

На правах рукописи



Орлов Алексей Олегович

МИКРОВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ПЕРЕОХЛАЖДЁННОЙ ПОРОВОЙ
ВОДЫ НА ЧАСТОТАХ 11÷140 ГГц

01.04.03 – Радиофизика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Чита-2017

Общая характеристика работы

Важное место при решении многочисленных задач радиозондирования занимает изучение свойств жидкой воды. Хотя её диэлектрические свойства достаточно хорошо исследованы в интервале температур от 0 до 100 °С, остается слабо исследованной область от 0 до -45 °С.

Знание микроволновых свойств переохлажденной воды представляет особый интерес для изучения состояния полярных и субполярных регионов, где температуры облачных образований и земных покровов могут быть ниже -50 °С. С другой стороны, полярные регионы требуют особого внимания, так как существенным образом влияют на формирование климата планеты. Например, в работе [1] сообщается о начале исследования влияния на погодные условия земного шара атмосферы Антарктиды с применением микроволновых методов.

Поэтому разработка методов измерений и исследование комплексной диэлектрической проницаемости ($\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$) в микроволновом диапазоне увлажнённых дисперсных сред, а также объёмной воды при их переохлаждении являются актуальными.

В многочисленных исследованиях по физике воды было показано, что вода в порах с размерами 1...10 нм может переохлаждаться ниже -45 °С. Например, в синтезированном материале SBA-15 с точно известной геометрией пор в виде упорядоченных цилиндров при их диаметре 2 нм температура фазового перехода вода-лёд составляет значение около -80 °С [2]. Следовательно, разнообразные природные среды, имеющие поры малых размеров, будут содержать в своем объёме незамерзшую воду, которая может сильно поглощать микроволновое излучение, если частоты релаксации диполей воды будут находиться в этом диапазоне частот.

В ряде работ были выполнены измерения электромагнитных параметров переохлажденной воды. Однако полученных данных явно недостаточно для получения полной картины её диэлектрических свойств. Так, максимальная частота, для широко используемой в дистанционном зондировании микроволновой области спектра, до которой выполнены измерения ϵ' , равна 9,61 ГГц, при наименьшей температуре -18 °С [3]. Отсутствие данных об измерениях для более низких температур в широком интервале частот за прошедшие более трёх десятилетий после выхода данной работы указывает на весьма значительные экспериментальные трудности в получении достаточных для исследования количеств переохлаждённой воды ниже -18 °С. Наличие примесей в воде, а также внешние воздействия приводят к быстрому образованию льда. По этой причине область температур от -37 до -120 °С называют «no man's land» (недоступной областью) [4].

На основании отрывочных экспериментальных данных и исходя из теоретических предпосылок в работе [5] были получены приближенные выражения ϵ' и ϵ'' переохлаждённой воды до температуры -45 °С, где частота релаксации считается равной нулю. Сравнение этих данных с результатами измерений

атмосферных облачных образований в миллиметровом диапазоне, по литературным источникам, показывает хорошее соответствие результатов для температур 0...-15 °С и их значительное расхождение для температур ниже -20 °С. Поэтому в статьях зарубежных исследователей неоднократно отмечена необходимость лабораторных измерений свойств переохлаждённой воды ниже -20 °С. Таким образом, имеется потребность выполнить измерения микроволновых свойств как поровой, так и объёмной переохлаждённой воды в более широких, чем это было сделано ранее, интервалах температур и частот.

Цель диссертационной работы заключалась в изучении микроволновых свойств переохлажденной поровой воды при ее охлаждении до температуры -70 °С в частотном интервале от 11 до 140 ГГц, а также исследовании возможности определения диэлектрических свойств объёмной воды по измерениям поровой воды.

Конкретные задачи, поставленные в диссертации

1. Усовершенствовать соответствующие методики микроволновых измерений увлажнённых дисперсных сред, применительно к охлаждённым средам, в интервале температур 0...-70 °С.

2. Провести измерения коэффициента затухания и диэлектрической проницаемости нанопористых увлажнённых сред в интервале температур 0...-70 °С в частотном интервале от 11 до 140 ГГц.

3. Предложить электродинамическую модель нанопористой среды (на примере нанопористых силикатов) и установить условия ее применимости для нахождения микроволновых свойств переохлаждённой поровой и объёмной воды.

4. Разработать способ определения диэлектрических свойств переохлаждённой объёмной воды на основе измерений параметров увлажнённых пористых сред для температур ниже -20 °С.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются искусственные увлажнённые нанопористые силикаты. Предмет исследования – диэлектрические характеристики поровой воды на отдельных частотах в интервале от 11 до 140 ГГц при температурах ниже 0 °С.

Методы исследования

Радиофизические эксперименты с применением векторных анализаторов цепей в диапазоне 0,05...18 ГГц, микроволновых радиометров и генераторов на частотах от 11 до 140 ГГц. Эксперименты на специальных установках с охлаждаемыми образцами при использовании климатической камеры и камер, охлаждаемых жидким азотом. Измерения на низких частотах с использованием метода

диэлектрической спектроскопии. Методы дифференциального термического анализа для определения фазовых переходов в охлаждаемой среде. Методы численного моделирования.

Положения, выносимые на защиту

1. Метод измерений диэлектрической проницаемости в микроволновом диапазоне переохлажденной воды до температур $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием нанопористых силикатов, в которых из-за особенностей взаимодействия поровой воды с твердой поверхностью связанным является только первый слой молекул воды, остальные слои воды близки по свойствам к объемной воде, что позволяет определить её электромагнитные параметры, в отличие от ранее применяемых методов.

2. Способ устранения влияния неоднородностей в мерзлой дисперсной среде на измерения их микроволновых характеристик, связанный с усреднением по частоте (измерения в широкой полосе $\sim 10\%$ от центральной частоты) и пространству (в открытом пространстве или длинных волноводах), выбором определённого интервала влажности образцов для устранения эффектов миграции жидкости и образования текстуры при охлаждении образца, что не учитывалось в ранее выполненных экспериментах. Этот способ позволяет достичь переохлаждения до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Новые сведения о микроволновых свойствах поровой переохлажденной воды на частотах от 11 до 140 ГГц – основные из них: при температурах от -30 до $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ обнаружены значительно большие электромагнитные потери, чем ранее ожидаемые для объемной воды; при температурах ниже $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ (для которых объемная вода нестабильна) в порах с размерами $1\text{...}10\text{ нм}$ возникает особая неавтономная фаза воды, создающая дополнительное поглощение в микроволновом диапазоне.

4. Экстремум электромагнитных потерь в области температур с центром при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении ($0,1\text{ МПа}$) для пористых увлажнённых сред связан с воздействием второй критической точки воды.

5. Коррекция значений мнимой части относительной диэлектрической проницаемости переохлажденной поровой воды в интервале температур $-70\text{...}-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ с экстремумом вблизи $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ в виде добавочного члена к формулам работы [5], состоящего из суммы двух гауссовых функций.

Достоверность защищаемых положений определяется совпадением температурного хода ε'' , полученных при измерениях для температур переохлаждения в области ($0\text{...}-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), с результатами ранее опубликованных экспериментальных данных, полученных иными методами, а также с результатами

расчётов других исследователей свойств структур воды, захваченной в поры нанометровых размеров, с использованием методов молекулярной динамики. Достоверность выбранной методики измерений основывается на данных авторских измерений различными способами, в том числе с использованием низкочастотных измерений и разнообразных исследуемых материалов.

Научная новизна результатов, полученных в работе, заключается в следующем:

1. Впервые измерены микроволновые свойства увлажнённых нанопористых силикатов в интервале температур от 0 до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в диапазоне частот от 11 до 140 ГГц.

2. Усовершенствована методика микроволновых измерений сред, содержащих переохлажденную жидкую воду, выяснены ограничения применимости существующих методик. В предложенной методике используется частотное и пространственное усреднение зондирующего излучения для устранения ошибок, связанных с неоднородностью образцов, а также невысокое значение влажности для достижения глубокого переохлаждения и устранения эффектов миграции влаги при охлаждении образцов.

3. Обнаружено значительное затухание электромагнитного излучения увлажнённых нанопористых силикатов вблизи температуры гомогенной нуклеации $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$, что указывает на особое состояние поровой воды, которую следует рассматривать ниже $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ как неавтономную фазу, то есть не существующую самостоятельно.

4. Показано, что проявление необычных свойств поровой воды с возрастанием электромагнитных потерь в области $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ связано с возможным влиянием второй критической точки воды.

5. Установлена возможность измерений диэлектрических свойств объёмной переохлаждённой воды по измерениям параметров увлажнённых нанопористых силикатов при охлаждении до $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Научная ценность защищаемых положений и других результатов работы состоит в следующем:

1. В соответствии с положением 1, метод измерений диэлектрических параметров переохлаждённой воды в нанопористых силикатах позволяет получить данные о микроволновых свойствах переохлаждённой объёмной воды, так и воды в порах при температуре ниже температуры гомогенной нуклеации ($-42\text{ }^{\circ}\text{C}$). Эти данные сложно получить при прямых измерениях глубоко переохлажденной воды из-за её термодинамической нестабильности. Идея метода основана на теоретических исследованиях физико-химии воды в порах таких материалов, с

использованием метода молекулярной динамики. Научная ценность подтверждена выполненными экспериментальными исследованиями.

2. Положение 2 связывается с необходимостью тщательного рассмотрения особенностей гетерогенных сред, в состав которых входит вода, в области низких температур. Используемые упрощённые модели могут приводить к ошибочным выводам и ошибкам измерений, намного превосходящим ожидаемые. Необходима более полная оценка свойств среды, включающая изучение химических превращений, фазовых переходов и процессов самоорганизации. На этой основе предлагается уделить особое внимание свойствам приготовленных образцов и их изменений в процессе экспериментального исследования. Для уменьшения ошибок измерений, связанных с неоднородностью образцов, использован способ частотного и пространственного усреднения сигнала, зондирующего образцы. В этом способе для достижения глубокого переохлаждения (до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) выбраны низкие значения влажности, что также позволяет устранить эффекты структурирования при замораживании среды и связанную с этим миграцию воды в образцах.

3. В положении 3 говорится об обнаружении более значительного микроволнового поглощения воды в порах, чем это представлено в существующих моделях переохлаждённой воды, при температурах ниже $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и появлении особой неавтономной фазы воды. Эта фаза не существует самостоятельно, она возникает при температурах ниже $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$, и обладает заметным поглощением на длинах волн микроволнового диапазона. Особая фаза воды существует, по крайней мере, до температуры $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, что показано для силикатов с размерами пор $1\text{...}10\text{ нм}$. Научная ценность данного положения состоит в обнаружении новых, ранее неизвестных, диэлектрических свойств воды в микроволновом диапазоне в порах и их существенной трансформации при изменении температуры и свойств порового пространства.

4. Научная ценность положения 4 заключается в экспериментальном подтверждении влияния второй критической точки воды на ее электромагнитные свойства, которое проявилось при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (предсказанная по данным зарубежных авторов вторая критическая точка воды имеет температуру $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении 30 МПа). Полученные экспериментальные результаты подтверждают то, что поровая вода в силикатах в некотором интервале вблизи $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ обладает особыми диэлектрическими свойствами. В этой точке при экстраполяции данных измерений должна наблюдаться расходимость термодинамических параметров воды, которую ранее удалось экспериментально наблюдать для объемной воды только до температуры $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. Научная ценность положения 5 заключается в возможности усовершенствования существующих моделей диэлектрических свойств

переохлаждённой объёмной воды, для воды находящейся в порах, путём введения дополнительных членов в формулы для ϵ'' , для интервала температур $-30...-70$ °С.

Научная ценность защищаемых положений подтверждена в отчётах по темам: «Неавтономные нанофазы гидратов и льда в наноструктурированных системах» (Интеграционный междисциплинарный проект СО РАН №22 – 2009-2011 гг.); «Роль ледяных покровов в сезонных геохимических и гидробиологических циклах малых солёных и пресных озёр Забайкалья» (Проект СО РАН VII. 65.2.2. – 2010-2012 гг.); «Гидрогеохимия, криогеохимия и электрофизические свойства ледяных образований в зоне техногенеза рудных месторождений Забайкалья» (Проект СО РАН VIII.79.1.3. – 2013-2016 гг.); «Изучение микроволновых свойств переохлаждённой воды при температурах ниже -37 °С» (Грант РФФИ №12-05-31052– 2012-2013 гг.).

Практическая значимость диссертации заключается в усовершенствовании методики диэлектрических измерений охлажденных увлажнённых дисперсных сред в микроволновом диапазоне. Выбран специальный силикатный материал, для которого возможно изучение свойств поровой воды, близкой к свойствам переохлаждённой объёмной воды. Предложена методика, которая может использоваться при исследовании широкого класса дисперсных сред, в том числе мерзлых почв и грунтов, растительности, искусственных пористых диэлектрических материалов.

Практическая значимость положения 1 связана с обоснованием использования нанопористых силикатов и с появившейся возможностью получения новой информации о внутренней структуре и состоянии воды при температурах от 0 до -70 °С и более низких температурах при диэлектрических измерениях.

Положение 2 устанавливает необходимость учёта особенностей гетерогенных увлажнённых сред: появление в них неоднородностей при внешних воздействиях и самоорганизации (при замерзании, механических напряжениях, миграции влаги, химических превращениях), что справедливо для любых сложных сред, например, почв и грунтов, объектов с гелеобразующими компонентами и предлагает использование широкополосных зондирующих сигналов и низких значений влажности для устранения появления текстуры, а также достижения более глубокого переохлаждения. Результаты, вытекающие из положений 1 и 2, открывают возможность проведения широких исследований переохлаждённой объёмной воды в частотном интервале $1...600$ ГГц с использованием нанопористых силикатов. Эти результаты позволяют получить глубокое переохлаждение доступными методами без быстрого перехода воды в кристаллическое состояние. Например, предложенный метод измерения диэлектрических параметров открывает

возможности изучения пористых радиопрозрачных материалов, находящихся в условиях Крайнего Севера и любых регионов с холодной зимой.

Практическая значимость положения 4 заключается в том, что впервые радиофизическими методами подтверждено представление об особых температурных свойствах переохлаждённой воды в области, где объёмная вода не может существовать. Подавление нуклеации для поровой воды в силикатах позволило обойти эту трудность и выполнить измерение затухания излучения, которое имеет экстремум при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Значимость результата также состоит в обнаружении радиофизическим методом нового возможного механизма фазовых превращений, так как при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ теоретически в воде предсказано резкое возрастание флуктуаций энтропии и плотности (для так называемой линии Видома на фазовой диаграмме воды), определяемое второй критической точкой воды.

Значимость положения 5 заключается в новом знании микроволновых свойств увлажнённых материалов и микрокапельной влаги, находящихся при экстремально низких температурах. Это регионы Арктики и Антарктиды. Условия, где температуры достигают $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и опускаются ниже, существуют на холодных планетах Солнечной системы и их спутниках, кометах, астероидах. Знание параметров воды в порах в интервале $-30\text{...}-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ может быть использовано при радиозондировании поверхности этих объектов, а также при радиоспектроскопии природных и искусственных сред.

Апробация работы

Основные результаты исследований по теме диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Всероссийские научно-практические конференции «Физические явления в конденсированном состоянии вещества» (Чита, 2009, 2013); Международная конференция «Физика диэлектриков» (Санкт-Петербург, 2011); Международный симпозиум "Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы" (Барнаул, 2013); Международная конференция «Дистанционное зондирование окружающей среды: Научные и прикладные исследования в Азиатско-Тихоокеанском регионе» (Владивосток, 2013); Международная научно-практическая конференция «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов» (Чита, 2015), Всероссийская конференция с международным участием «Эволюция биосферы и техногенез» (Чита, 2016); Всероссийская открытая конференция "Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса" (Москва, 2016).

Личный вклад автора

Автор в составе коллектива «Лаборатории геофизики криогенеза» ИПРЭК СО РАН принимал непосредственное участие в создании экспериментальных установок, разработке методик, проведении экспериментов и обсуждении результатов измерений. Автором выполнен весь объем измерений увлажненных пористых дисперсных сред. Все расчёты по восстановлению диэлектрических параметров поровой воды были выполнены соискателем самостоятельно.

Публикации

Полученные научные результаты по теме исследования изложены в 22 публикациях, из которых 12 – в научных журналах, рекомендованных перечнем Высшей аттестационной комиссии; 10 – в сборниках научных трудов, препринтов и материалах конференций. Общий объём публикаций – 12,9 п.л., личный вклад автора – 5,8 п.л.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 139 наименований; содержит 164 страницы, 87 рисунков и 4 таблицы.

Краткое содержание работы

Во **Введении** сформулирована цель работы и показана её актуальность, поставлены задачи, аргументирована их научная новизна, сформулированы защищаемые положения, выносимые на защиту, показана достоверность и практическая значимость результатов исследования.

В первой главе дан обзор литературных источников по некоторым известным физическим свойствам переохлаждённой объёмной и поровой воды. Приведено описание объектов, в которых такая вода существует. Указано, что переохлаждение воды легко достигается в пористых гидрофильных и гидрофобных средах, особенно в случае пор нанометровых размеров. Дан обзор имеющихся экспериментальных и теоретических данных о микроволновых свойствах переохлаждённой объёмной воды. Отмечено малое число экспериментальных работ в этой области и их отсутствие для температур ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сделан вывод о необходимости изучения микроволновых свойств увлажнённых пористых сред и объёмной воды при температурах $0\text{...}-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ для развития методов решения задач дистанционного зондирования в частотном интервале $11\text{...}140\text{ ГГц}$. Поставлена цель изучения свойств пористых сред и поровой воды для достижения её переохлаждения в интервале $0\text{...}-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, дано обоснование выбора такого интервала.

На основании результатов теоретических исследований зарубежных авторов отмечено, что вода, конкретно, в пористых силикатных материалах обладает резко

выраженной слоистой структурой. В результате чего имеется область захваченной в поры воды со свойствами, близкими к свойствам объёмной воды, и тонкие, толщиной в один-два размера молекулы воды, связанные с поверхностью пор слои. Это открывает принципиальную возможность определения микроволновых свойств переохлаждённой объёмной воды по измерениям увлажнённых силикатных материалов (силикагеля, SBA-15, MCM-41 и других материалов).

Таким образом, исследования физико-химических свойств увлажнённых нанопористых силикатов последних лет создали основу для достижения поставленной цели. В главе сформулированы конкретные задачи исследования микроволновых свойств переохлаждённой поровой воды на частотах от 11 до 140 ГГц с использованием нанопористых силикатов.

Во второй главе дано обоснование направления экспериментов по измерениям свойств переохлаждённой воды. Рассмотрена особенность поровой воды не замерзать до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в нанопористых средах. Отмечено, что важен выбор материала для исследования: 1) он должен быть прозрачен для электромагнитных излучений в широком диапазоне частот; 2) материал и поровое пространство должны способствовать сохранению свойств объёмной воды, если необходимо определить её свойства, исключая мономолекулярный слой на поверхности пор; 3) материал должен быть химически инертен по отношению к воде и атмосферным газам; 4) он должен быть доступен для проведения экспериментов. Исходя из поставленных задач, был выбран пористый силикатный материал – силикагель и предложена модель его мезоструктуры, по которой можно определять электромагнитные свойства увлажнённой дисперсной среды и восстанавливать свойства воды по известным параметрам матрицы. Отсутствие сведений об измерениях микроволновых свойств объёмной воды в литературе за последние 30 лет для температур ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ указывает на значительные трудности в проведении экспериментов. Поэтому важным аспектом диссертации явилось исследование применимости существующих методик диэлектрических измерений увлажнённых дисперсных сред для случая отрицательных температур как для изучения дисперсных сред, так и объёмной воды с их использованием. В главе проанализированы возможные сложности при выполнении экспериментов. К ошибкам при исследовании увлажнённых дисперсных сред могут привести:

1. Поверхностные электромагнитные моды, возникающие вблизи резонансных частот и при высокой проводимости частиц, ниже плазменной частоты.

2. Перколяция, возникающая в системе проводящих частиц. В случае увлажнённой мёрзлой среды возможен переход через критическую точку (точку перколяции) при изменениях температуры и влажности образца. В точке перколяции происходит резкое возрастание ϵ' , имеет место и её возрастание выше этой точки и рост проводимости в среде.

3. Возникновение сегнетоэлектричества в двумерных плёнках на границе частица-вода.

4. Образующиеся неоднородности структуры среды при её замерзании и появление текстуры, что приводит к эффектам пространственной дисперсии. Образование текстуры в мерзлых объектах хорошо известное явление в гляциологии. Оно связано с миграцией влаги к фронту промерзания. После замерзания воды возможно появление резко выраженной электрической неоднородности. Этот эффект практически не учитывался в ранее выполненных микроволновых измерениях мерзлых объектов.

В заключение главы 2 на основании обобщения имеющихся данных представлены рекомендации по осуществлению экспериментов. Главные из них следующие: при измерениях свойств поровой воды использовать силикагель с размерами пор 5...9 нм, что позволяет получить достаточное переохлаждение и, в то же время, уменьшить долю связанной воды с низкой частотой релаксации; изучать среды с невысоким увлажнением (не более 10...15%) для устранения возможности возникновения перколяционных кластеров; использовать широкополосные излучения и измерения в открытом пространстве для усреднения по частоте и размерам неоднородностей; использовать априорную информацию для параметров воды вблизи 0 °С при анализе результатов; применять различные методики микроволновых, электрических низкочастотных и тепловых измерений для получения надёжных данных.

В третьей главе изучена представленная модель силикатной среды и выполнен анализ возможных ошибок измерений ранее использованных другими авторами методик, и представлений о структуре увлажнённых дисперсных сред. Выявлены ограничения их точности, которые связаны с существованием особых электромагнитных свойств увлажнённой среды при её замерзании. Эти особенности определяются, в основном, неоднородностями электрической структуры образцов.

В разделе 3.1. рассмотрено несколько схем измерений: с использованием отрезков волноводов, расположением образцов в свободном пространстве, резонаторные методы и метод низкочастотной диэлектрической спектроскопии. Для микроволновых измерений использованы векторные анализаторы цепей и установки с широкополосными шумовыми сигналами.

При измерениях была обнаружена важная особенность, возникающая при подготовке образцов, заключающаяся в том, что мёрзлая среда может иметь структурные макроскопические неоднородности, которые проявляются при непосредственных измерениях S -параметров матрицы рассеяния. Возникающие неоднородности проявляют себя в области температур от -50 до -140 °С, где влага по существующим представлениям практически вымерзает, по сравнению с областью 0...-40 °С. Наблюдаемый эффект определяется возникновением

сегнетоэлектрического состояния плёнок воды, что было установлено из низкочастотных измерений. Скачок статической диэлектрической проницаемости на границе вода – поверхность пор приводит к возрастанию поверхностной проводимости. Структурирование среды и перколяционный эффект приводят к неоднородности среды и резким изменениям её микроволновых свойств.

На основании исследования методик измерений параметров увлажнённых дисперсных сред выбрана схема измерений в свободном пространстве – рисунок 1.

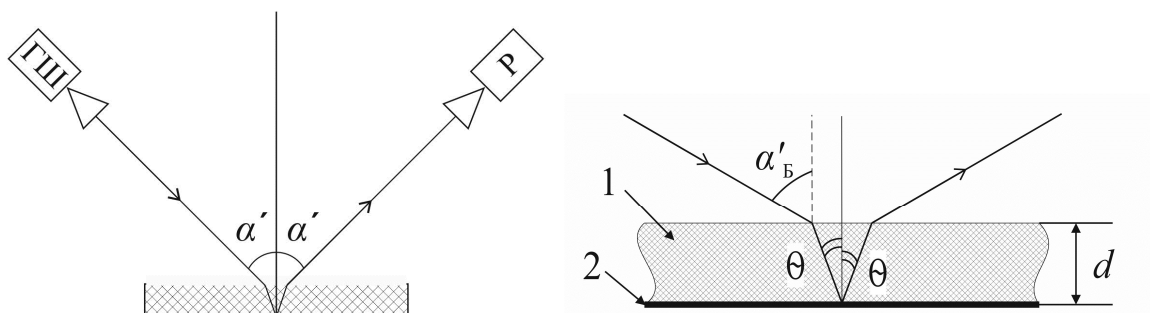


Рисунок 1. Схема измерений диэлектрических свойств увлажнённых сред с использованием генератора шума (ГШ) и радиометра (Р) с полосой Δf при измерениях в свободном пространстве; α' – угол наблюдения; θ – угол преломления; 1 – исследуемая среда; 2 – металлическое дно кюветы; d – толщина слоя; α'_B – угол Брюстера

В этой схеме измерения проводятся с использованием шумовых излучений и в свободном пространстве, что позволяет усреднять сигналы как по частоте, так и по объёму образца. Данная методика измерений на угле Брюстера по результатам сравнений с другими схемами представляется предпочтительной для устранения эффектов пространственной дисперсии.

В главе приведен анализ погрешностей для методики измерений в широкой полосе частот и свободном пространстве. Для коэффициента затухания погрешность составила значение $\pm 15\%$ в интервале температур $0 \dots -40$ °С.

Методика приготовления образцов приведена в разделе 3.4.

Выводы по главе 3.

При восстановлении параметров переохлаждённой воды из измерений с использованием монохроматических излучений для различных методик получали значительные отличия результатов вычислений и данных на основе работы [5].

Исследования по методике (рисунок 1) с использованием измерений коэффициента затухания (α) вблизи угла Брюстера на вертикальной поляризации и априорной информации о значении α при 0 °С, а также использовании рефракционной модели для диэлектрической проницаемости и модели переноса излучения в среде без рассеяния для плоской электромагнитной волны, позволили получить наилучшее согласие с данными [5] при определении свойств объёмной воды и определить её свойства до температуры гомогенной нуклеации (-42 °С).

В главе 4 представлены результаты выполненных экспериментов. Кроме силикатных материалов – силикагелей различных марок (КСКГ, Acros) и специальных материалов МСМ-41 и SBA-15 исследовали также природные материалы: цеолит, древесина сосны и песчаный грунт.

В разделе 4.1 приведены результаты измерений коэффициента затухания, определяемого поглощением в среде без рассеяния, вычисляемого из формулы для интенсивности (I) излучения плоской электромагнитной волны

$$I = I_0 e^{-\alpha Z} \rightarrow \alpha = \frac{1}{Z} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (1)$$

I_0 – начальное значение интенсивности, $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda_0} k$, где λ_0 – длина волны в свободном пространстве, k – мнимая часть коэффициента преломления, Z – толщина слоя материала.

Значение α определяется свойствами всех слоёв воды, матрицы и их взаимодействием между собой, поэтому α состоит из суммы отдельных компонент, в соответствии с используемой рефракционной моделью среды. При определении компоненты $\alpha_{ов}$ (для объёмной воды) из измеренной $\alpha'_в$ (экспериментального значения, полученного из (1) подстановкой Z_0 – слоя воды в среде) необходимо определить влияние слоя связанной воды. Поэтому при обработке данных для устранения этой неопределенности использовали априорную информацию – хорошо известные измеренные значения ϵ для воды при 0 °С. Экспериментальное значение $\alpha'_в$ корректировали в соответствии с формулами:

$$\alpha_{ов} = \frac{\cos\theta \rho_в S}{M} \ln \frac{I_0}{I} - \alpha'_в(-90^\circ\text{C}), \quad (2)$$

$$\alpha_{корр} = \alpha_{ов} / g, \quad (3)$$

где $\rho_в$ – плотность воды, S – площадь кюветы, M – полная масса воды в образце, $\alpha'_в(-90^\circ\text{C})$ – значение $\alpha'_в$ при -90°C , определяемое потерями в среде из-за взаимодействия слоя воды со стенками пор, g – коэффициент, характеризующий объёмную долю воды, не связанной с поверхностью пор.

Значения $\alpha_{корр}$ и расчётной по модели [5] в виде зависимостей от температуры приведены на рисунках 2–3.

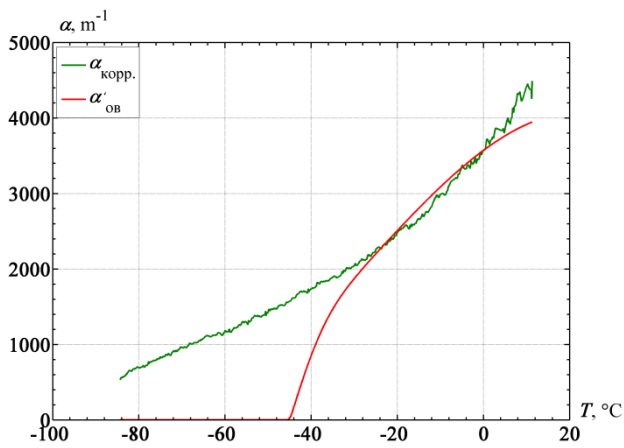


Рисунок 2 Зависимости коэффициентов затухания переохлаждённой воды от температуры на частоте 34 ГГц. Красная линия – расчёт по модели [5]

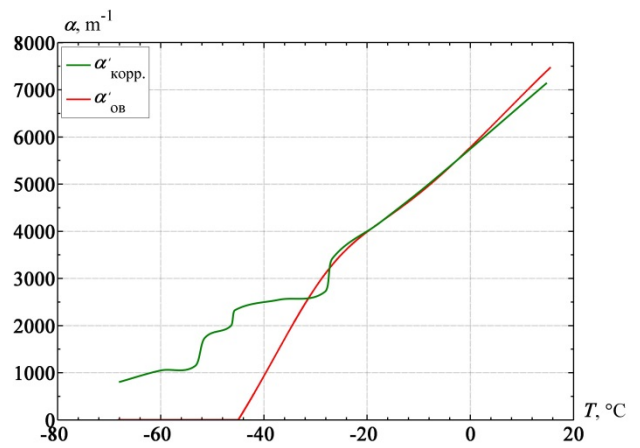


Рисунок 3 Зависимости коэффициентов затухания переохлаждённой воды от температуры на частоте 94 ГГц. Красная линия – расчёт по модели [5]

Наиболее заметная особенность результатов – существование значительного затухания воды при температурах ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если учесть, что при температурах ниже $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ часть воды переходит в лёд, то оказывается, что в образце возникает качественно новая среда, так как коэффициент затухания в большинстве случаев ещё остаётся значительным до температуры $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В разделе 4.2 представлены результаты измерения параметров увлажнённого силикагеля в полностью заполненном средой прямоугольном резонаторе. Из измерений были получены значения ϵ' для воды в порах, близкой по свойствам к объёмной воде. Так при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ее значение $\epsilon' = 6,4$, что совпадает с расчетом по известной модели [5]. При $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ действительная часть диэлектрической проницаемости этой воды составила 3,1, что близко к значению для льда при данной температуре.

В разделе 4.3 представлены результаты восстановления значений ϵ'' объёмной воды. Была использована априорная информация для ϵ' в интервале температур от 0 до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. До значения температуры $\sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ используются результаты модели [5], а далее – значения для ϵ' чистого льда. Пример определения ϵ'' переохлаждённой воды приведен на рисунках 4-5.

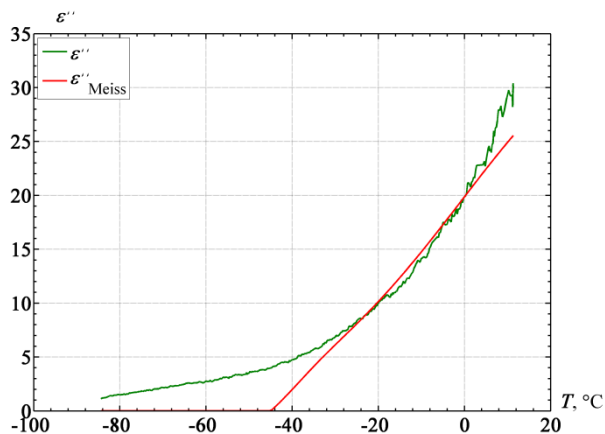


Рисунок 4 Результаты определения ε'' переохлажденной поровой воды с использованием априорной информации для частоты 34 ГГц. Красная линия – расчёт по модели [5]

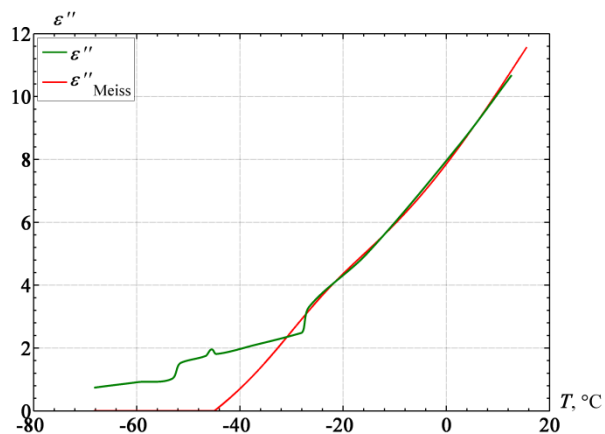


Рисунок 5 Результаты определения ε'' переохлажденной поровой воды с использованием априорной информации для частоты 94 ГГц. Красная линия – расчёт по модели [5]

Аналогичные результаты получены для частот 11; 12,4; 22; и 140 ГГц.

Для диэлектрических свойств переохлаждённой поровой воды, близкой по свойствам к объёмной воде, была найдена разность: $\Delta\varepsilon'' = \varepsilon''_{\text{экс.}} - \varepsilon''_{\text{расчѐт.}}$. Пример для частоты 34 ГГц представлен на рисунке 6.

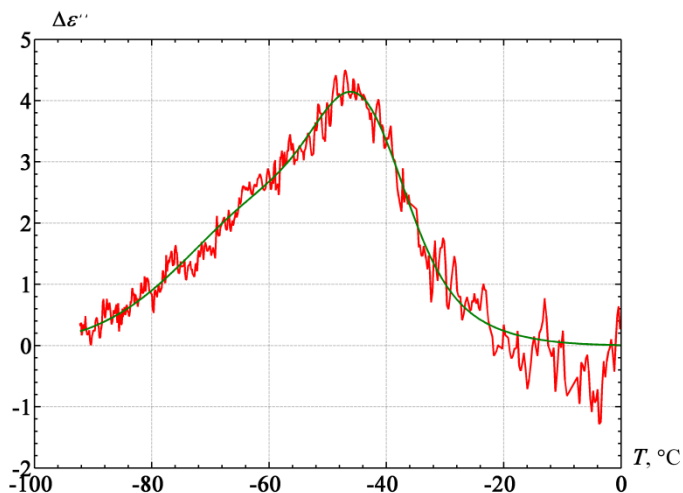


Рисунок 6 Разность значений измеренной и расчетной ε'' для воды в порах в зависимости от температуры на частоте 34 ГГц и её аппроксимация суммой двух гауссовых функций

Для $\Delta\varepsilon''$ наблюдается колоколообразная кривая с экстремумом вблизи $-45\text{ }^\circ\text{C}$. Эта кривая аппроксимируется суммой двух гауссовых функций в интервале температур $-70\dots-20\text{ }^\circ\text{C}$:

$$\Delta\varepsilon'' = a_1 \exp\left[-\left(\frac{T-T_1}{c_1}\right)^2\right] + a_2 \exp\left[-\left(\frac{T-T_2}{c_2}\right)^2\right], \quad (4)$$

где T в градусах Цельсия.

Для анализа $\Delta\varepsilon''$ в исследуемом диапазоне частот были найдены T_1 , T_2 , a_1 , a_2 , c_1 , c_2 . Как было выяснено, в экспериментах значение T_1 , в пределах ошибок измерений, не зависит от вида материала и близко -45°C . Параметры a_1 , a_2 , c_1 , c_2 по результатам измерений для силикагелей КСКГ и Acros90 можно приближённо представить линейными функциями частоты:

$$\begin{aligned} a_1 &= 5,5 - 0,032f; & a_2 &= 3 - 0,014f; \\ c_1 &= 7,5 + 0,09f; & c_2 &= 15 + 0,11f, \text{ где } f \text{ – в ГГц.} \end{aligned} \quad (5)$$

Параметр T_2 , в большинстве случаев, изменялся в пределах $-60\dots-70^\circ\text{C}$ в выполненных экспериментах. В некоторых случаях его значение находилось вблизи -30°C . Исходя из чего был сделан вывод, что T_2 зависит от случайных причин, связанных с приготовлением образцов, и для объемной воды $\Delta\varepsilon''$ может быть представлена одной гауссовой зависимостью с $T_1 = -45^\circ\text{C}$. Графики $\Delta\varepsilon''$ приведены на рисунке 7.

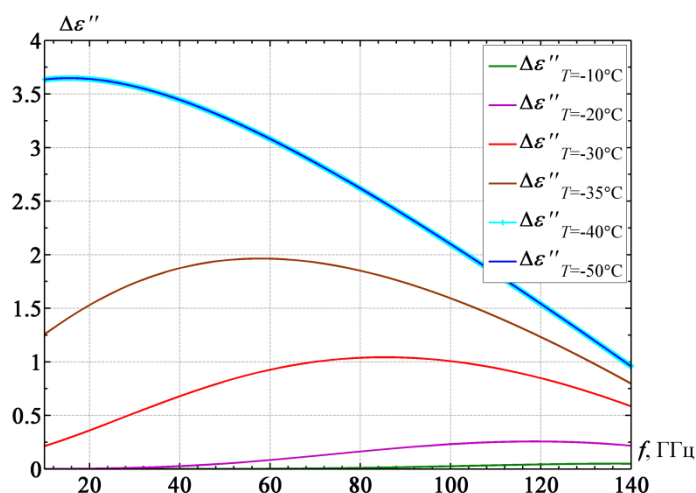


Рисунок 7 Частотная зависимость добавочного члена к мнимой части относительной диэлектрической проницаемости для различных температур ниже 0°C

После анализа данных было получено приближенное выражение для ε'' объемной переохлажденной воды:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{Meiss} + (a_0 + a_3 f) e^{-\left(\frac{T-T_1}{c_3}\right)^2}, \quad (6)$$

здесь ε''_{Meiss} – значение ε'' вычисленное из работы [5], $T_1 = -45^\circ\text{C}$, $c_3 = 11 + 0,1f$, $a_0 = 8,5$, $a_3 = -0,044$, f – частота в ГГц. Графики зависимости ε'' от частоты приведены на рисунке 8.

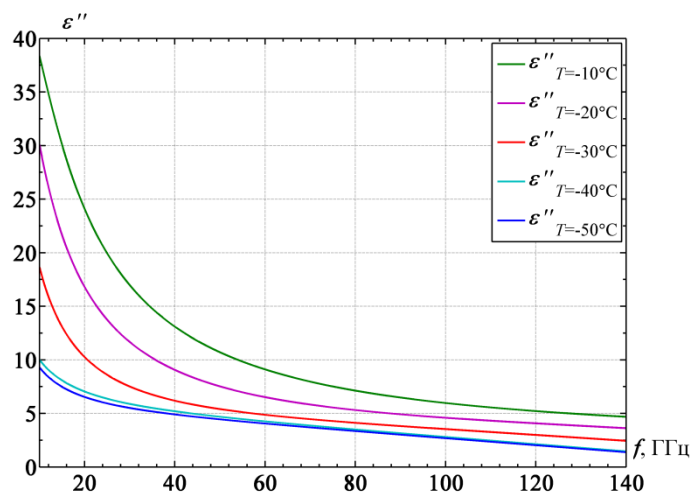


Рисунок 8 Частотная зависимость мнимой части относительной диэлектрической проницаемости для различных температур ниже 0°C

В главе приведены также результаты измерений затухания в разнообразных природных средах.

В завершении главы 4 проведено обсуждение полученных в диссертации результатов:

1. Эксперименты выявили особые микроволновые свойства увлажнённых пористых сред на примере силикатных материалов: силикагелей КСКГ и Асгос; МСМ-41, SBA-15 и некоторых других. В общем случае параметры сред могут изменяться в широких пределах, что определяется: 1 – геометрией порового пространства, 2 – фазовым состоянием воды в порах, 3 – концентрацией воды в единице объема и долей занимаемого порового пространства, 4 – взаимодействием диполей воды с материалом стенок пор. Ввиду широкого диапазона свойств дать простые зависимости диэлектрических параметров пористой среды от ее влажности для всех случаев не представляется возможным.

При этом целесообразно знать свойства не связанной с поверхностью пор воды, параметры которой близки к случаю объемной воды. Используя те или иные модели увлажненной среды на основе базовых свойств воды (то есть объемной воды) можно определять параметры любых дисперсных сред, содержащих воду при отрицательных температурах.

2. Для состояния поровой переохлаждённой воды выявлены две особенности. При неглубоком переохлаждении воду можно рассматривать как отдельный компонент среды, близкий по своим электромагнитным свойствам к объёмной воде. Такая вода может существовать как в виде микрокапель (аэрозолей, эмульсий), так и в захваченном виде в поровом пространстве в разнообразных материалах. При этом часть воды, связанная, имеет пониженную частоту релаксации и не даёт существенного диэлектрического отклика в микроволновом диапазоне. Другая особенность относится к изменению физических свойств воды при взаимодействии

с поверхностью пор и электродинамического поведения среды как единого целого. При этом нельзя отделять свойства матрицы и воды, а следует рассматривать появление в объекте неавтономной фазы с принципиально новыми свойствами. Такая фаза проявляет себя в наибольшей степени при температуре ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда объёмная вода термодинамически неустойчива из-за резкого увеличения скорости зародышеобразования льда.

3. Обычно воду рассматривают изолированно от матрицы, однако представление о неавтономной фазе даёт качественно иной взгляд на свойства среды. Например, в достаточно подвижной неавтономной среде при возникновении градиентов сил возможно её структурирование на микро- и макроуровнях. Это явление хорошо заметно при измерениях с монохроматическими сигналами при охлаждении небольших образцов ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Появление электрической неоднородности существенным образом изменяет частотные свойства образцов и температурные зависимости их параметров, что необходимо учитывать при подготовке проб для измерений, выборе методик исследования и интерпретации результатов измерений. Неоднородности структуры мерзлых дисперсных сред (текстура) приводят к эффектам пространственной дисперсии и невозможности применения расчетных соотношений, справедливых для статистически однородных сред.

4. Можно представить действительную часть относительной диэлектрической проницаемости ε' переохлажденной поровой свободной (не связанной с поверхностью пор) воды по модели [5] во всём исследуемом интервале температур $0\text{...}-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Мнимую часть ε'' можно корректировать добавочным членом $\Delta\varepsilon''$ к известным расчетным соотношениям ε'' . $\Delta\varepsilon''$ – представляется в виде суммы двух гауссовых функций. Параметры в формулах для $\Delta\varepsilon''$ зависят от частоты.

5. Было показано, что при определённых условиях свойства переохлажденной поровой воды оказываются близки к свойствам объёмной воды. Микроволновые свойства такой воды представляют практический интерес для расчётов или оценок свойств тех или иных объектов криосферы при радиоспектроскопии и дистанционном зондировании облачности, аэрозолей, гидрометеоров, мёрзлых покровов. Получено приближенное соотношение для добавочного члена при расчете мнимой части относительной диэлектрической проницаемости объёмной воды в интервале $\pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ с центром вблизи $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_1):
$$\Delta\varepsilon'' = a_1 \exp\left[-\left(\frac{T-T_1}{c_1}\right)^2\right],$$
 справедливое для частот от 11 до 140 ГГц.

6. Экспериментально обнаруженный экстремум $\Delta\varepsilon''$ при $\sim -45\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно объяснить влиянием на свойства воды второй её критической точки (предсказанной при температуре $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 30 МПа). Из нее на фазовой диаграмме выходит особая линия, названная линией Видома. Ей при атмосферном давлении

соответствует температура $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. На линии Видома предсказаны сильные флуктуации энтропии и плотности воды, в результате которых имеется выраженный экстремум теплоемкости среды при постоянном давлении, изотермической сжимаемости и некоторых других величин. Рост теплоемкости связывается с появлением дополнительных колебательных степеней свободы молекул воды, при которых ϵ' изменяется незначительно, однако, заметно возрастает ϵ'' . Такой эффект известен для электромагнитных свойств воды в ИК-диапазоне, где существуют характерные частоты, связанные с колебанием молекул. Таким образом, обнаруженный экстремум микроволновых потерь воды в порах может быть объяснён существованием второй критической точки воды. При этом микроволновая спектроскопия может применяться для исследований свойств воды вблизи критических точек на линии Видома.

В **Заключении** приведены основные результаты работы, которые подтверждают основные защищаемые положения диссертационного исследования:

1. Разработан метод измерений микроволновых характеристик переохлаждённой объёмной воды с использованием поровой воды в силикатах, в которых по современным данным физико-химии только первый к поверхности слой является связанным (то есть приближается по свойствам ко льду), остальные слои близки по свойствам объёмной воде. При этом в наноразмерных порах из-за влияния ограниченного по объёму замкнутого пространства с большой удельной поверхностью температура фазового перехода при охлаждении среды может понижаться до $-40\dots-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для достижения приемлемой точности восстановления диэлектрической проницаемости использована априорная информация о значениях ϵ' и ϵ'' при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и для ϵ' до температуры фазового перехода воды в порах ($-40\dots-60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

2. Установлено, что при замерзании среды в ней возникали неоднородности (текстура), приводящие к эффектам пространственной дисперсии, появлялись плёнки с высокой проводимостью, наблюдался эффект перколяции. Структурообразование существенно усложняет определение электромагнитных свойств дисперсной увлажнённой среды из-за разнообразных нелинейных процессов изменения структуры. В диссертационной работе предложены способы устранения эффектов пространственной дисперсии. С этой целью использовали относительно широкополосные шумовые излучения, измерения в свободном пространстве и измерения на образцах с невысокой влажностью.

3. По результатам определения коэффициента затухания и ϵ'' было установлено, что имеется значительное дополнительное поглощение в поровой воде при температурах $-30\dots-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ во всём частотном диапазоне, в котором проводили измерения (от 11 до 140 ГГц). Тогда как на основе работы [5] ϵ'' при температуре $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ близка к нулю, что связывается с невозможностью

существования объёмной жидкой воды ниже $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дополнительное поглощение простирается до $-100\text{...}-140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наличие микроволнового поглощения в области температур, где жидкая объёмная вода нестабильна, позволяет предположить появление в пористой среде неавтономной фазы воды, то есть такой, которая не существует без взаимодействия с поверхностью твёрдого гидрофильного материала.

4. Обнаружение дополнительного микроволнового поглощения с экстремумом при $\sim -45\text{ }^{\circ}\text{C}$ совпадает с данными других исследователей о влиянии на свойства воды при атмосферном давлении второй её критической точки. Согласно теоретическим исследованиям при приближении температуры жидкой воды к $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при атмосферном давлении) происходит возрастание флуктуаций энтропии и плотности. Возрастание этих величин соответствует «размораживанию» степеней свободы молекул воды и повышению электромагнитных потерь среды.

5. Для аналитического описания ε'' переохлажденной поровой воды при невысокой влажности среды (менее 10%) в известные соотношения для объёмной переохлажденной воды добавлено слагаемое $\Delta\varepsilon''(T)$, найденное из измерений диэлектрических параметров воды в нанопористых силикатах. Дополнительный член представляет собой сумму двух гауссовых функций с двумя экстремумами. Одно слагаемое центрировано при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и описывает чисто объёмную воду, второе слагаемое имеет другие температуры экстремума (в интервале $-60\text{...}-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) и различается для разных материалов матрицы.

Список публикаций в российских журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Бордонский, Г.С. Измерение диэлектрических свойств мёрзлого песка в СВЧ-резонаторах / Г.С. Бордонский, А.О. Орлов, Т.Г. Филиппова // Известия высших учебных заведений. Радиофизика. – 2004. – Т. 47, № 4. – С. 292-300.
2. Бордонский, Г.С. Температурная зависимость электрических параметров мерзлого песка на низких частотах / Г.С. Бордонский, А.О. Орлов, Т.Г. Филиппова // Радиотехника и электроника. – 2006. – Т. 51, № 3. – С. 314-319.
3. Бордонский, Г.С. Измерения низкочастотной диэлектрической проницаемости увлажненных дисперсных сред при отрицательных температурах / Г.С. Бордонский, А.О. Орлов, Т.Г. Филиппова // Криосфера Земли. – 2008. – Т. XII, № 1. – С. 66-71.
4. Лукьянов, П.Ю. Определение микроволновых характеристик гетерогенных сред с наноструктурированными включениями резонаторным методом при частичном заполнении резонатора / П.Ю. Лукьянов, А.О. Орлов, С.В. Цыренжапов // Ученые записки Забайкальского государственного университета. Серия: Физика, математика, техника, технология. – 2010. – № 2. – С. 68-72.
5. Бордонский, Г.С. Перколяционный механизм изменений влажностной зависимости диэлектрической проницаемости мелкодисперсных сред / Г.С. Бордонский, А.О. Орлов // Исследование Земли из космоса. – 2011. – № 4. – С. 12-18.
6. Бордонский, Г.С. Изучение увлажненного мезоструктурированного силиката МСМ-41 методом низкочастотной диэлектрической спектроскопии / Г.С. Бордонский, А.О. Орлов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 1. – С. 5-12.
7. Fedichev, P.O. Experimental evidence of the ferroelectric nature of the λ -point transition in liquid water / P.O. Fedichev, L.I. Menshikov, G.S. Bordonskiy, A.O. Orlov // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (JETP Letters). – 2011. – Т. 94, № 5. – С. 401-405.
8. Орлов, А.О. Определение микроволновых характеристик наноструктурированных материалов резонаторным методом при частичном заполнении резонатора / А.О. Орлов, П.Ю. Лукьянов // Ученые записки Забайкальского государственного университета. Серия: Физика, математика, техника, технология. – 2012. – № 3. – С. 104-108.

9. Орлов, А.О. Свойства переохлажденной воды при температуре ниже -40°C / А.О. Орлов, Г.С. Бордонский // Ученые записки Забайкальского государственного гуманитарно-педагогического университета им. Н.Г. Чернышевского. – 2013. – № 3. – С. 83-88.

10. Бордонский, Г.С. Исследование сегнетоэлектрических фазовых переходов воды в нанопористых силикатах при совместных электрических шумовых и калориметрических измерениях / Г.С. Бордонский, А.О. Орлов // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, Вып. 8. – С. 1575-1582.

11. Орлов, А.О. Исследование микроволновых свойств переохлажденной воды в пористых средах на частотах 34 и 94 ГГц / А.О. Орлов // Вестник ЗабГУ. – 2016. – Т. 22, № 8. – С. 14-20.

12. Бордонский, Г.С. Диэлектрические потери в переохлажденной поровой воде на частоте 34 ГГц / Г.С. Бордонский, А.О. Орлов, К.А. Щегрина // Известия вузов. Радиофизика. – 2016. – Т. 59, № 10. – С. 906-915.

Список публикаций в трудах международных конференций:

1. Бордонский, Г.С. Свойства воды в нанопорах МСМ-41 при температурах ниже 0°C / Г.С. Бордонский, А.А. Гурулев, А.О. Орлов, К.А. Щегрина // Материалы XII Межд. конф. «Физика диэлектриков (Диэлектрики - 2011)» С.-П. – 23-26 мая 2011. – Т. 1. – С. 414-417.

2. Бордонский, Г.С. Электромагнитные потери переохлажденной воды в миллиметровом диапазоне при температурах $0 \div -190^{\circ}\text{C}$ / Г.С. Бордонский, С.Д. Крылов, А.О. Орлов, О.И. Петров, К.А. Щегрина // Дистанционное зондирование окружающей среды: Научные и прикладные исследования в Азиатско-Тихоокеанском регионе (RSAP2013) Международная конференция 24-27 сентября 2013, Владивосток, Россия, Тезисы докладов. – С. 50

3. Щегрина, К.А. Исследование диэлектрических свойств увлажненной нанопористой дисперсной среды при отрицательных температурах / К.А. Щегрина, А.О. Орлов // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов: XV Международная научно-практическая конференция: сборник статей. Ч. 3 / Забайкал. гос. ун-т. – Чита, 2015. – С. 264-269.

Список публикаций в трудах конференций:

1. Орлов, А.О. Особенности диэлектрических свойств малоувлаженного песка / А.О. Орлов // Физические явления в конденсированном состоянии вещества: сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции. – Чита: Забайкал. гос. гум.-пед. ун-т. – 2009. – С. 190-196.

2. Орлов, А.О. Нелинейные свойства переохлажденной воды в нанопорах / А.О. Орлов, Г.С. Бордонский, Ю.В. Харин, К.А. Щегрина // Сборник статей II Всероссийской научно-практической конференции «Физические явления в конденсированном состоянии вещества». 18-19 июня 2013 г., ЗабГУ. Чита. – С. 163-170.

3. Бордонский, Г.С. Аномалии свойств переохлажденной воды в области «no man's land» / Г.С. Бордонский, А.А. Гурулев, А.О. Орлов // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Эволюция биосферы и техногенез». 22–28 августа 2016 г., г. Чита. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2016. – С. 35-36.

4. Орлов, А.О. Микроволновые свойства переохлажденной воды / А.О. Орлов // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Эволюция биосферы и техногенез». 22–28 августа 2016 г., г. Чита. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2016. – С. 108-110.

5. Орлов, А.О. Уточнение параметров переохлажденной воды на частотах 11-140 ГГц / А.О. Орлов // Тезисы докладов Четырнадцатой Всероссийской открытой конференции "Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса". 14 - 18 ноября 2016 г. Москва. ИКИ РАН.

Препринты архива Корнельского университета:

1. Bordonskiy, G.S. Study of wet mesostructure silica MCM-41 by low frequency dielectric spectroscopy / G.S. Bordonskiy, A.A. Gurulev, A.O. Orlov, K.A. Schegrina // arXiv:1204.6401v1 (cond-mat.soft). – 28 Apr 2012. – 6 p.

2. Bordonskiy, G.S. Electric properties of supercooled water contained in cylindrical nanopores / G.S. Bordonskiy, A.O. Orlov // arXiv:1303.4873v1 (cond-mat.soft). – 20 Mar 2013. – 5 p.

Список цитируемой литературы

1. Witze, A. Antarctic cloud study takes off / A. Witze // Nature. – 2016. – Vol. 529. – P. 12.

2. Limmer, D.T. Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores / D.T. Limmer, D. Chandler // J. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 137. – P. 044509/11.

3. Bertolini, D. The dielectric relaxation time of supercooled water / D. Bertolini, M. Cassettari, G. Salvetti // J. Chem. Phys. – 1982. – Vol. 76, N 6. – P. 3285-3290.

4. Stanley, H.E. Correlated randomness and switching phenomena / H.E. Stanley [et al.] // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 2010. – Vol. 389, Iss. 15. – P. 2880-2893.

5. Meissner, T. The complex dielectric constant of pure and sea water from microwave satellite observations / T. Meissner, F.J. Wentz // IEEE Trans. Geosci. Rem. Sens. – 2004. – Vol. 42, № 9. – P. 1836-1849.