



УДК 577.344; 544.431.7; 57.045

ВОЗМОЖНО ЛИ ВЛИЯНИЕ СПИНОВЫХ ИЗОМЕРОВ ВОДЫ НА ЭФФЕКТ ШОТТКИ?

С.Н. Новиков, А.И. Ермолаева, С.П. Тимошенков, Е.П. Горюнова

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва

E-mail: aviary@mail.ru

На основании исследования эффекта Шоттки (изменения работы выхода электрона $\Delta\phi$, эВ) при взаимодействии дистиллированной воды (в жидкой фазе и парах) с поверхностью широкого круга твердых тел, отличающихся природой и величиной удельной поверхности, показано, что имеет место зависимость $\Delta\phi=f(C_{\text{л}})$, где $C_{\text{л}}$ – содержание “легкой” фракции (когерентных доменов) в структуре воды. Высказано предположение, что измеряемая величина $\Delta\phi$ является суперпозицией двух физических механизмов: сорбционного (для твердых тел с развитой поверхностью) и спинового (для твердых тел с “гладкой” поверхностью). Если в первом случае наблюдается уменьшение РВЭ (сорбированные частицы воды проявляют свойства акцептора), то второй механизм может вызывать рост РВЭ (донорные свойства воды).

Показано, что внешние воздействия на дистиллированную воду (процесс расслоения при отстаивании, облучение красным светом лазера и др.) оказывают влияние на характер зависимости $\Delta\phi=f(C_{\text{л}})$.

Ключевые слова: эффект Шоттки; работа выхода электрона; спиновые изомеры H_2O .

Вопрос, поставленный в заголовке статьи, не является праздным, т.к. проблема влияния воды на различные физические свойства твердых тел в последние годы привлекает особое внимание [1].

Известно, что эффект Шоттки представляет собой изменение работы выхода электрона (РВЭ) твердого тела при взаимодействии с его

поверхностью сорбированных частиц, имеющих значительный дипольный момент. В качестве сорбата, вызывающего изменение РВЭ (ϕ), наиболее часто рассматривают пары воды, вследствие высокого дипольного момента молекулы H_2O (1,83D [2]), а также из-за широкого распространения воды в природе и технологии. Исследованиям в этом направлении посвящены многочисленные экспериментальные и теоретические работы [3]. Показано, что изменение РВЭ за счет сорбции воды на поверхности может приводить как к росту ϕ (по сравнению с вакуумом), когда сорбирующаяся частица проявляет себя, как донор электронов, или к уменьшению ϕ (в случае, когда сорбат является акцептором). Следует отметить, что обычно при обсуждении эффекта Шоттки рассматриваются лишь процессы, происходящие на поверхности твердого тела, при этом предполагается (по умолчанию), что свойства сорбата (жидкости) при контакте на молекулярном уровне с твердым телом остаются неизменными. Однако, исследования последних лет [4] свидетельствуют о том, что жидкость (или ее пары), контактирующие с поверхностью твердого тела, может изменять свои свойства. Этот вопрос был недавно рассмотрен в работе авторов [5] на примере системы “ H_2O -трековая мембрана”. Было показано, что твердое тело (пористая трековая мембрана), находящееся в дистанционном (на расстоянии $\sim 0,7$ см) контакте с дистиллированной водой, оказывает каталитическое действие на структуру воды, уменьшая содержание в ней легкой фракции (когерентных доменов КД). Была проведена оценка (по порядку величины) энергии, необходимой для наблюдаемой декогеренции воды. Величина этой энергии оказалась настолько малой (~ 18 Дж/моль), что высказанные ранее предположения о механизме эффекта Шоттки, связывающие его с хемосорбцией КД воды на поверхности твердых тел [6] представляются недостаточно обоснованными (энергия хемосорбции воды $\sim 40-60$ КДж/моль [3]). В связи с этим в [5] было высказано предположение, что наблюдаемый эффект декогеренции может быть обусловлен пара-орто спиновой конверсией воды, требующей

значительно меньшей энергии при наличии каталитического влияния поверхности твердого тела [7].

Известно, что свойства воды в значительной степени зависят от содержания в ней того или иного спин-изомера. В газовой фазе отношение орто-пара изомеров воды составляет 3:1, однако есть данные о том, что в жидкой фазе это отношение может достигать 1:1 [8]. Хотя спин-конверсия орто-пара изомеров воды запрещена, в работе [7] предполагается, что в присутствии катализатора этот переход возможен при атмосферных условиях. В цикле работ, посвященных проблеме изомеров воды [8, 9], было показано, что физико-химические свойства воды могут существенно зависеть от их содержания. В работе [8] приведены изотермы адсорбции пара- и орто-спиновых изомеров воды на катализаторе MN-200 и показано, что их сорбционные свойства различны.

Таким образом, проведенное выше краткое обсуждение позволяет предположить, что и эффект Шоттки, в основе которого лежат сорбционные свойства, должен быть чувствителен к присутствию различных изомеров в воде. Настоящая работа посвящена выяснению связи между эффектом Шоттки на различных твердых телах и структурой воды, находящейся в супердальнем ($\sim 0,5$ см) контакте с их поверхностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приведенные в работе экспериментальные данные были получены авторами и опубликованы в цикле работ 2010-2016 гг.

В этих исследованиях эффект Шоттки (изменение работы выхода электрона ($\Delta\phi$)) измерялся методом статического конденсатора с ионизированным промежутком (СКИП), описанным в [10]. В качестве экспериментальных образцов были использованы поверхности широкого круга твердых тел, отличающихся как природой материала, так и величиной удельной поверхности. Некоторые характеристики этих образцов приведены в таблице 1 и на рис. 1 и 2. Результаты измерений $\Delta\phi$ показаны на рис. 3.

Табл.1

Рис. 1

Рис. 2

Образцы дистиллированной воды, использованные как в форме жидкости, так и для создания атмосферы 100% влажности в эксикаторе, были получены с помощью стандартного лабораторного дистиллятора без контроля примесей и специальной очистки. Во всех случаях внешних воздействий на воду для сравнения использовался контрольный образец H_2O без соответствующих воздействий.

В работе приведены результаты измерений $\Delta\phi$, полученные при воздействии на воду следующих факторов:

1. Влияние “крышки”-поверхности твердого тела – расположенной над уровнем жидкости на расстоянии $\sim 0,5-0,7$ см;

2. Влияние процесса отстаивания воды (“эффект цилиндра”) в мерном стеклянном цилиндре, диаметром ~ 2 см, снабженном краном в нижней части [14];

3. Влияние облучения воды светом красного ($\lambda=645$ нм) лазера [14];

4. Влияние излучения телевизионного экрана[15];

5. Влияние “активатора Аванесяна” [14];

6. Влияние тепловой обработки путем прогрева пробников Si (100) (имевших контакт с парами воды) в камерной печи при температуре ~ 550 °C [6].

Отдельный цикл измерений $\Delta\phi$ был проведен в условиях 100% влажности воздуха. В этом случае измерения РВЭ осуществлялись непосредственно в эксикаторе, содержащем дистиллированную воду при температуре ~ 20 °C (рис. 3).

Во всех экспериментах с жидкой водой измерение эффекта Шоттки ($\Delta\phi$) производилось при атмосферных условиях на пробниках Si (100), после их пребывания в воде и сушки [14]. Параллельно определялось изменение надмолекулярной структуры воды (концентрации когерентных доменов) путем исследования кинетики процесса изотермического испарения (методика гравиметрических измерений в дериватографе приведена в [14]).

Изменения, происходящие в структуре воды при указанных выше внешних воздействиях характеризовались величиной $C_{л}$ (концентрацией “легкой” фракции воды в %).

$$C_{л} = \frac{P_{кд}}{P},$$

где $P_{кд}$ – вес испарившейся воды в форме когерентных доменов (КД), в г;
 P – общий вес испарившейся воды, в г.

Результаты исследований в виде зависимости эффекта Шоттки ($\Delta\phi$, эВ) от структуры воды ($C_{л}$, %) приведены на рис. 3.

Известно [3], что измеренные величины эффекта Шоттки ($\Delta\phi$) дают возможность оценить количество сорбированных частиц на см^2 поверхности, обусловившее наблюдаемое изменение РВЭ по формуле Гельмгольца

$$n = \frac{\Delta\phi}{4\pi\alpha \cdot \varepsilon \cdot \cos\theta}, \text{ где}$$

величина ε – постоянный дипольный момент сорбированной частицы H_2O ;

α – доля покрытия поверхности, для монослоя $\alpha=1$;

θ – угол наклона сорбированной частицы к нормали поверхности ($\theta=60^\circ$ [3]).

На рис. 3 показаны значения n (частиц/ см^2), вычисленные по формуле Гельмгольца по данным $\Delta\phi$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как отмечалось выше, чрезвычайно низкая величина энергии, необходимая для ликвидации эффекта Шоттки на Si (100), полученная в [6], позволила предположить, что изменение РВЭ связано не только с сорбцией на поверхности твердых тел, но отражает изменение свойств окружающей твердое тело среды (жидкости, пара).

Результаты, приведенные на рис. 3, показывают, что зависимость $\Delta\phi$ от структурного параметра $C_{л}$ имеет сложную форму. Из этих данных видно, что величина $\Delta\phi$, характерная для контрольных образцов-пробников Si (100),

находившихся в жидкой воде, не подвергавшейся внешним воздействиям ($C_{\text{л}} \cong 40 \div 50\%$), составляет $\sim 0,2$ эВ. Это значение является минимумом экспериментальной кривой $\Delta\phi = f(C_{\text{л}})$. Величины эффекта Шоттки возрастают как при уменьшении $C_{\text{л}}$, так и при ее увеличении. Однако, в первом случае рост $\Delta\phi$ существенно больше, чем во втором. Максимальные значения $\Delta\phi$ имеют образцы Si (100), имевшие контакт с парами H_2O при 100% влажности (измерения в эксикаторе). Минимальные – после термообработки пробников в камерной печи. Сопоставление с данными рис. 1, 2 и таблицы 1 показывает, что твердые тела, контактирующие с водой, в области $C_{\text{л}}$ от 0 до $\sim 50\%$, имеют повышенную дисперсность (удельную поверхность). С другой стороны, образцы твердых тел, имеющие преимущественно “гладкую” поверхность, располагаются в области $C_{\text{л}} \geq 40 \div 60\%$. Это позволяет предположить, что каталитическая активность твердых тел, находящихся в первой области $C_{\text{л}}$ значительно выше, чем во второй.

Область ($C_{\text{л}} \geq 40 \div 60\%$) характерна высоким содержанием в воде когерентных доменов (КД). Последние, в соответствии с квантово-электродинамической термодинамикой воды [16], представляют собой упорядоченные кластеры H_2O с плотностью, близкой к плотности льда ($0,92 \text{ г/см}^3$), т.е. имеют “льдоподобную” структуру.

Необходимо отметить, что аналогичное предположение было выдвинуто в [7], где было показано, что “пара-изомерам H_2O , поскольку часть из них не вращается и при комнатной температуре в соответствии с распределением Больцмана, энергетически более выгодно образовывать льдоподобные структуры, чем орто-изомерам H_2O , которые всегда вращаются”. Содержание орто-спиновых изомеров (отношение $C_{\text{o}}/C_{\text{п}}$) в газовой фазе составляет 3:1.

Таким образом, диапазон $C_{\text{л}}$, охваченный нашими измерениями, можно рассматривать как непрерывную шкалу содержания изомеров в воде, где точка $\Delta\phi_{\text{min}}$ соответствует (приблизительно) орто-пара спиновому отношению 1:1, а при $C_{\text{л}} \rightarrow 0$ это отношение увеличивается. Характер

экспериментальной кривой $\Delta\varphi=f(C_{л})$ позволяет предположить, что она отражает суперпозицию двух механизмов: в области $C_{л}\leq\sim 50\%$ преобладает “сорбционный механизм”; в области $C_{л}\geq 50\%$ (где поверхности образцов невелики) – “спиновый”. На рис. 3 штриховыми линиями показаны приблизительные границы этих гипотетических областей. На рисунке 3а приведена возможная зависимость отношения концентраций спиновых орто-пара изомеров в H_2O от содержания “легкой” фракции $C_{л}$. При построении этой зависимости использовали величины орто- и пара- концентраций для каждого значения $C_{л}$, соответствующего экспериментальной кривой $\Delta\varphi=f(C_{л})$.

Таким образом, в тех случаях, когда исследуемый образец имеет значительную поверхность (высокую каталитическую активность), а также при контакте с парами воды при 100% влажности, решающее влияние на эффект Шоттки оказывает сорбция орто-изомера воды, выступающего в качестве акцептора электронов. Если же удельная поверхность твердых тел невелика (“гладкая” поверхность) и, соответственно, сорбция мала, то определяющим фактором является содержание пара-изомера воды. При этом кластеры воды на поверхности имеют донорные свойства, т.е. заряжают поверхность отрицательно, уменьшая $\Delta\varphi$. Этот механизм проявляется, по-видимому, в экспериментах по исследованию влияния границы твердого тела на свойства окружающей жидкости [4].

Из результатов, приведенных на рис. 3, видно, как влияет тот или иной вид внешнего воздействия на эффект Шоттки в системе “ $H_2O-Si(100)$ ”. Во всех случаях, когда такое воздействие осуществляется путем подведения к системе энергии (тепловой, электромагнитного излучения), это приводит к снижению содержания когерентных доменов в H_2O , т.е. к уменьшению $C_{л}$ и $\Delta\varphi$.

Иной результат имеет место в двух случаях, приводящих к увеличению содержания КД в H_2O : “эффект цилиндра” и “активатор Аванесяна” [14]. Если в первом случае физический механизм этого влияния достаточно ясен

(расслоение воды из-за разной плотности КД и “молекулярной воды”), то процессы, происходящие при действии “активатора Аванесяна”, до сих пор не выяснены. Из краткого описания этого прибора [14] можно предположить, что его структурный состав является сильным поглотителем (акцептором) электромагнитной энергии, что приводит (в соответствии с QED-термодинамикой H_2O [15]), к появлению когерентных кластеров. Таким образом, “активированная” таким образом вода имеет более высокое содержание КД, что смещает ее структуру в область $C_{л} > 50\%$.

Особый интерес представляют результаты измерений $\Delta\phi$, полученные при термообработке в атмосферных условиях образцов Si (100)-пробников в камерной печи. Как было показано в [6] (и на рис. 3), в этом случае тепловое воздействие значительно ($t \cong 500$ °C), и происходит не только десорбция молекул H_2O с поверхности твердого тела, но и, по-видимому, диссоциация молекул воды с образованием гидроксильных групп (OH^-), которые, как известно, способствуют увеличению РВЭ [3].

Таким образом, проведенное выше обсуждение результатов позволяет ответить утвердительно на поставленный в заголовке статьи вопрос. Действительно, изменение физических свойств воды за счет различного содержания орто-пара спиновых изомеров при контакте с поверхностью твердого тела оказывает существенное влияние на эффект Шоттки либо уменьшая его (декогеренция), либо увеличивая (сорбция).

Литература

1. *Chaplin M.* Water structure and science. 2015. http://www1.lsbu.ac.uk/water/memory_of_water.html
2. Физические величины. Справочник, Энергоатомиздат, М., 1991, с.568.
3. *Thiel P.A., Madey T.E.* The interaction of water with solid surface. Fundamental aspects. Surf.Sci.Rep., 1987, v.7, p. 211-385.
4. *Drost-Hausen W.* Vicinal Hydration of biopolymers: cell biological consequences. Water and the cell. 2006. P.175-217.
5. *Новиков С.Н., Ермолаева А.И., Горюнова Е.П. и др.* // Дистанционное каталитическое воздействие поверхности твердых тел на процесс декогеренции воды. Ж.Ф.Х., в печати.
6. *Новиков С.Н., Тимошенков С.П.* О механизме изменений работы выхода электрона при хемосорбции воды на поверхность Si(100), Ж.Ф.Х. 2010. Т.14. №7. С.1394-1397.
7. *Першин С.М.* Квантовые отличия орто и пара спиновых изомеров H₂O как физическая основа аномальных свойств воды. Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. 2012. Т.7. №2. С.103-120.
8. *Tikhonov V.J., Volkov A.A.* Adsorption isotherms of ortho and para-water. Chem. Phys. Chem. 2006. V.7. P. 1026-1027
9. *Tikhonov V.J., Volkov A.A.* Separation of water into its ortho and para isomers. Science. 2002. V.296. P.2363.
10. *Новиков С.Н., Тимошенков С.П.* Использование метода статистического ионизированного конденсатора для измерения работы выхода электрона. Изв. вузов. Электроника. 2002. № 5. С. 81 - 88.
11. *Новиков С.Н., Тимошенков С.П., Сухоруков Д.О.* Зависимость работы выхода электрона от условий окисления Si(100). Изв.Вузов. Электроника. 2010. №3(83). С.86-87.

12. Новиков С.Н. , Ермолаева А.И., Тимошенков С.П. и др. Исследование влияния нанорельефа кремниевой поверхности и технологических условий выдержки кремниевых пластин на состояние сорбированной влагосодержащей среды. Изв.Вузов. Электроника. 2014. № 2 (106), с. 22-28.

13. Мембраны и мембранные технологии / Ярославцев А. Б. [и др.]; отв. ред. Ярославцев А. Б. М.: Научный мир, 2013. С.126-168.

14. Новиков С.Н. Ермолаева А.И., Тимошенков С.П., Перевозчиков Н.Ф. Влияние надмолекулярной структуры воды на кинетику изотермического испарения поверхностного слоя. Ч.3. Биомедицинская радиоэлектроника. 2012. №8. С.29-36.

15. Новиков С.Н. Вода – чувствительный детектор слабых бытовых электромагнитных полей. Квантовая магия. 2011. Т.8. В.1. С.1135-1138.

16. Arani R., Bono I., Del Giudice E., et al. // QED Coherence and the Thermodynamics of water. Int.Jour. of Mod.Phys.B. 1995.V.9. №15. P.1813-1843.

Подписи к рисункам

Рис. 1. Структура поверхности полимерной трековой мембраны (силовой микроскоп) [5].

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности образцов пор-Si, полученных электрохимическим травлением Si (100) [12].

Рис. 3. Зависимость эффекта Шоттки $\Delta\phi$ (эВ) от содержания когерентных доменов в дистиллированной воде $C_{л}=P_{кд}/P$, %. Обозначения:

+ – дистиллированная вода (исходная) [14];

* – при 100% влажности (в эксикаторе);

⊗ – пробники Si (100) после термообработки в камерной печи при температуре ~ 500 °C [6];

▲ – кремний монокристаллический Si (100) с термической оксидной пленкой различной толщины [11];

○ – Si (100) пористый [12];

× – Al фольга с анодно-оксидной пленкой [5];

▲ – полимерная пористая пленка (трековая мембрана) [5];

“Эффект цилиндра” на пробниках Si (100) [14]

◇ – верх цилиндра;

◆ – низ цилиндра;

● – стеклянная “крышка” [5];

□ – активатор “Аванесяна” [14];

● – воздействие экрана телевизора [15].

Рис. 3а. Зависимость отношения содержания орто-пара-спиновых изомеров в дистиллированной воде от концентрации в H₂O “легкой” фракции (КД) $C_{л}$.

Таблица 1. Образцы твердых тел, использованные при исследовании.

№ № п/п	Наименование образца	Характеристика поверхности	Лите рату ра	Точка на рис.1
1	Кремний монокристалличе ский Si (100)	а) Образец-пробник ~1x2x0,03 см, полированный с толщиной оксидной пленки ~ 10 нм;	[6]	+
		б) Образец тот же, с термической оксидной пленкой различной толщины;	[11]	▲
		в) Образец тот же, с пористой структурой (рис. 2), полученной электрохимическим травлением.	[12]	○
2	Алюминиевая фольга толщиной ~ 0,03 см	Фольга, используемая для офсетной печати, имеющая на поверхности анодно-оксидную пленку		×
3	Стекло (покрывное) толщиной 0,1 см			●
4	Полимерная (полиэтилентере фталат) трековая мембрана (ТМ)	Пленка полимера, имеющая цилиндрические поры, образованные путем бомбардировки частицами, средний диаметр отверстий 1 мкм. Структура показана на рис. 1	[13]	▲

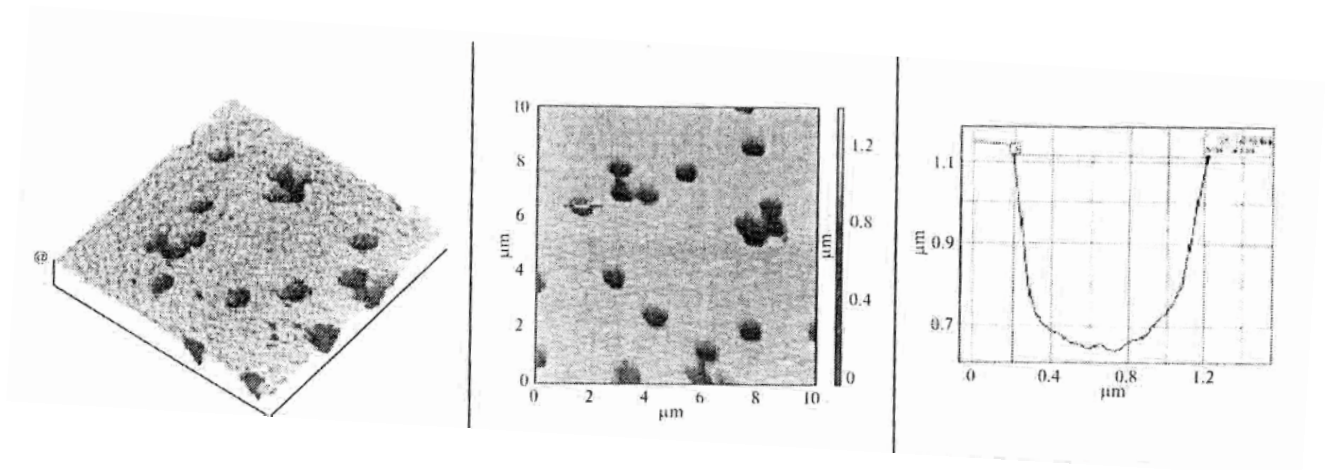


Рис. 1.

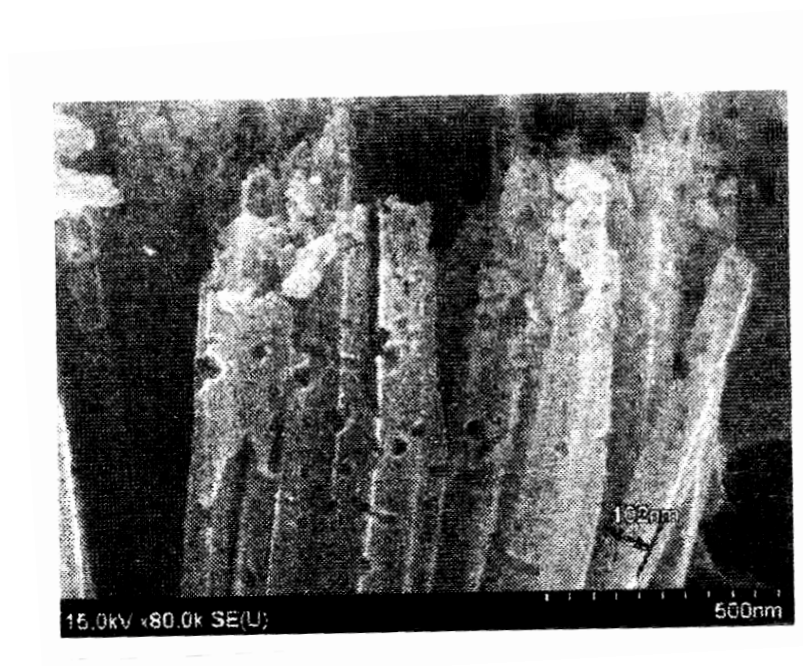


Рис. 2.

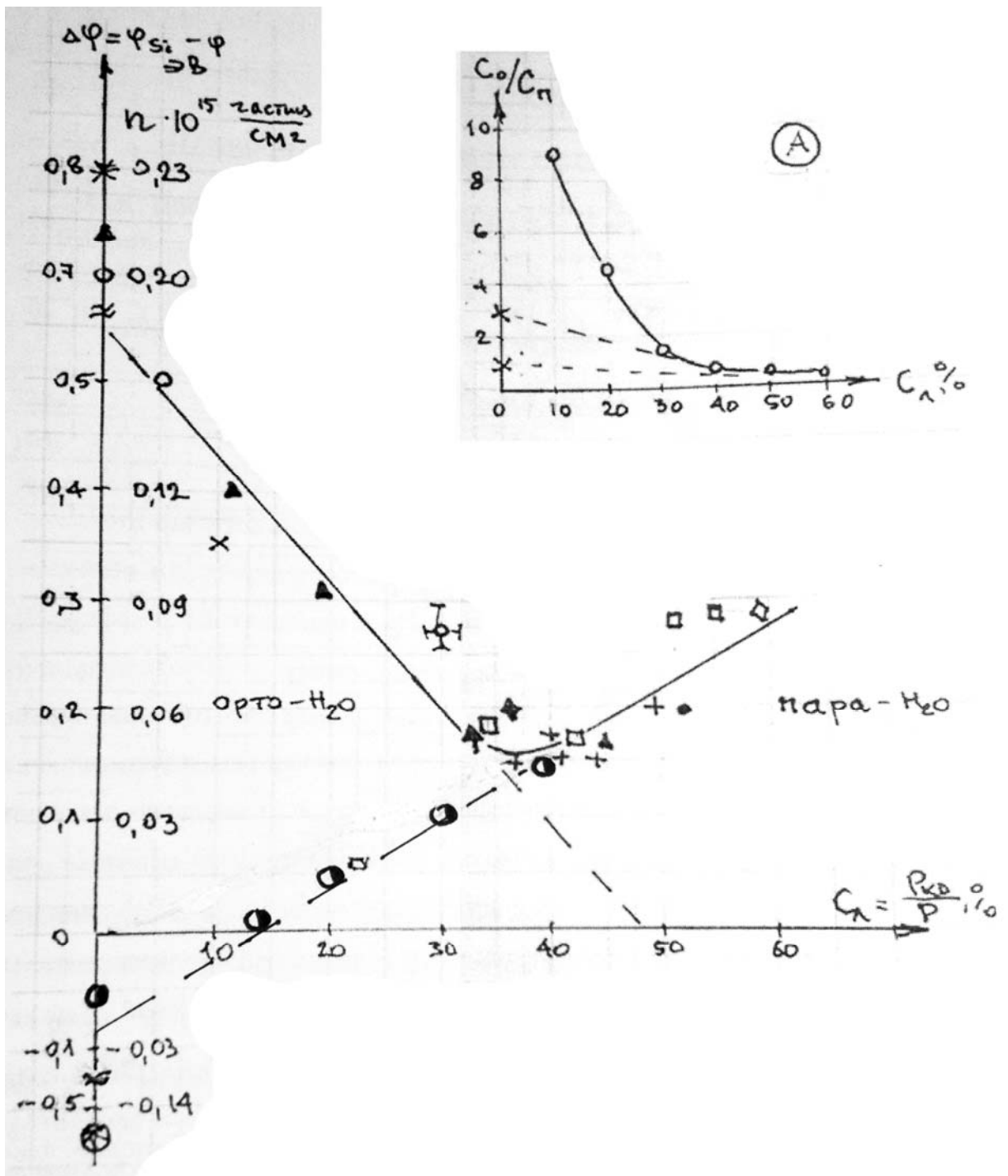


Рис. 3.