Письма в ЖЭТФ, том 122, вып. 9, с. 554 – 562 © 2025 г. 10 ноября

Метастабильные состояния, гистерезис и медленная динамика на водном интерфейсе стекла, выявленные с помощью микроскопии генерации второй гармоники[1)]

И. А. Ковалев[+*], *И. Ю. Еремчев*[*], *Д. Рёзел*[× 2)], *М. Ю. Еремчев*[* 3)]

[+]*Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", 101000 Москва, Россия*

[*]*Троицкое обособленное подразделение физического института имени П. Н. Лебедева РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия*

[×]*École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), CH-1015 Lausanne, Switzerland*

Поступила в редакцию 19 августа 2025 г.
После переработки 18 сентября 2025 г.
Принята к публикации 25 сентября 2025 г.

Интерфейсы стекло/вода лежат в основе электрокинетики, микрофлюидики и множества экспериментов в области физики и биофизики. Однако, несмотря на их повсеместное распространение, их молекулярная структура и электростатические свойства в условиях потока остаются слабо изученными. В данной работе использовалась микроскопия генерации второй гармоники в сочетании со спектроскопией комбинационного рассеяния света для прямого отслеживания динамики поверхностного потенциала водного интерфейса стекла при циклическом изменении pH. Показано возникновение гистерезиса в скорости релаксационных процессов на поверхности стекла при скачкообразных изменениях pH раствора. Эксперименты с циклическими изменениями pH показали, что интерфейс стекла может занимать множество метастабильных зарядовых состояний, при которых поверхностный потенциал постепенно изменяется от -110 мВ до -25 мВ. Такое зависящее от предыстории поведение имеет важное значение в биофизике и физике конденсированных сред, где одиночные молекулы, наноразмерные кристаллы и клетки могут подвергаться влиянию поверхностного потенциала от стеклянных подложек.

DOI: 10.31857/S0370274X25110067

Введение. Электрохимические свойства стеклянных поверхностей в водных средах определяют широкий спектр явлений, имеющих ключевое значение как для фундаментальной, так и для прикладной физики, включая электрокинетический транспорт, поверхностные взаимодействия, коллоидную стабильность растворов, а также работу микрофлюидных устройств [1–3]. Эти свойства обусловлены кислотно-щелочной динамикой поверхностных силанольных (Si–OH) групп, а также организацией соседних молекул растворителя и ионов. Все это формирует интерфейс, электростатическое поведение которого может существенно меняться в зависимости от значения pH, ионной силы, а также наличия потока вдоль интерфейса [4, 5]. Тем не менее, во многих (био-)физических экспериментах этот интерфейс до сих пор рассматривается как фиксированная электростатическая граница, характеризуемая постоянной поверхностной плотностью заряда или упрощенной зависимостью между pH и потенциалом. Основная причина этого заключается в сложности прямого измерения поверхностных процессов в широком диапазоне pH, что подчеркивает необходимость в новых экспериментальных методах, способных исследовать эти по своей природе динамичные системы.

Исследованию статических электрохимических свойств водного интерфейса стекла посвящен ряд работ. Потенциометрическое титрование коллоидных частиц SiO_2 применялось для определения зависимости поверхностного заряда от pH и ионного состава раствора [6], в то время как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия позволила напрямую определить поверхностный потенциал оксидных наночастиц [7]. Измерения электроосмотической подвижности в стеклянных микрокапиллярах показали, что кислотно-основные свойства поверхности имеют выраженный гистерезис, зависящий от предыстории pH раствора [8]. Калориметрические и спектроскопические исследования аморфного стекла выявили, что силанольные центры включают как изолированные группы $\equiv$Si–OH, так и геминальные

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ru

[2)]D. Roesel.

[3)]e-mail: maks.eremchev@gmail.com

группы $=\mathrm{Si(OH)_2}$, различающиеся по характеру взаимодействия с водой и образованию водородных связей [9]. Последние результаты подчеркивают структурную и химическую гетерогенность интерфейса стекло/вода. Однако, несмотря на обилие данных, большинство этих методов либо не обладают поверхностной селективностью и усредняют сигнал по объему, либо используют внешние зонды для измерений, которые изменяют молекулярную структуру интерфейса.

Нелинейные оптические методы, в частности генерация суммарной частоты и генерация второй гармоники (ГВГ), представляют особый интерес в данном контексте. Благодаря своей высокой чувствительности к поверхности эти методы позволяют исследовать интерфейсы, не нарушая структуру изучаемой системы [10–14]. Работы по ГВГ спектроскопии на интерфейсе стекло/вода показали, что поверхность аморфного стекла химически гетерогенна: в зависимости от pH-предыстории образца могут наблюдаться как бимодальные (pKa ≈ 5.3 и 9.6 [15], или pKa ≈ 4.8 и 8.5 [11]), так и тримодальные (pKa ≈ 3.8, 5.2, и 9.6) [15] распределения силанольных групп по константам кислотной диссоциации. В другом исследовании предполагалось существование непрерывного распределения значений pKa в диапазоне от 2.3 до 10.7 [16]. Отдельно было показано, что ионная сила и температура влияют как на структуру, так и популяцию силанольных групп [17, 18]. Эти результаты указывают на наличие различных типов силанольных центров, различающихся по реакционной способности и пространственной структуре водородных связей, что в очередной раз подчеркивает сложную структуру интерфейса стекло/вода.

Несмотря на значительный прогресс в понимании стационарных свойств интерфейса стекло/вода, его поведение в условиях потока жидкости остается слабо изученным. Гидродинамические условия течения могут изменять распределение ионов, структуру двойного электрического слоя, локальный pH и, как следствие, кислотно-основные свойства поверхности, что приводит к отклонениям от статического равновесия [19–21]. Для некоторых минералов было показано, что течение раствора вдоль интерфейса существенно модифицирует структуру поверхности и приводит к изменению поверхностного потенциала [22, 23]. Недавние достижения в области микроскопии ГВГ открыли возможность визуализировать динамику водных интерфейсов с субсекундным временным разрешением [24]. Данный подход основан на использовании молекул воды в двойном электрическом слое в качестве зонда электростатического поверхностного потенциала [25] и был ранее апробирован на примере водных интерфейсов стекла и липидных мембран [16, 26–28].

В данной работе мы совмещаем микроскопию ГВГ в контролируемой геометрии микрокапиллярного потока с методом комбинационного рассеяния света (КРС), чтобы исследовать как кинетику, так и стационарные отклики интерфейса стекло/вода при циклических изменениях значений pH раствора. Наши эксперименты демонстрируют медленную релаксацию молекулярной структуры поверхности стекла при нейтральном pH после полного протонирования/депротонирования поверхности. Более того, значения поверхностного потенциала при нейтральном pH демонстрируют выраженный гистерезис, зависящий от предыстории контакта с кислотным или щелочным раствором. Эксперименты с циклическим изменением pH показали, что повторяющиеся циклы с pH 7 на pH 2 постепенно снижают значение поверхностного потенциала для нейтрального pH вплоть до -25 мВ, тогда как повторяющиеся щелочно-нейтральные циклы оставляют его неизменным на уровне -110 мВ. Полученные результаты подчеркивают, что электростатический гистерезис поверхности стекла необходимо учитывать как в фундаментальных описаниях водных интерфейсов, так и в микрофлюидных и электрокинетических приложениях, где последовательные изменения pH критически влияют на поверхностный заряд и работу устройств. Помимо фундаментальных представлений об электростатике интерфейсов, полученные данные имеют широкое значение для различных экспериментальных задач, где применяются стеклянные подложки.

Результаты.

ГВГ-микроскопия поверхности стекла при переходах pH 2–pH 12. Для создания устойчивого ламинарного потока водного раствора вдоль поверхности стекла использовалась самодельная проточная (флюидная) система, состоящая из стеклянного микрокапилляра, соединенного со шприцевым насосом (см. раздел "Материалы и методы"). ГВГ-визуализация проводилась на стеклянном филаменте, расположенном внутри капилляра, как показано на рис. 1a. На рисунке 1b представлены светлопольное и ГВГ-изображения стеклянного филамента в контакте с 10 мМ раствором NaCl. ГВГ регистрировалась при поляризации лазерного пучка, направленной перпендикулярно филаменту. В этих условиях в ГВГ-контрасте наблюдаются две яркие горизонтальные линии, соответствующие интерфейсам стекло/вода в экваториальной плоскости стеклянного филамента, где центросимметрия системы нарушается вследствие нескомпенсированных химических и электростатических взаимодействий двух материалов (см. дополнительные материалы, S1). При поляризации лазера, параллельной филаменту, ГВГ-контраст отсутствует (см. дополнительные материалы, S2). Во всех экспериментах используемая геометрия визуализации позволяла непрерывно контролировать плоскость фокусировки, что гарантировало, что наблюдаемые изменения интенсивности связаны именно с поверхностными процессами, а не с механической нестабильностью микроскопа (дрейф изображения, дефокусировка).

Изменение pH раствора в микрокапилляре осуществлялось путем попеременного переключения шприцов с растворами pH 2 и pH 12 в шприцевом насосе (при постоянной скорости потока), а ГВГ-сигнал регистрировался на протяжении шести последовательных циклов. На рисунке 1b показана динамика интенсивности ГВГ для трех различных областей образца (обозначенных на рис. 1b): *1* – стекло; *2* – интерфейс стекла и раствора; *3* – раствор. Интенсивность ГВГ для областей *1* и *3* оставалась постоянной (на уровне шума), тогда как на интерфейсе наблюдалось последовательное возрастание (убывание) интенсивности при переключении на более высокий (или низкий) pH раствора. Такое поведение отражает процессы протонирования и депротонирования поверхностных силанольных групп и, как следствие, изменение поверхностного потенциала и ориентации диполей молекул воды (схематически показано на рис. 1d). Действительно, поляризованные молекулы воды вносят вклад в ГВГ-сигнал через нелинейную восприимчивость третьего порядка [11]:

$$I(2\omega) = I(\omega)^2|\chi_s^{(2)} + \chi^{(3)}\Phi_0|^2,$$

где Φ_0 — значение поверхностного потенциала (см. дополнительные материалы, S1). Для количественного описания кинетики этих переходов каждая временная зависимость ГВГ аппроксимировалась сигмоидальной функцией:

$$y(t) = A + \frac{B}{1 + e^{-(t-t_0)/\tau}},$$

где $y(t)$ – изменяющаяся во времени интенсивность ГВГ, τ – характеристическая временная константа (время, за которое сигнал возрастает на 90 %, составляет 4.7τ), а A, B, and t_0 являются параметрами фитирования. Извлеченные константы возрастания и убывания интенсивности ГВГ составили 1.2 ± 0.1 с, что указывает на симметрию скоростей прямого и обратного переходов.

Спектроскопия комбинационного рассеяния потока раствора в капилляре. Чтобы определить, обусловлена ли наблюдаемая кинетика ГВГ поверхностными релаксационными процессами или ограничивается скоростью замещения исходного раствора новым, мы независимо измерили кинетику обмена жидкости внутри капилляра с помощью КРС. В частности, регистрировался переход от деионизованной воды к 15 % раствору NaCl и обратно путем регистрации КРС в OH колебательном спектре воды (2900–3800 см$^{-1}$) (рис. 2a). Добавление NaCl в воду вызывает отчетливые изменения в форме спектра, характеризуемые перераспределением интенсивности между пиками на ~ 3200 и 3400 см$^{-1}$ вследствие влияния ионов на водородные связи [29]. Для получения временного профиля обмена раствора отслеживалось отношение спектральных интенсивностей на сдвигах 3415 и 3230 см$^{-1}$ (I_{3415}/I_{3230}). Соответствующая временная зависимость показана на рис. 2b. Та же процедура аппроксимации, что и для ГВГ-данных, дает временную константу 2.4 ± 0.4 с, что по порядку величины сопостовимо с временной константой, полученной в ГВГ эксперименте.

Полученные отличия во временных константах связаны с различием в концентрациях ионов в данных экспериментах. В ГВГ-экспериментах использовались 10 мМ кислотные или щелочные растворы HCl и NaOH (соответствующие pH 2 и 12). Однако такие низкие концентрации ионов не приводят к видимым изменениям КРС спектра воды. Поэтому для наблюдения замещения раствора в КРС экспериментах применялся 15 % раствор NaCl (~ 3 M). Несмотря на различие в абсолютной концентрации ионов, использование NaCl оправдано благодаря сопоставимым коэффициентам диффузии ионов Na^+, H^+, Cl^- и OH^- в воде, что делает извлеченную временную константу репрезентативной для динамики переноса масс замещающего раствора в ГВГ-экспериментах. Это дополнительно подтверждается аналогичным экспериментом, в котором в качестве замещающей жидкости использовался 75 % этанол. Для цикла вода $\rightarrow$ этанол $\rightarrow$ вода отслеживалось отношение интенсивностей CH моды колебательного спектра этанола (2929 см$^{-1}$) к OH-колебательному спектру воды (3415 см$^{-1}$) (I_{2929}/I_{3415}), которое дало схожую временную константу обмена, равную 1.1 ± 0.2 с (рис. 2b). В совокупности эти результаты показывают, что при изменении раствора с pH от 2 до 12 ГВГ-отклик с поверхности стекла обусловлен не медленными процессами на интерфейсе стекло/вода,

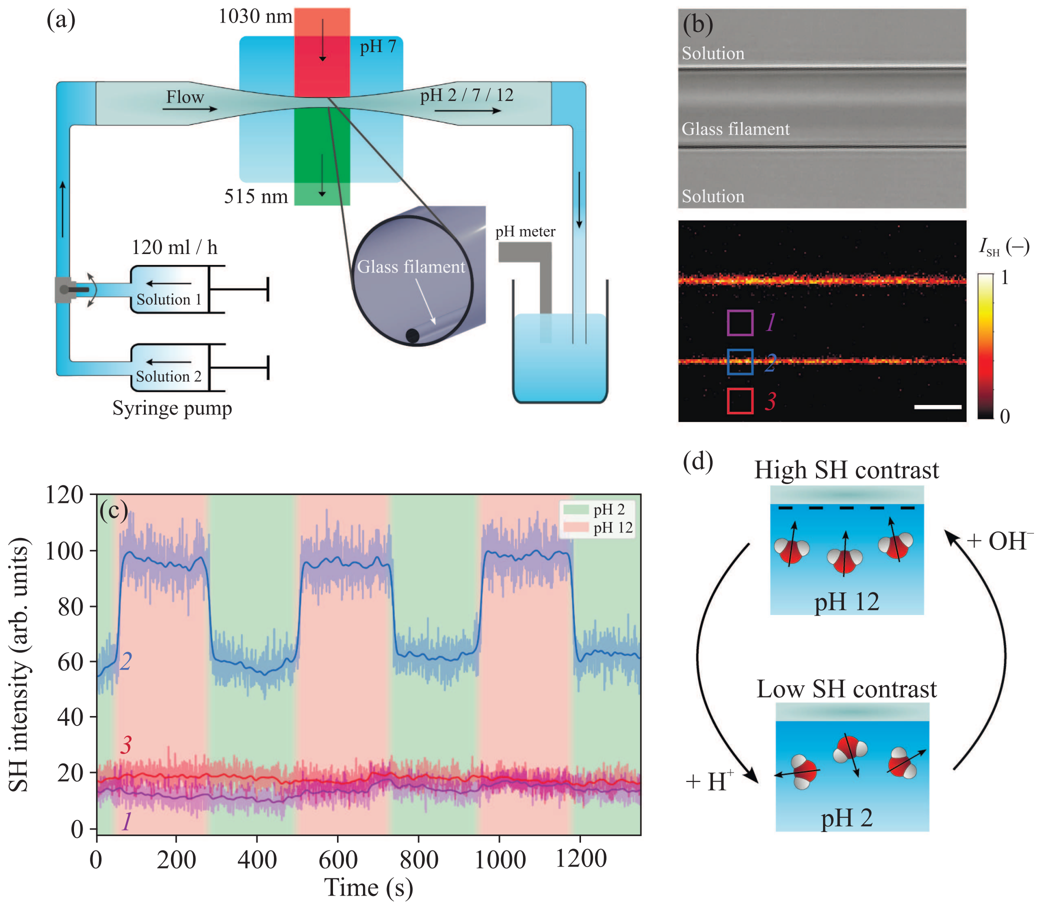

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Схема экспериментальной установки, включающая проточную систему со стеклянным микрокапилляром, шприцевым насосом и трубками. ГВГ-визуализация проводилась на стеклянном филаменте внутри микрокапилляра (показан на вставке). (b) – Изображения филамента в белом свете (верх) и в ГВГ контрасте (низ) в контакте с 10 мМ раствором NaCl при pH 7. Поляризация лазера перпендикулярна филаменту. Масштаб –10 мкм. (b) – Кинетики интенсивности ГВГ, полученные из трех областей образца (выделены прямоугольниками на панели (b)) при циклическом изменении pH раствора в капилляре между pH 2 и pH 12: *1* – стекло; *2* – интерфейс стекло/раствор; *3* – раствор. Полупрозрачные линии на фоне показывают исходные данные, сплошные линии – данные, сглаженные с использованием гауссового фильтра. (d) – Схематичное изображение ориентации молекул воды на интерфейсе стекла при высоком и низком значениях pH

а отражает динамику замещения раствора в объеме вокруг филамента.

Временной гистерезис интенсивности ГВГ. При циклических переходах между pH 7 и pH 12 или pH 7 и pH 2 поведение интерфейса стекло/вода существенно меняется. На рисунке 3 представлены кинетические кривые интенсивности ГВГ с поверхности стекла при последовательном замещении раствора с pH 7 на pH 12 (или pH 2) и обратно на pH 7. Измерения для всех переходов проводились в одинаковых условиях (скорость потока, геометрия микроканала и параметры лазерной засветки). Во время прямого перехода (pH 7$\to$ pH 12 или pH 7$\to$ pH 2) интенсивность ГВГ изменяется быстро, на характерных временах замещения раствора. Однако обратные переходы (pH 12 $\to$ pH 7 или pH 2$\to$ pH 7) демонстрируют значительно более медленное восстановление интенсивности ГВГ. На основе данных нескольких экспериментов были получены временные константы для процессов восстановления: 19.5 ± 1.2 с для перехода от pH 12 к pH 7 и 6.6 ± 0.8 с для перехода от pH 2 к pH 7. Поскольку замедление наблюдается только на стадии восстановления сигнала, данный гистерезис не может быть объяснен исключительно эффектами потока или диффузии. Таким образом, выявленная асимметричная динамика отражает гистерезис, связанный с молекулярными физико-химическими процессами, протекающими на интерфейсе стекло/вода.

Поверхность аморфного стекла характеризуется гетерогенным распределением силанольных (Si–OH)

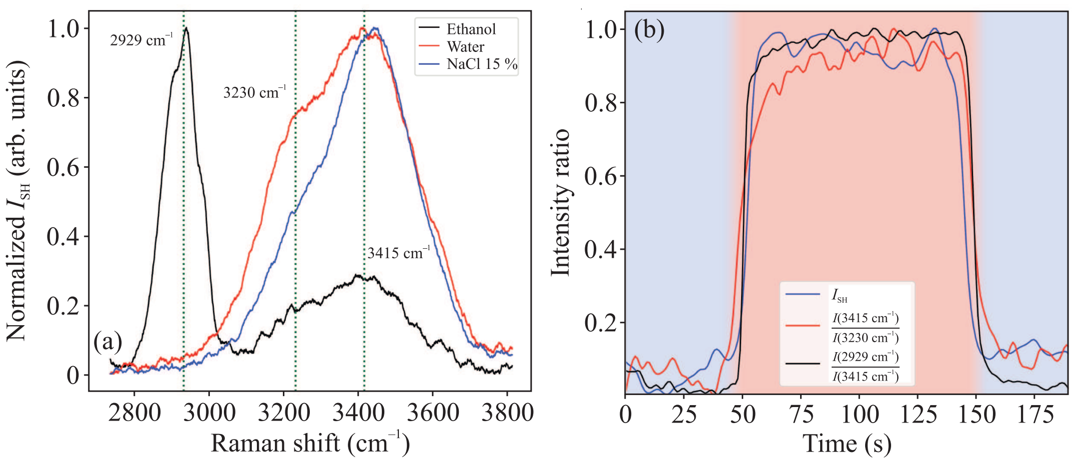

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – КРС спектры этанола (черный), деионизованной воды (красный) и 15 % раствора NaCl (синий). (b) - Отношения интенсивностей пиков спектра как функция времени в процессе обмена растворов под действием потока: I_{3415}/I_{3230} для последовательности вода → 15 % NaCl → вода (красный) и I_{2929}/I_{3415} для последовательности вода → этанол → вода (черный). Для сравнения приведена временная кривая интенсивности ГВГ (синий), взятая с рис. 1. Цветной фон указывает на моменты смены раствора

групп, различающихся как по своему структурному окружению, так и по кислотно-основным свойствам, обычно описываемым константой кислотной диссоциации pKa. Многочисленные поверхностно-чувствительные спектроскопические методы указывают на существование двух или трех различных популяций силанолов с характерными значениями pKa около 3.8, 5.2 и ∼9 при ионной силе 10 мМ NaCl [11, 15]. Эти популяции соответствуют гидрофильным геминальным силанолам и более гидрофобным изолированным силанолам [4, 30]. При этом разные наборы силанольных центров активируются или деактивируются в зависимости от направления pH-титрования [15]. В частности, при титровании, начинающемся с pH 12, выявлялись стадии депротонирования поверхности, которые не наблюдаются при титровании с pH 7 или pH 2. Это указывает на наличие структурного или химического гистерезиса, при котором локальное окружение и реакционная способность поверхностных центров не полностью обратимы на релевантных для эксперимента временных масштабах. Более того, изменение температуры поверхности или обработка плазмой также изменяет соотношение популяций различных типов силанолов [31]. Кроме того, с помощью капиллярного зонного электрофореза было выявлено выраженное явление гистерезиса в электроосмотическом поведении стеклянных капилляров при последовательном циклировании pH [8]. Электроосмотическая подвижность ионов в двойном электрическом слое стекла при pH 6 после контакта с кислотной средой была стабильно ниже, чем в случае предварительного контакта с щелочной средой.

Таким образом, наши результаты подтверждают модель, согласно которой интерфейс стекло/вода представляет собой гетерогенное распределение силанольных центров с различными значениями pKa, часть которых проявляет активность лишь при определенном химическом состоянии системы. Переходы от pH 7 к экстремальным значениям pH (pH 2 или 12) вызывают быстрые изменения интенсивности ГВГ, поскольку различные силанольные центры пересекают все пороговые значения протонирования (депротонирования). Напротив, обратные переходы на pH 7 связаны с молекулярной перестройкой, гидрированием и химической регенерацией силанольных центров, что приводит к более медленному и постепенному восстановлению структуры поверхности.

Метастабильные состояния на водном интерфейсе стекла. Помимо различий в кинетике восстановления, наблюдается и вторая, более существенная форма гистерезиса в стационарной интенсивности ГВГ на поверхности стекла, зависящая от предыстории изменения pH раствора. Для кислотно-щелочных циклов pH 2 → pH 12→ pH 2 и тд., на рис. 1c видно, что стационарные значения интенсивности ГВГ для экстремальных значений pH полностью обратимы. Однако для циклов pH 7 → pH 2 → → pH 7 и pH 7 → pH 12 → pH 7 результирующая интенсивность ГВГ от поверхности стекла при pH 7 различается: интенсивность ГВГ при pH 7 оказывается выше после контакта с раствором при pH 12, чем после контакта с раствором при pH 2. Этот эффект

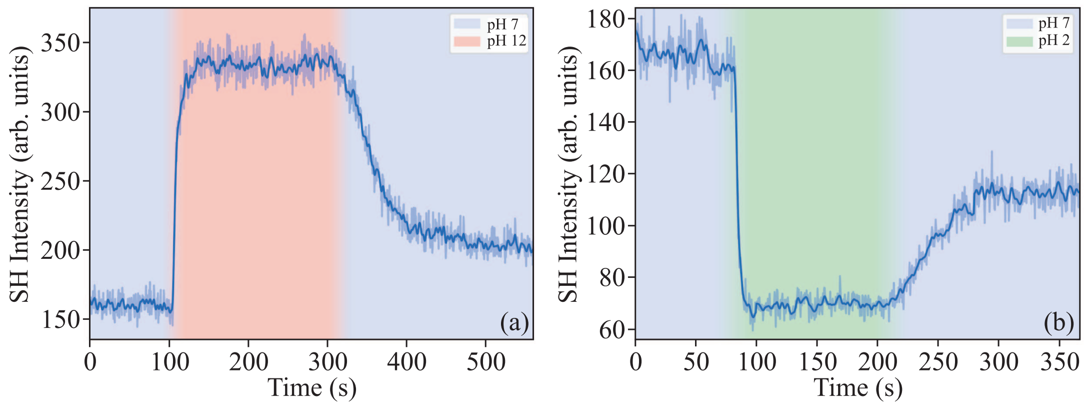

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Кинетика интенсивности ГВГ с поверхности стекла, зарегистрированная для цикла pH $\to 7 \to 12 \to 7$. (b) – Кинетика интенсивности ГВГ с поверхности стекла для цикла pH $7 \to 2 \to 7$. Полупрозрачные линии на фоне показывают исходные данные, а сплошные линии – данные, сглаженные с использованием гауссового фильтра

проиллюстрирован на рис. 4a, где точки показывают средние значения интенсивности ГВГ, а стрелки – направление изменений pH. Такое поведение демонстрирует, что молекулярная структура поверхности зависит от ее предыдущего химического состояния и, вероятно, также связана с гетерогенной популяцией силанольных групп на поверхности стекла, обладающих различными значениями pKa.

Для количественной интерпретации наблюдаемого гистерезиса в интенсивности ГВГ с точки зрения значения поверхностного электростатического потенциала была применена линейная калибровка, основанная на зависимости между корнем из интенсивности ГВГ и поверхностным потенциалом (Φ_0). При этом для pH 2, значение $\Phi_0 = 0$ мВ (точка нулевого заряда для стекла), а для pH 12 использовано значение $\Phi_0 = -160$ мВ, рассчитанное на основе поверхностной плотности заряда стекла -14 мкКл/см^2 [15, 32, 33]. Эта калибровка представлена как дополнительная ось Y на рис. 4a (см. дополнительные материалы, S3). Значение поверхностного потенциала для стекла в контакте с раствором pH 7 (10 мМ NaCl) после контакта с раствором с pH 12 составило -110 мВ, что на 78 % по модулю больше, чем -62 мВ, измеренное при pH 7 после контакта с pH 2.

Для оценки воспроизводимости и стабильности поверхностного потенциала при pH 7 интерфейс стекло/вода был подвергнут циклическим переходам между pH 7 (после предварительного воздействия pH 12) и pH 2. При чередовании растворов pH 7 и pH 2 ($7 \to 2 \to 7 \to 2$ и т.д.) интенсивность ГВГ при pH 7 постепенно снижалась на протяжении шести последовательных циклов, тогда как интенсивность при pH 2 оставалась постоянной во всем процессе кислотно-нейтрального циклирования. Соответствующие значения поверхностного потенциала при pH 7, рассчитанные по интенсивности ГВГ, представлены на рис. 4b. Первоначально измеренный на уровне -110 мВ, поверхностный потенциал постепенно уменьшался вплоть до -25 мВ. Циклические переходы между pH 7 и pH 12 ($7 \to 12 \to 7 \to 12$ и т.д.) не приводили к аналогичным изменениям сигнала: интенсивность ГВГ при pH 7 оставалась постоянной уже после первого цикла. Эти различия в поведении позволяют заключить, что воздействие низкого pH вызывает постепенную молекулярную перестройку интерфейса стекла, которая изменяет часть популяции силанольных центров, приводя к истощению центров с низким значением pKa. Молекулярная структура и поверхностный потенциал интерфейса при каждом переходе остаются стабильными, по крайней мере, на временах проведения эксперимента (несколько десятков минут). Прямые измерения долгосрочной релаксации на интерфейсе стекло/вода достаточно проблематичны из-за процессов растворения ионов из стекла. Однако исследования электрохимической подвижности ионов показывают, что химическая реорганизация поверхности может происходить в течение часов или даже дней [8, 34], что подразумевает, что полная структурная релаксация, вероятно, выходит за рамки временных масштабов настоящих экспериментов.

В совокупности наши эксперименты с циклическими переходами показывают, что интерфейс стекло/вода может занимать множество квазиустойчивых зарядовых состояний, при этом кинетика поверхностной перестройки существенно различается для процессов, индуцируемых низким и высоким pH. Та-

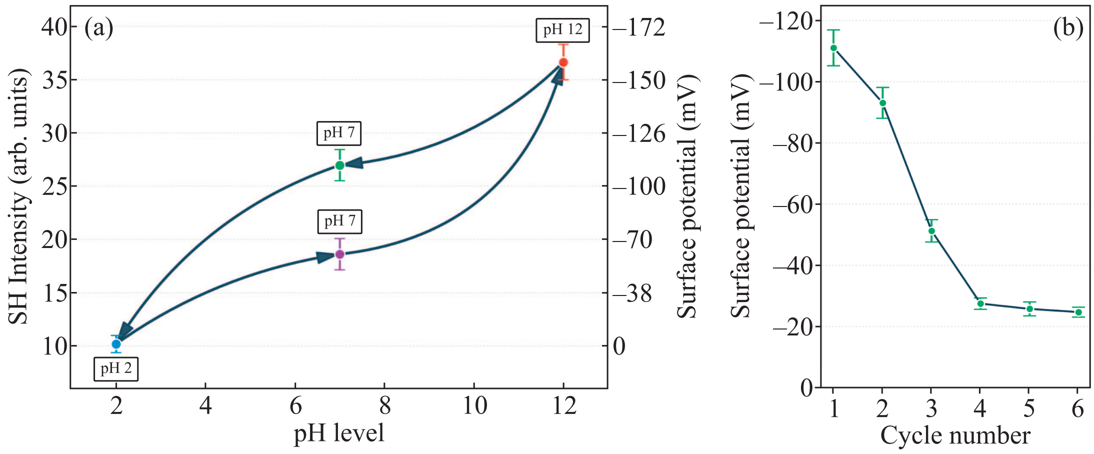

Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – Уровни интенсивности ГВГ на интерфейсе стекло/вода, измеренные при pH 2 (синий), pH 12 (красный), а также при pH 7 после предварительного контакта с pH 12 (фиолетовый) с pH 2 (зеленый). Дополнительная вертикальная ось показывает пересчет интенсивности ГВГ в значение поверхностного потенциала. (b) – Поверхностный потенциал интерфейса стекло/вода при pH 7 в ходе циклических переходов между pH 7 и pH 2. Начальная точка соответствует состоянию интерфейса стекла при pH 7 после воздействия pH 12

кой электростатический гистерезис необходимо тщательно учитывать в микрофлюидных и электрокинетических приложениях, где последовательность изменений pH критически влияет на поверхностный заряд и работу устройств. Например, в исследованиях липидных бислоев на стеклянных подложках заряд поверхности стекла может вносить значительный вклад в измерения, усложняя интерпретацию данных [35]. В экспериментах по адсорбции биомолекул, регистрации флуоресценции одиночных молекул или электрофизиологических измерениях на стекле нельзя полагать, что поверхностное зарядовое состояние остается постоянным, поскольку оно зависит от предыстории пробоподготовки образца. Наконец, ограниченные и гетерогенные интерфейсы привлекают все большее внимание в нанотехнологии и биомедицине [36, 37]. Прямая визуализация процессов, протекающих в двойном электрическом слое, представляет собой мощный инструмент для изучения локального структурного и динамического поведения в этих сложных средах.

Заключение. В данной работе мы использовали микроскопию ГВГ и спектроскопию КРС для исследования физико-химических процессов на интерфейсе стекло/вода при изменении кислотно-щелочных свойств раствора. Наши результаты выявили две различные формы гистерезиса в интенсивности ГВГ: (1) кинетический гистерезис, при котором переход от нейтральных условий (pH 7) к кислотному (pH 2) или щелочному (pH 12) раствору происходит быстро, тогда как обратный переход демонстрирует значительно более медленную динамику; и (2) гистерезис в интенсивности ГВГ при pH 7, зависящий от предыстории изменения pH раствора. Изменение интенсивности ГВГ соответствует значительным изменениям значения поверхностного потенциала стекла. Наблюдаемый гистерезис как в кинетике восстановления, так и в интенсивности сигнала ГВГ при pH 7 подчеркивает неравновесную природу интерфейса стекло/вода. Подобный гистерезис согласуется с ранее наблюдавшимся поведением при титровании с регистрацией ГВГ [15] и подчеркивает ограничения трактовки интерфейса стекла как простой равновесной системы. Напротив, его следует рассматривать как динамический интерфейс, способный сохранять структурные и химические свойства предшествующей среды на экспериментально значимых временных масштабах (от десятков секунд до дней). Наши результаты подчеркивают специфические свойства интерфейса стекло/вода и указывают, что номинально идентичные стеклянные подложки могут накладывать на образец различные электростатические условия. Это особенно важно для экспериментов в биофизике и физике конденсированного состояния – например, при визуализации одиночных молекул и квантовых эмиттеров, исследованиях живых клеток, измерениях коллоидных и поверхностных сил, а также в микро- и нанофлюидных системах.

Материалы и методы.

Подготовка образцов. В данной работе использовались стеклянные микрокапилляры, изготовленные из боросиликатных стеклянных трубок-заготовок с впаянным стеклянным филаментом (Sutter Instrument), имеющих наружный диаметр 1.5 мм и внутренний диаметр 1.17 мм. Стеклянные трубки термически размягчались и вытягивались в противоположные стороны для получения микрокапилляров с внутренним диаметром около 150 мкм и диаметром филамента порядка 20 мкм. Водные растворы NaOH, NaCl и HCl готовились с использованием деионизованной воды ("Водолей М", 18 МОм · см) и реактивов аналитической чистоты. Во всех экспериментах ионная сила растворов поддерживалась постоянной на уровне 10 мМ. Раствор с pH 2 представлял собой 10 мМ раствор соляной кислоты, раствор с pH 12 содержал 10 мМ NaOH, а нейтральный раствор с pH 7 был приготовлен на основе 10 мМ NaCl. Для обеспечения надежной и стабильной фиксации капилляров во время визуализации был спроектирован и напечатан на 3D-принтере специальный держатель для использования с микроскопом.

Экспериментальная установка. В данной работе использовался разработанный в лаборатории нелинейный оптический микроскоп. Инфракрасный фемтосекундный лазер (Avesta, Antaus: 1030 нм, 1 МГц, 200 фс) формировал на плоскости образца пятно засветки диаметром 70 мкм (на уровне интенсивности $1/e^2$). Образец (стеклянный микрокапилляр) устанавливался между двумя водно-иммерсионными объективами (рис. 1а). ГВГ сигнал на длине волны 515 нм регистрировался с помощью высокочувствительной sCMOS-камеры (Tucsen, Dhyana 95 v2). Поляризация возбуждающего пучка на плоскости образца регулировалась полуволновой пластинкой, расположенной перед объективом, в то время как состояние поляризации детектируемого сигнала анализировалось другой полуволновой пластинкой, совмещенной с поляризационным светоделителем, установленным непосредственно перед камерой.

Для светлопольной визуализации образца и юстировки в оптическую схему был добавлен светодиодный источник (660 нм). Для проведения измерений в контролируемых условиях потока была собрана флюидная система, центральным элементом которой являлся стеклянный микрокапилляр, установленный на предметном столике микроскопа. Подача жидкости осуществлялась при помощи шприцевого насоса, обеспечивающего стабильный регулируемый поток от 1 до 300 мл/ч. Во всех экспериментах скорость потока поддерживалась на уровне 120 мл/ч. Прошедший микрокапилляр раствор направлялся в приемный резервуар, оснащенный pH-метром. Спектроскопия КРС проводилась с использованием того же микроскопа и флюидной системы. Возбуждение осуществлялось диодным лазером с длиной волны 450 нм (Thorlabs NPL45B), а спектры регистрировались при помощи спектрометра (SOL Instruments, MS520). Для подавления рассеяния от лазера использовался длинноволновой фильтр с границей отсечки 500 нм.

Финансирование работы. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант # 25-22-00346, https://rscf.ru/en/project/25-22-00346/).

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

1. J. L. Bañuelos, E. Borguet, G. E. Brown et al. (Collaboration), Chem. Rev. **123**(10), 6413 (2023); https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00130.
2. E. Barry, R. Burns, W. Chen et al. (Collaboration), Chem. Rev. **121**(15), 9450 (2021); https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00069.
3. P. Robin and L.Bocquet, J. Chem. Phys. **158**(16) (2023); https://doi.org/10.1063/5.0143222.
4. L. T. Zhuravlev, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. **173**(1–3), 1 (2000); https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2.
5. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, John Wiley & Sons (Wiley), N. Y. (1979); https://books.google.ru/books?id=Dc0RAQAAIAAJ.
6. P. M. Dove and C. M. Craven, Geochim. Cosmochim. Acta **69**(21), 4963 (2005); https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.05.006.
7. M. A. Brown, A. Beloqui Redondo, M. Sterrer, B. Winter, G. Pacchioni, Z. Abbas, J. A. van Bokhoven, Nano Lett. **13**(11), 5403 (2013); https://doi.org/10.1021/nl402957y.
8. W. J. Lambert and D. L. Middleton, Anal. Chem. 62(15), 1585 (1990); https://doi.org/10.1021/ac00214a009.
9. G. P. Panasyuk, I. V. Kozerozhets, I. L.Voroshilov, Yu. D. Ivakin, V. I. Privalov, and M. N. Danchevskaya, Russ. J. Inorg. Chem. **66**(5), 724 (2021); https://doi.org/10.1134/S0036023621050120.
10. K. B. Eisenthal, Chem. Rev. **106**(4), 1462 (2006); https://doi.org/10.1021/cr0403685.
11. S. Ong, X. Zhao, and K. B. Eisenthal, Chem. Phys. Lett. **191**(3–4), 327 (1992); https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)85309-X.
12. L. B. Dreier, C. Bernhard, G. Gonella, E. H. G. Backus, and M. Bonn, H J. Phys. Chem. Lett. **9**(19), 5685 (2018); https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02093.
13. G. Gonella, C.Lütgebaucks, A. G. F. de Beer, and S. Roke, Phys. Chem. C **120**(17), 9165 (2016); https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12453.
14. M. Yu. Eremchev, JETP Lett. **118**(4), 288 (2023); https://doi.org/10.1134/S0021364023602245.

15. A. M. Darlington, and J. M. Gibbs-Davis, J. Phys. Chem. C **119**(29), 16560 (2015); https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02480.
16. C. Macias-Romero, I. Nahalka, H. I. Okur, and S. Roke, Science **357**(6353), 784 (2017); https://doi.org/10.1126/science.aal4346.
17. Md. S. Azam, C. N. Weeraman, and J. M. Gibbs-Davis, J. Phys. Chem. Lett. **3**(10), 1269 (2012); https://doi.org/10.1021/jz300255x.
18. Md. S. Azam, C. Cai, J. M. Gibbs, E. Tyrode, and D. K. Hore, J. Am. Chem. Soc. **142** (2), 669 (2020); https://doi.org/10.1021/jacs.9b11710.
19. E. Ma, J. Kim, H. Chang, P. E. Ohno, R. J. Jodts, T. F. Miller, and F. M. Geiger, J. Phys. Chem. C **125**(32), 18002 (2021); https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04836.
20. Y. Yu, Z. Song, B. Xu, Y. Tang, Q. Sun, and S. Zhou, Langmuir **41**(23), 14719 (2025); https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c00429.
21. Y. Luo, A.-P. Pang, and X. Lu, Langmuir 38 (15), 4473 (2022); https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00037.
22. D. Lis, E. H. G. Backus, J. Hunger, S. H. Parekh, and M. Bonn, Solid. Science **344**(6188), 1138 (2014); https://doi.org/10.1126/science.1253793.
23. P. Ober, W. Q. Boon, M. Dijkstra, E. H. G. Backus, R. van Roij, and M. Bonn, Nat. Commun. **12**(1), 4102 (2021); https://doi.org/10.1038/s41467-021-24270-x.
24. C. Macias-Romero, M. E. P. Didier, P. Jourdain, P. Marquet, P. Magistretti, O. B. Tarun, V. Zubkovs, A. Radenovic, and S. Roke, for Opt. Express **22**(25), 31102 (2014); https://doi.org/10.1364/OE.22.031102.
25. D. Roesel, M. Eremchev, T. Schönfeldová, S. Lee, and S. Roke, Appl. Phys. Lett. **120**(16), 160501 (2022); https://doi.org/10.1063/5.0085807.
26. O. B. Tarun, M. Yu. Eremchev, A. Radenovic, and S. Roke, Nano Lett. **19**(11), 7608 (2019); https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02024.
27. M. Eremchev, D. Roesel, C. S. Poojari, A. Roux, J. S. Hub, and S. Roke, Biophys. J. **122**(4), 624 (2023); https://doi.org/10.1016/j.bpj.2023.01.018.
28. M. Yu. Eremchev and A. V. Naumov, JETP Lett. **121**(3), 225 (2025); https://doi.org/10.1134/s0021364024605098.
29. Q. Sun, Vib. Spectrosc. **62**, 110 (2012); https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.05.007.
30. Á. Cimas, F. Tielens, M. Sulpizi, M.-P. Gaigeot, and D. Costa, J. Phys. Condens. Matter **26**(24), 244106 (2014); https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/24/244106.
31. L. Dalstein, E. Potapova, and E. Tyrode, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**(16), 10343 (2017); https://doi.org/10.1039/C7CP01507K.
32. C. T. Konek, M. J. Musorrafiti, H. A. Al-Abadleh, P. A. Bertin, S. T. Nguyen, and F. M. Geiger, J. Am. Chem. Soc. **126**(38), 11754 (2004); https://doi.org/10.1021/ja0474300.
33. T. Lagström, T. A. Gmür, L. Quaroni, A. Goel, and M. A. Brown, Langmuir **31**(12), 3621 (2015); https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00418.
34. J. M. Gibbs-Davis, J. J. Kruk, C. T. Konek, K. A. Scheidt, and F. M. Geiger, J. Am. Chem. Soc. **130**(46), 15444 (2008); https://doi.org/10.1021/ja804302s.
35. R. Tero, Materials **5**, 2658 (2012).
36. E. A. Dobrynina, S. V. Adichtchev, and N. V. Surovtsev, Chem. and Phys. of Lipids **271**, 105529 (2025).
37. S. S. Kharintsev and E. I. Battalova, Nanophotonics **14**(14), 2411 (2025).