

Экранирование электрического поля в воде

М. И. Рыжкин⁺, И. А. Рыжкин⁺, А. В. Клюев^{*1)}

⁺ Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^{*} Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, 603950 Н. Новгород, Россия

Поступила в редакцию 27 мая 2019 г.

После переработки 27 мая 2019 г.

Принята к публикации 13 июня 2019 г.

В работе теоретически исследуется экранирование электрического поля в воде с учетом корреляций между протонами, которые описываются правилами льда. Показано, что в задаче существует две характерные длины экранирования $l_1 \ll l_2$, определяемые основными и неосновными носителями заряда в воде. Общепринятое значение статической диэлектрической проницаемости воды, около 83 при комнатной температуре, применимо только в области расстояний $l_1 \ll x \ll l_2$, в области меньших расстояний диэлектрическая проницаемость определяется высокочастотной проницаемостью и равна $\epsilon_\infty \approx 3.2$, тогда как для больших расстояний диэлектрическая проницаемость стремится к бесконечности, что соответствует полной экранировке электрического поля. Приведены численные значения длин экранирования, описаны их температурные зависимости и предложен эксперимент по проверке полученных результатов.

DOI: 10.1134/S0370274X1914008X

1. Введение. Вода является, вероятно, самым распространенным, необычным и важным из окружающих нас веществ. Она также является наиболее универсальным растворителем, и огромное число химических и биохимических реакций происходит именно в растворах воды. Последнее делает изучение экранирования электрического поля ионов в воде актуальной проблемой, которая, тем не менее, до сих пор исследована недостаточно.

Действительно, когда говорят о физической задаче экранирования электрического поля в воде, то на наиболее часто имеют в виду, что вода является обычным диэлектриком со статической диэлектрической проницаемостью около 83 при комнатной температуре [1]. Последнее означает, что электрическое поле зарядов в воде ослаблено в такое число раз по сравнению с полем тех же зарядов в вакууме. При этом, как правило, предполагается, что такое значение диэлектрической проницаемости можно использовать для любых расстояний от зарядов, начиная с самых малых, практически с межмолекулярных расстояний.

Значительно реже, на чуть более сложном уровне, учитывается, что даже предельно чистая вода является слабым электролитом, обладает конечной проводимостью, и электрическое поле зарядов в ней должно быть экранировано, т.е. убывать с ростом расстояния экспоненциально с некоторой

характерной длиной. Распределение экранирующих зарядов при этом описывается простой теорией Дебая–Хюккеля [2], которая дает достаточно точное описание экранирования малых зарядов или достаточно точное описание экранирования на больших расстояниях. Однако, теория Дебая–Хюккеля не работает в практически важных случаях больших зарядов и при описании экранирования на малых расстояниях. Причина этого в том, что в этой теории полностью пренебрегают корреляциями между экранирующими зарядами. Корректный учет этих корреляций является главным направлением исследований экранирования в электролитах в последнее время. На этом направлении получен ряд важных и необычных результатов, которые предельно важны для понимания фундаментальных химических, биофизических и технологических процессов [3, 4].

Существует и другая причина, которая заставляет нас вернуться к проблеме экранирования электрических зарядов в воде. Дело в том, что вода в отличие от простых электролитов обладает внутренней структурой, в том смысле, что в ней в значительной степени сохраняется тетраэдрическая структура водородных связей, характерная для обыкновенного льда [5, 6]. В рамках таких предположений о структуре воды перенос заряда в ней осуществляется не свободным движением ионов H_3O^+ и OH^- , как в теории Дебая–Хюккеля, а последовательными перескоками протонов вдоль водородных связей и со связи

¹⁾e-mail: ryzhkin@issp.ac.ru

на связь, как это происходит в обыкновенном льде [7–10].

Очевидно, что наличие внутренней структуры воды требует новой теории экранирования зарядов, разработка которой и является целью настоящей работы. В разделе 2 мы подробнее опишем причины, которые позволяют нам описывать экранирование зарядов в воде, в рамках теории, ранее разработанной для льда [11, 12]. В разделе 3 мы выпишем основные уравнения и приведем решение для распределения экранирующих электрических зарядов и для электрического поля в случае экранирования поля заряженной плоскости. Мы покажем, что на малых расстояниях от зарядов электрическое поле в воде ослаблено незначительно, на средних расстояниях электрическое поле ослабляется в соответствии с диэлектрической проницаемостью, указанной выше, и на больших расстояниях электрическое поле экранируется полностью, как и в теории Дебая–Хюккеля. В заключительном разделе 4 мы обсудим полученные результаты, приведем численные оценки, и детально опишем простой эксперимент по проверке предложенной теории.

2. Описание модели. Вода состоит из полярных молекул и, казалось бы, отклик воды на приложенное электрическое поле сводится к описанию отклика системы диполей. Это, несомненно, правильный, но очень сложный подход по той причине, что концентрация молекулярных диполей высока и взаимодействие между ними сильное. Фактически система молекулярных диполей, связанных водородными связями, представляет собой пример классической сильно коррелированной системы, описание которой является очень сложной задачей.

Аналогичная проблема имела место и при описании электрических процессов в обыкновенном льде, элегантное решение которой было дано Жаккаром [11, 12]. Вместо рассмотрения системы сильно взаимодействующих диполей, концентрация которых высока, Жаккар предложил перейти к описанию электрических процессов на языке нарушений правил льда, называемых точечными протонными дефектами. Концентрация последних низка, и взаимодействие между ними слабое, что делает описание на языке дефектов кардинально более простым. Фактически при таком подходе точечные протонные дефекты играют роль классических квазичастиц. Далее для полноты мы коротко опишем теорию Жаккара, а затем приведем соображения, почему теория, разработанная для льда, может быть использована и для описания электрических процессов в воде.

В обыкновенном, гексагональном льде при нулевой абсолютной температуре ионы кислорода образуют упорядоченную решетку типа вюрцита, а протоны распределены по водородным связям согласно правилам льда: два протона вблизи иона кислорода и один протон на каждой водородной связи, см. рис. 1. Такая структура протонной подсистемы яв-

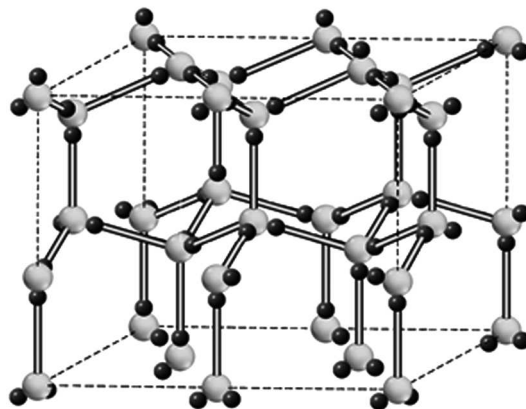


Рис. 1. Фрагмент атомной решетки гексагонального льда: большие, серые кружки – ионы кислорода, маленькие, черные – протоны (размещены по водородным связям согласно правилам льда, два протона вблизи иона кислорода, один протон на водородной связи)

ляется замороженной, и протонный транспорт невозможен [13]. При ненулевой температуре во льду имеются нарушения правил льда типа H_3O^+ , OH^- , D , L , называемые ионными дефектами и дефектами связей [14], см. рис. 2, 3. На этих рисунках показано, как

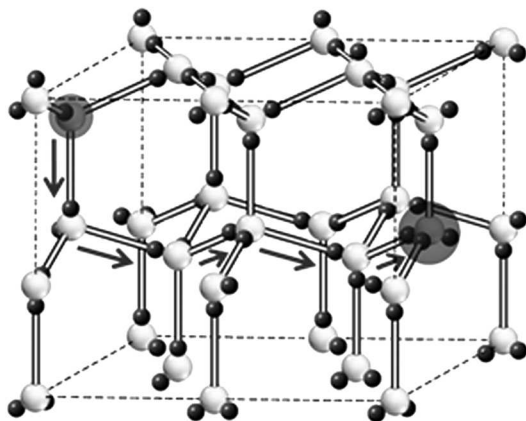


Рис. 2. Образование и движение ионных дефектов H_3O^+ , OH^- , движение дефектов поляризует водородные связи

рождаются дефекты и как их движение меняет протонную конфигурацию льда. Таким образом, релаксацию протонной подсистемы под действием внешних полей можно описать на языке дефектов, которые и играют роль классических квазичастиц. Дефекты или квазичастицы обладают эффективными

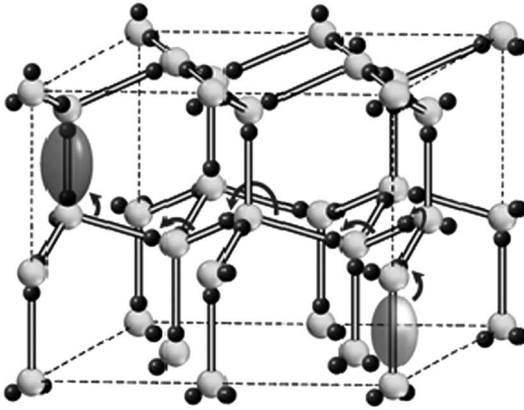


Рис. 3. Образование и движение ионных дефектов D , L , движение дефектов поляризует водородные связи

зарядами, подвижностями и равновесными концентрациями, которые могут быть извлечены из различных экспериментов [8]. Основные уравнения теории Жаккара, описывающие процессы, изображенные на этих рисунках, будут приведены в следующем разделе.

Каким образом и почему теория Жаккара может быть применима для описания электрических процессов в воде? Действительно, согласно широко распространенному мнению, при плавлении кислородная решетка льда почти полностью разрушается, сохраняется только среднее расстояние между ближайшими соседями. Такое представление структуры воды фактически означает, что жидкая вода в структурном отношении значительно ближе к неидеальному газу. В этом случае отсутствует тетраэдрическая структура водородных связей, играющая фундаментальную роль и в определении дефектов, и в механизме их движения, т.е. отсутствует сама основа для теории Жаккара.

С другой стороны, жидкое состояние воды является промежуточным между газообразным состоянием (паром) и твердым состоянием (льдом). По этой причине мы также можем рассматривать жидкую воду как твердый лед с различными искажениями атомной решетки. Такой подход к теории жидкого состояния был предложен Френкелем, и лежит в основе вакансионного механизма плавления [15]. Отметим, что согласно Френкелю концентрации вакансий порядка 7–10% достаточно, чтобы твердое состояние обладало всеми свойствами жидкости (текучесть, несохранение формы). Подобная теория распространена значительно меньше, но тем не менее именно она в большей степени согласуется с современными представлениями о структуре воды.

Согласно современным представлениям, как отмечалось выше, в воде в значительной степени сохраняется тетраэдрическая система водородных связей льда [5, 6]. В зависимости от метода исследования долю сохраняемых водородных связей в объемных образцах можно оценить в 80% и выше, при этом она максимальна при температурах, близких к точке плавления, и понижается с ростом температуры. Ограниченная в наноканалах и нанослоях вода, из-за взаимодействия с ограничивающими поверхностями, является еще более упорядоченной [16–19], чем объемная вода. С другой стороны, даже обыкновенный лед обладает некоторыми свойствами, сближающими его с жидкостями. В частности, лед обладает свойством текучести, а твердые тела могут проникать через лед под действием незначительных нагрузок.

Более того, в работе [20] было предсказано состояние льда с жидкой системой водородных связей, т.е. состояние, в котором концентрация нарушений правил льда на 6–7 порядков превышает их концентрацию в обыкновенном льде, но кислородная решетка в значительной степени еще сохранена. В этой работе подобное состояние интерпретировалось как промежуточное состояние между твердым льдом и жидкой водой, и утверждалось, что повышенная концентрация нарушений правил льда приводила к полному разрушению кислородной решетки, т.е. к полному плавлению.

В действительности существует и другая возможная интерпретация предсказанного состояния, которую мы принимаем в данной работе. Согласно этой интерпретации, резкий рост концентраций нарушений правил льда (а концентрация D и L дефектов достигает 7% сразу после фазового перехода), приводит к релаксации кислородной решетки, схематично показанной на рис. 4. Верхние два рисунка иллюстрируют релаксацию, приводящую к образованию вакансий (удаляемые молекулы обведены кружками), нижние два рисунка иллюстрируют образование междуузлий (междуузлия также обведены кружками). Наличие дефектов связей стимулирует процесс образования вакансий и междуузлий, так как в этом случае образование вакансий и междуузлий требует заметно меньшей энергии, чем в решетке с выполненными правилами льда. Подобные комплексы кислородных вакансий и междуузлий с дефектами связей были впервые предложены в работах [21, 22] для объяснения процессов самодиффузии в обыкновенном льде. Рост концентраций дефектов связей до 7–10%, наиболее вероятно, приводит к такому же росту кислородных вакансий

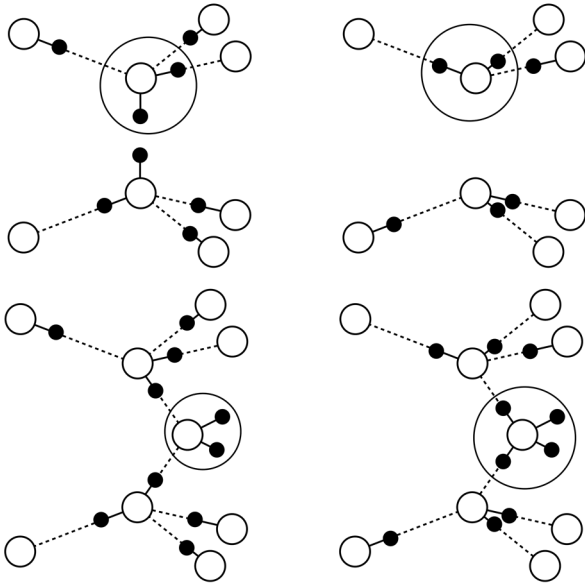


Рис. 4. Схематичное изображение релаксации кислородной решетки вблизи дефектов связей. Верхние два рисунка иллюстрируют образование кислородных вакансий, удаляемые молекулы обведены кружками, нижние два рисунка иллюстрируют образование междоузлий (междоузельные молекулы обведены кружками)

и междоузлий, что дает возможность интерпретировать состояние с жидкой системой водородных связей, как жидкую воду. В то же время в областях без дефектов связей отсутствуют и нарушения кислородной решетки, т.е. сохраняется, возможно, и искаженная тетраэдрическая структура.

При этом доля сохраненных водородных связей составляет около 90 %, что примерно соответствует современным оценкам, полученным как экспериментальными, так и численными методами. Водородная связь с D или L дефектом является разрушенной, и диффузия этих дефектов по водородным связям означает их разрушение и последующее восстановление (мерцающие водородные связи). При такой интерпретации время жизни водородных связей оказывается порядка времени Дебаевской релаксации, и численные оценки для него дают значения порядка 10^{-11} с. Описанная модель структуры воды не является принципиально новой, фактически она является некоторой интерпретацией модели Самойлова [5, 23].

Наконец отметим, что расчет частотной зависимости обобщенной диэлектрической проницаемости бесконечного образца воды на основе описанного подхода в работе [24] количественно согласуется с экспериментальными результатами [25, 26]. Учитывая все сказанное выше, мы считаем достаточно обоснованным использование теории Жаккара для опи-

сания электрических процессов (в частности, экранирования электрического поля) в чистой воде.

3. Основные уравнения. Пусть плоскость, перпендикулярная оси x и пересекающая ее в точке $x = 0$, несет заряд с поверхностной плотностью σ . Тогда основные уравнения теории Жаккара имеют вид:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = 4\pi \sum_{k=1}^4 e_k \delta n_k + 4\pi \sigma \delta(x), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} = \sum_{k=1}^4 \eta_k j_k, \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\delta n_k)}{\partial t} + \frac{\partial j_k}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

$$j_k = \frac{\sigma_k}{e_k^2} \left[e_k E - \eta_k \Phi \Omega \right] - D_k \frac{\partial(\delta n_k)}{\partial x}. \quad (4)$$

Уравнение (1) является уравнением Пуассона для электрического поля, $e_k = 0.62e, -0.62e, 0.38e, -0.38e$ – эффективные заряды $\text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-, D, L$ дефектов, соответственно, e – заряд протона, $\delta n_k = n_k - n_{k0}$ – отклонения концентраций дефектов от исходных значений. Уравнение (2) есть уравнение для конфигурационного вектора Ω , характеризующего упорядоченность протонов по водородным связям, константы $\eta_k = +1, -1, -1, +1$ определяют тип поляризации связей при движении дефектов (см. рис. 2, 3), j_k – плотности потоков дефектов. Это уравнение можно рассматривать как одно из определений конфигурационного вектора, другое – эквивалентное определение приведено в работе [27]. Уравнения (3) есть уравнения непрерывности для дефектов. Наконец, уравнения (4) есть уравнения линейной теории отклика для плотностей потоков, $\sigma_k = |e_k| \mu_k n_{k0}$ – парциальные проводимости дефектов, μ_k – их подвижности, связанные с коэффициентами диффузии соотношениями $\mu_k = D_k |e_k| / kT$. Величина Φ определяется соотношением $\Phi = 8r_{OO}kT/\sqrt{3}$, где $r_{OO} = 2.76 \cdot 10^{-8}$ см – длина водородной связи, k, T – постоянная Больцмана и абсолютная температура, см. работу [27].

Заметим, что мы рассматриваем приложенное поле, зависящим от времени, а в конце перейдем к пределу статического поля. Переходя к представлению Фурье и исключая последовательно сначала концентрации, а затем плотности потоков, мы приходим к двум линейным уравнениям:

$$E = \frac{4\pi}{\epsilon_\infty} \sum_{k=1}^4 \frac{e_k \sigma_k (e_k E - \eta_k \Phi \Omega)}{e_k^2 (i\omega - q^2 D_k)}, \quad (5)$$

$$-\Omega = \sum_{k=1}^4 \eta_k \frac{\sigma_k (e_k E - \eta_k \Phi \Omega)}{e_k^2 (i\omega - q^2 D_k)}. \quad (6)$$

Переходя в уравнениях к пределу $\omega \rightarrow 0$ и исключая Ω , мы получаем выражение для Фурье-образа потенциала электрического поля, в следующем виде

$$\phi(q) = 4\pi\sigma \frac{q^2 + \kappa_3^2}{(q^2 + \kappa_1^2)(q^2 + \kappa_2^2)}, \quad (7)$$

где величины $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ определяются выражениями

$$\kappa_{1,2}^2 = a \pm \sqrt{a^2 - b}, \quad \kappa_3^2 = \frac{2\Phi}{kT}(n_1 + n_3), \quad (8)$$

$$a = \frac{4\pi e_1^2 + \Phi}{kT}n_1 + \frac{4\pi e_3^2 + \Phi}{kT}n_3, \quad b = \frac{16\pi e^2\Phi}{(kT)^2}n_1n_3. \quad (9)$$

Из уравнения (7) для координатной зависимости потенциала получаем выражение:

$$\phi(x) = 2\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(q^2 + \kappa_3^2)e^{iqx} dq}{(q^2 + \kappa_1^2)(q^2 + \kappa_2^2)}. \quad (10)$$

Наконец, вычисляя этот интеграл, получаем для координатной зависимости напряженности электрического поля в области $x \geq 0$:

$$E(x) = 2\pi\sigma \left[\frac{-\kappa_1^2 + \kappa_3^2}{-\kappa_1^2 + \kappa_2^2} e^{-\kappa_1 x} + \frac{-\kappa_2^2 + \kappa_3^2}{-\kappa_2^2 + \kappa_1^2} e^{-\kappa_2 x} \right]. \quad (11)$$

Полученные выше формулы выполняются при произвольном соотношении между концентрациями дефектов n_1, n_3 . Но так как для чистой воды выполняется соотношение $n_3 \gg n_1$, то выражение для электрического поля принимает следующий вид:

$$E(x) = 2\pi\sigma e^{-\kappa_1 x} + \frac{2\pi\sigma}{4\pi e_3^2/\Phi} e^{-\kappa_2 x}. \quad (12)$$

Также отметим, что до сих пор мы учитывали только поляризацию, возникающую в результате изменения распределения протонов, и не учитывали ионную и электронную поляризуемость молекул воды. Учет этой поляризуемости приводит к добавке в диэлектрическую проницаемость величины ϵ_∞ (высококачественная проницаемость), что окончательно дает

$$E(x) = \frac{2\pi\sigma}{\epsilon_\infty} e^{-\kappa_1 x} + \frac{2\pi\sigma}{\epsilon_s} e^{-\kappa_2 x}, \quad (13)$$

где статическая диэлектрическая проницаемость определяется уравнением

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \frac{4\pi e_3^2}{\Phi}. \quad (14)$$

Из полученных формул видно, что для $x \ll l_1$ (здесь и далее мы используем длины экранирования, равные $l_{1,2} = \kappa_{1,2}^{-1}$, соответственно) поле уменьшено

только в $\epsilon_\infty \approx 3.2$. С ростом расстояния от заряженной плоскости экспоненциальные множители в формуле (12) убывают, и в области $l_1 \ll x \ll l_2$ первым слагаемым в формуле (12) можно пренебречь, тогда как экспонента у второго слагаемого равна почти единице, т.е. в этой области электрическое поле ослаблено примерно в ϵ_s . Наконец, в области $x \gg l_2$ происходит полное экранирование электрического поля.

4. Обсуждение результатов. В этом разделе мы прежде всего приведем оценки полученных результатов. Начнем со статической диэлектрической проницаемости. Используя формулу (14), определение величины Φ , см. выше, мы получаем при $T = 298$ К значение статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_s = 83$, что очень хорошо согласуется с экспериментом. Также отметим, что, согласно нашей теории, температурная зависимость диэлектрической проницаемости имеет вид $\epsilon_s = \epsilon_\infty + 23765/T$.

Теперь оценим величину длины экранирования дефектами связей, главным образом, L дефектами. Использование полученных формул для l_1 и значения 0.15 эВ для энергии образования пары дефектов связей из работы [20] приводит к значениям длины экранирования при 298 К меньше ангстрема, что означает неприменимость использованного непрерывного приближения. Фактически это означает, что экранирование дефектами связей реализуется уже с минимально возможных расстояний порядка длины водородной связи. Следует также отметить, что длина экранирования дефектами связей зависит от их концентрации. Если по каким-то причинам образование L дефектов вблизи поверхности затруднено, то длина экранирования увеличивается. Подобное может произойти, если молекулы воды взаимодействуют с поверхностью, которая ориентирует их протонами внутрь воды. В этом случае локальная концентрация дефектов вблизи поверхности понижена, а длина экранирования ими увеличена. Оценки показывают, что понижение концентрации дефектов на два порядка, приводит к увеличению l_1 до 4–5 длин водородных связей, что делает применимой непрерывную теорию. Другая возможность сделать непрерывную теорию применимой вблизи поверхности заключается в сохранении там структуры льда. В этом случае длина экранирования может быть еще больше. Еще одна возможность реализовать большие значения заключается в следующем. Представим себе, что каждый L дефект не свободен, а образует вокруг себя сольватную оболочку из молекул воды. Тогда длина экранирования этими дефектами не может быть меньше диаметра такого образования.

Теперь оценим длину экранирования ионными дефектами l_2 . Ее оценка дает при той же температуре значение около $1800r_{OO}$, и в этом случае непрерывная теория применима. С таких расстояний начинается полная экранировка электрического поля в чистой воде. Многие примеси в воде не только образуют ионы самих примесей, но и являются донорами ионных дефектов и дефектов связей. По этой причине сделанные оценки сильно зависят от степени чистоты воды. Особенно это касается ионных дефектов, так их исходная концентрация на 6 порядков ниже, чем концентрация дефектов связей.

Относительно полученных результатов следует сделать еще два замечания. Во-первых, в процессе расчета мы совершили предельный переход к нулевой частоте. Это означает, что мы рассматриваем равновесную конфигурацию, которая реализуется в пределе бесконечного времени, т.е. не рассматриваем кинетику образования экранирующих слоев. В действительности оценить эти характерные времена не сложно, так как они являются временами релаксации Максвелла–Вагнера. Простые оценки дают значения $\tau_{1,2} \sim 10^{-12}$, 10^{-5} для слоев 1, 2, соответственно.

В заключение, мы предложим эксперимент, который можно было бы поставить для наиболее прямой проверки предложенной теории. Для реализации эксперимента следует взять две плоские пластины, не обменивающиеся зарядами с водой (блокирующие электроды). Желательно, иметь возможность менять расстояние между пластинами в широком пределе. Тогда, согласно нашим оценкам, для расстояния, скажем в 10 нм будет наблюдаться емкость, равная $\epsilon_s = 83$ при комнатной температуре. При замерзании воды концентрация дефектов связей уменьшится на 6 порядков, и длина l_1 возрастет до значений порядка 100 нм. При этом будет наблюдаться значение диэлектрической постоянной около $\epsilon_\infty = 3.2$. Аналогичный эффект падения диэлектрической проницаемости может наблюдаться при уменьшении расстояния между пластинами до расстояний порядка длины водородной связи. По нашему мнению, наблюдаемое в работе [28] падение диэлектрической проницаемости может быть объяснено указанным образом. Наконец, увеличение расстояния выше 1000 нм должно давать эффективную диэлектрическую проницаемость выше значения $\epsilon_s = 83$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 17-02-00512.

1. J. L. Aragones, L. G. MacDowell, and C. Vega, *J. Phys. Chem. A* **115**, 5745 (2011).
2. P. Debye and E. Huckel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923).
3. A. Yu. Grosberg, T. T. Nguen, and B. I. Shklovskii, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 329 (2002).
4. M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, *Chem. Rev.* **114**, 2978 (2014).
5. G. Malenkov, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 283101 (2009).
6. S. Meng, L. F. Greenlee, Y. R. Shen, and E. Wang, *Nano Research* **8**, 3085 (2015).
7. C. J. T. Grotthuss, *Ann. Chim.* **LVIII**, 54 (1806).
8. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, NY, USA (1999).
9. S. Cukierman, *Biochim. et Biophys. Acta* **1757**, 876 (2006).
10. D. Marx, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 1848 (2006).
11. C. Jaccard, *Phys. Kondens. Materie* **3**, 99 (1964).
12. M. Hubmann, *Z. Physik B* **32**, 127 (1979).
13. J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
14. H. Granicher, *Z. Kristallographic* **110**, 432 (1958).
15. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Л. (1975).
16. F. Sedlmeier, J. Janecek, C. Sendner, and L. Bocquet, *Biointerphases* **3**, 23 (2008).
17. J. Kofinger, G. Hummer, and C. Dellago, *PNAS* **105**, 13218 (2008).
18. S. Strazdaite, J. Versluis, E. H. G. Backus, and H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **140**, 054701 (2014).
19. G. Algara-Siller, O. Lehtinen, F. C. Wang, R. R. Nair, U. Kaiser, H. A. Wu, I. V. Grigorieva, and A. K. Geim, *Nature* **519**, 443 (2015).
20. M. I. Ryzhkin, A. V. Klyuev, V. V. Sinitsyn, and I. A. Ryzhkin, *JETP Lett.* **104**, 248 (2016).
21. C. Haas, *Phys. Lett.* **3**, 126 (1962).
22. L. Onsager and L. K. Runnels, *J. Chem. Phys.* **50**, 1089 (1969).
23. O. Ya. Samoilov, *Structure of aqueous electrolyte solutions and the hydration of ions*, Consultant Bureau, N.Y. (1965).
24. A. V. Klyuev, I. A. Ryzhkin, and M. I. Ryzhkin, *JETP Lett.* **100**, 604 (2014).
25. V. G. Artemov and A. A. Volkov, *Ferroelectrics* **466**, 158 (2014).
26. V. G. Artemov, I. A. Ryzhkin, and V. V. Sinitsyn, *JETP Lett.* **102**, 41 (2015).
27. I. A. Ryzhkin and R. W. Whitworth, *J. Phys. C: Condensed Matter* **9**, 395 (1997).
28. L. Fumagalli, A. Esfandiari, R. Fabregas, S. Hu, P. Ares, A. Janardanan, Q. Yang, R. Radha, T. Taniguchi, W. Watanabe, G. Gomila, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Science* **360**, 139 (2018).