Письма в ЖЭТФ, том 123, вып. 6, с. 383 – 390

Спонтанное образование скин-слоя в воде с деформацией OH-полосы КР вкладом компоненты льда 3200 см$^{-1}$

С. М. Першин[+1)], Е. В. Степанов[+], Д. Г. Артемова[+], М. Я. Гришин[+], П. С. Смерчанский[*], Г. А. Болдин[+]

[+]Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

[*]Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", 109028 Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 января 2026 г.
После переработки 5 февраля 2026 г.
Принята к публикации 7 февраля 2026 г.

Открыто спонтанное образование в течение ~ 4 ч скин-слоя дистиллированной воды толщиной до 3 мм при комнатной температуре с новыми свойствами. Обнаружены деформация OH-полосы комбинационного рассеяния вкладом компоненты льда (~ 3200 см$^{-1}$), снижение коэффициента упругого рассеяния и его флуктуаций, а также увеличение на ~ 20 % высоты подъема мениска в капиллярах. Восстановление слоя после обогащения воздухом в результате перемешивания указывает на стабильность формирования льдоподобных структур. Наполнение льдоподобных структур мономерами H_2O, которые образуют водородные связи с молекулами SiO_2 стенок капилляров, увеличивает их смачиваемость и, соответственно, высоту подъема мениска.

DOI: 10.7868/S3034576626030112

Нелинейная оптика [1] расширила возможности изучения свойств вещества новыми методами, недоступными ранее. Так, метод генерации суммарной частоты при фокусировке пучков двух импульсных пикосекундных лазеров на поверхность воды с перестройкой частоты одного из них в области полосы валентных колебаний O–H воды [2] (далее – OH-полоса) выявил отклик на характеристической частоте льда (~ 3200 см$^{-1}$), а также на частоте мономеров H_2O (~ 3700 см$^{-1}$). Позднее авторы работы [3] ввели параметр порядка в прежней схеме измерений [2] и обнаружили, что этот параметр выше в поверхностном слое воды при температуре $(-5\ldots+5)\,^\circ$C, чем в квазижидком слое на поверхности монокристалла гексагонального льда I_h. Подобный спектр вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) на валентных OH колебаниях с характеристической частотой льда (~ 3200 см$^{-1}$) был зарегистрирован с оптическим пробоем при фокусировке пучка излучения пикосекундного [4], а также наносекундного [5] лазеров на поверхность воды при комнатной температуре. При этом оставался открытым вопрос о толщине слоя воды, в котором формируется нелинейно-оптический отклик с характеристическими частотами льда и мономеров H_2O.

Предметом данного сообщения является изложение результатов экспериментального изучения формирования поверхностного слоя со структурой льдоподобных комплексов, наполненных мономерами, под мениском свободной поверхности воды [2–5]. Исследование было выполнено методом спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния (КР), поскольку он не возмущает среду высокоинтенсивным лазерным излучением, как при ВКР и пробое [2–5], что контролировали по упругому рассеянию Рэлея, а также методом измерения высоты подъема мениска в капилляре как индикатора изменения смачиваемости.

Спектры КР в воде анализировали предложенным нами ранее методом "взвешивания" OH-полосы, который позволяет с высокой точностью количественно характеризовать малые деформации профиля OH-полосы [6]. Численной метрикой метода "взвешивания" является "центр масс" OH-полосы, который можно принять как параметр упорядочивания структурных форм в воде. Кроме того, недавно [7], в водной суспензии наночастиц кварца нами была обнаружена новая компонента вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна (ВРМБ) с частотным сдвигом 14.3 ГГц, помимо известной компоненты со сдвигом 7.5 ГГц, которая соответствует ВРМБ в воде без примесей. Высокочастотная компонента (14.3 ГГц) была отнесена нами к рассеянию на льдоподобных структурах в суспензии гидрофильных наночастиц с "быстрым" звуком [8], скорость которого ~ 2900 м/с. Этот результат допускает возможность сравнить вариации скорости звука при перемещении

1)e-mail: pershin@kapella.gpi.ru

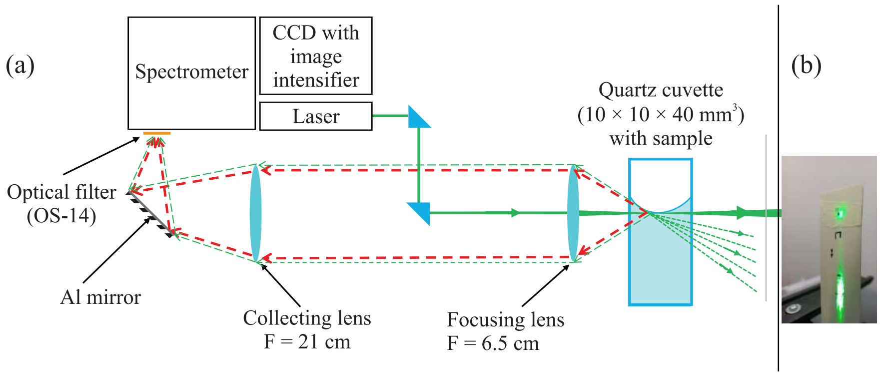

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Схема установки; (b) – фотография экрана, установленного после кюветы, с пятнами излучения накачки, прошедшего прямо (верхнее пятно), и частично отклоненного мениском (нижнее пятно)

перетяжки пучка из объема через слой у поверхности.

Эксперимент. Схема эксперимента по спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния и упругого рассеяния Рэлея в воде представлена на рис. 1a.

Излучение второй гармоники импульсного Nd^{3+}:YLF лазера (527 нм, 10 нс, 100 мкДж/имп, частота повторения импульсов 10 Гц) фокусировали в середину кварцевой кюветы ($10 \times 10 \times 40$ мм^3) с бидистиллированной водой при помощи линзы (F = 65 мм, диаметр пучка в перетяжке ~ 30 мкм). Кювету перемещали по вертикали с помощью микрометрической подвижки таким образом, чтобы перетяжка пучка была расположена под мениском воды в кювете. Излучение КР в обратном направлении фокусировали второй собирающей линзой (F = 210 мм) на входную щель спектрометра (Oriel MS127i, спектральное разрешение 10 см$^{-1}$). Спектрометр оборудован охлаждаемой ПЗС-матрицей (ПЗС – прибор с зарядовой связью) со стробируемым усилителем яркости (Andor iStar) перед ней. Для подавления излучения накачки (527 нм) перед входной щелью спектрометра устанавливали светофильтр из цветного стекла марки ОС-14 толщиной 3 мм. Все измерения проводили при комнатной температуре. Спектрометр калибровали в длинах волн по атомным линиям неона в спектре излучения газоразрядной лампы и затем пересчитывали в частотный сдвиг стоксовой компоненты относительно накачки,выраженный в обратных сантиметрах.

При касании лазерным пучком поверхности мениска амплитуда линии упругого рассеяния Рэлея (линии накачки) в спектре (рис. 2a) увеличивается. При этом возрастает вклад амплитуды крыла линии накачки в низкочастотное крыло ОН-полосы КР воды, что приводит к смещению центра ОН-полосы в низкочастотную область (см. пример спектра на рис. 2a). Визуально касание мениска отчетливо проявлялось отклонением части лазерного пучка вниз в форме полоски, что можно видеть на экране, установленном после кюветы (рис. 1b). Касание лазерным пучком мениска воды контролировали по интегралу упругого рассеяния Рэлея в интервале от -80 до 80 см$^{-1}$ относительно линии накачки (527 нм, см. рис. 2a): перемещением кюветы обеспечивали такое значение интеграла, чтобы оно не превышало интеграл упругого рассеяния при прохождении лазерного пучка через объем воды на глубине 10 мм под мениском. При этом исчезала полоса под пятном накачки на экране после кюветы (рис. 1b).

На рисунке 2b показаны нормированные спектры ОН-полосы КР в слое под мениском воды в первых сеансах измерений (квадраты) и через 3 ч (треугольники).

Один из спектров (рис. 2b, черные квадраты) был измерен сразу после заполнения кюветы дважды дистиллированной водой, которую хранили в емкости из полиэтилена. На ОН-полосе видно характерное плечо на низкочастотном крыле в окрестности частоты ~ 3200 см$^{-1}$, которую считают характеристической частотой спектрального отклика структуры гексагонального льда I_h [2–5, 9, 10]. Другой спектр (рис. 2b, синие треугольники) был измерен через 170 мин. Этот спектр отличается от первого увеличением вклада в низкочастотное крыло ОН-полосы. Количественное измерение смещения ОН-полосы в сторону частоты 3200 см$^{-1}$ в слое под мениском проводили методом "взвешивания" ОН-полосы (рис. 2b, сплошные линии на вставке). Суть метода состоит в аппроксимации спектральной кривой гауссовым профилем, значение центра которого указывает положение "гравитационного" центра ОН-полосы [6] (см. вставку на рис. 2b и c). Существенным отличием и

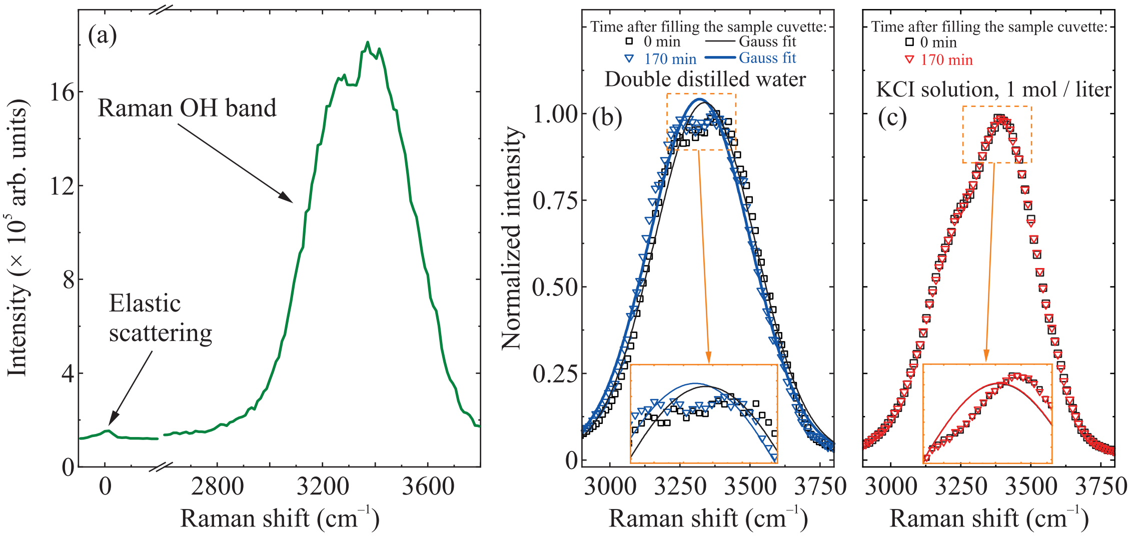

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Пример спектра КР из объема воды; (b) – нормированные спектры КР из слоя под мениском воды в начале измерений (черные квадраты) и через 170 мин (синие треугольники) при постоянном значении упругого рассеяния накачки. (c) – Нормированные спектры КР из слоя под мениском водного раствора KCl (концентрация 1 моль/л): в начале измерений (черные квадраты) и через 170 мин (красные треугольники). Сплошные линии на панелях (b) и (c) – гауссовы аппроксимирующие кривые метода "взвешивания" OH-полосы

преимуществом также является то, что аппроксимация огибающей проводится в автоматическом режиме без участия оператора. При этом смещение центра в сторону компоненты 3200 $см^{-1}$ указывает на упорядочивание структуры водородо-связанных комплексов молекул H_2O.

Отметим, что отдельный эксперимент с водным раствором соли хлористого калия (KCl, концентрация 1 моль/л), который обладает свойством разрушать водородо-связанные комплексы (хаотропный агент) [11], показал отсутствие смещения центра OH-полосы (рис. 2c) и, соответственно,отсутствие формирования слоя и упорядочивания (см. вставку с совпадающими линиями аппроксимации). На рисунке 2c видно одинаковое снижение вклада компоненты 3200 $см^{-1}$ в огибающую OH-полосы по сравнению со спектром воды (рис. 2b) (см. также рис. 10 в работе [11]).

Каждый спектр КР в воде суммировали по 500 импульсам лазера и записывали в память компьютера. Далее для каждого спектра с помощью метода "взвешивания" вычисляли значение центра OH-полосы и для 10 параллельных измерений вычисляли среднее значение и среднеквадратичное отклонение центра.

Результаты измерения временной зависимости положения центра OH-полосы в спектре КР для изучения динамики спонтанного процесса формирования льдоподобных структур в слое воды под мениском при комнатной температуре суммированы на рис. 3.

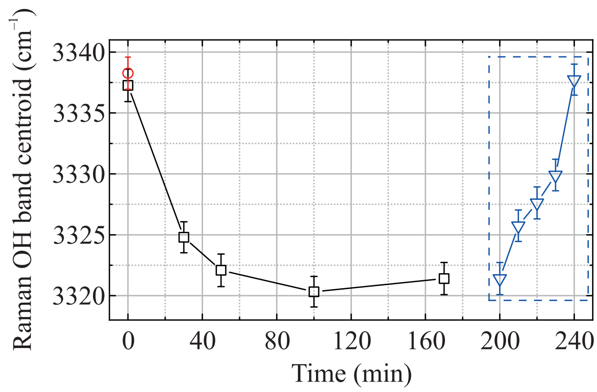

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость положения центра OH-полосы КР в слое воды под мениском на интервале 0–170 мин после заполнения кюветы (черные квадраты). Красный круг – положение центра OH-полосы в объеме воды (10 мм под поверхностью). Синие треугольники на интервале 200–240 мин – сдвиг центра OH-полосы при перемещении кюветы вверх на 4 шага по 0.25 мм с интервалом 10 мин (отдаление мениска от лазерного пучка)

Из рисунка 3 видно, что на интервале 0–170 мин после заполнения кюветы центр OH-полосы КР смещается в низкочастотную область. Увеличение вклада характеристической компоненты льда I_h (~ 3200 $см^{-1}$) в низкочастотное крыло полосы (см.

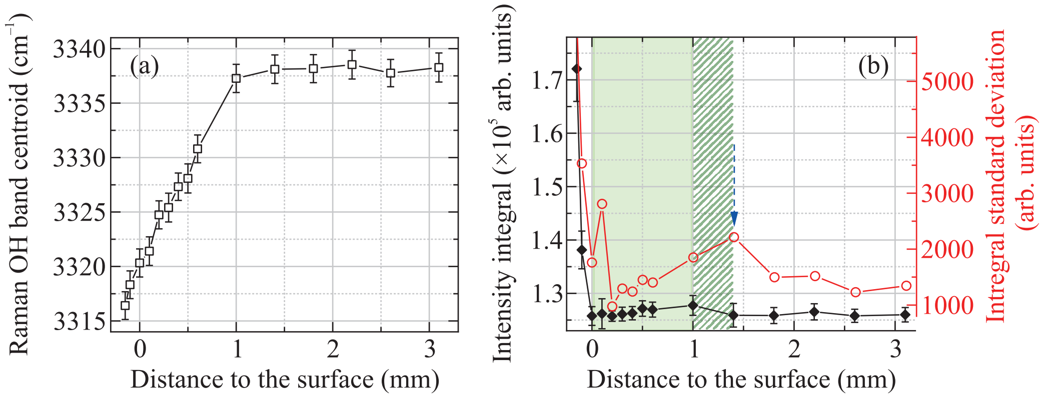

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости от расстояния до поверхности воды в кювете: (a) – центра OH-полосы (черные полые квадраты); (b) – интеграла упругого рассеяния (черные ромбы), а также величины среднеквадратичного отклонения интеграла упругого рассеяния от среднего (красные круги) при перемещении пучка с глубины ~3.2 мм до касания поверхности. Слой у поверхности обозначен на панели (b) цветовой заливкой с переходной зоной снижения флуктуаций (штриховка). Пунктирная стрелка отмечает увеличение флуктуаций упругого рассеяния вблизи переходной зоны у нижней границы слоя

рис. 2b) указывает на формирование льдоподобных структур в поверхностном слое воды, что приводит к сдвигу центра OH-полосы (рис. 3, черные квадраты) в сравнении с объемом (рис. 3, красный круг). На 200-й минуте после заполнения кювету стали поднимать вверх, чтобы переместить лазерный пучок от мениска в объем воды с шагом 0.25 мм и интервалом 10 мин (рис. 3, синие треугольники). В точках остановок регистрировали спектры КР и определяли центр OH-полосы. По мере перемещения пучка из поверхностного слоя в объем воды центр OH-полосы возвращается в высокочастотную область. При углублении пучка на ~1 мм в объем воды значение центра OH-полосы достигло ~3338 см$^{-1}$, как в первом спектре в начале измерений на глубине 10 мм (рис. 3, красный круг).

Далее для измерения толщины слоя, сформированного более чем за 240 мин (рис. 3), кювету перемещали вниз с шагом 0.25–0.1 мм, чтобы оптическая ось лазерного пучка перемещалась из объема воды с глубины 3.2 мм через границу слоя до касания с поверхностью. При перемещении кюветы регистрировали спектры КР и по ним определяли центр OH-полосы (рис. 4a, квадраты), а также интеграл обратного упругого рассеяния Рэлея (рис. 4b, ромбы).

Из рисунка 4a видно, что перемещение пучка с глубины 3.2 мм до ~1 мм сопровождается небольшими (±2.5 см$^{-1}$) флуктуациями центра OH-полосы КР, что не превышает 0.1 % среднего значения центра. Пересечение лазерным пучком нижней границы слоя (рис. 4b, отмечено цветовой заливкой) в окрестности глубины 1 мм проявляется началом сдвига центра (рис. 4a) в сторону компоненты ~3200 см$^{-1}$, который достигает максимального значения при касании пучком поверхности воды. Несомненно, что обнаруженный сдвиг центра OH-полосы к компоненте 3200 см$^{-1}$ указывает на спонтанное увеличение числа льдоподобных структур в приповерхностном слое воды без изменения температуры образца (~300 K) и согласуется с результатами других работ [3, 4, 9, 10, 12].

Величина интеграла упругого рассеяния Рэлея по глубине кюветы (рис. 4b, ромбы) заметно отличается в слое под мениском (отмечено цветовой заливкой) от средних значений в объеме воды в меньшую сторону, возможно, из-за упорядочивания структур. Очевидно, что контакт слоя под мениском с атмосферой допускает ограниченное влияние воздуха на свойства воды в слое, принимая во внимание, что вода была насыщена воздухом за время хранения. При этом неясно, почему воздух стимулирует рост льдоподобных структур водородных связей в слое, но только на ограниченную толщину 1–2 мм, и при этом не конкурирует с хаотропным свойством раствора соли KCl (рис. 2c). Кроме того, неясно, почему эта доля воздуха не образует микропузырьки и не приводит к повышению коэффициента упругого рассеяния в слое вместо наблюдаемого его снижения по мере приближения оси лазерного пучка к поверхности (рис. 4b, ромбы).

Напротив, особый интерес здесь вызывает профиль флуктуаций интеграла упругого рассеяния (рис. 4b, круги). Так, удвоение флуктуаций под слоем (на глубине ~1.5 мм) указывает на переходную зону "объем–слой", в которой происходит перестройка структур. Монотонное снижение флуктуа-

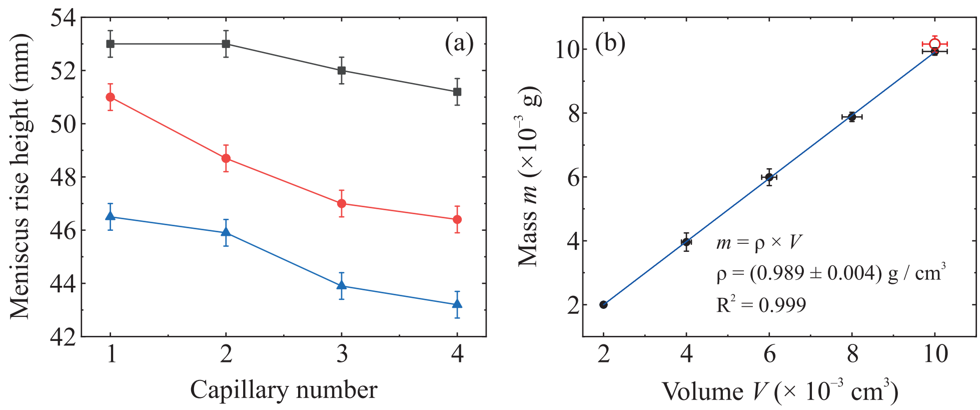

Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Высота подъема мениска воды в стеклянных капиллярах диаметром (0.45 ± 0.05) мм при отборе пробы из слоя (квадраты), из объема (треугольники), а также из слоя после механического перемешивания воды в кювете стеклянным стержнем (круги); (b) – линейная зависимость массы проб воды из объема с глубины 10 мм (полый круг) и скин-слоя (квадраты) в углах кюветы после его формирования через 4 ч с последовательным отбором проб по 10 повторений при каждом фиксированном объеме, задаваемом микродозатором: 2–4–6–8–10 микролитров (10^{-3} см^3)

ций вплоть до касания пучком поверхности мениска показывает градиент упорядочивания структуры комплексов в слое. Как упоминалось выше [9, 10], такие комплексы спонтанно формируют структуры гексагонального льда I_h [12], которые энергетически выгодны и более стабильны, чем аморфные формы и структуры кубической сингонии [13]. Такая зависимость дает основание полагать, что в сформированном за 3 ч слое происходит снижение флуктуаций интеграла упругого рассеяния из-за увеличения числа и стабилизации структурных форм.

Другим методом детектирования вариации параметров воды в слое является измерение высоты подъема мениска в капилляре, поскольку высота мениска h пропорциональна плотности ρ и коэффициенту поверхностного натяжения жидкости σ согласно формуле Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{r_0(\rho - \rho_0)g}, \tag{1}$$

где θ – угол смачивания жидкостью стенки капилляра, r_0 – радиус капилляра, ρ_0 – плотность газовой фазы над жидкостью, g – ускорение свободного падения. Ранее [14] было обнаружено фракционирование дистиллированной воды в поверхностном слое по увеличению высоты подъема мениска при отборе воды из слоя стеклянным капилляром по сравнению с отбором воды с глубины 5–10 мм. Затем при повторных измерениях были уточнены время формирования слоя до 4 ч и толщина слоя до 3 мм при заполнении кюветы водой до высоты 10–30 мм. Полученные данные о параметрах слоя согласуются с результатами измерений по спектроскопии КР и упругого рассеяния Рэлея, представленными выше. Влияние воздуха на структурное разрыхление и снижение плотности (1) тестировали при дополнительном насыщении воды воздухом. Были проведены контрольные измерения вариации высоты подъема мениска и времени формирования слоя после механического перемешивания воды.

На рисунке 5a показана высота подъема мениска в четырех стеклянных капиллярах диаметром (0.45 ± 0.05) мм, разнесенных на 10 мм, при одновременном отборе пробы из объема воды (треугольники), из слоя у поверхности через сутки после заполнения кюветы (квадраты), а также из слоя после механического перемешивания воды в кювете стеклянным стержнем (круги).

На рисунке 5a видно, что, несмотря на снижение высоты подъема воды по номеру капилляров 1–4 из-за увеличения их диаметра, сохраняется значимое (в ~ 1.2 раза) отличие подъема воды из слоя (черные квадраты) и из объема (синие треугольники). При этом насыщение воды воздухом при перемешивании сопровождалось двукратным снижением высоты мениска (рис. 5a, красные круги), несмотря на незначительное понижение плотности воды (1) из-за перемешивания. Наблюдаемое снижение обусловлено, скорее всего, смешением с водой из объема с частичным сохранением структурных комплексов в слое, поскольку восстановление высоты мениска происходило вдвое быстрее, чем при формировании слоя после наполнения кюветы. Отметим, что оценка высоты мениска по формуле (1) для воды из объема и капилляра диаметром 0.45 мм дает величину 61 мм вместо измеренной ~ 46 мм. Выявленное отличие отражает состояние поверхности канала капилляра, поскольку вариация свойств воды в поверхностном слое проявляется повышением мениска.

Измерение плотности воды проводили с помощью отбора проб из поверхностного слоя после его формирования через 4 ч в углах кюветы калиброванным дозатором (2–10 микролитров) и их взвешивания на аналитических весах (A&D GR-200, дискретность 0.1 мг). Построенная зависимость массы пробы от объема (рис. 5b) с высокой точностью является линейной (коэффициент детерминации $\mathrm{R}^2 = 0.999$) и дает значение плотности воды из поверхностного слоя (0.989 ± 0.004) г/см^3. Отметим, что данное значение меньше табличного значения плотности воды при 20 °C (0.998 г/см^3 [15]).

Отсюда следует, что обнаруженное увеличение высоты подъема мениска воды, отобранной из слоя (1), обусловлено, скорее всего, увеличением поверхностного натяжения σ и уменьшением угла смачивания с повышением адгезии, что требует отдельного изучения. Дополнительным аргументом в пользу незначительной вариации плотности воды в слое являются результаты экспериментов по ВРМБ, проведенные нами ранее [16, 17]. Впервые, при пересечении слоя у поверхности перетяжкой фокусированного пучка второй гармоники Nd^{3+}:YAG лазера (532 нм) наблюдали уменьшение частоты сдвига $\Delta\nu$ стоксовой компоненты в воде:

$$\Delta\nu = (2n/\lambda)V = (2n/\lambda)(B/\rho)^{1/2}, \qquad (2)$$

где n – показатель преломления света в воде, λ – длина волны излучения лазера, V – скорость звука, B – модуль объемной упругости и ρ – плотность воды. Так, в одинаковых схемах эксперимента было обнаружено снижение известного частотного сдвига 0.25 см$^{-1}$ (7.5 ГГц) стоксовой компоненты в объеме воды [16] до 0.242 см$^{-1}$ (7.26 ГГц) при перемещении каустики пучка из объема в слой под поверхностью [17]. Существенно, что подобное отличие сдвига частоты ВРМБ в объеме воды и в слое у поверхности было недавно отмечено другими авторами [18], однако без интерпретации физического механизма.

Тогда из соотношения (2) следует снижение скорости звука (V) в слое от 1497 до 1449 м/с, что указывает на уменьшение модуля объемной упругости при незначительной вариации плотности воды (рис. 5b) в слое. Уменьшение модуля объемной упругости в (2) может быть следствием заполнения мономерами H_2O [19] льдоподобных кластеров с нарушенной симметрией у поверхности, характеристические частоты которых (3200 и 3700 см$^{-1}$) экспериментально зарегистрированы в слое в работах Шена и сотрудников (Y. R. Shen et al.) [2, 3], что допускает снижение скорости звука. Более того, именно рост числа мономеров H_2O с образованием водородных связей с молекулами SiO_2 материала поверхности капилляров обеспечивает рост адгезии и, следовательно, наблюдаемое увеличение высоты мениска в капиллярах (рис. 5a).

Отметим, что наблюдаемый слой физически допустимо назвать скин-слоем, как спонтанно образованный у поверхности воды стабильный слой конечной толщины при комнатной температуре. В литературе используют термин "скин-эффект" применительно к проникновению поля в объем проводника на характерную глубину (так называемый "скин-слой") при распространении электромагнитной волны высокой частоты [20]. Однако для этого случая толщина скин-слоя является условной величиной, которую определяют по снижению амплитуды поля в e раз. Термин "скин-эффект" также применяют в работах, посвященных исследованию теплового обмена между океаном и атмосферой [21], здесь также вводят понятие скин-слоя, который отличается температурой воды, сниженной относительно объема, этот параметр является измеримым и позволяет физически разграничить скин-слой и объем.

Таким образом, впервые, насколько нам известно, методами спонтанного комбинационного и упругого рэлеевского рассеяния лазерного излучения,а также ВРМБ и методом измерения высоты мениска в капилляре был обнаружен спонтанный рост скин-слоя воды комнатной температуры толщиной 1–3 мм. Была выявлена динамика формирования льдоподобных структур по смещению центра OH-полосы КР до 20 см$^{-1}$ в скин-слое в течение (3–4) ч в сторону компоненты льда (~ 3200 см$^{-1}$). При этом внутри скин-слоя воды обнаружено снижение амплитуды коэффициента упругого рассеяния, а также снижение флуктуаций интеграла упругого рассеяния.

Было установлено, что рост высоты подъема мениска в капилляре является чувствительным индикатором эволюции свойств воды в скин-слое в сторону повышения поверхностного натяжения воды и смачиваемости поверхности капилляров в соответствии с формулой Жюрена (1) при незначительной вариации плотности воды. Тогда снижение частоты сдвига стоксовой компоненты ВРМБ в слое указывает на значимое по сравнению с вариацией плотности уменьшение модуля объемной упругости (см. (2)). Этот фактор обусловлен ростом в полостях льдоподобных структур [20] числа мономеров H_2O, которые увеличивают адгезию к молекулам двуокиси кремния (SiO_2) в материале стенок капилляров и обеспечивают подъем мениска. При этом нарушение симметрии структур поверхностью раздела сопровождается снижением объемной упругости по сравнению со структурами в объеме воды [7].

Отметим высокую стабильность границ обнаруженного скин-слоя, а также его быстрое восстановление после механического перемешивания и большое время жизни без внешнего воздействия при комнатной температуре.

Несомненно, детальное изучение свойств скин-слоя воды, устойчивого при комнатной температуре, будет сопровождаться регистрацией других, неизвестных в настоящий момент, параметров воды в скин-слое. Например,физически ясно, что обнаруженный скин-слой с макроскопической толщиной 1–3 мм обеспечивает условия конверсии пара-орто спиновых изомеров H_2O с переходом от неравновесного отношения орто/пара (1 : 1) в объеме воды [22], до равновесного отношения (3 : 1) в момент испарения [23]. Тогда недавно обнаруженное 4-кратное повышение скорости испарения при освещении воды Солнцем [24] обеспечивают, скорее всего, спиновые орто-изомеры H_2O, которые всегда вращаются (не имеют нулевого вращательного состояния) [25] и не требуют дополнительной энергии на разрыв водородных связей для испарения. Существенно, что разрушение ультразвуковым фонтаном обнаруженного нами скин-слоя при механической фрагментации воды консервирует неравновесное отношение орто/пара (1 : 1) в объеме при принудительном производстве паров над поверхностью, как было выявлено недавно [26]. Эти процессы будут предметом отдельного изучения с учетом модельных представлений о формировании молекулярных льдоподобных структур в слоях у поверхности [27].

Авторы выражают благодарность Л. М. Крутянскому и В. Н. Ледневу (ИОФ РАН) за плодотворные обсуждения.

Финансирование работы. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант # 23-42-10019) в части изучения рассеяния лазерного излучения в скин-слое воды для учета при разработке лазера с синхронной накачкой коротким цугом импульсов.

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

1. С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, *Проблемы нелинейной оптики (электромагнитные волны в нелинейных диспергирующих средах)* (АН СССР, Институт научной информации, М., 1964), 294 с. [S. A. Akhmanov and R. V. Khokhlov, *Problems of Non linear Optics: Electromagnetic Waves in Nonlinear Dispersive Media* (Gordon and Breach Science, London, 1972), 294 p.].
2. Q. Du, E. Freysz, R. Superfine, and Y. R. Shen, *Sum-frequency vibrational spectroscopic studies of water interfaces*, Proceedings of the Quantum Electronics and Laser Science Conference, 2–7 May 1993 (Optica Publishing Group, Baltimore, Maryland, USA, 1993), paper QWA1; https://opg.optica.org/abstract.cfm?uri=qels-1993-QWA1.
3. X. Wei, P. B. Miranda, and Y. R. Shen, "Surface vibrational spectroscopic study of surface melting of ice", Phys. Rev. Lett. **86**, 1554 (2001); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.1554.
4. H. Yui, H. Fujiwara, and T. Sawada, "Spectroscopic analysis of total-internal-reflection stimulated Raman scattering from the air/ water interface under the strong focusing condition", Chem. Phys. Lett. **360**, 53 (2002).
5. Z. Men, W. Fang, Z. Li, C. Sun, Z. Li, and X. Wang, "Hydrated-electron resonance enhancement O–H stretching vibration of water hexamer at air-water interface", Opt. Lett. **40**, 1434 (2015); https://doi.org/10.1364/OL.40.001434.
6. V. N. Lednev, M. Y. Grishin, S. M. Pershin, A. F. Bunkin, "Quantifying Raman OH-band spectra for remote water temperature measurements", Opt. Lett. **41**, 4625 (2016); https://doi.org/10.1364/OL.41.004625.
7. С. М. Першин, А. Ф. Бункин, М. А. Давыдов, А. Н. Федоров, М. Я. Гришин, "Льдоподобная структура гидратной оболочки наночастиц кварца в водной суспензии", Письма в ЖЭТФ **121**, 93 (2025) [S. M. Pershin, A. F. Bunkin, M. A. Davydov, A. N. Fedorov, and M. Ya. Grishin, "Ice-like structure of the hydrate shell of quartz nanoparticles in an aqueous suspension", JETP Lett. **121**, 84 (2025); https://doi.org/10.1134/S0021364024604378.
8. В. В. Бражкин, И. В. Данилов, О. Б. Циок, "Тайны воды и других аномальных жидкостей: "медленный" звук, релаксирующие сжимаемость и теплоемкость (Миниобзор)", Письма в ЖЭТФ **117**, 840 (2023) [V. V. Brazhkin, I. V. Danilov, and O. B. Tsiok, "Mysteries of Water and Other Anomalous Liquids: "Slow" Sound and Relaxing Compressibility and Heat Capacity (Brief Review)", JETP Lett. **117**, 834 (2023)]; https://doi.org/10.1134/S0021364023601318.
9. C. C. Pradzynski, R. M. Forck, T. Zeuch, P. Slavíček, and U. Buck, "A Fully Size-Resolved Perspective on the Crystallization of Water Clusters", Science **337**, 1529 (2012); https://doi.org/10.1126/science.1225468.

10. U. Buck, C. C. Pradzynski, T. Zeuch, J. M. Dieterich, and B. Hartke, "A size resolved investigation of large water clusters", Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 6859 (2014);
https://doi.org/10.1039/c3cp55185g.
11. E. A. Dobrynina, V. A. Zykova, S. V. Adichtchev, and N. V. Surovtsev, "Gigahertz elastic modulus and OH stretching frequency correlate with Jones–Dole's B – coefficient in aqueous solutions of the Hofmeister series", J. Chem. Phys. **158**, 034504 (2023);
https://doi.org/10.1063/5.0130490.
12. K. B. Jinesh and J. W. M. Frenken, "Experimental Evidence for Ice Formation at Room Temperature", Phys. Rev. Lett. **101**, 036101 (2008);
https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.036101.
13. В. Б. Ефимов, А. Н. Изотов, А. А. Левченко, Л. П. Межов-Деглин, С. С. Хасанов, "Структурные превращения в ледяных образцах при низких температурах и малых давлениях", Письма в ЖЭТФ **94**, 662 (2011) [V. B. Efimov, A. N. Izotov, A. A. Levchenko, L. P. Mezhov-Deglin, and S. S. Khasanov, "Structural transitions in ice samples at low temperatures and pressures", JETP Lett. **94**, 621 (2011)];
https://doi.org/10.1134/S0021364011200021.
14. S. M. Pershin, E. V. Stepanov, D. G. Artemova, and B. G. Katsnelson, *Water transportation across membrane aquaporin channels by monomer H_2O: 20 anniversary Peter Agre Nobel Prize*, Proceedings of the 2024 International Conference Laser Optics (IEEE Xplore Digital Library,Saint Petersburg, 2024), p. 550;
https://doi.org/10.1109/ICLO59702.2024.10624574.
15. J. B. Patterson and E. C. Morris, "Measurement of Absolute Water Density, 1 °C to 40 °C", Metrologia. **31**, 277 (1994);
https://doi.org/10.1088/0026-1394/31/4/001.
16. С. М. Першин, А. Ф. Бункин, М. А. Давыдов, А. Н. Федоров, М. Я. Гришин, "Новый ВРМБ-лазер с индуцированным резонатором", Письма в ЖЭТФ **112**, 437 (2020); [S. M. Pershin, A. F. Bunkin, M. A. Davydov, A. N. Fedorov, and M. Ya. Grishin, "New Stimulated Brillouin Laser with an Induced Cavity", JETP Lett. **112**, 399 (2020)];
https://doi.org/10.31857/S1234567820190027
https://doi.org/10.1134/S002136402019008X.
17. С. М. Першин, А. Ф. Бункин, М. А. Давыдов, А. Н. Федоров, М. Я. Гришин, П. А. Сдвиженский, "Вынужденное рассеяние Мандельштама–Бриллюэна и оптический пробой воды в одном лазерном импульсе при фокусировке пучка накачки на поверхность", Письма в ЖЭТФ **122**, 606 (2025) [S. M. Pershin, A. F. Bunkin, M. A. Davydov, A. N. Fedorov, M. Ya .Grishin, and P. A. Sdvizhenskii, "Stimulated Brillouin scattering and optical breakdown in water in a single laser pulse when focusing the pump beam on the surface", JETP Lett. **122**, 623 (2025)];
https://doi.org/10.1134/S0021364025608887.
18. А. Д. Кудрявцева, М. А. Карпов, Т. В. Миронова, А. Э. Саларидзе, С. Ф. Уманская, М. А. Шевченко, Н. В. Чернега, *Управление спектральными характеристиками ВРМБ в воде*, Сб. трудов VIII Всероссийской Конференции "Физика водных Растворов" (М., 2025), с. 83 [A. D. Kudryavtseva, M. A. Karpov, T. V. Mironova, A. E. Salaridze, S. F. Umanskaya, M. A. Shevchenko, and N. V. Chernega, *Upravlenie spektral'nymi harakteristikami VRMB v vode (in Russian)*, Proceedings of the 8th All-Russian Conference "Fizika vodnyh Rastvorov (Physics of Aqueous Solutions)" (Moscow, 2025), p. 83].
19. С. М. Першин, А. Ф. Бункин, В. Л. Голо, "Мономеры H_2O в каналах льдоподобных молекулярных комплексов воды", ЖЭТФ **142**, 1151 (2012) [S. M. Pershin, A. F. Bunkin, and V. L. Golo, "H_2O monomers in channels of icelike water structures", JETP **115**, 1008 (2012)];
https://doi.org/10.1134/S1063776112130109].
20. G. E. H. Reuter and E. H. Sondheimer, "The theory of the anomalous skin effect in metals", Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci. **195**, 336 (1948).
21. J. E. Robertson and A. J. Watson, "Thermal skin effect of the surface ocean and its implications for CO_2 uptake", Nature **358**, 738 (1992).
22. S. M. Pershin and A. F. Bunkin, "Temperature evolution of the relative concentration of the H_2O ortho/para spin isomers in water studied by four-photon laser spectroscopy", Laser Phys. **19**, 1410 (2009);
https://doi.org/10.1134/S1054660X0907007X.
23. E. V. Stepanov and S. M. Pershin, "Spin selectivity of H2O isomers in vapors above boiling water demonstrates more than 5:1 ortho-/para-ratio", Opt. Lett. **50**, 3832 (2025);
https://doi.org/10.1364/OL.559042.
24. S. Pershin, I. Bjorno, and M. Grishin, "Water Photomolecular Evaporation Due to Light-Mediated Ortho-Para Spin Transitions", Open J. Appl. Sci. **14**, 2201 (2024);
https://doi.org/10.4236/ojapps.2024.148147.
25. A. F. Bunkin, S. M. Pershin, and A. A. Nurmatov, "Four-photon spectroscopy of ortho/para spin-isomer H_2O molecule in liquid water in sub-millimeter range", Laser Phys. Lett. **3**, 275 (2006);
https://doi.org/10.1002/lapl.200610007.
26. E. V. Stepanov, S. M. Pershin, and D. A. Gerashchenko, "Laser analysis of the nonequilibrium ratio of the ortho and para H_2O number density in vapor by the ultrasonic vaporization of water", Opt. Lett. **50**, 7492 (2025);
https://doi.org/10.1364/OL.575896.
27. N. L. Odendahl and P. L. Geissler, "Local Ice-like Structure at the Liquid Water Surface", J. Am. Chem. Soc. **144**, 11178 (2022);
https://doi.org/10.1021/jacs.2c01827.