2000).
21. И. Е. Тамм, *Основы теории электричества*, Наука, Москва (1965).
22. Д. В. Сивухин, *Общий курс физики*, т. III, *Электричество*, Наука, Москва (1977).
23. M. Bass, A. Berman, A. Singh et al., *Macromol.* **44**, 2893 (2011).
24. www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html#comp.
25. H. Park, Y. Park, E. Bae, and W. Choi, *J. Photochem. Photobiol. A* **203**, 112 (2009).
26. E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987).
27. S. John, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486 (1987).
28. J. Joannopoulos, S. Johnson, J. Winn, and R. Meade, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Princeton Univ. Press, Princeton (2008).
29. P. Van Der Heijden, F. Bouzenad, and O. Diat, *J. Polymer Sci. B* **42**, 2857 (2004).
30. H. A. Lorentz, *The Theory of Electrons and its Applications to the Phenomena of Light and Radiant Heat*, B. G. Teubner, Leipzig (1916).
31. М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики*, Наука, Москва (1973).
32. М. Ф. Вукс, *Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред*, Изд-во ЛГУ, Ленинград (1984).
33. С. С. Бацанов, *Структурная рефрактометрия* Высш. школа, Москва (1976).
34. N. Pantelic, C. M. Wansapura, W. R. Heineman, and C. J. Seliskar, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13971 (2005).
35. K. Vedam and P. Limsuwan, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1014 (1975).
36. D. I. Svergun, S. Richard, M. H. Koch et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **95**, 2267 (1998).