

Признаки возникновения льда “0” в увлажненных нанопористых средах при электромагнитных измерениях

Г. С. Бордонский¹⁾, А. О. Орлов

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, 672014 Чита, Россия

Поступила в редакцию 18 января 2017 г.

После переработки 14 марта 2017 г.

Выполнены исследования по поиску льда “0” – новой модификации кристаллического льда, которая может образовываться только из переохлажденной воды. Для этой цели исследовали электрические параметры увлажненных нанопористых силикатов SBA-15 и силикагеля (Acros) для получения глубоко переохлажденной воды в порах. Измеряли три различных электрических параметра среды: коэффициент отражения микроволнового излучения от границы среды и воздуха в волноводе на частоте 12.4 ГГц и пропускание излучения на частоте 94 ГГц; тангенс угла диэлектрических потерь на частотах от 120 Гц до 100 кГц; собственные электрические флуктуации в полосе частот 1–100 Гц. Исследования проводили при циклическом охлаждении и нагревании образцов в интервале температур от +20 °С до –150 °С. Вблизи температур –20...–24 °С обнаружены резкие изменения всех трех параметров увлажненных силикатов, которые можно объяснить образованием или деструкцией сегнетоэлектрического льда “0”.

DOI: 10.7868/S0370274X17080045

Введение. В работе [1] сообщалось об открытии новой модификации льда, названного лед “0”, особенность которого заключается в том, что он является сегнетоэлектриком [2], а также переходной формой, предшествующей образованию льда *Ih* или *Ic*. Данная модификация льда была обнаружена теоретически при моделировании свойств воды с использованием методов молекулярной динамики.

Подтверждение существования такого льда представляет большой интерес для многочисленных задач поведения воды в криосферных образованиях. Вместе с тем, прямое экспериментальное подтверждение его существования с использованием метода нейтронографии или комбинационного рассеяния представляется проблематичным. Это связано со следующими особенностями свойств льда “0”. Согласно результатам работы [2] лед “0” образуется из переохлажденной воды при температуре не выше –23 °С. В то же время скорость образования зародышей льда резко возрастает ниже этой температуры, а в диапазоне –37...–120 °С, названном “no man’s land” (недоступной областью), в настоящее время не существует технологий получения жидкой воды [3]. Переохлаждение воды до требуемых температур возможно в нанопористых средах с размерами пор порядка единиц нанометров. Так в силикатных материалах вода в порах имеет свойства, определяемые структурой пор в слое 0.4...0.5 нм, а на большем

удалении свойства слоев близки к свойствам объемной воды [4–6]. Поэтому данные материалы удобны для исследования свойств переохлажденной объемной воды. Чтобы получить ее в требуемых количествах, необходимо использовать силикатные материалы с размерами пор ~6 нм. В этом случае, согласно модифицированной формуле Гиббса–Томсона [7], температура таяния льда в порах составляет около –20 °С. Однако такое переохлаждение недостаточно для эксперимента, поскольку значение перехода –23 °С является оценочным. Вместе с тем, дополнительное переохлаждение можно получить при режиме охлаждения среды (дополнительно на 10 °С) и использовании неполного заполнения пор водой (дополнительно на 20 °С), примерно 10 % их объема [8]. Кроме этого, метод дифракции нейтронов имеет погрешность определения ~1 % от массы обмеряемого образца [9]. Аналогичная погрешность и у метода комбинационного рассеяния света, для которого требуется также прозрачность матрицы, содержащей лед.

Сложность наблюдения льда “0” связывается с еще не установленными особенностями его образования и существования (режимы охлаждения, температурные границы и т.п.). Поэтому использовать прямые методы наблюдения образования льда “0” весьма сложно.

Цель настоящей работы – получить экспериментальное доказательство существования льда “0” с использованием электрических измерений, более чув-

¹⁾e-mail: lgc255@mail.ru

ствительных к малым значениям массы сегнетоэлектрической фракции. При выборе методик использовали подход, основанный на знании особенностей свойств льда “0”: (i) его образование из переохлажденной воды; (ii) возникновение в нем сегнетоэлектрического упорядочения протонов кристаллической решетки. Для получения достоверных данных были использованы различные методики электрических измерений. Кроме того, исследования выполнены при циклическом процессе охлаждения и нагревания образцов, что позволило выявить температурный гистерезис электрических свойств, характерный для сегнетоэлектрической среды.

Эксперименты. Общий подход. 1. В экспериментах необходимо было получить переохлажденную воду ниже $-23\text{ }^\circ\text{C}$, это значение было определено как температура таяния льда “0” для небольших кластеров воды [2]. Для выполнения таких условий исследований была использована вода, находящаяся в порах нанометровых размеров силикатных материалов. В них вода переохлаждается на десятки градусов относительно $0\text{ }^\circ\text{C}$ (T_0). Например, при размерах пор 2 нм можно получить переохлажденную воду до $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Разность между температурой T_0 и температурой таяния (T_m) рассчитывается по формуле Гиббса–Томсона [7]: $\Delta T = (T_0 - T_m) = k/(r - t)$, где k характеризует материал пор и для воды принимает значение 58 К·нм, r – радиус пор, t – толщина адсорбированного слоя молекул воды, равная 0.38 нм. При этом имеет место гистерезис температуры замерзания воды, которая ниже T_m на $5 - 10\text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, в пористых материалах температура замерзания дополнительно понижается на $20\text{ }^\circ\text{C}$ в случае невысокой степени заполнения их водой, а сам фазовый переход растягивается на интервал $\sim 10\text{ }^\circ\text{C}$ [8]. В результате при неполном заполнении водой пор диаметром 5–9 нм для процесса охлаждения возможно переохлаждение воды до $-50 \dots -60\text{ }^\circ\text{C}$.

Важным вопросом является соответствие свойств поровой воды в наноразмерных порах и объемной воды. В работах [4–6] исследовали структуру кластеров, состоящих из сотен молекул воды в порах силикатных материалов. Было показано, что структура кластера в данных материалах близка к структуре объемной воды при удалении от поверхности поры на 1–2 мономолекулярных слоя, т.е. на 0.5 нм. При диаметре пор больше 1 нм в них появляется вода со свойствами, близкими к объемной воде. Поэтому при исследованиях были выбраны силикатные материалы, со средними размерами пор 2 – 10 нм: (i) материал SBA–15, который имел цилиндрические упорядоченные поры с двумя их группами с размерами 10.8 нм и

2 нм; (ii) применяемый в хроматографии силикагель марки Acros со средним размером пор 6 нм.

2. При выборе методов экспериментального определения образования льда “0” использовали его свойство резко изменять электрические параметры при фазовом переходе. В частности, появление льда “0” можно определить из микроволновых измерений по коэффициенту отражения от границы воздух–среда, который меняется в момент фазового перехода жидкости в твердое тело [10]. Также измеряли значение затухания микроволнового излучения в области температур, где ожидали вымерзание остаточной жидкости, находящейся на поверхности пор. Другой вид измерений – это измерения с использованием метода низкочастотной диэлектрической спектроскопии [11]. Этот метод позволяет определять изменение диэлектрической проницаемости, которая также испытывает приращения при фазовых переходах компонентов дисперсной среды. Для получения дополнительных данных о структурных превращениях электрической структуры среды был использован анализ ранее выполненных измерений собственных электрических флуктуаций [12]. Указанный метод позволяет определять появление или исчезновение сегнетоэлектрического состояния (электрической доменной структуры) [13, 14]. Для контроля за фазовым состоянием воды был применен дифференциальный термический анализ, основанный на измерениях температуры объекта при его равномерном охлаждении или нагревании.

Экспериментальная процедура. Микроволновые измерения коэффициента отражения по мощности (R) и потерь проходящей мощности (L) выполняли на частотах 12.4 ГГц и 94 ГГц. При измерении коэффициента отражения на частоте 12.4 ГГц увлажненную среду помещали в прямоугольный волновод сечением 23×10 мм и длиной 140 мм. Создавали плоскую границу среды в волноводе, длина которого была выбрана такой, чтобы выполнить условие полубесконечной среды (т.е. затухание на длине 140 мм было велико и отраженный сигнал от второго конца волновода практически отсутствовал). При измерениях потерь на частоте 94 ГГц исследуемый материал помещали в волноводную секцию сечением 3.4×7.2 мм и длиной 16 мм. Торцы образца были скошены для устранения эффектов отражения излучения. Измерения коэффициента отражения выполняли при циклическом охлаждении и нагревании образца. Погрешность измерений температуры во всех экспериментах составляла около $1\text{ }^\circ\text{C}$. Время цикла охлаждение–нагревание составляло около 2 ч. Увлажнение среды осуществляли путем ее по-

мещения в атмосферу насыщенных водяных паров. Результаты микроволновых измерений приведены на рис. 1.

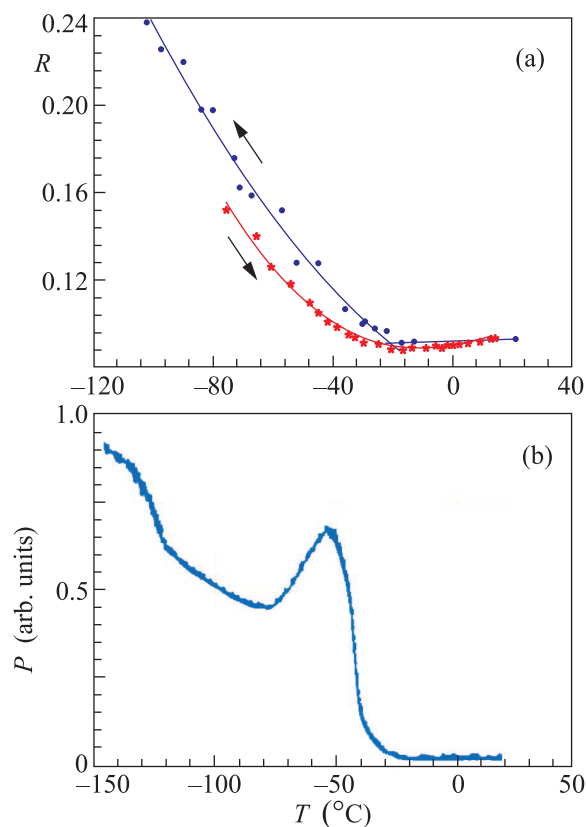


Рис. 1. (Цветной онлайн) Измерения микроволновых параметров увлажненных сред при отрицательных температурах. (a) – Зависимость от температуры среды коэффициента отражения мощности микроволнового излучения от увлажненного силикагеля Асгос в волноводе на частоте 12.4 ГГц. Весовая влажность 3.5%. Стрелками показано направление изменения температуры в цикле охлаждение–нагревание. (b) – Результаты измерений проходящей мощности излучения (в относительных единицах) через увлажненный SBA–15 в зависимости от температуры на частоте 94 ГГц в процессе охлаждения среды. Весовая влажность $\sim 120\%$

Так как в структуре SBA–15 имелись поры диаметром 2 нм, то глубокое переохлаждение достигалось и при высоких значениях влажности для данного материала.

Измерения диэлектрических параметров – действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей относительной диэлектрической проницаемости ($\hat{\epsilon}$) – выполняли на частотах от 120 Гц до 100 кГц. Использовали емкостную ячейку с квадратными электродами 40×40 мм и расстоянием между ними 10 мм. Измерения выполняли LCR-измерителем.

Для определения областей фазовых переходов с резким изменением электрической доменной структуры был найден тангенс угла диэлектрических потерь: $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$, который характеризует степень поглощения в среде электромагнитной энергии. Графики изменения $\text{tg } \delta$ на двух частотах для SBA–15 в цикле охлаждение–нагревание представлены на рис. 2.

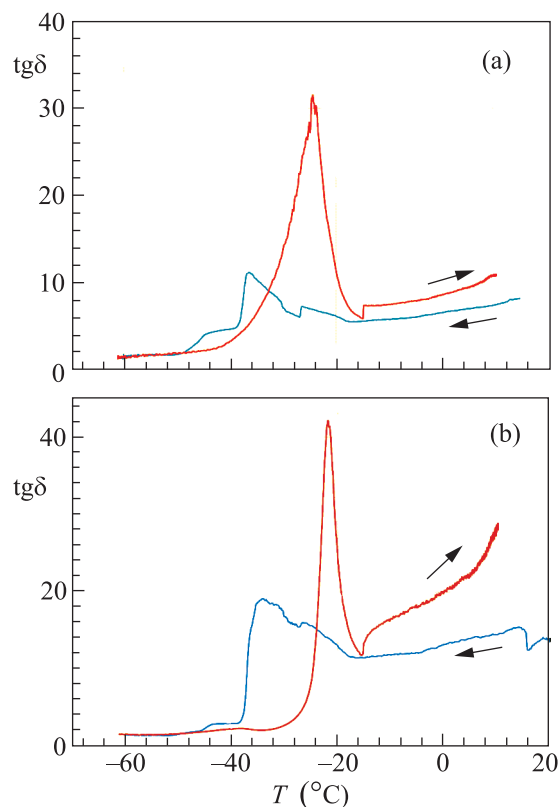


Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Изменение тангенса угла диэлектрических потерь емкостной ячейки с SBA–15 на частоте 1 кГц в зависимости от температуры среды. Весовая влажность материала 40%. Стрелками показано направление изменения температуры в цикле охлаждение–нагревание. (b) – То же как (a), но для частоты 10 кГц

Измерения электрических шумов выполняли в полосе частот 1–100 Гц, где для сегнетоэлектрических материалов наблюдается возрастание шумов из-за эффекта Баркгаузена [15], связанного с чувствительностью электрической доменной структуры к изменениям температуры, механических напряжений и других внешних воздействий на среду. Электрический сигнал снимали с цилиндрической ячейки диаметром 1 см и объемом 2 см^3 , заполненной исследуемым материалом. Сигнал усиливали и подавали на детектор амплитуды и интегратор с постоянной вре-

мени 1 с. Коэффициент усиления усилителя составлял 10^3 , входное сопротивление 4.7 МОм. Результаты измерений среднего значения амплитуды шумов на выходе усилителя для материала SBA-15 при его охлаждении до -140°C и последующего нагревания приведены на рис. 3. Эти данные были получены нами ранее и представлены в работе [12].

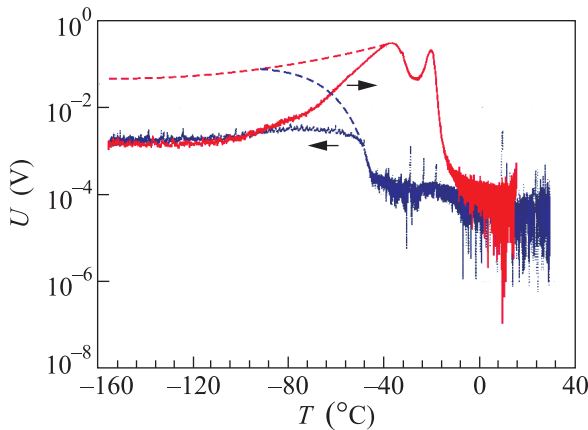


Рис. 3. (Цветной онлайн) Графики среднего значения амплитуды шумов образца SBA-15 в полосе частот 1 – 100 Гц на выходе усилителя в зависимости от температуры в цикле охлаждение–нагревание среды. Весовая влажность образца 110 %. Штриховые линии — верхние оценки шумов при росте импеданса ячейки. Стрелки вблизи графиков указывают направление изменения температуры

Обсуждение результатов. Результаты микроволновых измерений увлажненной нанопористой среды показали существование особой температуры вблизи $-20 \dots -22^\circ\text{C}$. В этой области температур наблюдали резкое изменение наклона касательной к графику коэффициента отражения по мощности излучения от границы воздух–среда, причем коэффициент отражения монотонно возрастал при понижении температуры до -100°C . Этот эффект не связан с простым превращением воды в лед Ih или Ic , так как образование льда при температурах ниже -20°C приводит к понижению эффективной диэлектрической проницаемости ϵ среды и уменьшению коэффициента отражения, определяемого по формуле:

$$R = \left| \frac{(\sqrt{\epsilon} - 1)}{(\sqrt{\epsilon} + 1)} \right|^2 \quad [10].$$

Возможное объяснение наблюдаемого эффекта — образование при температурах ниже -22°C такого льда, для которого статическая диэлектрическая проницаемость (ϵ_s) существенно превышает такое же значение для жидкой воды и льдов Ih или Ic . Известно, что на границе двух сред с отличающимися ϵ_s возникает тонкий проводящий слой, проводимость которого может быть на пять–шесть порядков выше, чем у граничащих сред [16], то же наблюдается для границы лед–воздух [17]. Хотя проводящий слой имеет толщину в несколько нанометров, но, как показывают оценки приращения ϵ'' , при учете проводимости среды (σ) получаем: $\Delta\epsilon'' = \sigma/2\pi f\epsilon_0$, где f — частота, ϵ_0 — электрическая постоянная. Из-за большой площади поверхности пор силикагеля ($\sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$) значение $\Delta\epsilon'' \approx 10$ для частоты около 10 ГГц, что объясняет возрастание R до 0.24. При этом ϵ' также возрастает из-за появления проводящих включений, что следует из формулы Бруггемана [18]: $\epsilon'_e = \epsilon'/(1 - y)^3$, где ϵ'_e — действительная часть относительной диэлектрической проницаемости среды с металлическими включениями, y — объемная концентрация включений. Оценка возрастания ϵ'_e для выполненного эксперимента дает приращение величины $\sim 10\%$, т.е. оно не оказывает существенного влияния на коэффициент отражения R .

Как следует из рис. 1b, для увлажненного SBA-15 повышение потерь в среде в области температур ниже -50°C наблюдали в интервале $-70 \dots -120^\circ\text{C}$. При этих температурах, согласно расчету по формуле Гиббса–Томсона, должен наблюдаться фазовый переход воды в поры диаметром 2 нм (которые имелись в данном материале). Однако вместо резкого уменьшения потерь наблюдали их возрастание, которое можно также объяснить возрастанием ϵ_s при возникновении льда “0”. При последующем понижении температуры происходило уменьшение проводимости в граничных слоях, что и приводит к возрастанию проходящей мощности или уменьшению ее потерь L .

Таким образом, было выявлено новое свойство воды в нанопористом силикате, возникшее при охлаждении силикагеля ниже -20°C , которое привело к монотонному возрастанию коэффициента отражения. То же выявлено для возрастания потерь в материале SBA-15, где замерзание воды в порах наименьшего размера должно было завершиться при температуре -70°C .

График изменений $\text{tg } \delta$ для увлажненного SBA-15 на частотах 1 и 10 кГц (см. рис. 2) показывает возрастание этой величины от значения температуры $\sim -20^\circ\text{C}$ при охлаждении и достижении максимума при -35°C . При нагревании обнаружился гистерезис $\text{tg } \delta$ с максимумом при температуре -24°C . Максимумы тангенса угла диэлектрических потерь можно объяснить существованием областей максимальной неустойчивости электрической структуры в образце при циклическом изменении температуры. Аналогичные графики получены на частотах 120 Гц

и 100 кГц, но экстремумы для них менее резкие. Представленные результаты также можно объяснить возникновением и исчезновением сегнетоэлектрического льда с температурой перехода вблизи -24°C , так как найденные экстремумы $\text{tg } \delta$ не зависят от частоты.

В ряде ранее выполненных экспериментов для иных пористых материалов особые электрические свойства наблюдали для других температур. Например, в работе [19] при измерениях $\text{tg } \delta$ на частоте 1 кГц древесины сосны с широким набором размеров пор при ее охлаждении от 0°C до -120°C экстремум измеряемой величины наблюдали вблизи -110°C ; при нагревании образца он смещался на значение -100°C . Обнаруженная особенность не связана с частотным поведением диполей воды в растворе (в древесине имеются и другие компоненты), что было выяснено из эксперимента по измерению электромагнитных потерь древесины на значительно более высокой частоте 37.5 ГГц. Образец низкой влажности помещали в прямоугольный волновод; его волокна совпадали с направлением электрического поля волны. При циклическом изменении температуры от 20°C до -190°C наблюдали гистерезис потерь ($\sim 1\%$) с центром при температуре -115°C и в интервале $-80 \dots -150^\circ\text{C}$.

При измерениях собственных электрических флуктуаций увлажненного SBA-15 был обнаружен выраженный гистерезис амплитуды шумов с их возрастанием на участке роста температуры после предварительного охлаждения образца. По сравнению с областью температур, где осуществляли охлаждение материала, напряжение шумов возрастало в 1000 раз. Повышение флуктуаций наблюдали при температурах ниже -60°C , т.е. в этой области температур возникало сегнетоэлектрическое состояние воды в порах SBA-15. Амплитуда шума резко уменьшалась при нагревании выше -22°C . Как известно, гистерезис электрических параметров сред соответствует сегнетоэлектрическому состоянию [15], которое исчезло у исследуемой среды при температурах выше -22°C .

Следует отметить, что для другого силикатного материала MCM-41 со средним диаметром цилиндрических пор 3.5 нм вблизи температуры фазового перехода ($\sim -40^\circ\text{C}$) наблюдали повышение электрических флуктуаций, однако гистерезис, а также повышенные флуктуации ниже -60°C , отсутствовали. Следовательно, для MCM-41 шумы сопровождали именно фазовый переход без образования сегнетоэлектрического льда. По-видимому, для SBA-15, в котором имелась группа пор пониженного диамет-

ра (2 нм), создавались более благоприятные условия для возникновения сегнетоэлектрической модификации льда из-за более низкой температуры замерзания в них и цилиндрической формы пор.

Выводы. Выполненные тремя различными способами исследования электрических характеристик увлажненных нанопористых силикатов выявили аномалии их низкотемпературных электрических свойств.

В случае нанопористых силикатных материалов с размером пор 2 – 6 нм и заполнения пор водой все аномалии проявились при температурах вблизи $-20 \dots -24^\circ\text{C}$. Причем исследуемые параметры, особенно тангенс угла диэлектрических потерь и собственные электрические флуктуации на низких частотах, показывали гистерезис значений при циклическом изменении температуры. Все эти особенности можно объяснить появлением в среде в начальной стадии замерзания воды льда “0”, обнаруженного при моделировании в [1]. В средах с более сложной структурой, например древесине сосны, аномалии электрических свойств наблюдали при температуре $\sim -100^\circ\text{C}$. Таким образом, образование сегнетоэлектрического льда “0” по полученным данным возможно в пористых средах в широком интервале температур от -20°C до -100°C . Появление такого льда в пористой среде представляет интерес для понимания криохимических превращений и электрофизических явлений, так как сегнетоэлектрические включения кристаллов льда “0” в мерзлых объектах должны иметь существенно отличающиеся значения электрохимического потенциала от окружающей среды.

1. J. Russo, F. Romano, and Y. Tanaka, *Nature Materials* **13**, 733 (2014).
2. D. Quigley, D. Alfe, and B. Slater, *J. Chem. Phys.* **141**, 161102 (2014).
3. O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329 (1998).
4. S. R.-V. Castrillon, N. Giovambattista, U. A. Aksay, and P. G. Debenedetti, *J. Phys. Chem. B* **113**, 7973 (2009).
5. E. Gonzalez-Solveyra, E. De La Llave, D. A. Scherlis, and V. Molinero, *J. Phys. Chem. B* **115**, 14196 (2011).
6. S. Cervený, F. Mallamace, J. Swenson, M. Vogel, and L. Xu, *Chem. Rev.* **116**, 7608 (2016).
7. J. B. W. Webber, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **56**, 78 (2010).
8. A. Schreiber, I. Ketelsen, and G. H. Findenegg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1185 (2001).
9. H. Fukazawa, A. Hoshikawa, Y. Ishii, B. C. Chakoumakos, and J. A. Fernandez-Baca, *Astrophys. J.* **652**, L57 (2006).

10. E. A. Sharkov, *Passive Microwave Remote Sensing of the Earth: Physical Foundations*, Springer Verlag, Germany (2003), 656 p.
11. E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons (2005), 606 p.
12. Г. С. Бордонский, А. О. Орлов, *Физика твердого тела* **56**, 1575 (2014).
13. I. Musevic, A. Kityk, M. Skarabot, and R. Blinc, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1062 (1997).
14. E. V. Stukova, S. B. Baryshnikov, Yu. A. Shatskaya, E. V. Charnaya, and Yu. V. Patrushev, *Phys. Procedia* **23**, 77 (2012).
15. E. V. Colla, L. K. Chao, and M. B. Weissman, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 17601 (2002).
16. S. M. Korobeynikov, A. V. Melekhov, Yu. G. Soloveitchik, M. E. Royak, D. P. Agoris, and E. Pyrgioti, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 915 (2005).
17. И. А. Рьжкин, В. Ф. Петренко, *ЖЭТФ* **128**, 364 (2005).
18. Б. М. Тареев, *Физика диэлектрических материалов*, Энергоатомиздат, М. (1982), 320 с.
19. Г. С. Бордонский, А. О. Орлов, Т. Г. Филиппова, *Криосфера Земли* **12**, 66 (2008).