

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт природных ресурсов, экологии и криологии
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Орлов Алексей Олегович

**МИКРОВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА ПЕРЕОХЛАЖДЁННОЙ
ПОРОВОЙ ВОДЫ НА ЧАСТОТАХ 11÷140 ГГц**

Специальность 01.04.03 – радиофизика

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
профессор Бордонский Г.С.

Чита - 2016

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	21
1.1. Физические свойства переохлаждённой объёмной воды	21
1.2. Переохлаждённая вода в природной среде.....	26
1.3. Вода в пористых средах при отрицательных температурах	33
1.4. Существующие данные о микроволновых свойствах переохлажденной воды	43
1.5. Обоснование выбранного направления исследований.....	54
Глава 2. Модель диэлектрических свойств нанопористой увлажнённой среды	59
2.1. Рассмотрение возможности использование пористой среды для изучения микроволновых свойств переохлаждённой воды.....	59
2.2. Модель микроволновых свойств увлажненной нанопористой среды для силикагеля	63
2.3. Вопросы реализации методик измерения диэлектрической проницаемости переохлажденной воды	69
2.4. Рекомендации по выбору параметров модели при нахождении диэлектрических свойств объёмной воды	74
Глава 3. Методики экспериментального исследования	76
3.1. Анализ погрешностей различных методик и используемых моделей	76
3.2. Методика измерения коэффициента затухания пористых увлажненных сред	81
3.2.1. Исследование методик измерений	81
3.2.2. Результаты экспериментальных исследований различных методик.....	85
3.2.3. Исследование особенностей механизма диэлектрического отклика мерзлых дисперсных сред	91

3.3. Методика измерений коэффициента затухания, действительной и мнимой частей относительной диэлектрической проницаемости увлажнённых нанопористых сред.....	105
3.4. Методика приготовления образцов.....	111
3.5. Оценка погрешности измерений	113
Глава 4. Результаты выполненных экспериментов	121
4.1. Результаты измерений коэффициента затухания увлажнённых силикатов на частотах от 11 ГГц до 140 ГГц	121
4.1.1. Коэффициенты затухания поровой воды.....	121
4.1.2. Коэффициенты затухания поровой воды, близкой по свойствам к объёмной воде	124
4.2. Результаты резонаторных измерений действительной части относительной диэлектрической проницаемости увлажнённых пористых сред	126
4.3. Результаты определения мнимой части относительной диэлектрической проницаемости переохлажденной объёмной воды	128
4.4. Особенности микроволновых свойств системы «увлажнённая пористая среда» при температурах в области -45°C	131
4.5. Измерения электромагнитных потерь увлажнённых пористых искусственных и природных сред.....	137
4.6. Обсуждение полученных данных.....	140
Заключение.....	143
Список основных обозначений	150
Список литературы	151

Введение

Решение задач дистанционного зондирования Земли требует знания электромагнитных параметров природных сред в широком диапазоне условий (частот, температур, фазовых состояний, химических особенностей). Особое место при решении многочисленных задач занимает знание свойств жидкой воды (Chaplin, 2016). Её свойства достаточно хорошо исследованы в интервале температур $0^{\circ}\text{C} \div 100^{\circ}\text{C}$, но остаётся слабо исследованной область переохлаждения от 0°C до -45°C (Ellison, 2007; Rosenkranz, 2015). Известно, что жидкая вода в капельном состоянии сильно влияет на перенос микроволнового излучения в атмосфере из-за высоких значений её коэффициента затухания (Sharkov, 2003; Кутуза и др., 2016). Принято считать, что в зимней атмосфере происходит вымерзание жидкокапельной влаги и превращение её в кристаллическое состояние, при котором существенно улучшается радиопрозрачность атмосферных образований. Однако при некоторых условиях вода может переохлаждаться до температуры около -41°C (температуры гомогенной нуклеации) (Franzese et al., 2009).

Знание диэлектрических свойств переохлаждённой воды в микроволновом диапазоне представляет особый интерес для полярных и субполярных регионов, где возможно глубокое переохлаждение микрокапельной влаги и воды в порах растительных покровов, почвогрунтов и аэрозольных частиц. Так в (Witze A., 2016) сообщается о начале проекта по микроволновому исследованию облачности Антарктиды, которая существенным образом влияет на климатические параметры южного полушария. В многочисленных работах физико-химиков было показано, что вода в порах с размерами порядка единиц нанометров не замерзает до температуры $\sim -100^{\circ}\text{C}$. Например, в синтезированном материале SBA-15 с точной известной геометрией и размерами пор в виде цилиндров при их диаметре 2 нм температура фазового перехода лёд-вода составляет значение около -80°C (Limmer, Chandler, 2012). 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.

Поэтому разработка методов измерений и исследований микроволновой комплексной диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon''$ увлажнённых дисперсных сред, так и объёмной воды при их переохлаждении является актуальной.

Следует отметить, что специалистами в области радиофизики и дистанционного зондирования были выполнены измерения электромагнитных параметров переохлаждённой воды. Однако полученных данных явно не достаточно для получения полной картины значений её диэлектрических свойств. Так, максимальная частота для широко используемой в дистанционном зондировании микроволновой области спектра, до которой выполнены измерения диэлектрической проницаемости, равна 9,61 ГГц, при наинизшей температуре -18°C (Bertolini et al., 1982). Отсутствие данных об измерениях диэлектрической проницаемости для более низких температур и высоких частот за прошедшие более трёх десятилетий после выхода работы (Bertolini et al., 1982) указывает на значительные экспериментальные трудности в получении переохлаждённой воды ниже -18°C . Наличие примесей, а также внешние воздействия приводят к быстрому образованию льда. По этой причине область температур от -37°C до -120°C называют “no man’s land” (недоступной областью) (Stanley et al., 2010), для которой невозможно получение переохлаждённой воды при существующих технологиях.

На основании имеющихся отрывочных экспериментальных данных и известных свойств воды вблизи 0°C в работе (Meissner, Wentz, 2004) получены приближённые выражения для ϵ' и ϵ'' (действительной и мнимой частей относительной диэлектрической проницаемости) переохлаждённой воды до температуры -45° , где, как полагают, имеется особая точка со временем релаксации диполей воды, близким к нулю (Angell et al., 1982).

Из уравнений переноса излучения в однородной и изотропной среде и известных свойств жидкой переохлаждённой воды следует, что её влияние будет

проявляться в наибольшей степени для волн миллиметрового диапазона. Это позволяет эффективно исследовать в данном диапазоне облачные образования (Башаринов, Кутуза, 1968, Jiang et al., 2004). Так в (Caddedu, Turner, 2011) исследовались модели, описывающие микроволновые свойства переохлаждённой воды в облачных образованиях, на частотах от 21 ГГц до 170 ГГц. Сравнивались модели (Meissner, Wentz, 2004, Ellison, 2007, Stogryn et al., 1995), однако исследование было ограничено температурным интервалом $0 \div -30^{\circ}\text{C}$. В (Caddedu, Turner, 2011) было отмечено хорошее соответствие имеющихся моделей диэлектрической проницаемости переохлаждённой воды для температур $0 \div -15^{\circ}\text{C}$ и значительное расхождение с экспериментом (по радиометрическим измерениям атмосферы) для температур ниже -20°C и частот миллиметрового диапазона. Поэтому в работах (Ellison, 2007, Caddedu, Turner, 2011, Rosenkranz, 2015) отмечена необходимость лабораторных измерений для температур ниже -20°C и частот миллиметрового диапазона.

В работе (Бордонский, Крылов, 2012) авторы исследовали прохождение излучения на частотах 12-22 ГГц через увлажнённые нанопористые среды (силикагель, цеолит) при их охлаждении до -160°C . В этой работе было подтверждено, что вода в наноразмерных порах не замерзает до температуры $\sim -100^{\circ}\text{C}$. Причём поглощение до этой температуры имеет достаточно высокое значение, что указывает на наличие жидкой воды с частотой релаксации, находящейся в микроволновом диапазоне. Эффект понижения температуры фазового перехода воды в порах, как отмечено выше, исследован во многих работах. Однако ранее, как и в работе (Ellison et al., 2003), полагали, что ниже -40°C частота релаксации резко понижается и затухание в такой воде в микроволновом диапазоне практически отсутствует.

Таким образом, имеется потребность выполнить измерения микроволновых свойств как поровой, так и свободной, близкой по свойствам к объемной, переохлаждённой воды в более широком, чем это было сделано ранее, интервале температур и частот.

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

Конкретные задачи, поставленные в диссертации, следующие:

1. Усовершенствовать соответствующие методики микроволновых измерений увлажнённых дисперсных сред, применительно к охлаждённым средам, в интервале температур $0 \div -70^{\circ}\text{C}$.
2. Провести измерения коэффициента затухания и диэлектрической проницаемости нанопористых увлажнённых сред в интервале температур $0^{\circ}\text{C} \div -70^{\circ}\text{C}$ в частотном интервале от 11 ГГц 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 объемной воды.
4. Разработать способ определения диэлектрических свойств переохлаждённой объемной воды на основе измерений параметров увлажнённых пористых сред для температур ниже -20°C .

Объект и предмет исследования:

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

Методы исследования:

Радиофизические эксперименты с применением векторных анализаторов цепей в диапазоне $0,05 \div 18$ ГГц, микроволновых радиометров и генераторов на частотах от 11 ГГц 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°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), выборе 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°C .

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

4. Экстремум электромагнитных потерь в области температур с центром при -45°C и атмосферном давлении (0,1 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 $-70^{\circ}\text{C} \div -30^{\circ}\text{C}$ с экстремумом вблизи -45°C в виде добавочного члена к формулам работы (Meissner, Wentz, 2004), состоящего из суммы двух гауссовых функций.

Достоверность защищаемых положений определяется совпадением температурного хода ε'' , полученных при измерениях для температур переохлаждения в области ($0 \div -20^{\circ}\text{C}$), 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°C и в диапазоне частот от 11 ГГц 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°C , что указывает на особое состояние поровой воды, которую следует рассматривать ниже -42°C как неавтономную фазу, то есть не существующую самостоятельно.

4. Показано, что проявление необычных свойств поровой воды с возрастанием электромагнитных потерь в области -45°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°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°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°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 переохлажденной воды, при температурах ниже -30°C и появлении особой неавтономной фазы воды. Эта фаза не существует самостоятельно, она возникает при температурах ниже -42°C , и обладает заметным поглощением на длинах волн микроволнового диапазона. Особая фаза воды существует, по крайней мере, до температуры -100°C , что показано для силикатов с размерами пор 1-10 нм. Научная ценность данного положения состоит в обнаружении новых, ранее не известных, 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°C (предсказанная по данным зарубежных авторов вторая критическая точка воды имеет температуру -53°C при давлении 30 МПа). Полученные экспериментальные результаты подтверждают то, что поровая вода в силикатах в некотором интервале вблизи -45°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°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, для интервала температур $-30^{\circ}\text{C} \div -70^{\circ}\text{C}$.

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°C » (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°C до -70°C 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°C . Значимость результата также состоит в обнаружении радиофизическим методом нового возможного механизма фазовых превращений, так как при -45°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°C и опускаются ниже, существуют на холодных планетах Солнечной системы и их спутниках, кометах, астероидах.

Знание параметров воды в порах в интервале $-30 \div -100^{\circ}\text{C}$ может быть использовано при радиозондировании поверхности этих объектов, а также при радиоспектроскопии природных и искусственных сред.

Включённые в диссертацию результаты получены автором при выполнении работ в рамках следующих НИР: «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°C » (Грант РФФИ №12-05-31052 – 2012-2013 гг.).

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; 8 – в сборниках научных трудов и материалах конференций; 2 – в препринтах архива Корнельского университета. Общий объем публикаций – 12,9 п.л., личный вклад автора – 5,8 п.л.

Благодарности

Автор выражает благодарность всему коллективу лаборатории геофизики криогенеза ИПРЭК СО РАН за поддержку, советы, помощь в сборе установок и проведении экспериментов, в том числе канд. физ.-мат. наук, доценту Гурулеву Александру Александровичу, канд. физ.-мат. наук Крылову Сергею Дмитриевичу.

Автор благодарен Комаровой Наталии Юрьевне за техническую помощь при оформлении рукописи.

Особую благодарность автор выражает своему научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Бордонскому Георгию Степановичу за руководство и помощь в выполнении диссертации.

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°C . Сделан вывод о необходимости изучения микроволновых свойств увлажнённых пористых сред и объёмной воды при температурах $0 \div -45^{\circ}\text{C}$ для развития методов решения задач дистанционного зондирования в частотном интервале 11 ГГц – 140 ГГц. Поставлена цель изучения свойств пористых сред и поровой воды для достижения её переохлаждения в интервале $0 \div -70^{\circ}\text{C}$, 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 ГГц 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°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°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 заключении главы 2 на основании обобщения имеющихся данных представлены рекомендации по осуществлению экспериментов. Главные из них следующие: при измерениях свойств поровой воды используется 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; изучаются среды с невысоким увлажнением (не более 10-15%) для устранения возможности возникновения перколяционных кластеров; используются широкополосные излучения и измерения в открытом пространстве для усреднения по частоте и размерам неоднородностей; используется априорная информация для параметров воды вблизи 0°C при анализе результатов; применяются 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. В результате исследования методов и методик выявлены ограничения их точности,

которые связаны с существованием особых электромагнитных свойств увлажнённой среды при её замерзании. Эти особенности определяются в основном неоднородностями структуры образцов.

В главе рассмотрено несколько схем измерений: с использованием отрезков волноводов, расположением образцов в свободном пространстве, резонаторные методы и метод низкочастотной диэлектрической спектроскопии. Использованы как векторные анализаторы цепей, так и установки с широкополосными шумовыми сигналами.

Для упрощения расчётов, в которые часто входят длины отрезков волноводных ячеек, параметры переходов между ними и иные геометрические характеристики измерительных систем, были использованы образцы большой длины, близкие по параметрам к полубесконечной среде. Это позволило упростить расчеты и сделать их более достоверными. В таком случае измерялся модуль коэффициента отражения и затухание интенсивности излучения в образцах для нахождения диэлектрической проницаемости среды. 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 - параметров матрицы рассеяния.

В главе приведены результаты микроволновых измерений при возникновении в среде перколяции, особенностей резонаторных измерений, а также низкочастотных измерений диэлектрической проницаемости. Представлен метод измерения собственных электрических флуктуаций на низких частотах для изучения характеристик мёрзлых дисперсных сред и определения особенностей структуры при замерзании воды в порах. Выполнен анализ погрешностей измерений методики с усреднением сигнала в широкой полосе частот и в свободном пространстве.

Представлена методика подготовки образцов для выполнения исследований и приведены параметры выбранных сред. Исследование было выполнено на примере силикатных материалов различных марок.

Сделан вывод о том, что измерения в свободном пространстве с использованием широкополосных излучений и использование рефракционной модели диэлектрической проницаемости смеси позволяют получить наилучшее согласие с имеющимися данными при определении свойств объемной переохлажденной воды.

В главе 4 представлены результаты выполненных экспериментов по методикам, выбранным в предыдущей главе. Были выполнены измерения коэффициента затухания силикагелей, который при выбранных параметрах материалов определялся поглощением, измерения параметров резонаторов, полностью заполненных исследуемой средой, а также определена диэлектрическая проницаемость поровой воды. При нахождении данных для объемной воды использована априорная информация о микроволновых свойствах жидкой воды вблизи 0°C .

Наиболее важным результатом является обнаружение заметного затухания при температурах ниже -40°C , которое простирается до -190°C при росте частоты до 140 ГГц. Этот эффект связывается, в значительной степени, с существованием второй критической точки воды, из которой на фазовой диаграмме исходит линия Видома (Widom line). При атмосферном давлении (0,1 МПа) температура на линии Видома равна -45°C . На линии Видома известно возрастание флуктуаций плотности и энтропии среды. Получено приближенное соотношение при расчете мнимой части относительной диэлектрической проницаемости объемной воды в виде добавочного члена, представляющего собой гауссову функцию с центром вблизи -45°C . В результате получена аналитическая зависимость ε'' до -70°C . Знание диэлектрических характеристик переохлажденной объемной воды позволяет решать задачи переноса излучения в водном аэрозоле, а также позволяет определить микроволновые свойства любой увлажненной пористой среды при отрицательных температурах.

В Заключении сформулированы основные результаты работы, подтвердившие основные защищаемые положения диссертационного исследования.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Физические свойства переохлаждённой объёмной воды

Известно, что вода обладает полиморфизмом и полиаморфизмом (Chaplin, 2016). Разнообразие аморфных форм воды представлено на диаграмме состояния аморфной воды – рисунок 1.1. Из рисунка 1.1 следует, что при атмосферном давлении (0,1 МПа) и температуре ниже 0°C жидкая вода может находиться в метастабильном состоянии до температуры $\sim -40^{\circ}\text{C}$ (Вода и водные растворы..., 1985). Капельки диаметром 10 мкм замерзают при $-39\pm 1^{\circ}\text{C}$ (за время наблюдения 1–100 с).

В области температур от -115°C до -135°C может существовать глубоко переохлаждённая ультравязкая вода, а ниже – стеклообразная вода низкой плотности (LDA). Давление изменяет температуру фазовых переходов, понижая её. При этом минимально достижимая температура переохлаждённой воды равна -92°C при давлении 200 МПа.

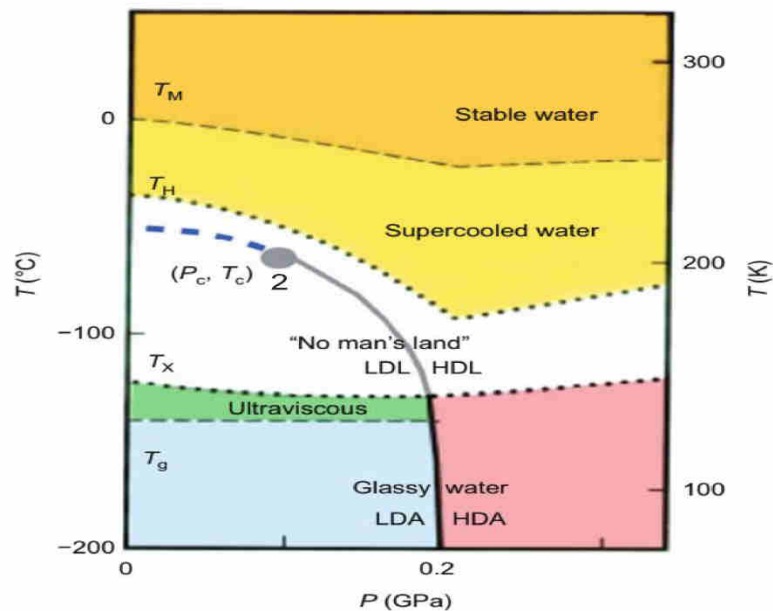


Рисунок 1.1 Диаграмма метастабильных состояний аморфных форм воды LDA – аморфный лед низкой плотности, HDA – аморфный лед высокой плотности; 2 – предполагаемая вторая критическая точка воды (Sun et al., 2014; Chaplin, 2016)

Переохлаждение воды до температуры ниже $0,6T_m$ (T_m – температура фазового перехода лёд–вода) приводит к её стеклованию при возрастании времени релаксации выше 100 с. Переход наблюдается вблизи -137°C , он размыт. Считается, что это фазовый переход второго рода, при котором происходит изменение свойств, среда при более низкой температуре приобретает некоторые свойства кристаллических сред. Однако при понижении температуры скорость гомогенной нуклеации возрастает и чтобы исключить кристаллизацию необходимо охлаждение со скоростью $10^6 - 10^{10}$ град·с⁻¹. Считается, что нижний предел такой скорости охлаждения, в принципе, достижим (Вода и водные..., с. 25, 1985). Хотя методы быстрого охлаждения, на первый взгляд, являются единственным способом подавления нуклеации, однако уже в работе (Вода и водные..., с. 282, 1985) сообщалось, что плёнки воды в порах SiO₂ толщиной 1-2 нм можно охлаждать до температур, при которых начинается стеклование. В настоящее время установлено, что стеклование воды относительно легко достигается в порах нанометрового размера.

Плотность воды при охлаждении уменьшается и приближается к плотности льда вблизи -45°C – рисунок 1.2. Интересно отметить, что в (Angell et al., 1982) при этой температуре отмечены аномалии свойств воды в связи с влиянием предполагаемой второй критической точки ($T=-53^\circ\text{C}$, $P\sim 100$ МПа) (Chaplin, 2016). По другим данным ее параметры: $T=-53^\circ\text{C}$, $P=30$ МПа (Anisimov, 2012).

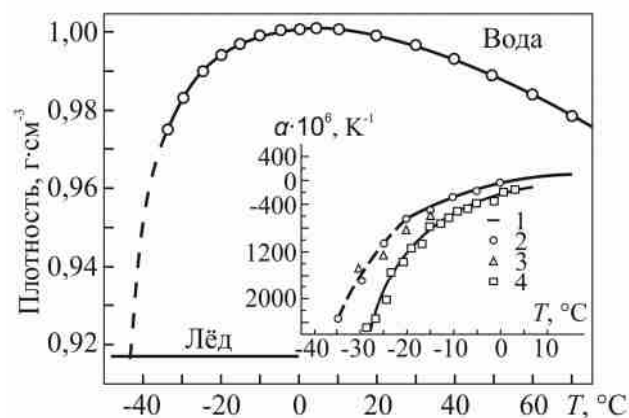


Рисунок 1.2 Зависимость плотности воды от температуры (Вода и водные..., 1985)

Температура -45°C в (Angell et al., 1982) для воды при атмосферном давлении (0,1 МПа) представлена λ -точкой, так как физические свойства воды в ней

претерпевают резкие изменения, характерные для критического состояния (Mishima, Stanley, 1998). Предпринимались попытки достижения λ -точки и исследования свойств воды в её окрестности. Например, в (Fedichev et al., 2011) вблизи данной температуры предсказывалось возникновение сегнетоэлектрического упорядочения молекул воды. Эксперимент с использованием диэлектрической низкочастотной спектроскопии, в отмеченной работе, подтвердил наличие скачка диэлектрической проницаемости. В этом эксперименте вода переохлаждалась в порах мезопористого силиката SBA-15 с диаметром пор порядка единиц нм. Их особенность в том, что они в данном материале имеют вид упорядоченных цилиндров с малым разбросом размеров. Некоторые исследователи, однако, считают, что свойства поровой воды существенно отличаются от свойств объёмной воды (для объёмной воды понимается такое её состояние, когда поверхностная энергия не оказывает влияния на свойства исследуемой жидкости). При этом существенное влияние оказывают размер, форма и химические особенности пор.

Некоторые физические характеристики переохлаждённой воды вблизи λ -точки представлены на рисунках 1.3-1.6. Из-за трудности получения воды при температурах ниже -38°C графики зависимостей аппроксимированы к более низким температурам. На них явно прослеживается наличие критической температуры в районе -45°C . Непосредственные измерения в области -45°C были выполнены для воды в наноразмерных порах – рисунок 1.6. Особенность графиков – близкие значения параметров в интервале $0 \div -70^{\circ}\text{C}$ для объёмной воды (по расчётам) и воды в поровом пространстве. Причём из рисунка 1.6 следует, что различие уменьшается по мере роста размера пор от 1,7 нм до 2,3 нм.

В работе (Anisimov, 2012) λ -точка объясняется существованием так называемой линии Видома (Widom-line). Эта линия на фазовой диаграмме воды исходит из второй критической точки перехода вода-вода (Widom, 1963). На этой линии наблюдаются сильные флуктуации плотности воды и энтропии. Для воды значению давления 0,1 МПа соответствует температура -45°C . Однако не все исследователи согласны с тем, что существует вторая критическая точка, они

считают, что при этой температуре возникает фазовый переход между двумя видами воды (Limmer, Chandler, 2013). В настоящее время еще недостаточно экспериментальных данных для подтверждения существования линии Видома и, следовательно, второй критической точки воды.

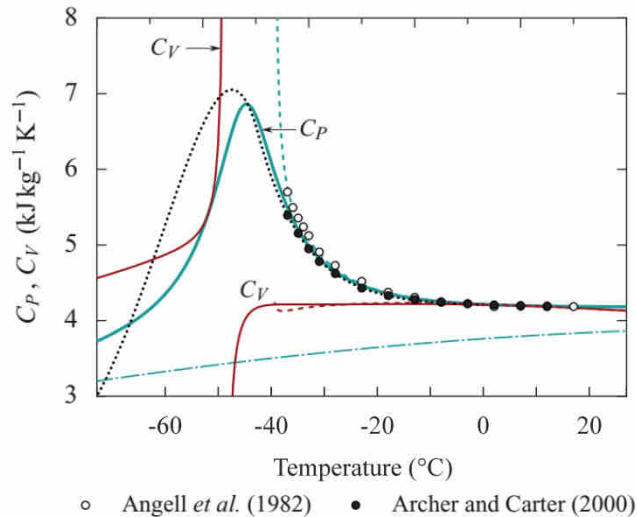


Рисунок 1.3 Теплоёмкость при постоянных: давлении C_p и объёме C_v в функции температуры вблизи давления 0,1 МПа. Сплошная и штриховая линии – расчёты; символы – экспериментальные данные (Angell *et al.*, 1982; Archer, Carter, 2000)

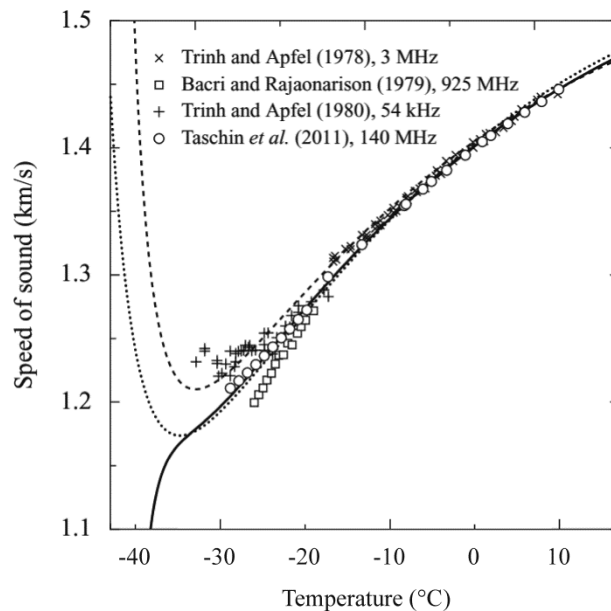


Рисунок 1.4 Скорость звука в переохлаждённой воде при давлении 0,1 МПа. Сплошная кривая и штриховые кривые – результаты расчётов по различным моделям. Символами представлены результаты измерений на различных частотах (Holten *et al.*, 2012)

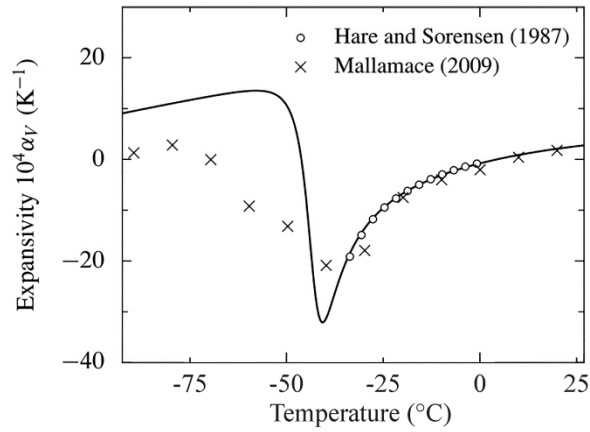


Рисунок 1.5 Коэффициент теплового расширения воды в порах – x; сплошная линия расчёты; o – результаты измерений для объёмной воды (Holten et al., 2012)

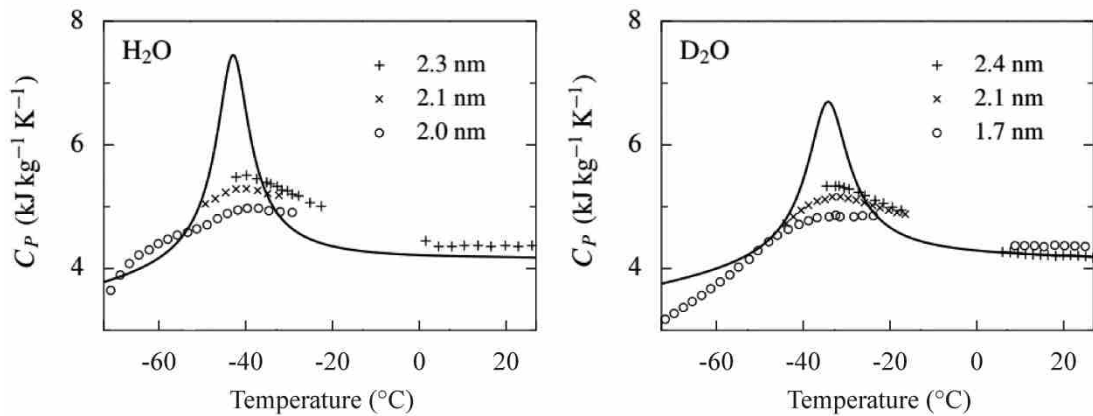


Рисунок 1.6 Теплоёмкость легкой и тяжелой воды в наноразмерных порах силикатов (MCM-41) разных размеров по измерениям (Nagoe et al., 2010)

Статическая диэлектрическая проницаемость для льда Ih и переохлаждённой чистой воды приведена на рисунке 1.7.

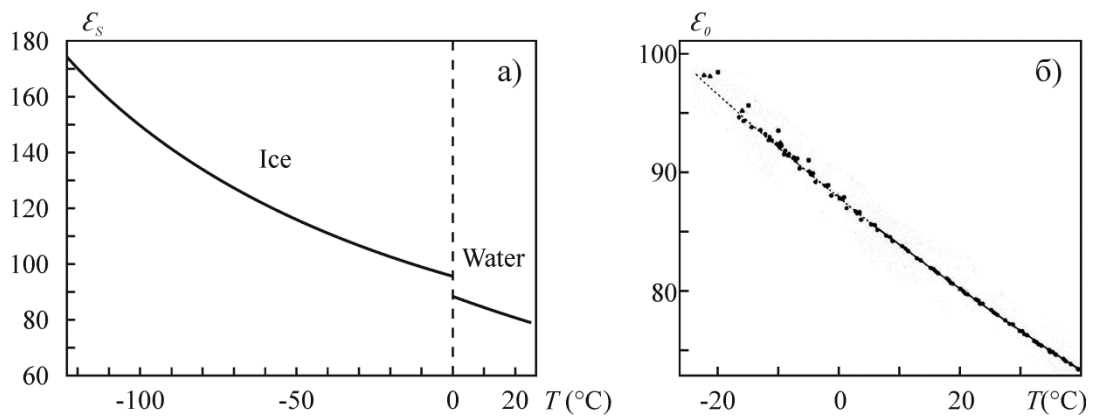


Рисунок 1.7 а) Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s льда Ih и воды (Petrenko, Whitworth, 1999); б) ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость воды (близкая к ϵ_s) на частоте 27,5 МГц по измерениям (Bertolini et al., 1982)

Таким образом, имеются данные для ε_s только до температуры -120°C в случае льда и до -20°C для воды. Поскольку механизм поляризации льда связан с движением дефектов Бьеррума (Petrenko, Whitworth, 1999) и значение ε_s воды и льда оказываются близкими, то можно ожидать, что и до -120°C ε_s двух фазовых состояний относительно близки.

Для более низких температур можно использовать теоретические модели для постоянной ε_s для жидкой воды, например, модель Онсагера-Дюпо (Вода и водные растворы..., с. 153, 1985)

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi}{3} G \left(\frac{N}{V}\right) \frac{\bar{\mu}^2}{k_B T}, \quad (1.1)$$

где $G = \lim_{V \rightarrow \infty} \langle \sum_{j \in V} \bar{\mu}_i \bar{\mu}_j \rangle \bar{\mu}^{-2}$; $\left(\frac{N}{V}\right)$ – число молекул в единице объема; ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая постоянная; μ – дипольный момент молекулы в жидкости. Значение G для льда Ih несущественно отличается от значения 3,00, T – в градусах Кельвина.

Из формулы следует, что ε_s в случае, если ε_∞ можно пренебречь, возрастает с понижением температуры как $1/T$. Аналогичная зависимость представлена в работе (Рыжкин, 2016). При этом, однако, среда проходит стадию стеклования при температуре ниже -130°C , для которой возможно требуется другая формула для ε_s . Подробные сведения о физических свойствах переохлажденной воды представлены на сайте (Chaplin, 2016).

1.2. Переохлаждённая вода в природной среде

В природной среде имеет место переохлаждение воды и её растворов в биологических тканях, горных породах, в атмосферных водных аэрозолях.

а) Биологические ткани

Вода важнейший компонент всего живого. Наиболее характерный интервал температур на нашей планете $-40^\circ\text{C} \div +50^\circ\text{C}$. Вблизи центра этого интервала при давлении 0,1 МПа находится точка замерзания воды. При понижении температуры ниже 0°C исследованы реакции растительности на замораживание.

На рисунке 1.8 приведены термограммы небольших срезов стеблей древесных растений с использованием дифференциального термического анализа (ДТА).

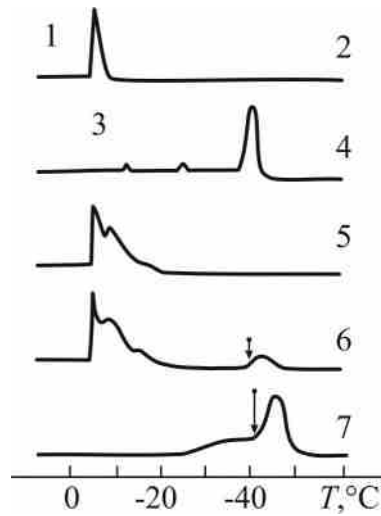


Рисунок 1.8 Термограммы ДТА, снятые при замораживании различных растительных тканей в полностью закалённом состоянии: 1 – объемная вода в черенке яблони; 2 – гетерогенная нуклеация; 3 – капля в виде эмульсии; 4 – гомогенная нуклеация; 5 – стебель дерна кроваво-красного; 6 – стебель яблони; 7 – стебель гикори; стрелками указаны самые низкие температуры, при которых ткани выживали (Вода и водные растворы..., 1985)

В черенке яблони изотерма регистрируется при очень небольшом переохлаждении ткани (1), следовательно, замерзание происходит по механизму гетерогенной нуклеации. Однако ткань выживает, если дерево находилось в акклиматизированном к холоду состоянии. При дальнейшем охлаждении наблюдается изотерма вблизи -45°C , связанная с замерзанием воды в лучевых клетках ксилемы (4, 6, 7). Стрелками показано самая низкая температура, от которой ткань может быть восстановлена. Таким образом, сделан вывод, что выживаемость растений связана с переохлаждённой водой в живых клетках ксилемы.

В отличие от растений животные плохо приспособлены к экстремальным окружающим условиям. Температура вод Арктики и Антарктики практически постоянна ($-1,5^{\circ}\text{C}$), она ниже точки замерзания крови ($-0,5^{\circ}\text{C}$). Считается, что у холоднокровных организмов развиты антифризные механизмы, определяемые добавками в крови, подавляющими нуклеацию.

б) Облака

Наибольшее переохлаждение в природе наблюдается в облаках. Попадающие в атмосферу пылевые частицы вызывают конденсацию на них паров воды. Облака среднего яруса формируются на высотах 2-7 км, высокие облака – 5-13 км. Высокие облака имеют наименьшую температуру. Размеры капель 5-200 мкм. Характерная температура начала замерзания капель -15°C . Считается, что температура переохлаждения капель может достигать -40°C . Согласно работе (Rosenfeld, Woodley, 2000) с использованием более точных методов измерений, была зарегистрирована наименьшая температура капель $-37,5^{\circ}\text{C}$.

Данные о существовании переохлаждённой капельной воды важны, например, для климатических моделей, где рассматривается перенос излучения в атмосфере. Распространение излучения существенно различается в жидком аэрозоле или в кристаллических облаках.

Особый интерес атмосферные явления представляют в случае полярных стратосферных облаков. Поверхность частиц может влиять на деструкцию озона в конце зимы и начале весны (Farman et al., 1985).

Частицы в облаках могут быть двух типов «тип 1» состоит из азотной кислоты и воды и формируются между -78°C и -84°C (точка замерзания). Частицы «типа 2» состоят из льда и формируются ниже -84°C . Процессы подавления озонового слоя более активны в Антарктике, в Арктике стратосфера менее холодная.

На частицах льда в стратосфере происходят каталитические процессы распада неорганических соединений хлора с выделением свободного хлора и окиси хлора, которые, вступая в реакцию с озоном, приводят к исчезновению озонных слоёв. Стратосферные холодные облака также преобразуют окислы азота в стабильную азотную кислоту. Замёрзшие частицы состоят из гидратов этой кислоты. Процессы в переохлаждённых облаках в стратосфере ещё изучены недостаточно (Dubowski et al., 2004).

в) Криогенные породы

В природных условиях горные породы, почвы и грунты всегда содержат некоторое количество жидкой воды. При их охлаждении ниже 0°C часть воды

переходит в твёрдое состояние, а часть – в переохлаждённое состояние, особенно в порах небольшого размера (Ершов, Ротман, 1995; Фролов, 2005). В качестве примера на рисунке 1.9 представлено содержание незамерзшей воды (в весовых процентах, W') от температуры в грунтах различного состава.

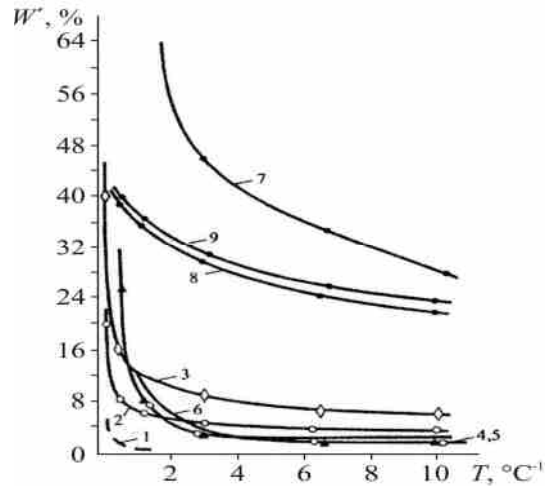


Рисунок 1.9 Зависимость содержания незамерзшей воды от температуры в грунтах различного состава (Ершов, Ротман, 1995): 1 – песок; 2 – супесь; 3 – суглинок тяжёлый полиминеральный; 4 – Na-каолин; 5 – Ca-каолин; 6 – Fe-каолин; 7 – Na-бентонит; 8 – Ca-бентонит; 9 – Fe-бентонит

Из графиков рисунка 1.9 следует, что незамерзшая вода находится в значительных количествах в грунтах различного состава при охлаждении до -10°C . Такое состояние определяется, прежде всего, толщиной плёнок воды. Этот вывод следует из рисунка 1.10, где приведены толщины незамерзшей плёнки воды в глинах в зависимости от температуры.

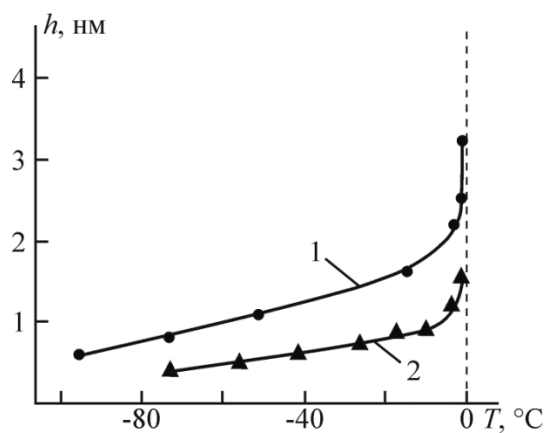


Рисунок 1.10 Толщина плёнки (h) незамерзшей воды в глинах в зависимости от температуры (T): 1 – каолиновая глина, 2 – монтмориллонитовая глина (Поверхностные плёнки воды в дисперсных структурах, 1988)

Величину W' можно аналитически представить:

$$W' = m|T(^{\circ}C)|^n \quad (1.2)$$

Однако коэффициенты m и n зависят от вида грунта. Причём содержание незамерзшей воды при понижении температуры существенно зависит от удельной поверхности (или содержания глинистого материала γ в грунте):

$$W' = \alpha \cdot \gamma, \quad (1.3)$$

где α – зависит от температуры

Приближенные формулы (1.2) и (1.3) не учитывают химическую активность поверхности частиц и особенности их пор.

Мерзлововедами установлено, что на поверхности частиц при контакте с жидкостью образуется адсорбат, адсорбционный монослой – слой связанных молекул, а далее граничная фаза, отличающаяся по своим свойствам от объёмной (свободной) воды.

В работе (Дерягин и др., 1987) даётся классификация поверхностных сил: 1 – электрические и молекулярные силы (ионная, ван-дерваальсова); 2 – силы расклинивающего давления (дополнительные по сравнению с объёмной фазой в тонкой жидкой прослойке между ограничивающими поверхностями); 3 – структурные силы (связанные с перестройкой структуры жидкости в тонком капилляре или поре).

Для воды в ограниченных скоплениях выделяются три вида дополнительный упорядоченности (Антонченко, 1986): пространственная – локальные изменения плотности; ориентационная – расположение молекул преимущественно в плоскостях, параллельных ограничивающей поверхности; энергетическая – водородные связи более сильные внутри слоя, чем между слоями. Поэтому при охлаждении такой дисперсной среды температура замерзания воды понижается. Причём, в отличие от объёмной воды, которая при температурах ниже нуля может находиться в метастабильном состоянии, адсорбированная вода находится в равновесном состоянии, то есть может длительное время существовать в контакте со льдом при весьма низких температурах.

Следует отметить, что в настоящее время термины «слабосвязанная», «прочносвязанная», «рыхлосвязанная» вода, а также «плёночная», «плёночно-стыковая», «подвешенная» и «плёночно-капиллярная» считаются устаревшими, как не отражающими физический смысл или механизмы формирования влаги. Более правильными считаются термины: «категории связанной воды» или «фазы жидкой воды» в грунте (Фролов, 2005). Таким образом, воду в тонких прослойках и вблизи поверхности твёрдых тел следует рассматривать как иную жидкую фазу по сравнению с её существованием в свободном объёме. Несмотря на большое число исследований свойств воды в горных породах, пока нет достаточно полных данных об особенностях свойств связанной и незамерзшей воды. Например, нет достоверного ответа о характере перехода между граничной и объёмной фазами воды (Фролов, 2005). Однако к достижениям последних лет можно отнести понимание сложности свойств граничных фаз незамерзшей воды, связанному с характером изменения сетки водородных связей (Фролов, 2005).

Особенность поровой воды заключается также в возникновении двойного электрического слоя вблизи твёрдой фазы криогенной породы, существенным образом влияющего на свойства объекта (например, в возникновении дополнительной электрической проводимости и расклинивающего давления). Образование двойного электрического слоя может происходить путём адсорбции ионов из раствора поверхностью твёрдого тела, а также при диссоциации молекул твёрдого тела. Поскольку в мёрзлой породе появляется новая твёрдая фаза – лёд, то возникают различные дополнительные поверхности раздела: лёд – минеральные частицы, лёд – газ, лёд – лёд. В результате свойства такого вида объекта могут существенно варьировать.

В качестве примера на рисунке 1.11 приведена зависимость действительной части относительной диэлектрической проницаемости ϵ' мёрзлых пород на частоте 1 МГц от весовой влажности W . Графики рисунка 1.11 показывают изменение свойств среды при изменении температуры.

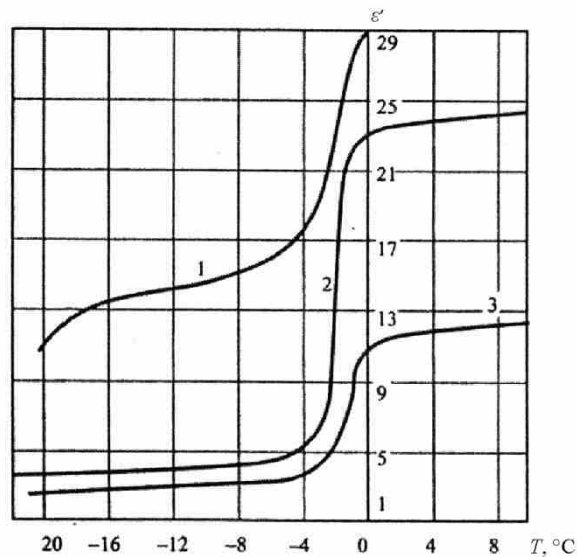


Рисунок 1.11 Температурная зависимость ϵ'' мёрзлых пород ($f=10^6$ Гц): 1 – глина юрская ($W = 35,5\%$); 2, 3 – песок мелкозернистый с влажностью 9 и 3% соответственно (Достовалов, Кудрявцев, 1967)

Изменение свойств воды изучают с использованием разнообразных методов определения состояния: ЯМР – ядерный магнитный резонанс, ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, ДТА – дифференциальный термический анализ, рентгеноструктурные и нейтронографические исследования, диэлектрическая спектроскопия и другие. Например, используя разновидность электрических измерений по температурному градиенту времени релаксации τ : $grad_T lgt$ определяют фазовые переходы – рисунок 1.12.

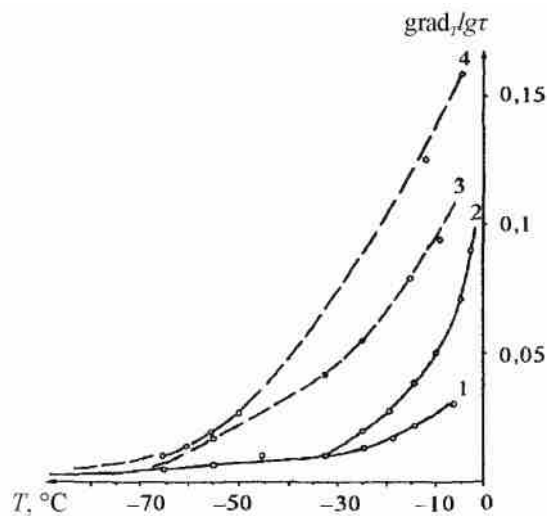


Рисунок 1.12 Кривые температурного градиента для различных пород: 1 – поликристаллический лёд (из водопроводной воды); 2 – песок; 3 – каолин; 4 – суглинок (Фролов, 2005)

Из рисунка 1.12 следует, что температура завершения фазовых переходов для мёрзлого песка $\sim -30^{\circ}\text{C}$, а для каолина $\sim -70^{\circ}\text{C}$. Сами переходы растянуты по температуре. Отмечается перспективность методов, основанных на электромагнитных измерениях (Фролов, 2005).

В настоящее время возрос интерес к исследованию холодных планет Солнечной системы. Для них характерно наличие не только водного льда I_h , но также льдов из углекислоты и других веществ. Наличие твёрдой углекислоты и её фазовое превращение, например, на Марсе приводит к многообразным проявлениям электрических свойств конденсированных многокомпонентных сред, что позволяет дистанционно по спектрам поглощения и излучения получить информацию о процессах на данной планете (Fayoll et al., 2011). То же относится к другим планетам, их спутникам и малым космическим телам.

1.3. Вода в пористых средах при отрицательных температурах

Из предыдущих разделов следует, что вода легко переохлаждается в пористых средах при размерах пор 1–100 нм, где она может существовать в равновесном состоянии. В последние годы в связи с появлением новых наноструктурированных материалов: нанотрубок, силикатных материалов с регулярным расположением каналов: MCM, SBA и других, на основе которых возможно создание эффективных сорбентов, электронных и других устройств, проведён ряд исследований по изучению фазовых переходов воды в узких порах таких материалов (Ponomarenko et al., 2010).

Важным свойством воды в порах является ее жидкое состояние в области температур, $-120^{\circ}\text{C} \div -38^{\circ}\text{C}$, где объёмная вода в жидком виде не существует (Stanley et al., 2010; Limmer, Chandler, 2011) (область температур, называемая “no man’s land”).

Установлено, что при замерзании воды в нанопорах на температуру фазового перехода и на процесс замерзания сильное влияние оказывают стенки пор, их геометрия и химические особенности. Характерной особенностью фазового перехода жидкой воды в лед для поровой воды является понижение температуры

фазового перехода при уменьшении диаметра пор. То же для температуры таяния. На рисунке 1.13 представлена зависимость понижения точки таяния ΔT_m для гидрофильных стенок силикатных материалов – силикагелей, при полном заполнении пор водой. Сдвиг температуры на 1 градус соответствует диаметру пор 100 нм, для пор диаметром 2,5 нм понижение температуры таяния льда равно 23 градусам.

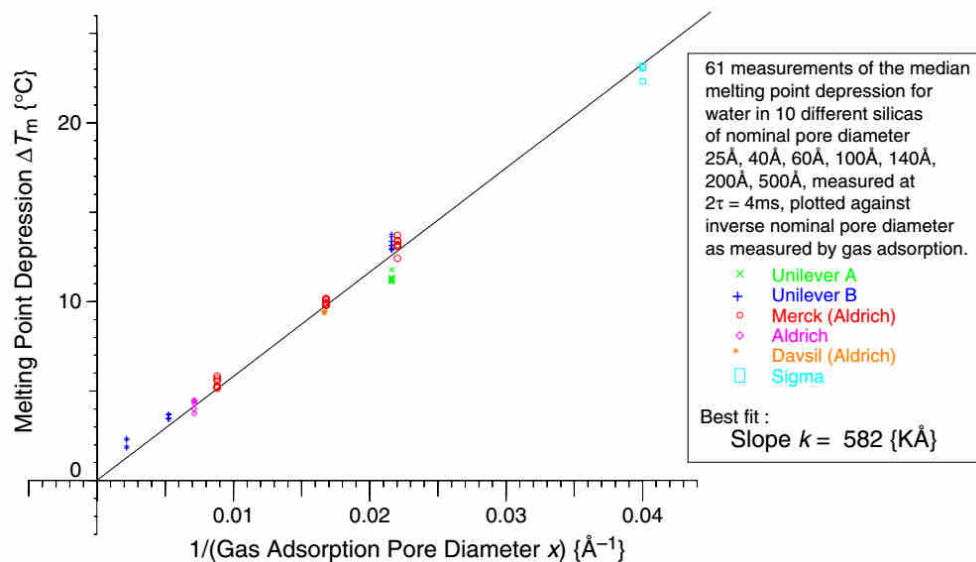


Рисунок 1.13 Зависимость понижения точки таяния льда в различных силикагелях с диаметром пор от 2,5 нм до 50 нм (Webber, Dore, 2004). По горизонтальной оси отложен обратный диаметр $1/x$, где x в ангстремах

Эффект понижения температуры в случае замерзания и перехода воды в лед зависит от степени заполнения пор и числа монослоёв в плёнке воды. Например, полностью заполненных порах диаметром 5 нм вода может переохлаждаться до -18°C , а в наполовину заполненных переохлаждение возможно до -27°C . Для тех же пор с монослоем воды (2,5% заполнения) фазового перехода не наблюдали до 77 К (-196°C).

Особенность фазового перехода воды в узких порах заключается в кристаллизации воды в лед I_c при полном заполнении, при неполном заполнении образуется лед I_h . Согласно данным работы (Johari, Whalley, 1981) при охлаждении воды от 0°C , находящейся в порах MCM-41, при диаметре менее 2,1–2,8 нм кристаллизация явно не наблюдается. Для пор размером около 3 нм вода замерзает в кубический лед или в смесь льдов I_h и I_c с наблюдаемой

разупорядоченной структурой, что указывает на сосуществование кристаллического и талого состояний среды.

Понижение температуры таяния может определяться из уравнения Гиббса-Томсона. По данным работы (Jiang et al., 2001) это уравнение требует некоторой модификации. Для пор небольшого диаметра понижение температуры таяния достигает 50 К (-223°C). Оно может определяться из модифицированного уравнения Гиббса-Томсона (Schreiber et al., 2001)

$$\Delta T = T_{mw} - T_m(R_p) = c/(R_p - t) \quad (1.4)$$

T_{mw} – температура таяния объемной воды;

$T_m(R_p)$ – температура таяния воды в порах;

$c = 52 \pm 2$ (К·нм) – параметр, определяемый экспериментально;

R_p – радиус пор (нм);

$t = 0,38 \pm 0,06$ нм – характеризует слой связанной воды на поверхности пор.

Из работы (Webber, 2010), значение «с» для воды составляет 57-58 (К·нм).

Экспериментальные данные приведены на рисунке 1.14 для МСМ-41. Из них следует, что максимальный сдвиг температуры плавления превышает 80°C.

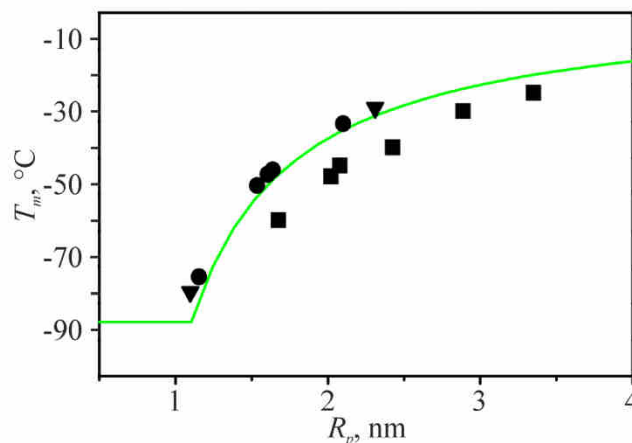


Рисунок 1.14 Сдвиг температуры плавления в зависимости от радиуса пор для МСМ-41 (Jiang, 2001)

В работе (Limmer, Chandler, 2012) представлена фазовая диаграмма воды при давлении 0,1 МПа для материала с цилиндрическими гидрофильными упорядоченными порами с малым разбросом диаметров. Одним из представителей этого класса материалов является МСМ-41. На рисунке 1.15

приведена структура молекулы воды, полученная из молекулярных расчетов. Из расчетов установлено, что имеет место неупорядоченное расположение молекул мономолекулярного слоя воды из-за влияния стенок пор. Толщина такого слоя около диаметра одной молекулы воды $\lambda^* \approx 0,25$ нм. Для пор, диаметры которых превосходят 0,5 нм, появляется примыкающая к монослою захваченная свободная вода. Она может быть упорядоченной или неупорядоченной в зависимости от температуры, давления и радиуса пор. Для больших радиусов при понижении температуры из-за роста времени релаксации вода может находиться в стеклообразном состоянии.

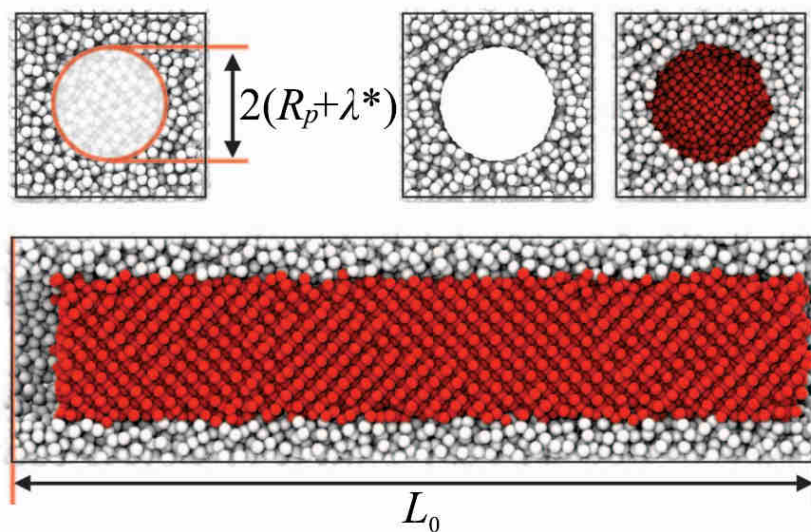


Рисунок 1.15 Расположение атомов кислорода молекул воды, захваченных в нанопору длиной L_0 с разупорядочной гидрофильной поверхностью стенок (например, MCM-41 (Kresge et al., 1992)). Радиус поры $R_p + \lambda^*$ (Limmer, Chandler, 2012)

На рисунке 1.16 представлена расчётная фазовая диаграмма и экспериментальные точки для данного случая.

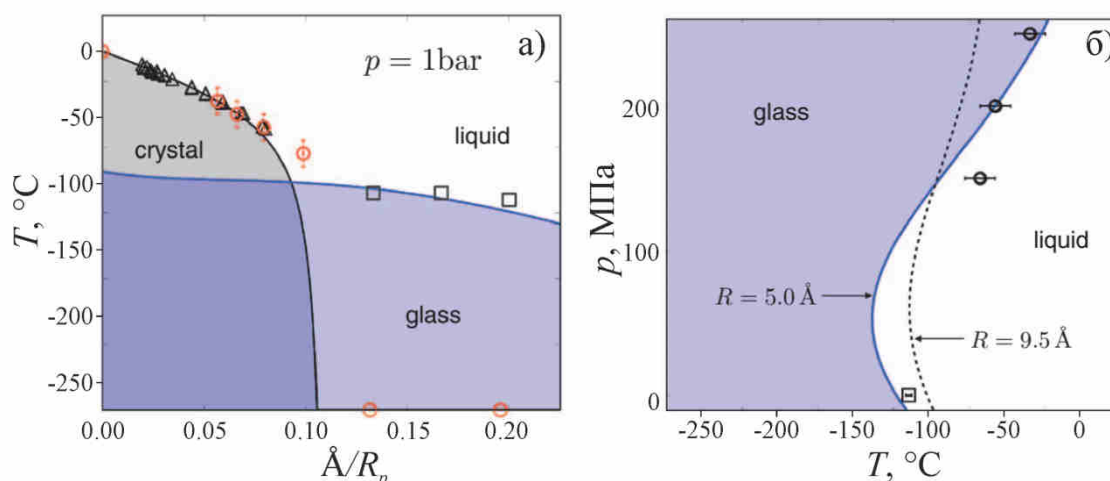


Рисунок 1.16 Фазовая диаграмма переохлажденной воды в порах. а) температуры таяния и стеклования от радиуса цилиндрической поры R_p при давлении 0,1 МПа; б) фазовая диаграмма для двух фиксированных радиусов 0,5 нм и 0,95 нм; общий диаметр (включая λ^*) $\sim 1,5$ нм и 2,4 нм. Значки – экспериментальные точки (Limmer, Chandler, 2012)

Из диаграммы 1.16 следует, что при диаметре пор $2R_p \sim 2$ нм кристаллизация не происходит, то есть неупорядоченность стенок пор подавляет переход в кристаллическое состояние. Вывод: слой от 0,25 нм до 1,0 нм никогда не замерзает.

Близкие выводы получены в работе (Castrillon et al., 2011), где расчетами методом молекулярной динамики исследована плёнка воды на поверхности кристаллического силиката. Изучали влияние толщины пленки на водородные связи, а также плотность, ориентацию и энергию адсорбированной пленки воды. Результаты исследований представлены на рисунке 1.17. Из них следует, что более 90% молекул воды в граничном монослое формируют три водородных связи (Н–связь) с молекулами силиката и не связаны с другими молекулами воды. При возрастании толщины слоя z изменений связей и энергетики первого монослоя не происходит.

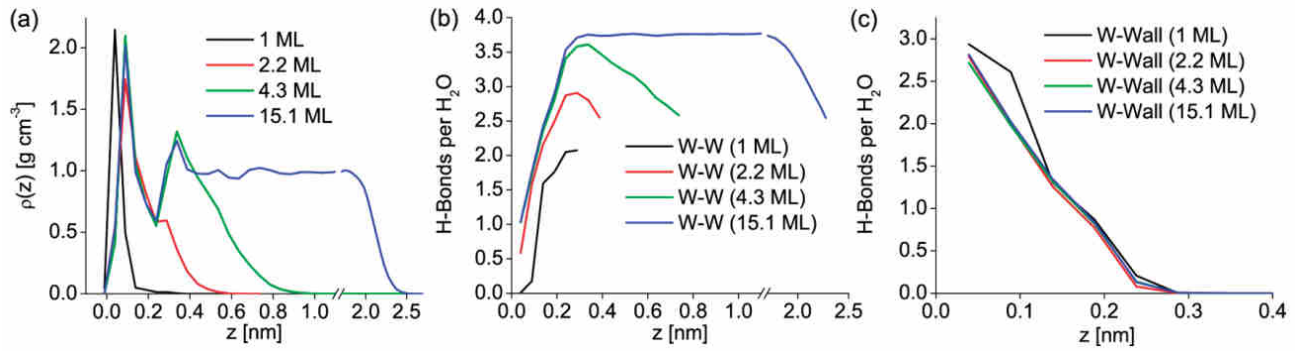


Рисунок 1.17 а) Профиль локальной плотности $\rho(z)$ как функция расстояния от границы твёрдое тело – жидкость (z) (поверхностный атом водорода Н локализован при $z = 0$); б) число водородных связей на молекулу в зависимости от расстояния для различных толщин в единицах ML (ML – толщина монослоя); в) то же для взаимодействия молекул и стенки (Castrillon et al., 2011). Температура воды -33°C

Поверхностно модифицированная ориентация структур пленки простирается, в основном, до 0,3 нм, следовательно, объемные свойства проявляются на расстояниях 0,4 – 0,6 нм от границы твердое тело – жидкость, для пленки толщиной 2,3 нм. Для пленки толщиной меньше или равной 0,8 нм на плоской пластине ориентационная корреляция, определяемая твердой поверхностью, наблюдается по всей толщине.

Особенности структуры в цилиндрических порах диаметром 3 нм для гидрофильных и гидрофобных материалов исследовались на моделях в (Solveyga et al., 2011). Ставилась задача решить вопрос: если при частичном заполнении поры содержат две фазы – конденсированную жидкую «пробку» и поверхностно адсорбированную фазу, то вовлекается ли последняя в кристаллизацию? Было установлено, что только жидкая «пробка» кристаллизуется при охлаждении с образованием льда I и чередованием слоёв Ih и Ic. Температура таяния T_m нанольда сильно понижена по сравнению с объёмным и слабо зависит от степени заполнения. Она также не чувствительна к гидрофобности стенок. Структура льдов в «пробке» по результатам моделирования представлена на рисунке 1.18. Видно, что ниже T_m остаётся сферический слой неупорядоченных молекул воды толщиной $\sim 0,6$ нм.

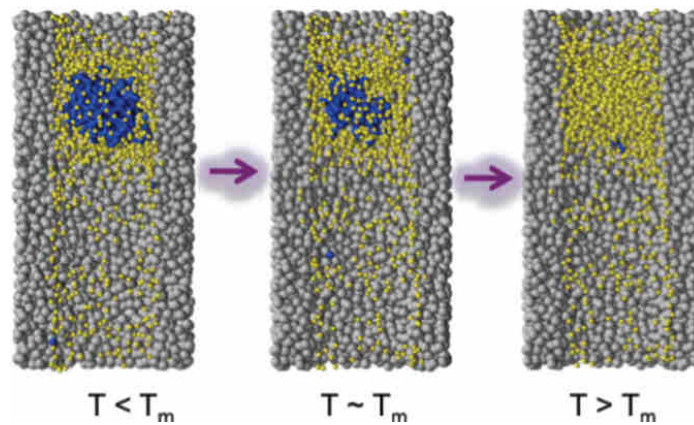


Рисунок 1.18 Изменение структуры «пробки» воды в цилиндрической поре диаметром 3 нм в зависимости от температуры по данным компьютерного моделирования (Solveyra et al., 2011) в процессе нагревания

Выводы о близости свойств поровой воды к свойствам объемной воды при их размерах в несколько нм на основании теоретических оценок сделан в работе (Fedichev, Menshikov, 2012).

Сдвиг температур таяния и замерзания воды в цилиндрических порах силикатных материалов MCM-41 и SBA-15 по данным статьи (Schreiber et al., 2001) с использованием ДСК приведены на рисунке 1.19.

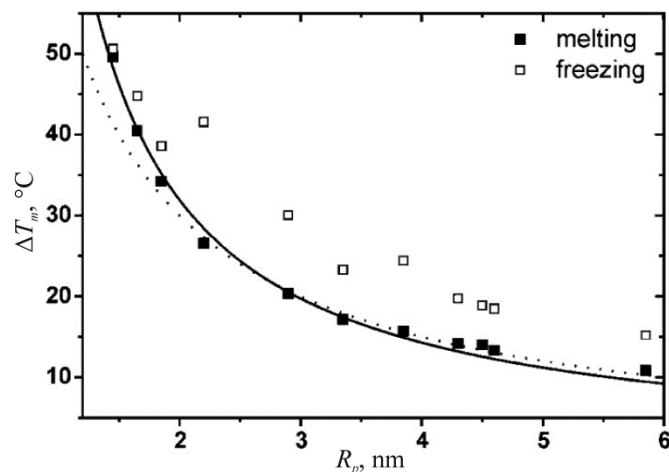


Рисунок 1.19 Сдвиг температур таяния ΔT_m (■) и замерзания ΔT_f (□) воды в MCM-41 и SBA-15 как функция радиуса пор R_p . Сплошная линия – расчет по модифицированной формуле Гиббса-Томсона (Schreiber et al., 2001)

Кроме существенного сдвига температуры плавления льда поровой воды по сравнению с объемной, для захваченной воды наблюдается заметный гистерезис температуры замерзания и плавления.

Этот гистерезис аналогичен гистерезису фазового перехода объемной воды, то есть температура таяния T_m всегда выше температуры замерзания T_f . Разница температур определяется размером пор, а также зависит от материала матрицы. $\Delta T_h = T_f - T_m$ возрастает при уменьшении радиуса пор. Однако для пор наименьшего радиуса эта величина уменьшается, практически, до ошибок измерения – рисунок 1.20. Оказалось, что гистерезис ΔT_h , по имеющимся данным, для наименьших пор в MCM-41 незначителен. Это, возможно, связано с тем, что при радиусе пор меньше 1,4 нм фазовый переход подавлен (Jahnert et al., 2008).

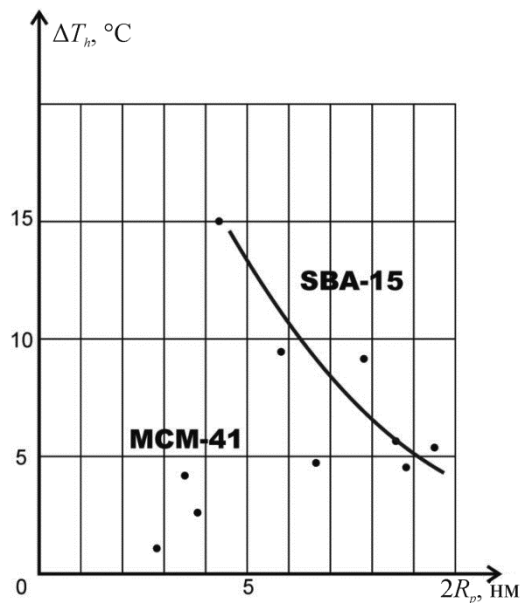


Рисунок 1.20 Разница температур таяния и замерзания (ΔT_h) от диаметра пор при полном заполнении водой MCM-41 и SBA-15 (Schreiber et al., 2001)

Эксперименты, проведенные с циклическим замораживанием и таянием образцов водонасыщенных силикатов показали хорошую повторяемость результатов, даже спустя несколько месяцев работы с образцами. По данным ряда исследователей, например, (Takamuki et al., 1997), плотность переохлаждённой воды совпадает с плотностью льда вблизи температуры -48°C (по другим данным при $-42 \div -43^\circ\text{C}$, рисунок 1.2). Поэтому значительное охлаждение образца, по-видимому, не приводит к существенному разрушению стенок.

Бликие результаты были получены для MCM-41 и пор диаметром 2,9 нм (Morishige, Kowano, 1999). Замерзание воды наблюдалось в интервале $-29 \div -35^\circ\text{C}$

с образованием кубического льда Ic, появление жидкости при нагревании соответствовало температуре -25°C с $\Delta T_h \sim 6^{\circ}\text{C}$. В исследовании использован метод дифракции рентгеновских лучей. В интервале от -31°C до -25°C при нагревании отмечено сосуществование твердой и жидкой фаз. Для пор с диаметром менее 2,1 нм гистерезис ΔT_h исчезал. Замечено также, что при уменьшении размера пор размер кристаллов также уменьшается. Кроме того, предполагается, что в процессе кристаллизации появляются кристаллические структуры Ih и Ic.

Для объёмной воды переохлаждение невозможно ниже -40°C . При этой температуре кинетический барьер кристаллизации понижается и оказывается сравнимым с энергией теплового движения. В результате гистерезис отсутствует для температур ниже -40°C . То же имеет место для среды с небольшими порами, для которых температура замерзания ниже соответствующей точки для объёмной воды $\sim -40^{\circ}\text{C}$.

Явление гистерезиса позволяет достичь более низких температур при охлаждении образца, что может представить интерес при некоторых исследованиях.

На фазовые переходы воды в нанопорах существенное влияние оказывает степень заполнения пор и материал стенок (степень гидрофильности (гидрофобности)). Эффект степени заполнения исследован для SBA-15 в (Schreiber et al., 2001) с использованием ДСК. При полном заполнении пор водой наблюдается только один пик при замораживании и таянии. Типичные результаты для различной степени заполнения пор приведены на рисунке 1.21.

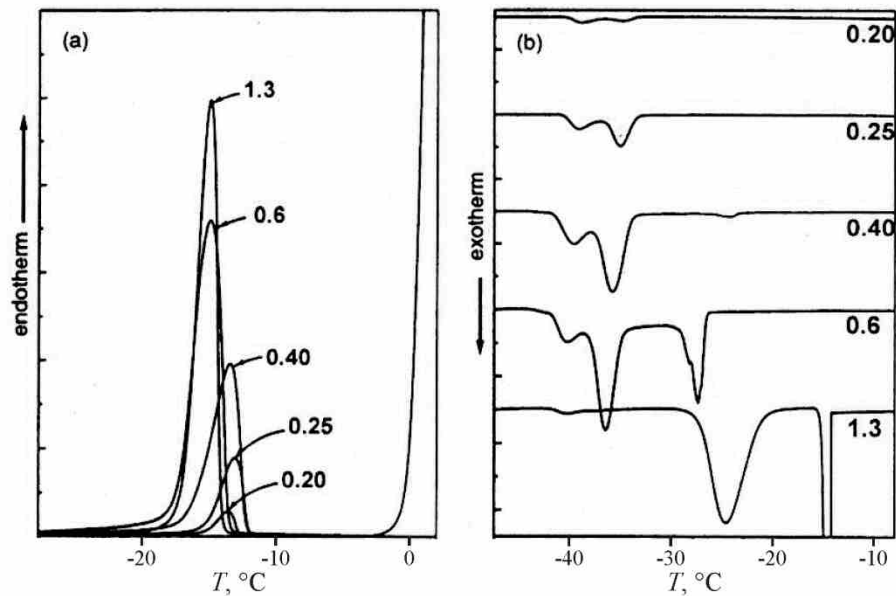


Рисунок 1.21 Кривые ДСК для воды в SBA-15 (диаметр - 7,7 нм при различной степени заполнения пор N (относительная массовая доля воды) = 1,3; 0,6; 0,4; 0,25 и 0,20). а) эндотермы, показывающие, что пик таяния поровой воды слабо зависит от степени заполнения пор; б) экзотермы, показывающие несколько пиков замерзания в интервале 230-260 К, зависящих от степени заполнения пор (Schreiber et al., 2001). Скорость сканирования по температуре 3 К/мин

Обнаруживается появление нескольких пиков на кривых записей при замерзании воды для различной степени заполнения пор. При таянии наблюдается один пик в некоторой области температур. Появление дополнительного пика связывается с конденсацией пара при падении давления и последующем фазовом переходе осажденной пленки воды.

Влияние стенок исследовано методами молекулярной динамики для различных поверхностей: между плоскими границами brucite $Mg(OH)_2$; gibbsite $Al(OH)_3$; hydrotalcite $Mg_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$; muscovite $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ и talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (Wang et al., 2004; Wang et al., 2006). Установлено, что для гидрофильных поверхностей доминирование структуры стенки имеет место для первого слоя толщиной около 0,2 нм, льдоподобная структура возникает на расстоянии 0,4 нм. Далее прогрессивно нарастает соответствие структуре объемной воды до 1,5 нм, причем имеют место локальные вариации структуры и плотности. Эти данные контрастируют со случаем силикатов, для которых

структура объёмной воды проявляется на расстояниях более 0,3 нм – рисунок 1.17.

Динамика молекулярного движения диполей воды также рассматривалась в работе (Gallo et al., 2010). Выполнены расчеты времени релаксации на кластере из 380 молекул, находящихся в полости силикатного материала. Хотя точного совпадения параметров для функций, описывающих время релаксации для воды в поре и свободной воды, не было получено, однако сделан вывод о том, что вода, захваченная в поры, при низких температурах может помочь в понимании свойств объёмной воды. Этот вывод основывается на том, что получены одинаковые тренды зависимостей для двух случаев. Наконец, эта идея поддержана на основе обобщения работ последних десятилетий (Cervený et al., 2016). Например, было выяснено, что время релаксации молекул воды изменяется на расстояниях от твёрдой поверхности пор силиката до 0,4 нм и остаётся постоянным при последующем удалении – рисунок 1.22.

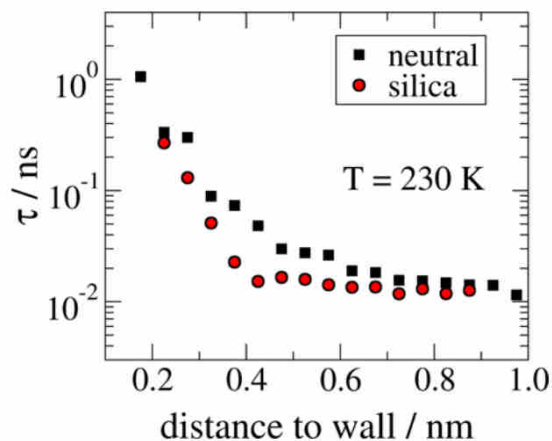


Рисунок 1.22 Время корреляции структурной релаксации воды, полученных методами молекулярной динамики при -43°C . Время релаксации рассчитано для воды в порах силикагеля при изменении расстояния от стенки поры и для капли при изменении расстояния от стенки фиксированных молекул воды

1.4. Существующие данные о микроволновых свойствах переохлажденной воды

Диэлектрические параметры ϵ' и ϵ'' льда и воды играют важную роль для решения задач по переносу излучения в мёрзлых средах, особенно в атмосферных

образованиях (Башаринов, Кутуза, 1968, Liebe et al., 1993; Mitnik et al., 1994; Бордонский, 1995; Романов, 2004; Ellison, 2007; Cadeddu, Turner, 2011; Matzler et al., 2010; Шарков, 2014). В обзоре (Садовский и др., 2014) подробно рассмотрены существующие модели диэлектрических свойств воды, при этом область температур ниже 0°C практически не обсуждается. Можно отметить, что свойства льда изучены достаточно хорошо, то же для воды при $T \geq 0^{\circ}\text{C}$. Однако данные о диэлектрических параметрах переохлаждённой воды в микроволновом диапазоне, то есть при $T < 0$, базируются на весьма ограниченном количестве измерений, которые выполнены для не очень низких температур на нескольких частотах: (Bertolini et al., 1982), – на частоте 9,61 ГГц до температуры -18°C ; (Zelmann, 1995) – на частотах 600-16000 ГГц при температуре $-5,6^{\circ}\text{C}$; (Ronne et al., 1997) – в интервале частот 100-2000 ГГц при температуре -2°C . Имеются результаты измерений ϵ' и для более широкого интервала температур до -35°C , но на относительно низких частотах 0,05-33 МГц (Hodge, Angell, 1978).

Результаты работы (Bertolini et al., 1982) представлены на рисунке 1.23. Графики построены по табличным данным из цитируемой статьи. Эту работу следует признать уникальной, так как за прошедшие годы с момента её выполнения не получены более информативные результаты.

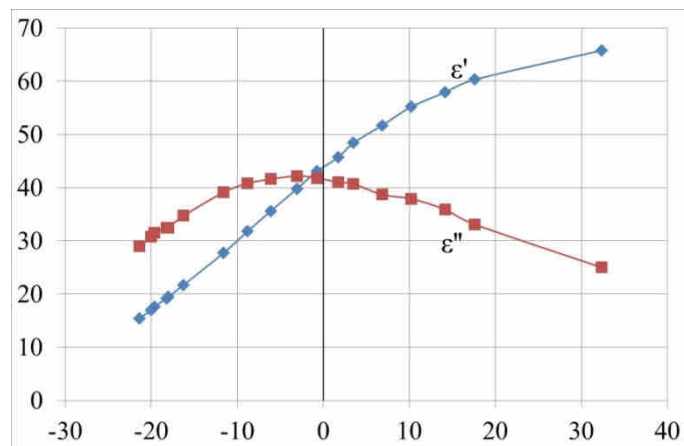


Рисунок 1.23 Результаты измерений ϵ' и ϵ'' переохлаждённой воды (по табличным данным) из работы (Bertolini et al., 1982) на частоте 9,61 ГГц. Точки для температур ниже $-18,2^{\circ}\text{C}$ рассчитаны по измеренным значениям статической диэлектрической проницаемости

В предыдущем разделе (1.3) отмечено, что по общепринятому мнению область температур ниже -38°C является недоступной для получения переохлажденной объемной воды, существующими в настоящее время технологиями (область температур “no man’s land”). Это определяется быстрым ростом числа кристаллических зародышей при гомогенной нуклеации, что приводит за короткое время к кристаллизации охлажденного образца воды. На рисунке 1.24 приведены данные из работы (Santachiara, Velosi, 2014) по скорости нуклеации. Из графика видно, что при изменении температуры на 5 градусов от -33°C до -38°C скорость нуклеации возрастает на восемь порядков.

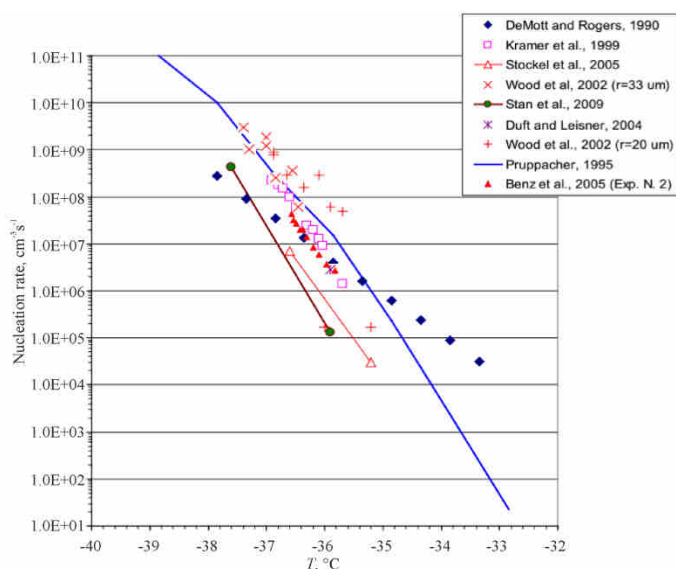


Рисунок 1.24 Данные о скорости нуклеации в каплях водной суспензии или свободно парящих каплях в воздухе.

В настоящее время имеющиеся экспериментальные результаты экстраполируют на более широкую область частот и отрицательных температур. В работах (Stogryn et al., 1995; Ellison et al., 2003; Jiang et al., 2004) для перекрытия широкого участка спектра частот и температур используется модель Дебая диэлектрической релаксации воды с двумя частотами релаксации. Она обеспечила хорошее совпадение с экспериментами в интервале температур $-2^{\circ}\text{C} \div +32^{\circ}\text{C}$ на частотах от 3 ГГц до 105 ГГц (Ellison et al., 2003). Автор (Wang, 2002) использовал двухчастотную модель, предложенную в работе (Stogryn et al., 1995) до частоты 220 ГГц.

Однако различные двухчастотные модели, несколько отличающиеся значениями параметров в формулах, не обеспечивают приемлемую точность расчетов в достаточно широком интервале параметров, особенно при температурах ниже -10°C (Wang, 2002; Ellison et al., 2003). Например, в (Westwater et al., 2001) выполнено восстановление водности и полной массы водяного пара, а также сравнение с данными прямых радиозондовых и авиационных измерений. Значения измеряемых параметров отличались в два раза при не очень низких температурах. Точность измерения атмосферных параметров в цитируемых работах при $T \leq -35^{\circ}\text{C}$ не обсуждалась. В (Westwater et al., 2001) отмечены трудности прямых измерений при калибровке, так как даже при стабильной толщине слоистых облаков толщиной 500 метров наблюдали вариации водности в пределах $25\text{-}30 \text{ г/м}^2$ в течение 5 минут.

В работе (Cadeddu et al., 2011) проведено наземное исследование холодных облаков на частотах между 23 ГГц и 170 ГГц при температурах от 0°C до -30°C . Выполнено сравнение четырех известных моделей диэлектрической проницаемости (Liebe et al., 1991; Liebe et al., 1993; Stogryn et al., 1995; Ellison et al., 2003). Вычисляли коэффициент поглощения водных облаков, сравнение проводили с измерениями радиояркости и данными наблюдений за параметрами облачности. Все модели давали относительно хорошее совпадение с измерениями при температуре выше -15°C на частотах 90 ГГц и 150 ГГц. Общая тенденция – заметное расхождение расчетов и измерений по мере понижения температуры от -3°C до -20°C и роста частоты от 20 ГГц до 200 ГГц. На более высоких частотах и температурах ниже -15°C лучшее совпадение получено для модели (Stogryn et al., 1995). Ошибки восстановления для LWP (столба жидкой воды) для всех моделей в различных температурных режимах достигают 15-30%. Как и в других работах по данной теме отмечено отсутствие лабораторных измерений микроволновых свойств переохлажденной воды, за исключением (Bertolini et al., 1982).

Авторы отмечают, что для случая переохлаждения и высоких частот не удается получить достаточно точные значения второй частоты релаксации Дебая

и ε_∞ . Кроме того, существование второй частоты релаксации (на частотах в сотни гигагерц) не имеет достаточного физического обоснования.

Хотя в работе (Liebe et al., 1991) предполагали, что две эти частоты связаны простым масштабным фактором, результаты работы (Meissner, Wentz, 2004) не подтверждают этого предположения.

В последние годы была предложена более физически обоснованная модель, позволяющая выполнить расчеты ε' и ε'' до температуры -45°C (Meissner, Wentz, 2004; Meissner, Wentz, 2012). В этой модели используется представление о существовании критической температуры $T_{\text{кр}}$, ниже которой жидкая вода не существует (λ -точка (Angell et al., 1982)). В ней также используется модель Дебая с двумя частотами релаксации, и времена релаксации при отрицательных температурах изменяются по закону $\tau = \left(1 - \frac{|T|}{45}\right)^{-\alpha''} \tau_0$. Здесь α'' – коэффициент порядка единицы, T в градусах Цельсия, τ_0 – время релаксации при 0°C . Температура гомогенной нуклеации, когда скорость образования зародышей кристаллов резко возрастает (при $-41 \div -42^\circ\text{C}$) в данной теории не рассматривается. Очевидно, что из-за отсутствия экспериментальных данных при температурах ниже -18°C , представленные формулы (Meissner, Wentz, 2004; Meissner, Wentz, 2012) позволяют только оценить значение ε'' с неизвестной точностью. Авторы считают, что их модель дает корректные данные по поглощению в водных облаках при температурах выше -15°C . Валидация проводилась для четырех каналов спутниковой системы микроволновых радиометров SSM/I на вертикальной поляризации на частотах 19,35; 22,235; 37,0 и 85,5 ГГц.

Формулы, представленные для двухчастотной дебаевской модели релаксации, для диэлектрической проницаемости (Meissner, Wentz, 2004) имеют вид:

$$\varepsilon(T, S) = \frac{\varepsilon_s(T, S) - \varepsilon_1(T, S)}{1 + i\nu/\nu_1(T, S)} + \frac{\varepsilon_1(T, S) - \varepsilon_\infty(T, S)}{1 + i\nu/\nu_2(T, S)} + \varepsilon_\infty(T, S) - i \frac{\sigma(T, S)}{(2\pi\varepsilon_0)\nu}, \quad (1.5)$$

где ε_1 – промежуточная константа диэлектрической проницаемости, ν – частота, ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, σ – проводимость, для

чистой воды она принимается равной нулю, ν_1 и ν_2 – первая и вторая частоты релаксации. В случае, когда соленость $S = 0$ для ε_s , ε_1 , ε_∞ , ν_1 , ν_2 получены следующие аппроксимации:

$$\varepsilon_s(T, S = 0) = \frac{3.70886 \cdot 10^4 - 8.2168 \cdot 10^1 T}{4.21854 \cdot 10^2 + T} \quad (1.6)$$

$$\varepsilon_1(T, S = 0) = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2$$

$$\nu_1(T, S = 0) = \frac{45 + T}{\alpha_3 + \alpha_4 T + \alpha_5 T^2}$$

$$\varepsilon_\infty(T, S = 0) = \alpha_6 + \alpha_7 T$$

$$\nu_2(T, S = 0) = \frac{45 + T}{\alpha_8 + \alpha_9 T + \alpha_{10} T^2} \quad (1.7)$$

$\tau \sim (1 - T/T_{кр})^{-\alpha}$, где α лежит между 1 и 2 в соответствии с работой (Angell et al., 1982). Параметры α_i имеют следующие значения:

Таблица 1.1 – коэффициенты α_i из модели релаксации (Meissner, Wentz, 2004)

i	α_i	i	α_i
0	5.7230E00	6	3.6143E00
1	2.2379E-02	7	2.8841E-02
2	-7.1237E-04	8	1.3652E-01
3	5.0478E00	9	1.4825E-03
4	-7.0315E-02	10	2.4166E-04
5	6.0059E-04		

Интересно сравнить существующие формулы для различных моделей с данными (Bertolini et al., 1982). На рисунке 1.25 приведены результаты расчетов по различным моделям диэлектрической проницаемости, включающие область отрицательных температур (Matzler et al., 2010), на частоте 9,61 ГГц.

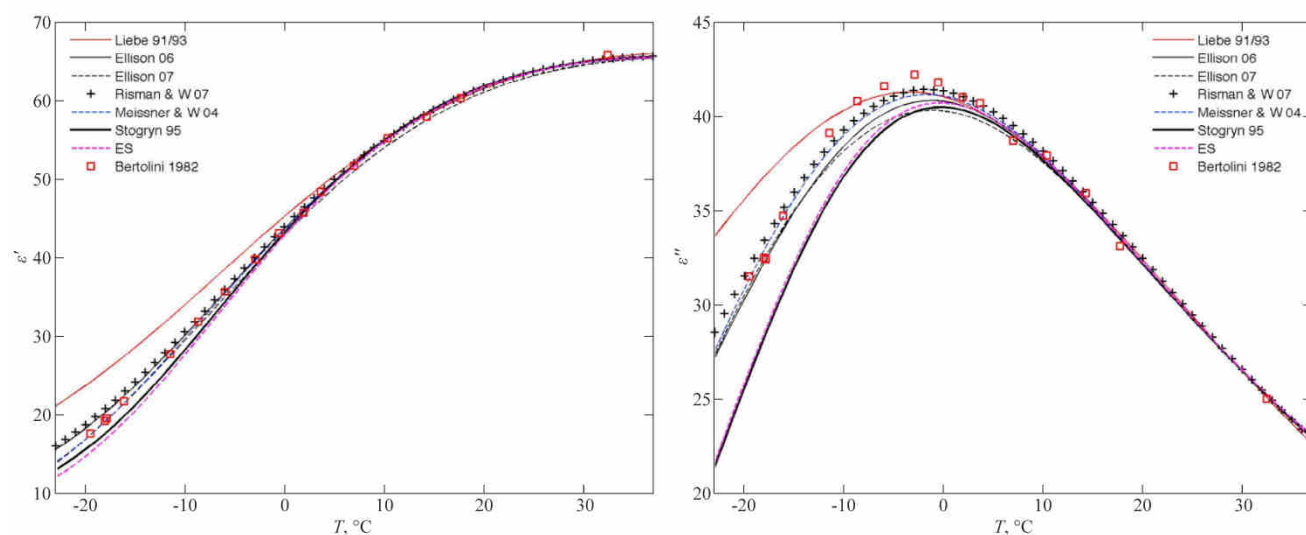


Рисунок 1.25 Температурные зависимости диэлектрических констант воды на 9,61 ГГц для разных моделей

Из графиков следует значительное расхождение ϵ' и ϵ'' для различных моделей. Например, крайние значения ϵ'' при -23°C отличаются в 1,6 раза.

Попытка улучшить расчетные данные для ϵ в широком диапазоне частот от 0 до 25 ТГц и температурах от 0 до 100°C представлена в статье (Ellison, 2007). Использованы три частоты релаксации и две резонансные частоты. Однако рассмотрение проблемы для отрицательных температур не предпринималось, так как для этого случая отсутствует достаточные экспериментальные данные. В 2015 г. Появилась работа (Rosenkranz, 2015), в которой автор использует модель с одной частотой релаксации и добавочным вкладом в диэлектрический спектр от колебательного движения, определяемого водородными связями между молекулами. Автору удалось получить хорошее соответствие модели и эксперимента на частотах ниже 200 ГГц и температур охлаждения до -25°C . Однако, даже при -10°C , расхождение ϵ'' по расчёту с измерениями (Bertolini et al., 1982) составляет $\sim 6\%$. Очевидно, модели носят «подгоночный» характер. Данная ситуация в (Ellison, 2007) отмечена как нерешенная проблема микроволновых свойств воды. Имеются, как отмечалось выше, только три экспериментальные работы: на частоте 9,61 ГГц до -18°C ; в интервале 600–16000 ГГц при $-5,6^\circ\text{C}$ и в интервале 100–2000 ГГц при -2°C .

Определённым решением проблемы может стать разработка новых способов получения переохлаждённой воды со свойствами близкими объёмным по методике, удобной для проведения микроволновых измерений. В данном направлении была выполнена работа (Бордонский и др., 2012), в которой впервые для этой цели использовали нанопористые среды. По-существу такое решение назрело (см. 1.3), но оно требует всестороннего исследования. В (Бордонский и др., 2012) выполнены волноводные измерения затухания пористой увлажнённой среды, силикагеля, на частотах от 12 ГГц до 22 ГГц, а также увлажнённого цеолита – природного минерала. Диаметр пор в этих материалах ~ 8 нм и ~ 1 нм. Исследован температурный интервал $25^\circ\text{C} \div -190^\circ\text{C}$ и определено затухание L_α интенсивности излучения I , прошедшего через образец длиной Z .

$$L_\alpha = I_0/I; I = I_0 e^{-\alpha Z}, \text{ (Борен, Хафмен, 1986),} \quad (1.8)$$

где I_0 – интенсивность излучения в начальной точке ($Z = 0$), $\alpha = (4\pi/\lambda)k$ (коэффициент поглощения), λ – длина волны в свободном пространстве; k – мнимая часть коэффициента преломления среды: $\hat{n} = n' + ik$.

На рисунке 1.26 приведены результаты измерений мощности микроволнового излучения (P), проходящего через увлажнённый силикагель, для двух значений весовой влажности 3% и 18% в зависимости от температуры на частоте 22 ГГц.

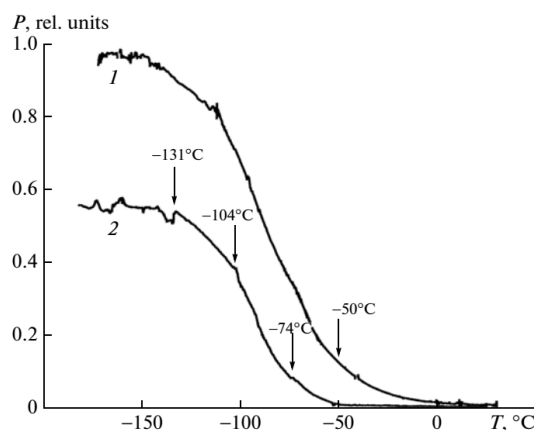


Рисунок 1.26 Результаты измерений мощности микроволнового излучения (P) в относительных единицах, проходящего через увлажнённый силикагель марки КСКГ с весовой влажностью $W = 3$ (1) и 18% (2) в зависимости от температуры. Измерения выполнены на частоте 22 ГГц. График 2 нормирован на значение 0,6

Из полученных данных сделан вывод о том, что жидкая вода в порах силикагеля и цеолита при размерах пор 1-8 нм не замерзает приблизительно до $-50^{\circ}\text{C} \div -70^{\circ}\text{C}$, так как некоторое уменьшение затухания можно объяснить понижением частоты релаксации, вблизи которой наблюдается экстремум потерь, ниже 22 ГГц. Это связывается с тем, что оценка толщины слоя воды на поверхности пор для 3%-ной влажности силикагеля КСКГ дает значение $\sim 0,1$ нм в случае равномерного покрытия. В таком случае для мономолекулярного слоя теряются свойства жидкой воды и исчезает зависимость от температуры. Однако при сравнении результатов измерений для двух значений влажности (3 и 18%) не обнаруживается существенных изменений характера хода графиков интенсивности. Следовательно, большая часть воды, скорее всего, располагается не равномерным слоем на поверхности пор, а в виде отдельных скоплений, обуславливая характер затухания электромагнитного излучения при его распространении именно через жидкую воду.

Вместе с тем, по калориметрическим измерениям температуры фазового перехода силикагеля с указанными размерами пор 8 нм, он начинается при температуре $\sim -10^{\circ}\text{C}$ (1.3). Это было отмечено еще в работе (Бржан, 1959) при рентгеноструктурных исследованиях силикагеля со средним размером пор 10 нм. В этой же работе отмечено, что значительная часть воды не замерзает ниже температуры -10°C (по слабой интенсивности возникших рефлексов). Как отмечалось в разделе 1.3, по результатам ряда исследований, температура фазового перехода воды в порах растягивается на интервал $\sim 10^{\circ}\text{C}$ и может существенно понижается при неполном заполнении порового пространства (дополнительно на 10°C и более). Такое поведение воды подтверждается также измерениями затухания на частоте 34 ГГц и 94 ГГц для увлажнённого силикагеля с влажностью от 7,8% до 31% (Бордонский, Петров, 2014) – рисунки 1.27, 1.28.

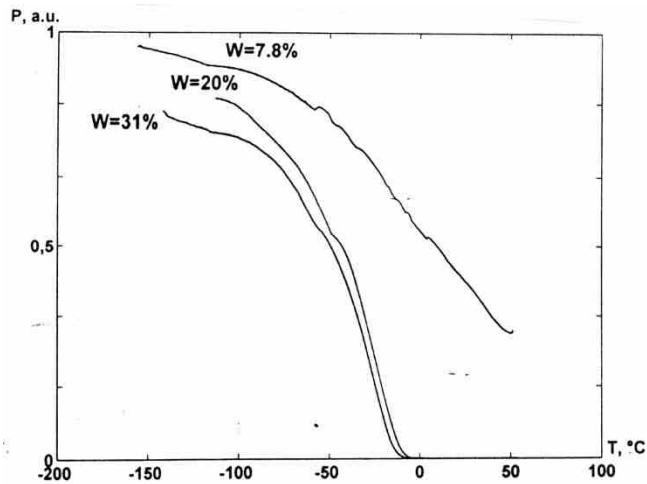


Рисунок 1.27 График зависимости проходящей мощности излучения (P) от температуры на частоте 34 ГГц через секцию волновода с увлажнённым КСКГ в процессе охлаждения (в относительных единицах)

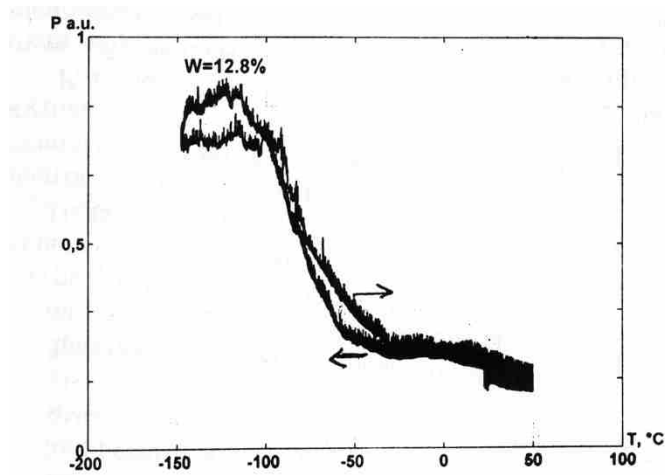


Рисунок 1.28 График зависимости проходящей через увлажнённый силикагель КСКГ мощности излучения в относительных единицах на частоте 94 ГГц от температуры при циклическом её изменении. Весовая влажность 12,8%

Из приведенных зависимостей следует, что изменение затухания при росте увлажнения среды происходит приблизительно до 20% весовой влажности, для большего значения влажности (31%) рост затухания незначительный – рисунок 1.27. Результаты на рисунке 1.28 можно интерпретировать отсутствием фазового перехода вода–лед до температуры $\sim -60^\circ\text{C}$ при охлаждении и -30°C при нагревании. Для этих граничных значений температур наблюдается нарушение монотонности графиков зависимости потерь от температуры.

По результатам измерений (Бордонский, 2012) выполнено сравнение измеренных потерь в образце (L_α) в волноводе определённой длины с расчетными по формулам (Meissner, Wentz, 2004) для процесса охлаждения исследуемой среды – рисунок 1.29.

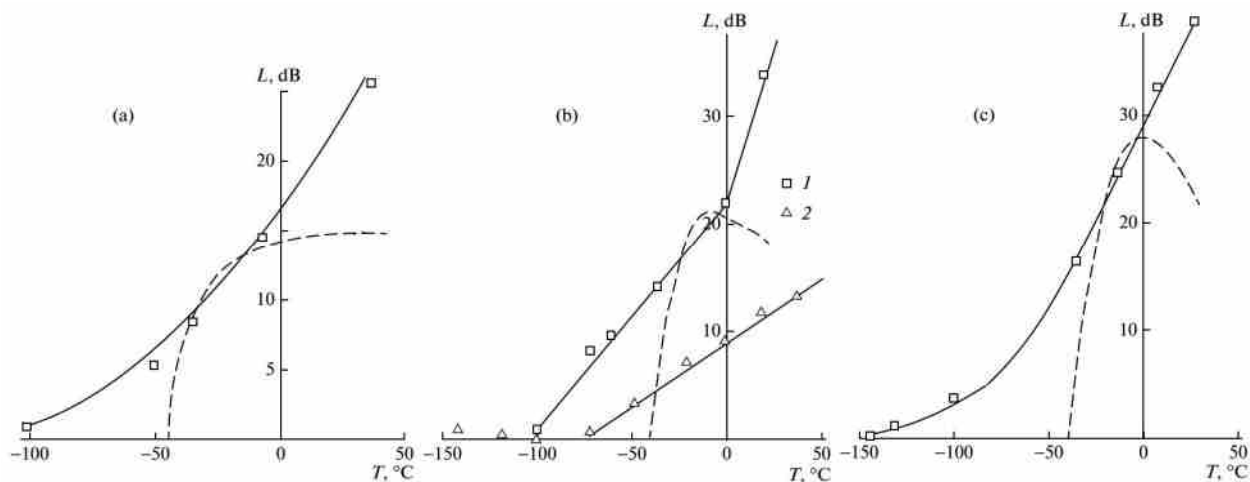


Рисунок 1.29 Зависимости измеренных и расчетных потерь при прохождении микроволнового излучения через увлажненный силикагель (1) и цеолит (2); $W = 3\%$; масса вещества в волноводной ячейке 18.3 г.; частота: а – 12.8 ГГц, б – 16 ГГц, в – 22 ГГц; пунктир – расчет, сплошная линия – экспериментальные данные (Бордонский, Крылов, 2012)

Получено практически полное совпадение экспериментальных и расчетных данных в области температур $0 \div -25^\circ\text{C}$ для силикагеля с весовой влажностью 3% (средний размер пор 8 нм). Для цеолита с той же влажностью и размером пор ~ 1 нм наблюдали значительное уменьшение потерь по сравнению с расчётными – на 10 дБ.

В области температур ниже -25°C обнаружено сильное отличие данных, особенно по мере приближения к -45°C . Полное замерзание воды наблюдалось при температуре $-100 \div -150^\circ\text{C}$. Отмечена также разница потерь при $T > 0^\circ\text{C}$, что связывали с перколяционным эффектом для остаточной воды на поверхности частиц среды выше температуры фазового перехода. Этот эффект может определяться состоянием поверхности гранул силикагеля и особенностями приготовления увлажненного образца. Недосток работ (Бордонский и др., 2012; 2014) заключается в том, что в них измеряли коэффициент затухания, из которого нельзя определить по отдельности ε' и ε'' .

Хорошее совпадение при определении влажности силикагеля при использовании модели переноса излучения и замене поровой воды эффективным её слоем при волноводных измерениях было отмечено еще в монографии (Бензарь, 1974), где были обобщены результаты предшествующих исследований по измерениям влажности пористых сред.

1.5. Обоснование выбранного направления исследований

Из проведенного обзора литературных данных можно сделать следующие выводы.

1. Переохлажденная вода широко распространена в природе. Необходимость знания её свойств требуется для понимания многих явлений и процессов в биосфере, атмосфере, гидросфере, так и для решения задач дистанционного зондирования земной поверхности, атмосферы, функционирования систем связи и навигации. Изучение электрофизических свойств переохлажденной воды позволит также исследовать аномалии физических свойств данной жидкости.

2. Диэлектрические свойства переохлажденной воды в интервале температур, где она может существовать в метастабильном состоянии от 0°C до -45°C практически не исследованы. Последняя работа, относящаяся к области частот, где активно функционируют системы дистанционного зондирования (выполненная для 9,61 ГГц и при охлаждении до -18°C), датируется 1982 годом. Это связано с отсутствием в настоящее время технологий получения глубоко переохлажденной объемной воды. Область температур ниже -38°C в зарубежных статьях называют по этой причине областью “no man’s land” (недоступная область). Требуется разработка эффективного и простого метода глубокого переохлаждения воды для проведения исследований в широком интервале частот от 1 ГГц до 1000 ГГц.

3. В настоящее время сложности, обусловленные классическим, макроскопическим характером используемых моделей структуры воды в определенной степени преодолены применением методов численного

моделирования (молекулярной динамики и тому подобных), что позволило получить важные сведения о структуре кластеров воды в поровом пространстве.

4. В поровом пространстве с размерами пор в единицы нанометров по результатам экспериментов и компьютерного моделирования показана возможность переохлаждения воды до температуры $\sim -42^{\circ}\text{C}$, температуры гомогенной нуклеации объёмной воды, когда резко возрастает скорость возникновения зародышей льда. Предполагается также, что при -45°C имеет место влияние второй критической точки воды с аномалиями физических свойств (при давлении 0,1 МПа). Поскольку ближние слои воды к стенке на толщинах до 0,4 нм подвержены её влиянию, то вода при размере пор менее 1 нм приобретает особые свойства, отличные от свойств объёмной воды. Такая вода может быть переохлаждена существенно ниже -45°C , однако, для неё представление о фазовом переходе теряет физический смысл из-за малости размеров системы (Роудер, 2010).

5. Имеются исследования, в которых измеряли затухание (коэффициент погонного затухания) увлажнённых пористых сред с наноразмерными порами в интервале от 12 ГГц до 94 ГГц. В них показано, что вода со свойствами, близкими к объёмным, может не замерзать до температуры -40°C . Вблизи этой температуры наблюдали существенное остаточное поглощение, в отличие от предсказаний существующих моделей диэлектрических свойств переохлаждённой воды. Эти результаты требуют проверки и более точных определений.

6. Исследование микроволнового затухания увлажнённой мезапористой среды позволяет поставить задачу использования нанопористых сред для определения ϵ' и ϵ'' переохлаждённой воды. Для разработки метода определения свойств объёмной воды по параметрам увлажнённой пористой среды необходимо исследовать условия и ограничения данного способа, основываясь на имеющихся результатах по изучению физико-химических свойств воды в нанопорах.

7. Можно выделить результаты исследований, которые позволяют реализовать использование переохлаждения воды в нанопористой среде для изучения свойств объёмной воды:

а) Понижение температуры фазового перехода вода-лёд до температуры $-30 \div -40^\circ\text{C}$ при уменьшении размеров пор до 3 нм и полном их заполнении.

б) Уменьшение степени заполнения пор водой также приводит к дополнительному понижению температуры фазового перехода в порах минимальных размеров на значение $\sim 10 \div 20^\circ\text{C}$. По имеющимся данным для пористого силиката – силикагеля оптимальными для такого понижения температуры замерзания являются значения влажности 3-15 %.

в) Особенности поровой воды – гистерезис таяния–замерзания, при котором температура замерзания оказывается на $10-15^\circ\text{C}$ ниже температуры таяния. Поэтому для микроволновых измерений для достижения более глубокого переохлаждения предпочтительнее использовать процесс охлаждения среды.

г) Свойства переохлажденной воды существенным образом зависят от формы пор и степени их гидрофильности (гидрофобности); оптимальным выбором формы пор и химического состава материала можно варьировать долю воды, свойства которой близки к объёмной.

д) Расчетами по методу молекулярной динамики на примерах кластеров воды в силикатных материалах показано, что на расстояниях от поверхности кластера (или стенки, на которой конденсируется вода), равных размеру молекулы воды, структура следующих слоёв соответствует структуре свободной воды. Для случая силикатов слой толщиной 0,25 нм имеет сильную связь с поверхностью поры, для расстояния 0,25-0,6 нм слой имеет переходные свойства. Отсюда следует важный вывод о том, что слои на расстоянии превышающем 0,4 нм могут быть использованы для моделирования параметров переохлажденной объёмной воды, при этом толщина слоя (или размер поры) должна существенно превышать 1 нм.

е) Слой, подвергающийся влиянию границы, для определенных материалов, препятствует гомогенной нуклеации и для более удаленных слоев воды. Необходимо использовать материалы с размером пор более 5 нм для увеличения доли воды, близкой по свойствам к объёмной; по-видимому, увеличение размера пор выше 10 нм нецелесообразно в связи с уменьшением степени переохлаждения воды.

8. Для разработки методики восстановления свойств переохлажденной воды требуется определить долю связанной воды, а также долю замёрзшей воды (перешедшей в кристаллическое состояние), которые будут определять ошибки измерений.

9. Следует отметить, что получение данных о параметрах затухания в увлажнённой пористой среде, даже без разделения на виды воды, имеет самостоятельное значение для решения задачи переноса излучения в аэрозоле или средах с высокой долей удельных объёма и площади порового пространства.

Таким образом, проведенный обзор литературы позволяет обосновать выбор темы исследования – изучение микроволновых свойств переохлажденной поровой воды при температурах $0 \div -70^\circ\text{C}$ на частотах 11-140 ГГц. Выбранный для изучения частотный участок включает в себя наиболее используемые в практике радиозондирования частоты. Важным аспектом исследования явилось изучение возможности определения микроволновых свойств объемной воды при использовании глубокого переохлаждения поровой воды до -70°C .

С этой целью были выполнены исследования диэлектрических свойств пористых увлажнённых сред при охлаждении от комнатной температуры до -70°C с переходом через особую температурную точку -45°C . Исследование базировалось на результатах изучения физико-химических и радиофизических свойств воды в наноразмерных порах силикатных материалов последних лет. В них была обнаружена выраженная слоистость поровой воды, позволяющая выделить слой, свойства которого близки к свойствам объёмной (свободной) воды. Удобным объектом для исследования являются увлажненные пористые силикаты – силикагели, из-за достаточной их изученности, а также относительной прозрачности материала в микроволновом диапазоне. Особое внимание уделено нахождению микроволновых свойств переохлаждённой объёмной воды, используя которые можно рассчитать на основе тех или иных моделей электромагнитные параметры любых увлажнённых пористых сред.

Задачи исследования:

1) Усовершенствовать соответствующие методики микроволновых измерений параметров увлажнённых дисперсных сред, применительно к охлаждённым средам, в интервале температур $0 \div -70^{\circ}\text{C}$.

2) Провести измерения коэффициента затухания и диэлектрической проницаемости нанопористых увлажнённых сред в интервале температур $0^{\circ}\text{C} \div -70^{\circ}\text{C}$ в частотном интервале от 11 ГГц 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°C .

Практическая значимость такого исследования заключается в усовершенствовании методик микроволновых измерений охлажденных увлажнённых дисперсных сред. Найден специальный 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.

Глава 2. Модель диэлектрических свойств нанопористой увлажнённой среды

2.1. Рассмотрение возможности использования пористой среды для изучения микроволновых свойств переохлаждённой воды

Как следует из предыдущих разделов, вода в порах нанометровых размеров может не замерзать до температуры $\sim -100^{\circ}\text{C}$. Для пор с размерами ~ 2 нм, эта температура составляет для материала SBA-15 $\sim -70^{\circ}\text{C}$. Поэтому исследование свойств поровой воды необходимо проводить до температур $-70^{\circ}\text{C} \div -100^{\circ}\text{C}$. Ожидается, что свойства воды в порах будут разнообразными и будут определяться геометрией пор, их удельным объемом и поверхностью, химическими особенностями материала матрицы. Из многообразия свойств необходимо выделить и экспериментально определить базовые свойства, а именно, электромагнитные свойства объемной воды. Свойства, связанные с влиянием поверхности пор и их других особенностей пор будут определенным образом изменять базовые свойства переохлажденной воды. Поэтому важной задачей является изучение возможности использовать увлажнённые нанопористые среды для исследования микроволновых свойств переохлаждённой объемной воды. При этом следует подобрать такую среду, которая была бы подходящей для проведения эксперимента: 1) материал пористой среды должен быть прозрачен в широком диапазоне частот; 2) материал и поровое пространство должны способствовать сохранению свойств объёмной воды; 3) материал должен быть химически инертен по отношению к воде и соответствующим атмосферным газам; 4) желательно использовать недорогие доступные пористые материалы для проведения экспериментов.

Как отмечалось в предыдущей главе, при определенных условиях часть поровой воды имеет свойства близкие к свойствам объемной воды. Имеются и прямые экспериментальные подтверждения этого предположения при ЯМР и электромагнитных исследованиях.

Например в работе (Алакшин и др., 2012) определяли интенсивность линий ядерного магнитного резонанса для воды во внутренних полостях наночастиц PrF_3 . Из полученных данных следует, что для полостей частиц с размерами $\sim 4,5$ нм замерзание воды происходит в интервале температур $-40^\circ\text{C} \div -90^\circ\text{C}$ – рисунок 2.1.

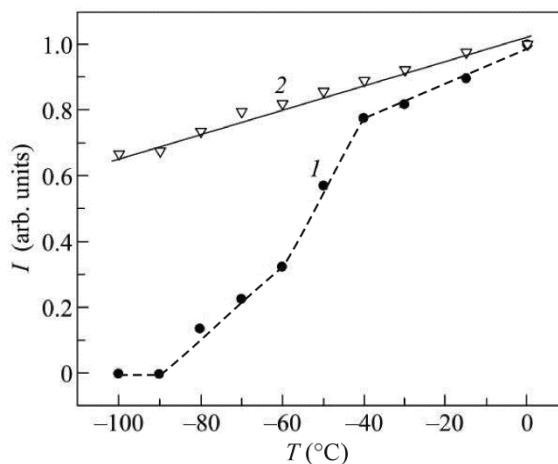


Рисунок 2.1 Температурная зависимость интенсивностей для двух гауссовых линий ЯМР (Алакшин и др., 2012). 1 – для замерзающей воды, 2 – для связанной воды; штриховая линия – интерпретация данных цитируемой работы

В работе (Harvey, Hoekstra, 1972) при изучении диэлектрических свойств связанной воды на поверхности lysozyme при 25°C установили пик ε'' для первого монослоя воды на поверхности вещества при 300 МГц, для второго слоя – на частоте 10 ГГц, третий слой давал экстремум соответствующий объемной воде. Близкие данные получены для различных видов пищевых продуктов (Komarov et al., 2005).

Если принять толщину монослоя воды 0,25-0,3 нм, то практически при толщинах выше 0,3 нм последующие слои будут соответствовать по свойствам объемной воде. Поэтому для определения свойств объемной воды следует выбирать размеры пор превышающие удвоенную толщину монослоя, то есть 0,6-0,8 нм, но не более 10 нм, так как в последнем случае невозможно достичь глубокого переохлаждения воды (для пор диаметром 15 нм $\Delta T_m \approx 4^\circ\text{C}$).

Исходя из требований, как было отмечено в предыдущей главе, был выбран пористый силикатный материал – силикагель. Его основа – силикаты, имеющие

достаточно высокую прозрачность по сравнению с жидкой водой (ε'' силикагеля $\sim 0,01$, в то время как для воды $\varepsilon'' \sim 10 \div 50$); силикагель имеет гидрофильные стенки пор и сохраняет их адсорбирующие воду свойства после нескольких циклов удаления накопленной в порах воды; силикагель химически инертен и является недорогим материалом, широко используемым в промышленности при осушении газов. Он имеет большой объем пор, размеры которых для разных марок составляют 2-20 нм и большую площадь внутренней поверхности – до сотен квадратных метров на грамм сухого вещества (Неймарк, Шейнфайн, 1973).

Важным аспектом выбора силикагеля является тот факт, что при компьютерном моделировании кластеров воды в порах силикатов установлена резкая слоистость структуры воды (Castrillon et al., 2011). Слой адсорбированной воды на поверхности (монослой) связан водородными связями с силикатом и теряет свойства объемной воды. При этом возникает слой с переходными электрическими характеристиками между веществом матрицы и жидкой водой, в отличие от гидрофобных материалов. Последующие слои молекул на расстоянии выше 0,4 нм связаны между собой и имеют свойства близкие к свойствам объемной воды (Cervený et al., 2016). Кроме того, поры силикагеля близки к сферическим, что уменьшает долю поверхностно связанных молекул воды, по сравнению с близкими к плоским или цилиндрическим порам тех же объемов.

Как отмечалось в монографии (Бензарь, 1974) при измерениях микроволновыми методами увлажненных силикагелей и использовании простой модели переноса излучения получены адекватные результаты при восстановлении концентрации воды в них. Этот опыт указывает на наименьшее влияние силикатной среды на свойства воды и отсутствие трудно учитываемых иных факторов, таких как повышенная поверхностная проводимость на границах сред, большое значение толщины слоев с переходными свойствами и т.п.

Для работы силикагелей в широком диапазоне условий разработаны различные марки силикагеля. Материал со средним размером пор ~ 5 нм используется для глубокой осушки воздуха при низких температурах. Материалы

со средним размером 8-10 нм используются для осушения сред в обычных условиях.

В случае увлажнённого силикагеля среда состоит из трёх компонентов: силиката, жидкой воды (которая структурирована особым образом), воздуха. Форма пор силикагеля, по-видимому, сложная. Поры представляют из себя пространство между шарами, то есть они похожи на «вдавленные» сферы, соединенные между собой каналами. Вместе с тем, принято считать их форму близкой к сферической с эффективным радиусом, что подтверждено специальными экспериментами (Чукин, 2008). Обычно силикагель выпускается в виде твердых гранул. При взаимодействии с парами воды, вследствие гидрофильности, происходит конденсация паров на поверхности пор. Образовавшиеся капли воды втягиваются во внутреннее пространство частицы силикагеля. Втягивание, по-видимому, определяется капиллярными силами при образовании менисков. Для пор со средними размерами – это капиллярная конденсация из-за понижения давления паров над вогнутой поверхностью.

Вода в порах полностью заполняет отдельные крупные полости. Она не может быть расположена тонкими слоями на поверхности пор из-за возрастания свободной энергии, связанной с площадью поверхности. Свободная энергия будет минимальна при полном заполнении поры. Такой процесс заполнения должен наблюдаться при невысокой увлажнённости пористого материала. При заполнении пор водой, близком к максимальному, в центральных областях частицы силикагеля может возрасти давление газа (при всасывании воды и образовании пробок) с разрушением порового пространства частицы. Процесс заполнения пор силикагеля водой экспериментально исследован с использованием ЯМР (Коптюг, 2003). На рисунке 2.2 представлен процесс заполнения пор водой из внешней среды.

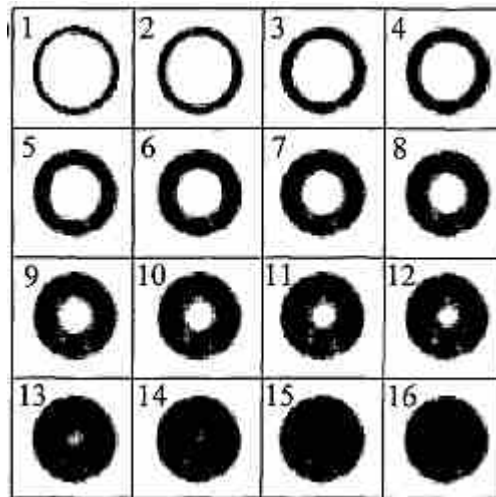


Рисунок 2.2 Визуализация процесса адсорбции паров воды цилиндрической гранулой силикагеля диаметром 6 мм, содержащей CaC_2 . Последовательно зарегистрированные двумерные изображения; время регистрации каждого изображения - около 15 мин. Темное кольцо соответствует области, содержащей адсорбированную воду (Коптюг, 2003)

2.2. Модель микроволновых свойств увлажненной нанопористой среды для силикагеля

а) Геометрия структуры.

Структуру отдельной поры в увлажнённом силикагеле можно представить в виде сферы в силикатном материале с эффективным радиусом $R_{\text{эфф}}$. Реальная форма поры представляется в виде сферы с вдавленными в неё соседними сферами, которые состоят из сплошного силиката. Геометрическая модель сферы приведена на рисунке 2.3. На рисунке показано сечение поры, образованной между контактами твёрдых сферических частиц одинакового размера. У реальной поры граница проходит по линии ABC (для шара 1). Для модели эта граница заменена линией $AB'C$. Такая замена предполагает эквивалентность площадей поры и сферы эффективного радиуса $R_{\text{эфф}}$. Для силикагелей из измерений размеров пор по изотермам сорбции и другими методами приводят среднее значение диаметра пор $L_{\text{ср}}$ (Чукин, 2008). В предлагаемой модели $L_{\text{ср}} = 2R_{\text{эфф}}$.

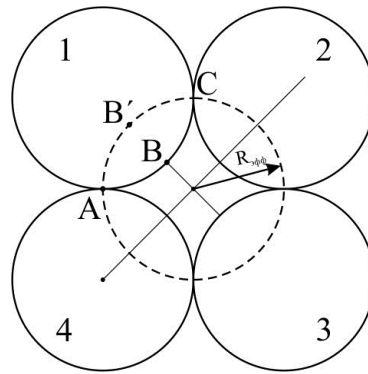


Рисунок 2.3 Геометрическая модель поры в силикагеле. 1-4 твёрдые частицы силиката. Штриховая линия – представление поры в виде сферы с эквивалентным радиусом $R_{эфф}$

Поры могут быть образованы и при большем количестве гранул (мицелл). Пример, рисунок 2.4 из работы (Чукин, 2008). Общность рассуждений при этом не изменяется.

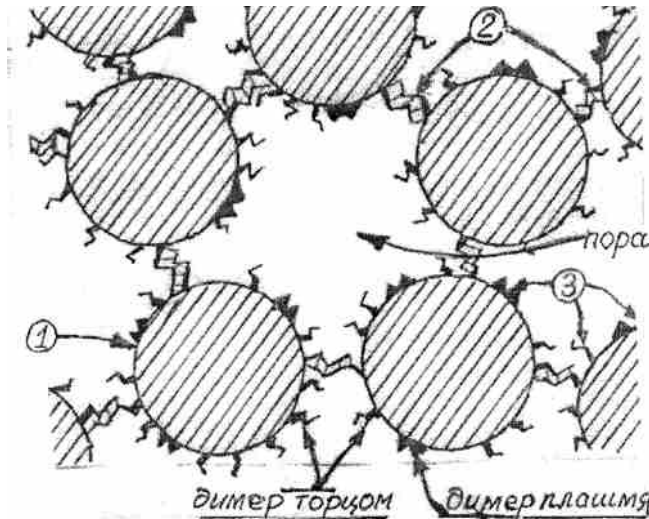


Рисунок 2.4 Фрагмент макромодели силикагеля щелочного: 1 – первичная глобула, 2 – соединительные мостики из димеров, 3 – димеры на поверхности глобул (двумерное изображение) (Чукин, 2008)

Представление пор в виде сфер с эффективным радиусом также связывается с относительно небольшим разбросом их по размерам. На рисунке 2.5 приведены характерные графики распределения объёма пор по их эффективному радиусу (Чукин, 2008).

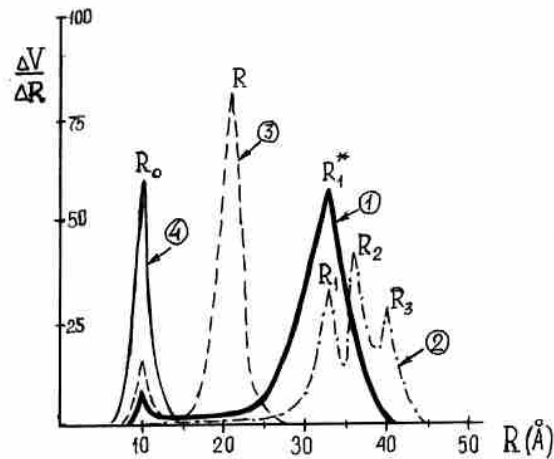


Рисунок 2.5 Кривые распределения пор по радиусам для различных образцов (1-4) (Чукин, 2008)

Как отмечалось выше, при поглощении водяного пара вода стремится занять весь объём поры, пример такого заполнения приведён на рисунке 2.6. Естественно, что твёрдые частицы силиката имеют несколько различающиеся размеры, а также некоторое отличие их формы от сферы. Поэтому диэлектрические свойства ансамбля из частиц воды в силикагеле будут усредняться. Как показано в работе (Sihvola, 2000) при усреднении хаотически расположенных эллипсоидов эффективное значение диэлектрической проницаемости близко к случаю сферических включений. Можно ожидать такого же результата для пор заполненных водой с формой в виде «вдавленных» сфер (рисунок 2.3).

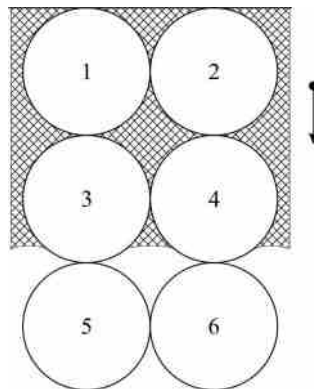


Рисунок 2.6 Заполнение жидкой водой пор при адсорбции паров. Стрелка указывает направление от поверхности макроскопического зерна силикагеля, по которому жидкость распространяется во внутренние слои силикатного материала. 1-6 твёрдые образования каркаса силикатной частицы нанометрового размера

Макроскопическое зерно силикагеля для шаровой частицы силикагеля при неполном заполнении водой порового пространства представлено на рисунке 2.7.

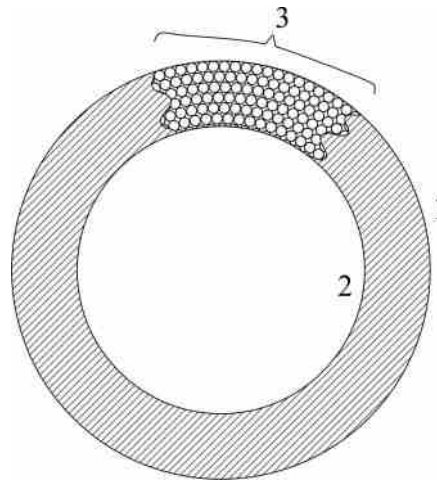


Рисунок 2.7 Макроскопическое зерно силикагеля при неполном увлажнении: 1 – внешняя поверхность; 2 – внутренняя поверхность (граница между увлажнённым и сухим объёмами, заштрихован увлажнённый объём); 3 – фрагмент увлажнённой среды с твердыми частицами каркаса и порами

б) Определение диэлектрических свойств переохлаждённой воды.

Представленная структура увлажнённого силикагеля по известной весовой влажности W , массе сухого силикагеля m , объёму образца V , среднему размеру диаметров пор L_{cp} и значению ϵ силикагеля позволяет определить $\epsilon'_в$ воды в порах по измерениям $\epsilon'_{эфф}$ – эффективной диэлектрической проницаемости среды. Для нахождения $\epsilon'_в$ по $\epsilon'_{эфф}$ возможно использование различных формул для статистических смесей: Максвелла-Вагнера, Бруггемана, для рефракционной модели. Считается, что первые две дают хорошие результаты, особенно в случае включений с известной их формой и ориентацией в среде (Борен, Хафмен, 1986). Рефракционная модель использовалась для исследования влажных грунтов и показала удовлетворительные результаты (Шутко, 1986, Эпов и др., 2011). Все модели дают близкие результаты при малых концентрациях включений.

Однако, как было отмечено в (Lorek, Wagner, 2013), существует нерешенная проблема определения концентрации воды в мелкодисперсных почвах при высоких содержаниях воды (выше 15%), при которых восстановленные значения для различных формул могут отличаться друг от друга в два раза. Поэтому

имеется важный вопрос о точности определения параметров воды как при использовании той или иной физической модели, так и используемой методики измерений. Этот вопрос будет рассмотрен в главе 3.

В настоящем исследовании для нахождения параметров воды будет использована рефракционная модель. Для избежания существенных ошибок измерений будет предполагаться слабое насыщение водой силикагеля. Формула для рефракционной модели имеет следующий вид:

$$\sqrt{\dot{\epsilon}_{\text{эфф}}} = \sqrt{\dot{\epsilon}_{\text{сил}}} \cdot V_{\text{сил}} + \sqrt{\dot{\epsilon}_{\text{в}}} \cdot V_{\text{в}} + \sqrt{\dot{\epsilon}_{\text{возд}}} \cdot (1 - V_{\text{сил}} - V_{\text{в}}), \quad (2.1)$$

где $\dot{\epsilon}_{\text{сил}}$ – диэлектрическая проницаемость (ДП) силиката, $V_{\text{сил}}$ – удельный объём силиката, $\dot{\epsilon}_{\text{в}}$ – ДП воды, $V_{\text{в}}$ – удельный объём воды, $\dot{\epsilon}_{\text{возд}}$ – ДП воздуха.

Возможен и другой подход. Если известна $\dot{\epsilon}_{\text{сц}}$ – ДП сухого силикагеля (то есть смеси силиката и воздуха в поровом и межзёрненном пространстве), то

$$\sqrt{\dot{\epsilon}_{\text{эфф}}} = \sqrt{\dot{\epsilon}_{\text{сц}}} \cdot V_{\text{сц}} + \sqrt{\dot{\epsilon}_{\text{в}}} \cdot V_{\text{в}}, \quad (2.2)$$

здесь $V_{\text{в}} = 1 - V_{\text{сц}}$, $V_{\text{сц}}$ – удельный объём сухого силикагеля.

Хотя при заполнении водой порового пространства $\dot{\epsilon}_{\text{сц}}$ несколько изменится, однако учитывая, что $\dot{\epsilon}_{\text{в}}$ во много раз больше $\dot{\epsilon}_{\text{сил}}$, а также при рассмотрении невысоких влажностей, то есть небольших объёмов $V_{\text{в}}$, погрешность определения $\dot{\epsilon}_{\text{эфф}}$ при таком рассмотрении $\sim 1\%$.

Справедливость выбора рефракционной модели подтверждается результатами работы (Бордонский и др., 2012), где был измерен коэффициент затухания в слабо увлажнённом силикагеле на длинах волн сантиметрового диапазона. Оказалось, что использование при расчётах модели переноса излучения, при которой определялось только поглощение в частицах воды при замене их эффективным слоем жидкой воды, обеспечивало хорошее совпадение экспериментальных и расчётных данных (по формулам работы (Meissner, Wentz, 2004) в пределах 10% в интервале температур $0 \div -18^\circ\text{C}$. Представление коэффициента затухания среды в виде суммы коэффициентов затухания отдельных компонент, пропорциональных удельным объёмам, соответствует

рефракционной модели. Таким образом, выбор в качестве пористой среды силикагеля соответствует поставленным требованиям.

Уточнение предлагаемой модели. На свойства поровой воды существенное влияние оказывает поверхность пор. До недавнего времени существовала классификация форм воды, основанная на характере связи с поверхностью пор: сильносвязанная вода, рыхлосвязанная вода и так далее (Фролов, 2005; Дерягин, 1987). Выполненные к настоящему времени исследования воды в нанопорах силикатов с использованием компьютерного моделирования показали, что в захваченной в поры воде, а также в свободных нанокластерах имеется резкое расслоение по свойствам (Castrillon et al., 2011). Тонкий слой на поверхности кластера воды, например, на контакте её с поверхностью силиката приобретает по сравнению с объёмной водой иные свойства. В граничном монослое молекул воды водородные связи в этом случае ориентированы преимущественно к поверхности поры. Это связано с тем, что поверхность силиката содержит гидроксильные группы, ориентированные перпендикулярно поверхности и создающие водородные связи с адсорбированными молекулами воды. Второй слой молекул воды – переходный, начиная с третьего слоя свойства захваченной воды близки к свойствам объёмной воды. При размерах молекул воды 0,28 нм, слой толщиной $l=0,4-0,5$ нм имеет свойства отличающее его от свойств объёмной воды. Если выбрать поры с размерами $d \gg 0,5$ нм, то основной объём воды будет иметь свойства объёмной воды. Однако d не должен быть слишком большим, так как в этом случае не достигается низкая температура переохлаждения. Данное представление базируется на результатах исследования свойств слоёв воды (рисунок 1.18 из работы (Castrillon et al., 2011)) и 1.24 из работы (Cervený et al., 2016).

Для воды в поре, имеющей вид шара, например, при $L_{cp}=8$ нм, доля объёма воды со свойствами, близкими к свободной составит N :

$$N = \frac{(4/3) \cdot \pi \cdot (L_{cp} - 2 \cdot l)^3}{(4/3) \cdot \pi \cdot L_{cp}^3} \approx 0,67 \rightarrow 67\%. \quad (2.3)$$

В данном примере из объёма шара диаметром 8 нм вычтен сферический слой толщиной $l = 0,5$ нм. Приведённый пример соответствует крупнопористому силикагелю марки КСКГ. В случае мелкопористого силикагеля с $L_{\text{ср}} \approx 5$ нм $N = 0,51$. Если считать, что $l = 0,25$ нм, то $N=0,9$ (для $L_{\text{ср}} = 8$ нм) и $N = 0,72$ (для $L_{\text{ср}} = 5$ нм). Поэтому при восстановлении свойств воды возникает неопределенность доли связанной воды: в первом примере для доли объемной воды 0,67-0,9 и во втором 0,51-0,72. Этот вопрос можно решить, используя априорную информацию о свойствах воды при 0°C , введением коэффициента доли объемной воды в общей массе воды.

В предлагаемой модели в ряде случаев необходимо учитывать зависимость объёма переохлаждённой воды от температуры при решении обратной задачи. Согласно теоретическим представлениям и экспериментальным данным плотность переохлаждённой воды уменьшается от значения 1 г/см^3 при 0°C до $0,92 \text{ г/см}^3$ при -40°C (Вода и водные..., 1985). Можно аппроксимировать зависимость плотности воды ρ от температуры ниже 0°C следующей зависимостью:

$$\rho(T) = \rho(0) \left[1 - \Delta\rho \left(\frac{|T|}{40} \right) \right], \quad (2.4)$$

$$\Delta\rho = 0,08 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}.$$

2.3. Вопросы реализации методик измерения диэлектрической проницаемости переохлажденной воды

Упрощённая модель увлажненной среды и методика расчета свойств воды могут приводить к ошибкам восстановления ее параметров из-за не учёта некоторых электродинамических эффектов. Отметим следующие особенности.

1. Влияние электромагнитных поверхностных мод (Борен, Хаффмен, 1986). Они возникают, если ε' среды имеет отрицательное значение, что проявляется вблизи резонансных частот (для воды это имеет место в ИК-диапазоне). То же имеет место для проводящих сред ниже плазменной частоты. В последнем случае область отрицательных ε' простирается до радиочастот. В случае силикагеля и

воды в его порах из-за низкой электропроводности сред и для частиц нанометровых размеров такие моды отсутствуют. Поверхностные моды, как известно, могут приводить к сильному рассеянию и поглощению излучения малыми частицами. Пренебрежимо мало и рассеяние для действительных значений ϵ' и большому отношению длины волны и размеров частиц, что имеет место для рассматриваемого случая ($L_{\text{ср}} \sim 10$ нм; $\lambda \sim 1$ см; $\lambda/L_{\text{ср}} \sim 10^6$).

2. Перколяция. Перколяционный эффект возникает в системе из проводящих частиц. Данный эффект изучали в работах (Антонов и др., 1990; Виноградов, 2001). Его возникновение возможно в увлажнённой среде при контакте гранул, покрытых водной плёнкой (Бордонский, Филиппова, 2002). Для определения граничного значения влажности, выше которой возникает перколяция, необходимо экспериментальное определение этого значения для конкретной среды. Известно, что в точке перколяции (и вблизи неё) происходит резкое возрастание ϵ' , а также возрастание величины выше критической точки. Этот эффект наиболее выражен на низких частотах (Шкловский, Эфрос, 1970), он ослаблен для некоторых случаев на СВЧ из-за импеданса контактов и проводящих структур. В любом случае требуется проверка влияния этого эффекта на значения ϵ' , так как он может усиливаться из-за ёмкостной связи между перколяционными кластерами. В работе (Бордонский, Филиппова, 2002) критическую температуру наблюдали для увлажнённого песка при его охлаждении в районе -5°C на низких частотах (~ 1 кГц) для влажности $\sim 10\%$.

Если силикагель слабо увлажнён, то вода отсутствует на поверхности гранул и можно ожидать отсутствие перколяции. При сильном увлажнении переход через точку перколяции должен наблюдаться в области $-5^\circ\text{C} \div 0^\circ\text{C}$, где происходит вымерзание воды между гранулами. В случае тонких плёнок воды эффект смещается до температур вблизи -10°C . Точку перколяции можно контролировать по изменению ϵ' и ϵ'' при охлаждении ниже 0°C . Если скачков ϵ' и ϵ'' или изменения наклона графиков их зависимостей от температуры не наблюдается, то перколяция отсутствует. Она также может быть зарегистрирована, если наблюдаются существенно повышенные значения погонного затухания излучения

в исследуемой среде, по отношению к случаю расчётов с использованием имеющихся данных для объемной воды.

3. Сегнетоэлектрические пленки.

В работах (Бахтина и др., 2001; Ильин и др., 1993) сообщалось об обнаружении сегнетоэлектрических свойств пленок воды при охлаждении дисперсной среды при измерениях в сантиметровом диапазоне, что проявилось в повышенных значениях ϵ . Имеются исследования сегнетоэлектричества в двумерных объектах (Блинов и др., 2000). Возможность сегнетоэлектрического упорядочения для холодной воды теоретически предсказана в (Меньшиков, Федичев, 2011) для температуры ниже -37°C . Если этот эффект имеет место, он значительно усложнит восстановление параметров переохлажденной воды. Кроме того, в работах (Korobeunikov et al., 2002, Korobeunikov et al., 2005) показана другая особенность композитных сред, в которых возникает тонкая проводящая плёнка на границе двух диэлектриков с существенно различными значениями статической диэлектрической проницаемости (ϵ_s). Появление проводящих пленок может создавать кажущийся сегнетоэлектрический эффект на сверхвысоких частотах (из-за повышения ϵ' и ϵ''). Определение свойств тонких пленок, по-видимому, сложная задача. В литературе отсутствуют сведения об изучении таких пленок в микроволновом диапазоне. Если сегнетоэлектричество проявляется на низких частотах, то оно косвенно при возрастании разницы ϵ_s через возникновение высокопроводящих слоев, согласно (Korobeunikov et al., 2002, Korobeunikov et al., 2005), может влиять на результаты измерений на сверхвысоких частотах. Этот механизм, возможно, исчезает, если на поверхности пор возникает слой связанных с поверхностью молекул воды, создающий плавный переход ϵ_s . Такая особенность имеет место для силикагеля, у которого поверхность пор покрыта гидроксильными группами.

4. Самоорганизация.

Кроме ошибок, определяемых проводящими структурами в среде, важным является вопрос, связанный с процессами самоорганизации в неравновесных нелинейных системах. В нелинейной среде с флюидом (мигрирующей водой) при

возникновении неравновесных условий наблюдаются процессы самоорганизации (Хакен, 2015). При охлаждении увлажненных сред имеет место миграция влаги к фронту промерзания и появление текстуры (Ершов, 1979). Фазовые переходы с выделением или поглощением тепла создают нелинейные потоки энергии в системе. Текстура (или упорядоченные неоднородности) имеют широкий набор размеров и иных свойств (Уошборн, 1988) и могут быть сравнимы с длиной волны электромагнитного излучения. Неоднородности электрической структуры текстур приводят к пространственной дисперсии, в результате чего простые формулы для ДП статистических смесей могут оказаться неверными. Вопросы теории восстановления свойства элементов случайно-неоднородных текстурированных сред сложны и решены для частных случаев (Лавров, 2010). Сложность процессов самоорганизации не позволяет однозначно сказать, какие структуры могут возникнуть в исследуемом образце. Возможно, что этот вопрос является наиболее трудным при определении свойств воды в порах, так и понимании результатов измерений при использовании стандартных методов.

В качестве примера можно привести результаты исследования особой среды, известной под названием криогель (Лозинский, 1998). Криогели – это макропористые студни, образующиеся в результате замораживания, выдержки в замороженном состоянии и последующего оттаивания. При таком процессе происходит кристаллизация основной массы растворителя.

Изменение микроволновых свойств – коэффициентов затухания и отражения от композитного криогеля (на основе водного раствора поливинилового спирта), помещенного в волновод, на частоте 12,2 ГГц исследовано в работе (Бордонский и др., 2016). Установлена высокая изменчивость микроволновых параметров материала. В частности, коэффициент отражения по мощности изменялся в три раза при первом цикле охлаждения от значения 0,02 до 0,06 при охлаждении до -50°C . При втором цикле охлаждения-нагревания изменение коэффициента отражения происходило от 0,03 до 0,05 при охлаждении от $+20^{\circ}\text{C}$ до -45°C . Изменение проходящей мощности на длине образца 14 см достигало 25% в области температур, где свободная вода должна вымерзнуть.

Другой пример – диспергирование воды и водных растворов в присутствии наноразмерных гидрофобизированных частиц, что приводит к их макрокапсулированию (например, образованию «сухой» воды) и сложным процессам структурирования при изменении температуры (Мельников и др., 2011).

Таким образом, у влажных дисперсных смесей, состоящих из нескольких химически активных компонентов, наблюдаются быстрые и существенные изменения электромагнитных свойств. Эффекты химических и криохимических превращений, например, в почвах необходимо учитывать при измерениях, так как возможны значительные вариации электромагнитных параметров среды.

Чтобы обойти эти трудности, необходима разработка специального подхода к устранению влияния текстурных образований на результаты микроволновых измерений увлажненных дисперсных сред любой природы.

5. Химические и криохимические превращения.

Природные дисперсные среды характеризуются сложным химическим составом. Это относится, например, к атмосферным аэрозолям, снежным и ледяным покровам и, особенно, к почвам, в составе которых имеются сотни химических соединений (Орлов, 1985). Растворы солей и других соединений существенно влияют на микроволновые свойства почв (Романов, 2004). Важным является тот факт, что свойства могут изменяться за время проведения измерений образцов. На данное обстоятельство обращено внимание в работе (Родионова, 2016), где рекомендовано выдерживать увлажненные образцы в течение нескольких суток для достижения стабилизации их электромагнитных свойств.

Вопрос о химических превращениях в средах со сложным химическим составом при охлаждении среды до отрицательных температур и изменении их микроволновых свойств в литературе не рассмотрен. Вместе с тем, в таких экспериментах возможны быстрые изменения химического состава образцов вследствие фазовых превращений и образования новых структур, например, полимеров.

2.4. Рекомендации по выбору параметров модели при нахождении диэлектрических свойств объёмной воды

На основании имеющихся данных и выполненных оценок выработаны следующие рекомендации по выбору параметров модели нанопористой среды для разработки методик измерений диэлектрических свойств переохлаждённой объёмной воды в микроволновом диапазоне.

1. Для экспериментов используется химически инертный силикатный материал – силикагель со средними размерами пор 5-9 нм.

2. Принимается электродинамическая модель увлажненного силикагеля, в которой мелкие частицы воды рассматриваются близкими к сферическим для нахождения доли связанной воды. Свойства поровой воды при исключении слоя связанной воды толщиной, близкой к монослою, принимаются близкими к свойствам объёмной воды. Отклонения от идеальной модели можно скорректировать использованием априорной информации по значению диэлектрической проницаемости объёмной воды вблизи 0°C для определения доли связанной воды в порах.

3. Для достижения значительного переохлаждения используется невысокое увлажнение не более 10% внутреннего объема пор и режим охлаждения при измерениях, что позволяет получить дополнительное переохлаждение на 30°C по сравнению со значением температуры таяния из формулы Гиббса-Томсона. Общее переохлаждение воды может достигать $50^{\circ}\text{C} \div 70^{\circ}\text{C}$.

4. Невысокое увлажнение и большой удельный объем пор позволяют избежать текстуры и перколяции, контроль за возникновением которой производится по появлению аномально высокого значения поглощения излучения образцом.

5. Устранение влияния текстуры достигается совместным использованием слабо увлажненных сред, так и особой модификацией методик измерений. Предлагаемая модификация заключается в использовании относительно широкополосных зондирующих сигналов (создается усреднение по частоте) и измерений на образцах в свободном пространстве или длинных волноводных

системах с размерами $\gg \lambda$ (создается усреднение по пространственным неоднородностям).

6. Имеющиеся данные других исследований, а также предложенные процедуры измерений позволяют использовать рефракционную модель диэлектрической проницаемости смеси, из которой определяются диэлектрические параметры переохлаждённой воды.

7. Необходимо также исследовать другие возможные свойства увлажненной дисперсной среды для выявления отклонений от предлагаемой модели среды. Одно из таких свойств – проявление сегнетоэлектричества с возрастанием статической диэлектрической проницаемости в тонких пленках воды, которое может увеличить значения как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости на сверхвысоких частотах.

Конкретная реализация измерений и поиск наиболее эффективной методики определения микроволновых свойств увлажнённой пористой среды и объёмной воды для представленной диэлектрической модели увлажнённой силикатной среды и на основе выработанных рекомендаций излагается в следующем разделе диссертации.

Глава 3. Методики экспериментального исследования

В данной главе описываются методики экспериментов и установки, которые использовались при лабораторных исследованиях увлажнённых нанопористых сред. Выполнен анализ погрешностей, даваемых методиками и используемыми моделями диэлектрической проницаемости и коэффициента затухания образцов. В результате проделанных экспериментов определены оптимальные методики измерения свойств переохлажденной воды и исследовано влияние искажающих результаты структурных факторов. Микроволновые измерения диэлектрической проницаемости в свободном пространстве и в волноводах проводились на увлажнённых нанопористых силикатах на частотах 11 ГГц, 12,4 ГГц, 22 ГГц, 34 ГГц, 94 ГГц и 140 ГГц. Резонаторные – на частотах 8-12 ГГц. Низкочастотные измерения выполнены: при диэлектрической спектроскопии на частотах 20 Гц – 1 МГц, при изучении шумов в полосе частот 1 Гц – 100 Гц.

3.1. Анализ погрешностей различных методик и используемых моделей

Погрешности измерений обычно связываются с погрешностями измерений приборов, значений параметров отдельных элементов исследуемых цепей и погрешностями параметров образцов. Эти погрешности могут не превышать единиц процентов. Вместе с тем, наиболее значительные погрешности возникают из-за неадекватных моделей, которые используются при восстановлении параметров дисперсной среды. Данному аспекту проблемы будет уделено в исследовании наибольшее внимание. Вначале даётся качественное рассмотрение вопроса.

В ряде работ были выполнены исследования микроволновых свойств мёрзлых дисперсных сред (Harvey, Hoekstra, 1972; Бобров и др., 1989; Ильин и др., 1993; Боярский, Тихонов, 1995; Бордонский и др., 1999; Бордонский, Филиппова, 2002; Романов, 2004). Методики этих исследований предполагалось использовать для выполнения измерений свойств дисперсных сред с нанопористой структурой. Ранее в цитируемых работах достаточно широко были

исследованы мерзлые песчаные грунты и почвы при использовании стандартных методик и применением волноводных или коаксиальных ячеек, заполненных исследуемой средой. Были проведены измерения с применением резонаторов при полном их заполнении (Бордонский, Филиппова, 2002). Авторы большинства работ обычно не рассматривают переходную область от 0°C до -2°C , где в среде имеет место значительное содержание незамерзшей воды. Например, в случае измерений в резонаторе при положительных температурах жидкая вода приводит к отсутствию резонанса из-за поглощения в среде. По этой причине резонаторные методы малопригодны для изучения увлажнённых сред в широком интервале температур, особенно вблизи точки фазового превращения жидкость – твёрдое тело. Однако они могут использоваться при глубоком охлаждении, когда вымерзает большая часть свободной воды, или в случае слабо увлажнённых сред.

Анализ выполненных работ выявляет необычные результаты исследований. Так в исследованиях группы В.А. Ильина (Ильин, и др., 1993; Бахтина и др., 2001) при температурах ниже $-20 \div -30^{\circ}\text{C}$ в мёрзлых песках были обнаружены аномально высокие ϵ' и ϵ'' на частоте 20 ГГц, для объяснения которых выдвинуто предположение о возникновении в плёнках льда на поверхности минеральных частиц сегнетоэлектрического состояния (Ильин и др., 1993). Это предположение проверяли, например, путём покрытия частиц среды гидрофобными плёнками. После выполнения процедуры аномалии ϵ исчезали. В цитируемых работах проводили исследование образцов, помещённых в отрезки волноводов. Однако в других исследованиях такая аномалия не подтверждается.

Тем не менее, в литературе действительно имеются теоретические работы, указывающие на возможность появления сегнетоэлектричества в тонких граничных слоях воды и твёрдой поверхности (Блинов и др., 2000; Меньшиков, Федичев, 2011). При этом частотные свойства таких структур не рассмотрены.

В исследованиях увлажнённых песчаных сред с использованием резонаторов при вымораживании воды (Бордонский и др., 1999) в их спектре пропускания были обнаружены дополнительные резонансы, амплитуда которых сильно

зависела от температуры среды. Причём обнаружено, что при температуре выше -2°C дополнительные резонансы исчезали.

Аномалии при замораживании почв и грунтов наблюдали в работах (Миронов и др., 2010) при измерениях на коаксиальных ячейках на частотах 0,5 – 3 ГГц. В ряде случаев обнаружены высокие значения ϵ' , значительно превышающие ϵ' воды на этих частотах. В то же время значения ϵ'' оказывались заметно меньше ожидаемых.

В связи с выше упомянутым, были проанализированы возможные погрешности ранее использованных методик измерений ϵ' и ϵ'' мёрзлых сред.

1. Важным аспектом, искажающим измерения является возникновение неоднородностей в первоначально относительно однородной среде при образования в ней кристаллов льда и мёрзлых участков. Известно, что при замерзании грунтов вода, находящаяся в среде, мигрирует к фронту промерзания (Ершов, 1979, Савельев, 1991). При этом возникает перераспределение влаги в образце. Растущие кристаллы льда в пространстве между частицами создают давление в среде, а выделяющаяся теплота фазового перехода приводит к дополнительным неоднородностям его распределения. Имеющиеся в среде соли и иные примеси, создают в ней жидкие образования в виде плёнок и капсул. В результате мёрзлая среда может содержать неоднородности, сравнимые с длиной волны излучения. Такие неоднородности в средах, как известно, приводят к эффектам пространственной дисперсии (Силин, 2002). Эти эффекты могут проявляться в виде добавочных электромагнитных волн (Агранович, Гинзбург, 1979; Пекар, 1982), а также приводить к появлению дополнительных резонансов в спектре пропускания резонаторов и искажениям результатов измерений в волноводах. Данная особенность, по-видимому, наблюдалась в резонаторах в виде дополнительных резонансов при измерениях мёрзлого песка (Бордонский и др., 1999). В таком случае для получения адекватной информации требуются специальные методики измерений, не разработанные в настоящее время, либо методики устранения пространственной дисперсии.

2. При измерениях в волноводах с частичным заполнением коротких секций также могут проявляться эффекты пространственной дисперсии. Это может проявиться в немонотонности фазы проходящего (или отраженного) монохроматического излучения от частоты. Отмеченная особенность не позволяет, практически, использовать современные методы измерения с применением векторных анализаторов в случае неправильного приготовления образцов и, следовательно, для восстановления параметров компонентов дисперсной среды.

3. При измерениях мелкодисперсных сред (например, почв, содержащих большое количество глины) в ней может оставаться значительное количество незамёрзшей воды. Её микроволновые свойства изучены недостаточно. Например, в работах (Korobeunikov et al., 2002, Korobeunikov et al., 2005) сообщалось о резком возрастании поверхностной проводимости на контакте диэлектриков с различающейся статической диэлектрической проницаемостью из-за разделения зарядов при образовании двойного электрического слоя. Это условие выполняется для переохлаждённой воды, для неё $\epsilon_s \geq 100$, а для минеральных частиц и большинства диэлектриков та же величина $\sim 2-10$. Образующиеся контактные слои толщиной порядка единиц нм имеют проводимость на 5-6 порядков выше, чем контактирующие между собой среды. Данный эффект отмечался теоретически и в работе (Рыжкин, Петренко, 2005) и диссертации (Рыжкин, 2016) для границы лёд–вода. Он слабо заметен на низких частотах из-за небольшой толщины слоя и при отсутствии проводимости между кластерами, но может проявиться на сверхвысоких частотах, особенно для мелкодисперсных сред. Отмеченный эффект практически не исследован, но на него следует обратить внимание при измерениях как на источник серьёзных ошибок.

4. В последние годы внимание исследователей привлекло возможное существование второй критической точки воды (Mishima, 2010; Anisimov, 2012), из которой на фазовой диаграмме исходит линия, где имеют место сильные флуктуации энтропии и плотности – линия Видома (Widom, 1963; Franzese, Stanley, 2007). При давлении 0,1 МПа данной линии соответствует

температура -45°C (Debenedetti, 1996; Angel et al., 1982). Хотя эта температура недостижима для объёмной воды из-за гомогенной нуклеации при $-41 \div -42^{\circ}\text{C}$ (Santachiara, Belosi, 2014), однако в плёнках и мелких капиллярах возможно глубокое переохлаждение (Schreiber et al., 2001). Есть также предположение о сдвигах линии Видома в водных растворах некоторых веществ в область более высоких температур (Анисимов, 2012). Отмеченные вопросы в настоящее время еще практически не исследованы. Тем не менее, на них следует обратить внимание, так как можно ожидать аномалий не только тепловых, но и электромагнитных свойств переохлаждённой воды в области $-30 \div -45^{\circ}\text{C}$.

5. Для дисперсных сред, содержащих проводящие частицы, при изменении их концентрации, как известно, обнаруживается резкое изменение эффективных значений действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости при переходе среды через точку перколяции. Перколяция (протекание) соответствует порогу появления (исчезновения) сквозной проводимости среды для случая рассмотрения электропроводности. Этот эффект исследован в полупроводниках (Шкловский, Эфрос, 1970; Емец, 2002) на низких частотах, в твёрдых телах в микроволновом диапазоне (Антонов и др., 1990; Виноградов, 2001; Виноградов и др., 2008), в оптике для разнообразных сред (Каск, 1994). На низких частотах для сыпучих сред (смеси песка и металлических частиц), а также при замораживании увлажнённого песка он исследован в работах (Бордонский, Филиппова, 2002). Однако для почв и грунтов в микроволновом диапазоне в зависимости от их влажности вопрос не исследован.

Отмеченные выше электромагнитные особенности увлажнённых дисперсных сред при отрицательных температурах, если они не учитываются в эксперименте, приводят к неверным результатам и выводам (грубая оценка возникающих ошибок измерений диэлектрической проницаемости компонент сред – сотни процентов). При этом очевидно, что электромагнитные свойства увлажнённых дисперсных сред, особенно для случая наноразмерных пор с высокой удельной площадью поверхности варьируются в широких пределах.

Поэтому одной из задач данной работы являлось исследование различных методик и выбор наиболее эффективной из них для использования в данном конкретном случае, то есть для определения параметров объёмной воды. Изучались отмеченные выше пять пунктов, связанные с возникновением неоднородностей и специфических электромагнитных эффектов мёрзлых сред.

3.2. Методика измерения коэффициента затухания пористых увлажненных сред

3.2.1. Исследование методик измерений

1) Измерение в волноводах на полубесконечных средах.

Методики для измерения диэлектрической проницаемости в коротких волноводных и коаксиальных секциях со средами представлены, например, в работах (Брандт, 1963; Шестопалов, Яцук, 1961). В них в расчеты входят размеры секций. Наиболее простые расчеты имеют место для полубесконечных сред. Использование приближения полубесконечных сред, хотя и требует при измерениях больших по размерам образцов, но позволяет упростить расчеты и избежать вероятных ошибок при восстановлении ε' и ε'' . С использованием стандартной измерительной линии или векторного измерителя частотных характеристик можно определить фазу φ и модуль коэффициента отражения от волновода с образцом. Схема измерительной установки приведена на рисунке 3.1. Особенность данной схемы измерений – упрощение расчетной процедуры, так как отсутствуют интерференционные явления, которые характерны для образцов небольшой длины.

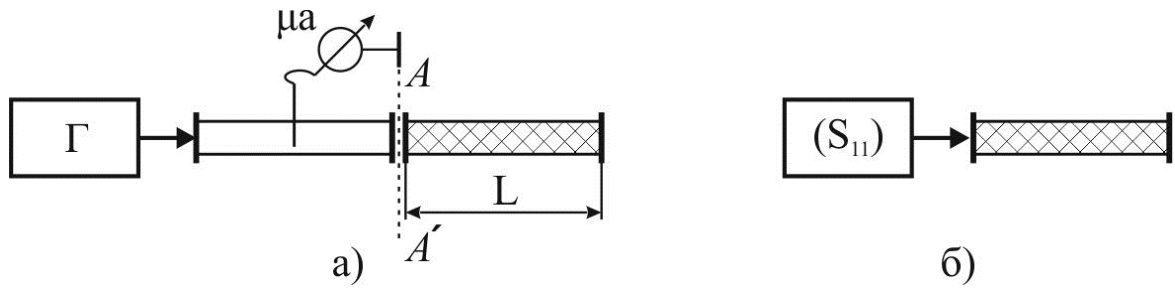


Рисунок 3.1 Схемы измерительных установок в методике измерений для случая полубесконечного образца. а) измерения с использованием линии, б) с использованием векторного измерителя частотных характеристик. Г – генератор

ε' и ε'' находятся для схемы рисунка 3.1а из соотношений:

$$\frac{\sqrt{\varepsilon}-1}{\sqrt{\varepsilon}+1} = R e^{i\varphi} \quad (3.1)$$

R – модуль коэффициента отражения, φ – фазовый сдвиг, вызванный внесением образца, по сравнению с сигналом, отражённым от короткозамыкателя в плоскости AA' .

$$R = \frac{KCB-1}{KCB+1} \quad (3.2)$$

$$\varphi = \frac{4\pi\Delta l}{\lambda_B}, \quad (3.3)$$

где Δl – сдвиг минимума стоячей волны по отношению к случаю короткого замыкания на входном сечении секции с образцом, KCB – коэффициент стоячей волны по напряженности поля, λ_B – длина волны в измерительной линии.

Длина L выбирается из условия большого затухания отражённого сигнала от закороченного конца волновода (для минимальных потерь при глубоком охлаждении ≥ 30 дБ при двойном прохождении волны по волноводу).

На рисунке 3.1б представлен вариант измерений с использованием векторного измерителя частотных характеристик. Он позволяет измерить параметр S_{11} матрицы рассеяния, что эквивалентно измерениям (рисунок 3.1а).

Если среда имеет текстуру, то представленные методики имеют недостаток – отраженная волна может в значительной мере формироваться в коротком участке входной части волновода, где образуются сравнимые с длиной волны неоднородности. По данным (Бордонский и др., 1999) при замораживании увлажнённого песка в массивном резонаторе с размерами полости порядка 1 см^3

содержание льда в его центральной части оказывалось в 3 раза большим, чем у стенок резонатора.

2) От этого недостатка, по-видимому, свободна методика измерения на проход. Схема измерений по данной методике приведена на рисунке 3.2.

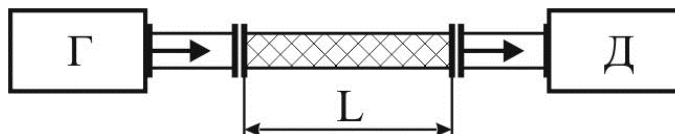


Рисунок 3.2 Схема установки в методике измерения на проход. Используется достаточно длинный волновод с образцом: $L \gg \lambda$. Д – детектор

Методика позволяет определить коэффициент затухания, определяемый значениями ϵ' и ϵ'' , при его усреднении на достаточно большой длине образца L ($L \gg \lambda$). Для нахождения ϵ' и ϵ'' требуется определить также модуль коэффициента отражения. Недостаток аналогичен предыдущей методике – при определении модуля коэффициента отражения возможны ошибки из-за формирования параметров отражённого сигнала, в наибольшей степени, в небольшом участке на входе волновода, где присутствуют неоднородности мёрзлой среды.

3) Методики с использованием усреднения по размерам образца и частоте.

Эффекты пространственной дисперсии наиболее выражены для небольших образцов и при использовании монохроматического пробного сигнала. Для устранения эффектов пространственной дисперсии, связанных с крупными неоднородностями, можно выполнить пространственное и частотное усреднение как увеличивая размер образца, так и используя широкополосные сигналы. Это возможно, например, двумя способами, представленными схематически на рисунке 3.3 а, б.

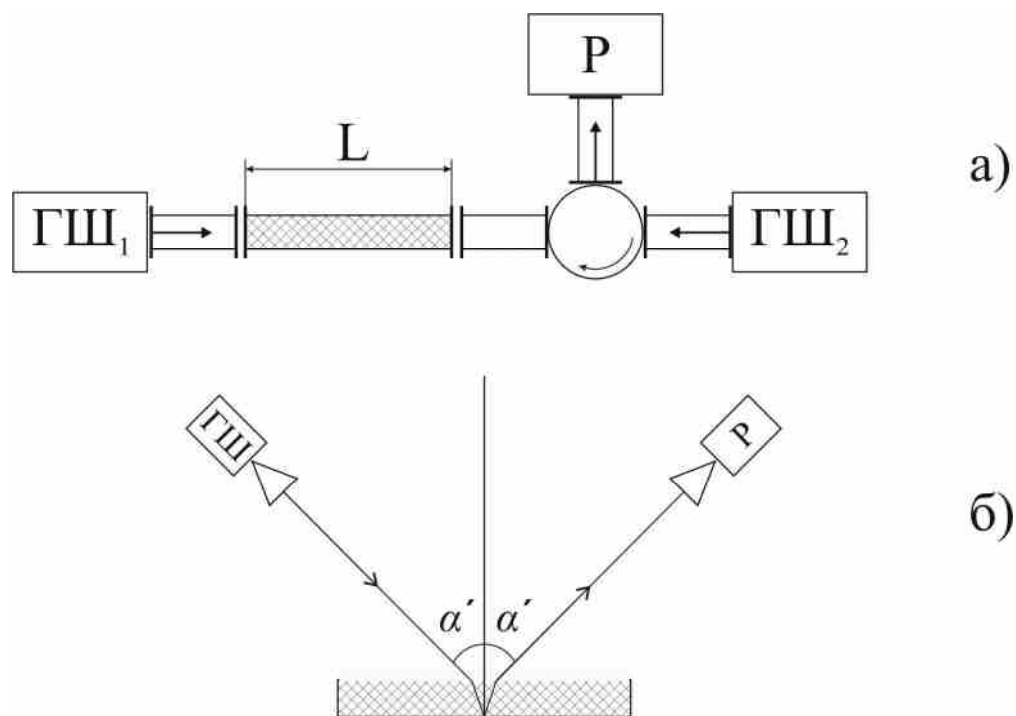


Рисунок 3.3 Схемы измерений диэлектрических свойств увлажнённых сред с использованием генераторов шума (ГШ) и радиометра (Р) с полосой Δf : а) при измерениях в длинном волноводе; б) в свободном пространстве; α' – угол наблюдения

В схеме рисунок 3.3а генератор шума ГШ₁ должен иметь высокое значение температуры шума, так как длина образца L выбирается из условия, чтобы потери на проход были больше 20 дБ. Тогда при измерениях модуля коэффициента отражения, с использованием ГШ₂, можно считать среду полубесконечной и не учитывать интерференционные явления.

В схеме, рисунок 3.3б, измерения с использованием шумовых излучений проводятся в свободном пространстве, что позволяет усреднять сигналы как по частоте, так и по площади образца. Варианты схемы достаточно часто используются для измерений электромагнитных свойств сред (Bordonski, Krylov, 1998; Matzler, Wegmuller, 1987). Данная методика измерений представляется предпочтительной для устранения эффектов пространственной дисперсии. Предполагается, что неоднородности среды не приводят к заметному обратному рассеянию излучения.

Представленные четыре модификации измерений ε' и ε'' были опробованы в экспериментах. Также использована модификация схемы рисунок 3.1, для определения α в миллиметровом диапазоне. В этом случае использовали

согласующие скосы на торцах образцов в волноводе и использовали приближение переноса излучения в среде без рассеяния и без учета влияния стенок волновода, так как исследование образцов проводили в сверхразмерных волноводах (Мартин и др., 1970).

4) Резонаторные методы. Исследовали возможности резонаторных методов. Эти методы обладают высокой чувствительностью, позволяют проводить измерения при малых увлажнениях и с небольшими объемами вещества. Выше отмечалось, что резонаторные методы непригодны для измерений увлажненных сред как при положительных, так и при отрицательных температурах вблизи 0°C . Вместе с тем, они могут дать дополнительную информацию о состоянии воды при температурах ниже -20°C , когда часть воды замерзает. Однако, как оказалось, даже в случае незначительного количества переохлажденной воды в среде, при низких температурах наблюдали некоторые искажения резонансных кривых, что требует тех или иных процедур усреднения.

5) Метод диэлектрической спектроскопии.

В ряде случаев для уточнения свойств исследуемой среды, например, ϵ_s использовался метод низкочастотной диэлектрической спектроскопии (Barsukov, Macdonald, 2005). Применялись приборы с частотным интервалом 20 Гц – 10 МГц. При диэлектрических измерениях выполняли анализ диаграмм Арганда.

При проведении экспериментов в установках применяли системы охлаждения образцов с использованием жидкого азота при охлаждении до -70°C и, в некоторых случаях, до -190°C , а также климатическую камеру Espes при охлаждении образцов до -65°C . Сигналы детекторов и термопар регистрировали с использованием устройств сбора информации фирмы Agilent. Точность измерений величин в представленных выше методах составляет значение 5-10%. Описание подготовки образцов приведено в разделе 3.3.

3.2.2. Результаты экспериментальных исследований различных методик

1) Измерения по схеме, представленной на рисунке 3.1.

Для схемы, рисунок 3.1а, выполнены измерения увлажнённых силикагелей различных марок в интервале температур от $+25^{\circ}\text{C}$ до -180°C . При измерениях определяли фазу коэффициента отражения $\Delta\varphi$ (по сдвигу минимума стоячей волны в линии Δl) и KCB . Из этих данных можно было определить ε' и ε'' .

По результатам измерений было установлено anomальное поведение сдвига фазы коэффициента отражения, определяемого Δl и, соответственно, ε' и ε'' , если считать среду однородной и изотропной. Примеры графиков зависимостей Δl от температуры для силикагеля марки КСКГ приведены на рисунке 3.4-3.5.

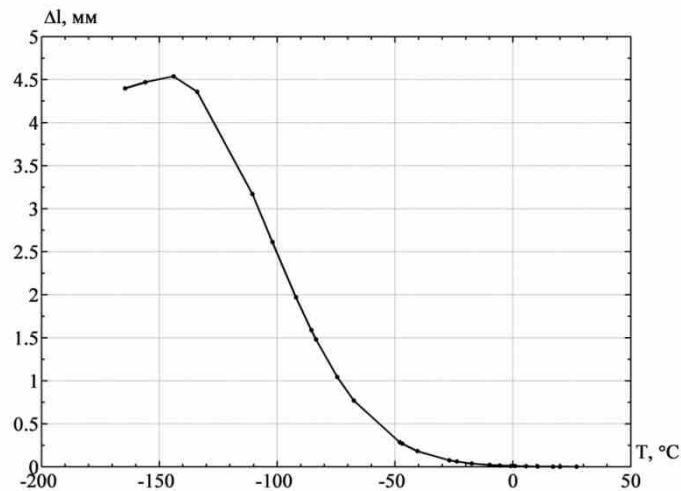


Рисунок 3.4 График зависимости Δl для силикагеля марки КСКГ со средним размером пор 8 нм с весовой влажностью 6% от температуры среды. Измерения на частоте 12,2 ГГц

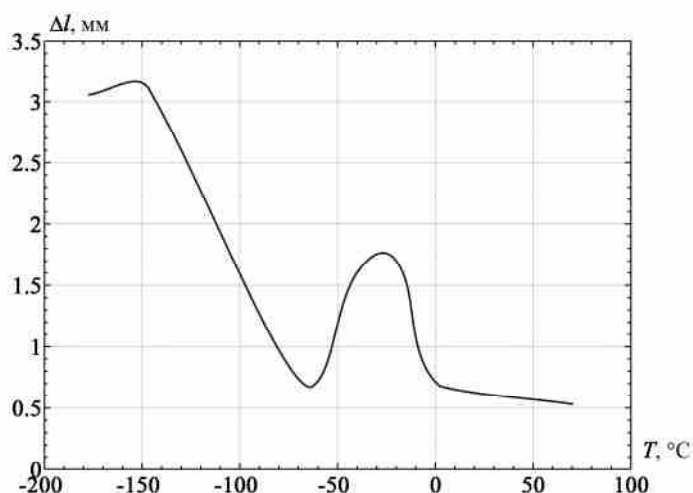


Рисунок 3.5 График зависимости Δl для силикагеля марки КСКГ со средним размером пор 8 нм с весовой влажностью 26% от температуры среды. Измерения на частоте 12,2 ГГц

Исходя из обычных представлений о замерзании воды в дисперсной среде можно было ожидать, что Δl будет монотонно изменяться, прежде всего, в интервале температур от $+25^{\circ}\text{C}$ до -40°C , а при последующем охлаждении данная величина будет практически неизменной. Это связывалось с нерезким переходом воды в лёд в нанопористой среде при понижении температуры и её замерзанием до -40°C . Однако Δl в слабо увлажненной среде, наоборот, существенно возрастала, в основном, ниже -50°C (рисунок 3.4), указывая на резкие изменения свойств среды в области достаточно низких температур. Ещё более сложным оказалось изменение Δl от температуры при влажности 26% (рисунок 3.5). Наблюдали скачкообразное возрастание Δl при температуре ниже -40°C и ее уменьшение при дальнейшем понижении температуры от -70°C до -90°C . Можно предположить, что в увлажнённом силикагеле КСКГ возникала какая-то новая структура.

Исследовали также силикагель другой марки (Acros, производства Бельгии, используемый в хроматографии) с размером пор 6 нм и криогели, образованные песком и поливиниловым спиртом (Бордонский и др., 2016). Такие криогели используется для различных целей, например, для упрочнения грунтов (Лозинский, 1998). Результаты выполненных в волноводах измерений (по схемам, рисунок 3.2 и 3.3а) показали аналогичную зависимость для силикагеля Acros с немонотонными и значительными вариациями фазы коэффициента отражения. Для пористого вещества сложного состава – криогеля, состоящего из природного песка с добавлением 10% поливинилового спирта и добавки борной кислоты, наблюдали гистерезис микроволновых свойств при циклическом замораживании и оттаивании – рисунок 3.6. Эти данные указывают на сложные химические превращения при изменении температуры для композитных сред, содержащих как минеральные, так и органические вещества. В результате можно сделать вывод, что электромагнитные свойства многокомпонентных сред существенно варьируются со временем, особенно при циклических изменениях температуры.

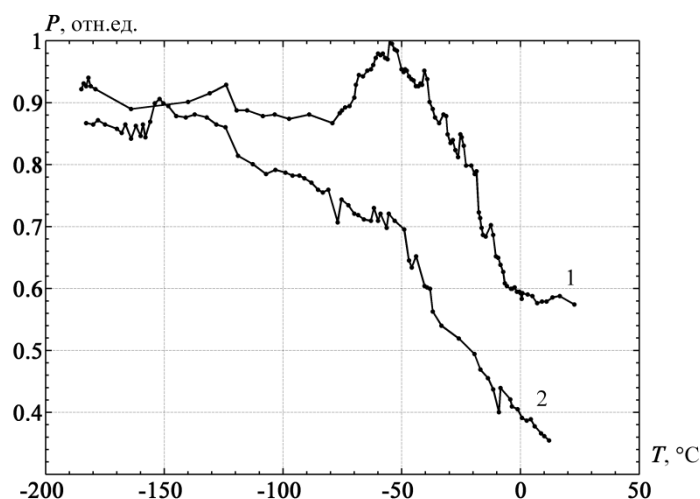


Рисунок 3.6 Измеренная проходящая через образец криогеля мощность излучения P (относительные единицы), весовая влажность 0,5%, длина образца 14 см; 1 - охлаждение, 2 – нагревание

Не удалось корректно использовать и методику (рисунок 3.1б) при измерениях с векторным анализатором фирмы «Микран» (P4-18) и короткой ячейкой с веществом. Определяли параметры матрицы рассеяния S_{11} и S_{12} . Восстановленные ϵ' и ϵ'' переохлажденной воды при использовании рефракционной модели на частоте 9,6 ГГц имели существенные расхождения, намного превышающие ошибки измерений, с имеющимися экспериментальными данными для этой частоты при температурах $0 \div -20$ °C (Bertolini et al., 1982).

В большинстве случаев измерений затухания на проход для длинных волноводов выявляется следующая особенность. Ход затухания от температуры при ее понижении носит монотонный характер. Проходящая мощность излучения через образец растет при понижении температуры. Вместе с тем, наблюдали характерные изломы графиков зависимости потерь мощности (L_α) от температуры (в том числе и при использовании широкополосных сигналов – методики: рисунок 3.2 и рисунок 3.3а). Результаты измерений L_α для силикагеля Across (диаметр пор 6 нм) представлены на рисунке 3.7. График в полулогарифмическом масштабе испытывает излом в районе $-35^\circ\text{C} \div -40^\circ\text{C}$. На рисунке 3.8 приведены результаты для среды с большей влажностью. Перегибы на температурных зависимостях можно интерпретировать как фазовые переходы

переохлажденной воды в области температур $-45^{\circ}\text{C} \div -55^{\circ}\text{C}$. Выравнивание L_{α} для двух значений W наблюдали при -90°C .

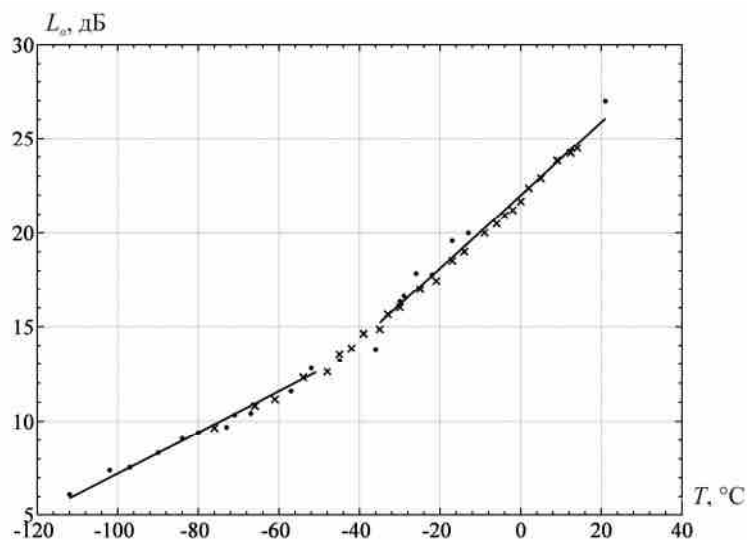


Рисунок 3.7 Зависимость потерь по мощности при прохождении широкополосного излучения через волновод прямоугольного сечения $23 \times 10 \text{ мм}^2$ на частоте 12,2 ГГц и полосе 1 ГГц. Длина секции с силикагелем 183 мм. Силикагель фирмы Acros (диаметр пор – 6 нм). Весовая влажность 3,6%. Масса сухого образца 20,72 г. Точки – соответствуют процессу охлаждения, х – процессу нагревания

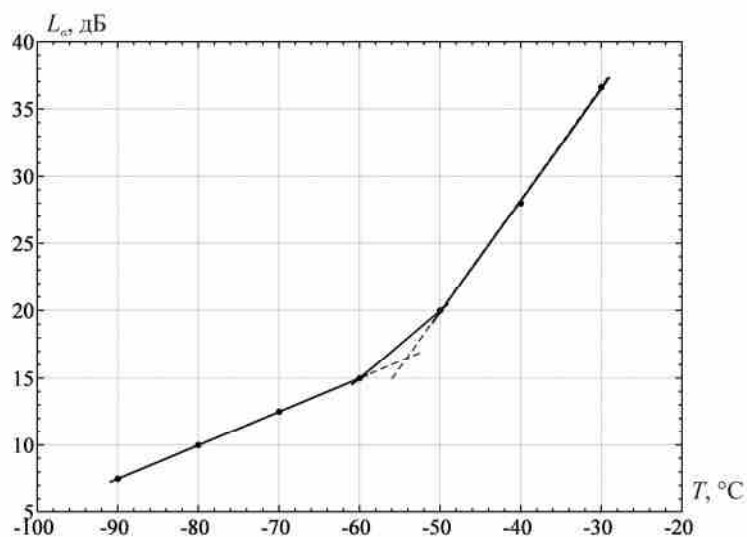


Рисунок 3.8 Зависимость потерь по мощности при прохождении широкополосного излучения через волновод прямоугольного сечения $23 \times 10 \text{ мм}^2$ на частоте 12,2 ГГц и полосе 1 ГГц. Длина секции с силикагелем 183 мм. Силикагель фирмы Acros (диаметр пор – 6 нм). Весовая влажность 12,1%

Вывод по результатам исследования методик (рисунок 3.1а, б и рисунок 3.2, 3.3а) следующий – эти методики не позволяют восстановить значение ε' и ε'' при температурах ниже $-15 \div -20^\circ\text{C}$, как в случае использования коротких, так и длинных ($L \gg \lambda$) волноводных ячеек, при монохроматических сигналах. То же при применении шумовых широкополосных излучений ($\Delta f/f \leq 0,1$) при измерениях в волноводах и использовании для расчётов коэффициента отражения. Возможная причина отмечена выше, и она заключается в образовании в образце неоднородностей в процессе замерзания, приводящих к пространственной дисперсии. В данном случае отражение определяется неоднородными структурами вблизи конца волноводной секции с образцом, что приводит к непредсказуемым вариациям фазы отражённого сигнала. Для мерзлых дисперсных сред оказываются неприменимыми развитые ранее методы измерений микроволновых свойств для однородных изотропных сред.

Данная особенность известна в оптике, например, в случае измерений параметров сред с сильным поглощением (для мнимой части коэффициента преломления $\kappa > 0,1$) из-за влияния поверхностных плёнок. Для таких измерений с использованием законов геометрической оптики не удаётся определить коэффициент преломления \tilde{n} с погрешностью лучшей нескольких процентов (Поль, 1966). Отмеченная особенность определяется невозможностью получения на практике образцов с математически идеальными свойствами поверхностных слоёв при их толщинах порядка десятков и сотен нанометров (то есть среда не является однородной в слоях сравнимых с длиной волны).

Вместе с тем, при измерениях затухания в длинном волноводе получали хорошую точность совпадения расчетных и данных измерений коэффициента затухания в среде. Это можно объяснить усреднением влияния неоднородностей в случае длинного волновода. Однако существенные ошибки во всех случаях наблюдались при измерениях коэффициента отражения по сравнению с расчётными для однородной среды из-за влияния на отражение неоднородностей (или текстуры) вблизи фланца волновода с образцом, что можно связать с их особой структурой.

Полученные сведения о недостатках методик представляют интерес в плане изучения физических механизмов, влияющих на точность измерений. Очевидно, что во многих случаях точность измерений оказывается недостаточной или же измерения параметров одного из компонентов, например, переохлажденной воды становятся практически невозможными. Для выяснения данного вопроса выполнены специальные исследования отмеченных физических механизмов, искажающих измерения.

3.2.3. Исследование особенностей механизма диэлектрического отклика мерзлых дисперсных сред

1. Изучение перколяции. Еще в работе (Сологубова, 1987) по определению влажностной зависимости ϵ' почвы сообщалось о билинейной аппроксимации этой величины. Предполагалось, что точка изменения наклона графика связана с переходом от преобладания свободной воды к связанной, электрические свойства которых отличаются. Однако при рассмотрении полученных данных возникает вопрос, почему этот переход достаточно резок. Можно предположить, что в неоднородной по размерам частиц среде переход от преобладания свободной воды к связанной должен быть сглажен.

Авторы работы (Беляева и др., 2011) поставили вопрос о возможной связи наблюдаемого резкого перехода со структурной перестройкой воды. Был сделан вывод о том, что параметры воды существенно отличаются для двух областей влажности, что соответствует проявлению двух форм воды.

Вместе с тем, возможно альтернативное объяснение резкому перегибу графиков ϵ' от влажности, которое основано на явлении перколяции. Характерное проявление перколяционных эффектов – резкое изменение свойств при переходе через критическую точку (точку перколяции) (Шкловский, Эфрос, 1970). Критическая точка определяется концентрацией в среде проводящего компонента, а сам переход напоминает фазовый переход. Например, для ϵ' можно ожидать ее зависимость в следующей форме

$$\epsilon' \sim 1/|q - q_0|^m, \quad (3.4)$$

здесь q_0 – критическое значение параметра, $m \sim 1$. Если q (например, значение весовой влажности) превышает q_0 , в среде появляется сквозная проводимость.

Формула (3.4) справедлива для бесконечного числа элементов, однородно распределенных в объекте. В случае конечного их числа, а также неоднородного их распределения, скачок ε' будет менее выражен. Для установления влияния перколяции на микроволновые свойства дисперсной среды выполнены эксперименты по измерению ε' и $\text{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ в зависимости от влажности на низких и сверхвысоких частотах.

Эксперимент. В эксперименте использовали мелкий природный песок, из которого удалялась ферромагнитная фракция. Песок промывали и просушивали при $+150^\circ\text{C}$. Увлажнение образца осуществляли дистиллированной водой. Состав песка: 60-70% – полевой шпат, 30-40% – кварц, другие минералы – единицы процентов.

Схемы установок приведены на рисунке 3.9а, б.

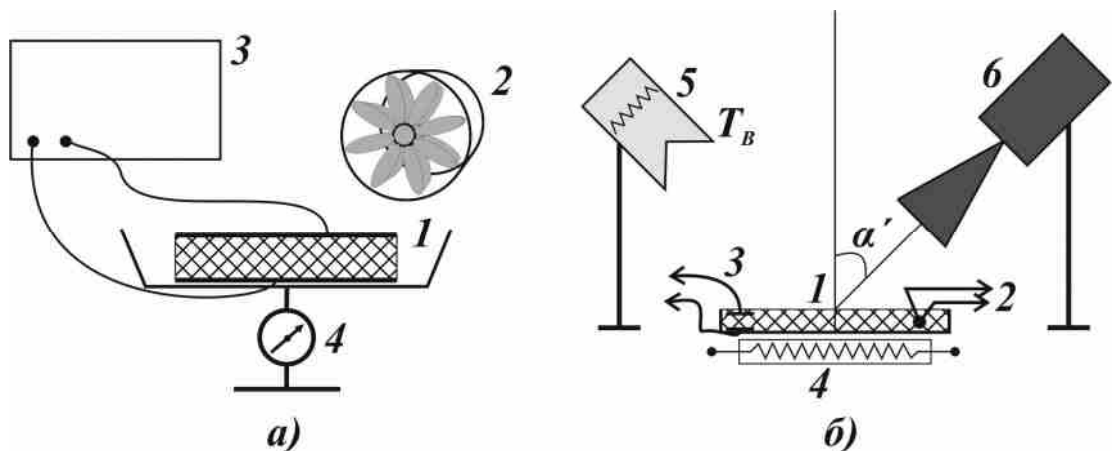


Рисунок 3.9 Схемы установок для измерения влажностных зависимостей электрических параметров сред а) для низкочастотных: 1 — емкостная ячейка с сетчатым верхним электродом, 2 — вентилятор, 3 — измеритель емкости, 4 — весы; б) для микроволновых радиометрических измерений: 1 — металлическая кювета с увлажненным песком, 2 — термопара для измерения температуры, 3 — датчик проводимости песка, 4 — нагреватель, 5 — нагреваемый до 500 К эталон черного тела, 6 — СВЧ-радиометр

Увлажнение изменялось плавно с быстрой записью электрических параметров среды. Важная особенность прохождения среды через критическую

точку заключается в кратковременности скачка ε' . Это означает, что при измерениях по точкам с интервалом порядка минут невозможно зарегистрировать сигнал в точке перколяции. В выполненных экспериментах производили запись со скоростью 5 измерений в секунду с использованием системы сбора информации «Agilent», изменение весовой влажности осуществляли приблизительно со скоростью 5% в час.

В экспериментах на сверхвысоких частотах главной задачей было не точное измерение ε' , а изучение относительного изменения некоторого параметра среды, задаваемого диэлектрической проницаемостью. В частности, измеряли зависимость мощности радиотеплового излучения от плоского слоя увлажненной среды. Сигнал состоял из отраженного фонового излучения и собственного излучения образца.

Медленное монотонное изменение увлажнения среды от максимального значения влажности до значения близкого к нулю достигалось нагреванием образца в течение нескольких часов измерений.

При низкочастотных измерениях (рисунок 3.9а) выполняли измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь ячейки в виде плоскопараллельных пластин (1), верхняя была выполнена из металлической сетки для осуществления испарения воды. Эффективное испарение достигалось обдувом с использованием вентилятора (2). Емкостная ячейка имела размеры 30x30x5 мм³. Ячейка располагалась на чаше весов, с помощью которых определялась ее масса и, в дальнейшем, определялась весовая влажность. Измерения R и C выполнены прибором Актаком АМ-3001 на частоте 100 кГц. По известной емкости незаполненной песком ячейки и ее паразитной емкости были определены ε' , ε'' , и $tg\delta$ в зависимости от весовой влажности образца.

При микроволновых измерениях (рисунок 3.9б) регистрировалась мощность радиотеплового излучения со средней частотой 13,5 ГГц и полосой 1 ГГц. Радиояркость температура T_x на входе радиометра определяется суммой отраженного и собственного излучения исследуемой среды:

$$T_x = T_B \cdot R^2 + T_c \cdot (1 - R^2) \quad (3.5)$$

где R^2 - коэффициент отражения по мощности от металлической кюветы с песком, T_c - температура исследуемой среды, T_B - температура излучения нагреваемого эталона черного тела. В эксперименте в процессе нагревания и высушивания образца T_c плавно возрастала до значения около 90°C за время 2-3 часа. При плавном изменении W происходило монотонное изменение R^2 . Если в некотором узком интервале влажности, соответствующем критическому значению W_0 , полученному из низкочастотных измерений, будут наблюдаться выбросы T_x , то это будет означать влияние перколяции на микроволновые свойства увлажненной дисперсной среды. Дополнительным подтверждением прохождения через точку перколяции должно служить резкое изменение проводимости среды на постоянном токе.

Результаты измерений. На рисунке 3.10 приведены результаты измерений диэлектрических параметров мелкого песка с размером частиц 0,2 – 0,4 мм на частоте 100 кГц при начальной весовой влажности 9,5%. Высушивание образца длилось 2,5 часа. Повышенное значение ε' соответствует большему увлажнению, при котором проявлялось влияние электродов ячейки. Электродный эффект наблюдается на низких частотах для увлажненной среды в ячейке. Он связан с влиянием двойных электрических слоев на границах среда–электрод при наличии сквозной проводимости, что приводит к некоторому кажущемуся возрастанию ε' (Бордонский и др., 2006). В этой области влажности (5-9,5%) значение $\text{tg}\delta$ изменялось от 3 до 3,7. Выброс на графике ε' вблизи $W \sim 4,5\%$ соответствовал значению $\text{tg}\delta$ около 1. Для влажности менее 3,8% $\text{tg}\delta \sim 0,1$. Таким образом, значение 4,5% в данном эксперименте равняется W_0 – критической влажности, соответствующей точке перколяции, где согласно работе (Емец, 2002), $\text{tg}\delta = 1$.

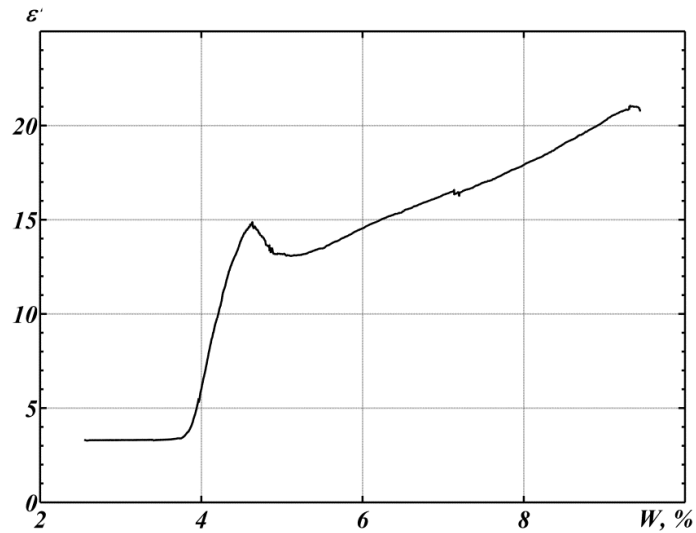


Рисунок 3.10 Зависимость измеренной в емкостной ячейке действительной части диэлектрической проницаемости увлажненного песка на частоте 100 кГц от весовой влажности, полученной в процессе высушивания образца

Результаты микроволновых измерений сигнала на горизонтальной поляризации в зависимости от влажности песка приведены на рисунке 3.11. Использовали песок с теми же размерами частиц, что и при низкочастотных измерениях. Толщина слоя песка в кювете составляла 2 см, его начальная влажность 14%. Изменение влажности в эксперименте оценивалось из измерений времени высушивания. Мощность радиотеплового излучения представлена в относительных единицах (в виде напряжения на выходе радиометра). Измерения проводимости на постоянном токе в трех точках образца показали ее выбросы в интервале значений влажности 3-5%. Это связано с неоднородностью увлажнения в различных точках образца. В результате наблюдали размытый перколяционный переход.

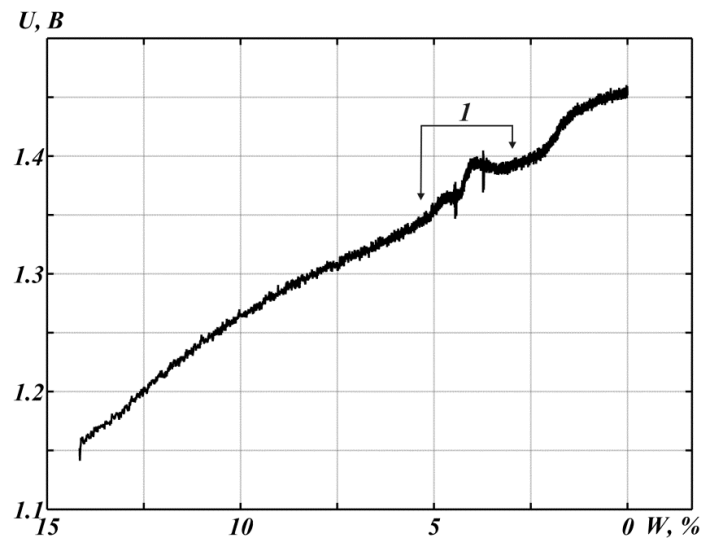


Рисунок 3.11 Зависимость мощности радиотеплового излучения (в единицах выходного напряжения радиометра) увлажненного песка в двухсантиметровом диапазоне от весовой влажности при его высушивании. 1 – интервал влажности, на котором отмечены скачкообразные изменения сопротивления трех, распределенных по образцу, датчиков проводимости. Измерения на горизонтальной поляризации при угле наблюдения 45°

Для другого образца результаты измерений мощности излучения представлены в зависимости от электрического сопротивления датчика проводимости среды рисунок 3.12. Резкое возрастание сопротивления соответствовало существенному изменению угла наклона графика выходного напряжения радиометра от этой величины. Интересно отметить, что значение сопротивления датчика после резкого скачка в сторону увеличения – несколько уменьшалось и затем возрастало при слабом росте радиояростной температуры. При анализе графика (рисунок 3.12) можно сделать вывод о качественном изменении диэлектрической проницаемости среды в области с влажностью 3-4%. Однако измерения $tg\delta$ с его значением 1 при этой влажности указывает на другой механизм этого изменения – исчезновение в данной точке проводимости, то есть исчезновение перколяции (Емец, 2002).

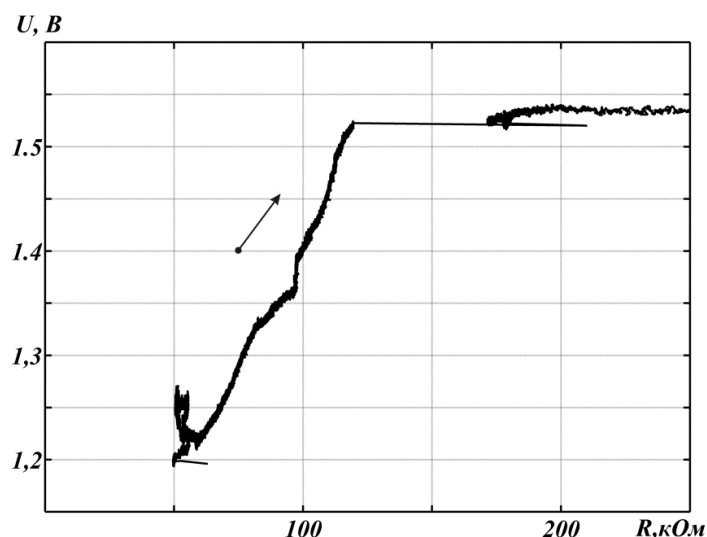


Рисунок 3.12 Зависимость мощности радиотеплового излучения (в единицах выходного напряжения радиометра) увлажненного песка в двухсантиметровом диапазоне от сопротивления одного из датчиков проводимости среды при высушивании. Поляризация – горизонтальная, $\alpha'=45^\circ$. Стрелкой отмечено направление изменения величин во времени

Перколяция не единственный возможный механизм, влияющий на микроволновые свойства сред. Другие механизмы – изменение характера проводимости незамерзших пленок при температуре -45°C и ниже, проявление сегнетоэлектричества и особых свойств переохлажденной воды.

2. Проявление сегнетоэлектричества и возможное влияние λ -точки

Аномально высокие значения ε' и ε'' на сверхвысоких частотах, получаемые при обработке данных для случая глубокого охлаждения, связали в ряде работ с появлением сегнетоэлектрических пленок (воды или льда). Проверка возникновения такого льда в настоящей работе выполнялась с использованием измерений в резонаторах, полностью заполненных средой.

Измерения в резонаторе показали отсутствие каких-либо резких изменений ε' и ε'' при охлаждении увлажненных силикагелей до температуры -65°C , хотя, как следует из представленных данных о фазе коэффициента отражения при волноводных измерениях (рисунок 3.5), значительные изменения ε' должны были наблюдаться при температурах ниже -40°C . Выполнены также измерения влияния постоянного электрического поля на характеристики резонатора со средой. Для этой цели в резонатор вводили металлическую пластину,

перпендикулярную вектору электрического поля, к которой подключали источник постоянного тока. При наложении на среду электрического поля с напряженностью от 0 до 1000 В/м каких-либо изменений резонансной кривой на частоте 12 ГГц при охлаждении увлажненных силикагелей до -65°C не было обнаружено. В результате сделан вывод об отсутствии проявления сегнетоэлектричества в увлажненных дисперсных средах на сверхвысоких частотах. Однако сегнетоэлектричество могло проявиться на низких частотах и вблизи температуры -45°C . Данная температура связана с критическим значением, при котором ряд термодинамических параметров среды испытывает расходимость (Fedichev, 2012).

Для изучения электрических свойств среды вблизи $-40 \div -45^{\circ}\text{C}$ были выполнены низкочастотные измерения с использованием метода диэлектрической спектроскопии (Barsukov, Macdonald, 2005) в интервале частот от 25 Гц до 1 МГц, связанные с анализом диаграмм Арганда (зависимости мнимой части импеданса Z от его действительной части). Исследовали различные материалы, в том числе мезоструктурированный силикат МСМ-41, который был синтезирован в Институте химии и химической технологии СО РАН (Парфенов, Кирик, 2009). Данный материал характеризуется двумерным гексагональным расположением пор одинакового размера (3,5 нм) и формы, удельным внутренним объемом 0,8 см³/г и удельной поверхностью пор около 1100 м²/г. Сами поры имеют цилиндрическую форму, пронизывая частицу силиката.

Исследуемый образец в виде порошка помещали в плоскую емкостную ячейку с размерами электродов 30x30 мм² и расстоянием между обкладками 4 мм. Ячейка размещалась в камере и подключалась к измерителю RCL E7-20. Амплитуда пробного переменного напряжения, подаваемого на ячейку, составляла 1 В. Образец МСМ-41 в данном конкретном эксперименте увлажняли до весовой влажности 72%, что соответствовало 90% заполнению порового пространства. При таком увлажнении предполагается, что вода находится в порах гидрофильного силиката и ее заметное количество отсутствует в пространстве между гранулами.

Построенные диаграммы Арганда для температур от +23 °С до -50 °С по 15 точкам выявили при температурах ниже -40°С дополнительную область релаксации в низкочастотной части диаграммы. Пример для двух значений температур – рисунок 3.13.

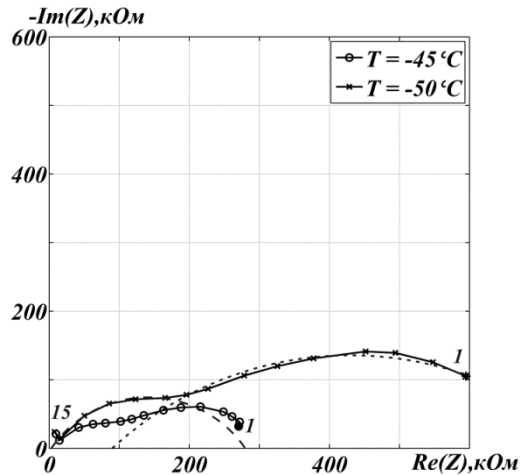


Рисунок 3.13 Диаграммы связи действительной и мнимой частей импеданса измерительной ячейки при различных температурах -45°С, -50°С. Точка 1 соответствует частоте 25 Гц, точка 15 – 1 МГц (точки 2-14 соответствуют частотам: 25 Гц, 60 Гц, 120 Гц, 200 Гц, 500 Гц, 1 кГц, 2 кГц, 5 кГц, 10 кГц, 20 кГц, 50 кГц, 100 кГц, 200 кГц, 500 кГц, 1 МГц)

Были вычислены значения ε' среды в экстремальных точках диаграмм, то есть на частоте релаксации диполей среды при данной температуре. Результаты вычислений приведены на рисунке 3.14.

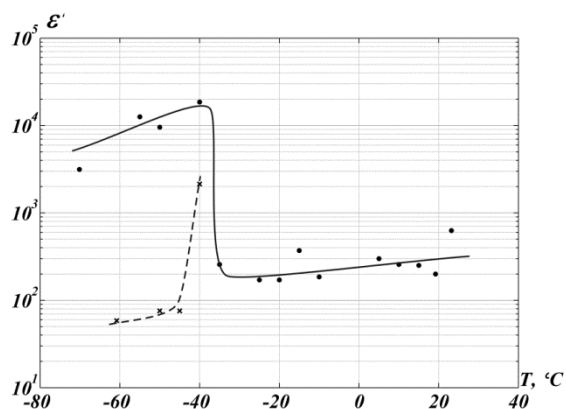


Рисунок 3.14 Зависимость ε' от температуры образца. Измерения в каждой точке на частоте релаксации. Штриховая линия соответствует льду, образовавшемуся при низких температурах

Как следует из измерений, ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ возникли две фазы: одна из них имеет время релаксации $\tau \sim 10^{-2} - 10^{-1}$ с и обладает высокими значениями действительной части относительной диэлектрической проницаемости – порядка $10^3 - 10^4$; вторая имеет значения τ на три порядка меньше и значение ϵ' около 100. Первую фазу можно отнести к сегнетоэлектрической, однако она проявилась только на низких частотах из-за времени релаксации $< 10^{-2}$ с.

Возникновение сегнетоэлектрического состояния обнаружено также в эксперименте с другим адсорбентом SBA-15 по измерениям низкочастотных шумов. Ёмкостную ячейку с увлажнённым материалом подвергали циклическому изменению температуры и измеряли амплитуду шумов в полосе частот 1 - 100 Гц. После охлаждения с последующим нагреванием появился шум, по-видимому, связанный с шумами Баркгаузена, в интервале температур от $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – рисунок 3.15. Таким образом, было выяснено экспериментально, что вода в нанопорах проявляет сегнетоэлектрические свойства, регистрируемые по электрическим флуктуациям на частотах $\lesssim 100$ Гц и при температурах ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

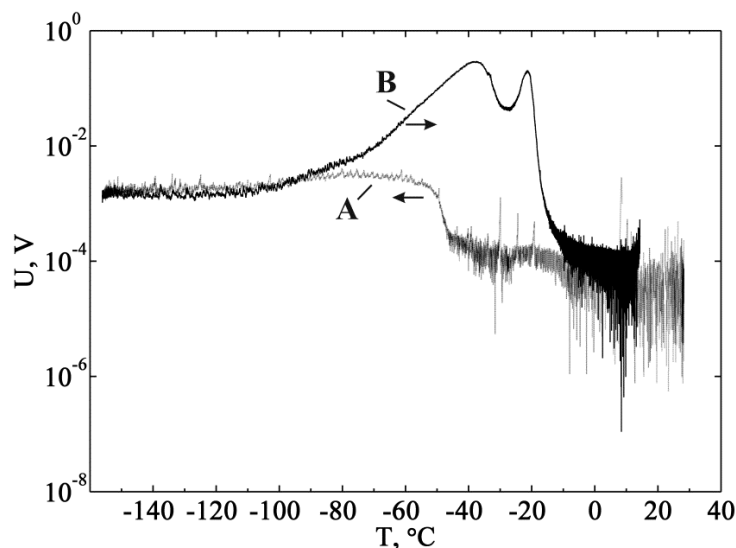


Рисунок 3.15 Результаты измерений среднего значения амплитуды электрических шумов на выходе установки для увлажнённого SBA-15 с весовой влажностью 70%: А – в процессе охлаждения, В – при нагревании образца. Коэффициент усиления усилителя 10^3 , входное сопротивление 4,7 МОм. Стрелки указывают направление изменения температуры

Следует при этом отметить, что аномалии ϵ' и шумов наблюдали вблизи критического значения температуры для переохлаждённой воды $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Хотя

такая вода термодинамически неустойчива, она существует в порах малых размеров.

3. Микроволновые свойства граничных плёнок воды

В большинстве исследований показано, что тонкие пленки воды на поверхности гидрофильных частиц имеют диэлектрические свойства, приближающиеся к свойствам льда. Это относится к слоям толщиной 1-3 размеров молекулы воды, то есть приблизительно к слою 0,3-0,8 нм (Komarov et al., 2005, Castrillon et al., 2009). Вместе с тем, как отмечалось выше, имеются исследования (Korobeunikov et al., 2005, Рыжкин, Петренко, 2005, Бордонский и др., 2011), в которых обнаруживается повышенная проводимость контактных слоёв воды, возрастающая на 5-6 порядков по сравнению с объемной проводимостью сред. В частности, этот эффект возникает на границе двух диэлектриков с различающимися значениями ϵ_s . Подобные среды (фазы) известны как неавтономные (Уваров, 2008), так как они существуют только в определённых условиях. Микроволновые свойства таких слоёв на границах сред практически не исследованы. Например, в (Бордонский и др., 2011) обнаружена весьма высокая проводимость поверхностных слоёв силикагеля при конденсации на нём азота (или, возможно, кислорода) при охлаждении резонатора с силикагелем до температуры -196°C . Измерения проводились на частоте 13,2 ГГц. Газ находился в поровом пространстве. Поскольку его масса мала, то по оценкам проводимость возникших плёнок оказывается выше, чем у меди на 1-3 порядка, при толщине слоя плёнки около 0,8 нм, что соответствует типичным значениям ширины двойного слоя на границах сред.

Из представленных данных следует, что на микроволновые свойства увлажнённых нанопористых сред влияет проводимость пленок на границе вода – твердая поверхность. Этот эффект приводит к наблюдаемым особенностям в виде кажущегося возрастания ϵ' среды при некоторых методиках измерений. Проводимость поверхности сложным образом зависит от температуры, так как в среде имеет место фазовый переход воды в лед, а также появление сегнетоэлектрического упорядочения воды или какой-либо модификации льда.

4. Изучение влияния неоднородностей

В данном случае использовали схему измерений, представленную на рисунке 3.1. Для этого в среде, помещенной в волновод, создавали неоднородности, сравнимые с длиной волны излучения. В частности, исследовали кусочки фторопласта с размерами ~ 5 мм, помещенные последовательно по оси волновода на расстоянии друг от друга ~ 6 мм. Волновод 23×10 мм², полностью заполненный средой, имел длину 140 мм. Между фторопластом и сыпучей средой (силикагелем Асгос с размером пор 6 нм) имелась разница в $\varepsilon' \sim 0,5$ и $\varepsilon'' \sim 0,1$. Такая разница возникает, например, в грунте между кристаллами льда с замороженными минеральными частицами и областью с частицами более насыщенными солевыми включениями, при вытеснении последних в периферийную область замерзающего образца.

Результаты измерений коэффициента отражения для широкополосного сигнала со средней частотой 12,2 ГГц с полосой 1 ГГц и волновода, заполненного сухим силикагелем показали что, R^2 изменяется от 0,1 для однородной среды до 0,08 при наличии в среде четырех кусочков фторопласта. При измельчении фторопласта до размеров ~ 1 мм в количестве 30 фрагментов, с расстоянием между ними ~ 1 мм, R^2 составлял $\sim 0,108$. Таким образом, в случае «сухих» неоднородностей наблюдали значимые вариации коэффициента отражения, но они невелики по сравнению со случаем увлажненной среды (рисунок 3.6).

Для увлажнённого силикагеля Асгос90 (диаметр пор 9 нм с размерами гранул ~ 50 нм) выполнено изучение формы резонансной кривой при температурах ниже -40°C . Исследовали полностью заполненный средой резонатор. Наблюдение искажений формы резонансных кривых позволяет определить появление неоднородностей и пространственной дисперсии. Результаты измерений для чистого песка (со средними размерами частиц $\sim 0,3$ мм) и силикагеля представлены при температуре -65°C на рисунке 3.16.

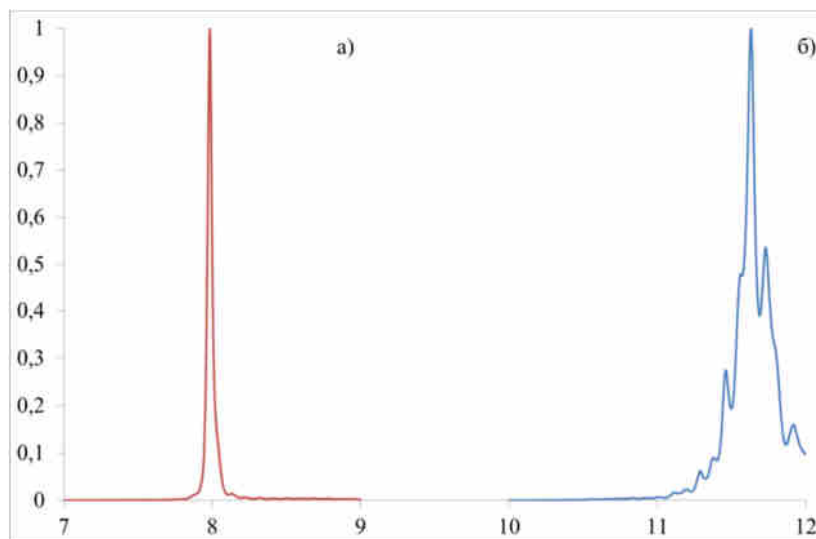


Рисунок 3.16 Резонансные кривые полностью заполненного средой резонатора при температуре -65°C : а) песком с весовой влажностью 16%; б) силикагелем Acros с весовой влажностью 6%. Собственная частота пустого резонатора 15,46 ГГц. P – мощность проходящего сигнала, нормированная на единицу

Для этих условий жидкая вода в песке, практически, выморожена, а общая площадь поверхности песчаных гранул приблизительно на два порядка меньше, чем площадь поверхности используемого силикагеля. Поэтому для песка не предполагали появление заметных неоднородностей его электрической структуры. Полученные резонансные кривые показывают возникновение существенных искажений резонансной кривой увлажненного силикагеля при -65°C , что связано с проводимостью поверхностных плёнок и возникновением текстуры, то есть неоднородностей, сравнимых с длиной волны. Текстура возникла из-за процессов самоорганизации в среде, где имеются флюиды и при градиенте обобщённых сил. Она возникает даже в случае слабо увлажнённых пористых сред и легко регистрируется для образцов небольших размеров.

Выводы по разделу 3.2.

Выполненные исследования методик показали следующее:

1. Волноводные измерения непосредственно измеряемых величин – например, сдвига минимума стоячей волны в измерительной линии при отражении от полубесконечной среды, при исследовании увлажненных

силикагелей выявили существенные его изменения при температурах ниже -40°C . Из существующих представлений следует, что при этих температурах жидкая вода в среде должна практически вымерзнуть. Поэтому результаты измерений в волноводах и резонаторах подтверждают предположение о возникновении в среде пространственной дисперсии. Пространственная дисперсия возникает из-за текстурирования объема образца с образованием крупных неоднородностей и появлением на границах образований пленок с высокой электропроводностью. Электропроводность пленок связана с различием ε' граничных сред. Существенное различие электропроводности может возникать из-за проявлений в переохлажденных плёнках воды сегнетоэлектричества, которое возникает на низких частотах и приводит к возрастанию ε_s . Не исключено также появление конденсата углекислого газа при температуре ниже -78°C и взаимодействие твёрдой углекислоты со льдом с образованием неоднородностей, сравнимых с длиной волны. Фаза коэффициента отражения может определяться небольшой областью на границе изучаемой среды и воздуха в волноводе. В случае пространственного усреднения сигнала при прохождении его через длинный волновод влияние неоднородностей на измерения погонного поглощения среды, по-видимому, существенно ослабляется.

2. Измерения показали, что эффект перколяции оказывает существенное влияние на результаты микроволновых измерений. Считается, что проводимость пленок воды (σ) должна слабо влиять на ε'' ($\varepsilon'' = \sigma/\varepsilon_0\omega = \sigma/\varepsilon_0 2\pi f$, где ω – угловая частота) из-за индуктивности проводящих цепочек. Однако в мелкодисперсной среде, как показали измерения, перколяция оказывается важным фактором, что связано как с ростом проводимости пленок на границах сред, так и множественными путями проводимости в объёме образца. Для уменьшения её влияния при нахождении свойств воды необходимо выбирать значение влажности ниже порога перколяции. Это порог для каждого объекта можно определить по зависимостям коэффициента затухания от влажности. Порог возникновения перколяции по измерениям использованного песчаного

грунта составляет значение для весовой влажности $W \sim 5\%$, а в случае силикагелей $>10\%$.

3. На микроволновые свойства мерзлой дисперсной среды предполагается влияние второй критической точки воды, в области которой физико-химические свойства при температурах вблизи температуры гомогенной нуклеации могут быть подвержены существенным изменениям (интервал $-35^\circ\text{C} \div -45^\circ\text{C}$). Поэтому следует обратить особое внимание на интерпретацию данных измерений ниже -35°C при восстановлении свойств поровой воды.

Таким образом, метод измерения в коротких отрезках волновода не пригоден для измерения параметров собственно переохлаждённой воды в порах из-за существенных трудно учитываемых ошибок измерений. То же имеет место для коэффициента отражения в длинных волноводах, хотя можно измерять погонное затухание из-за пространственного усреднения микроволновых свойств мёрзлой среды. Установлено также существенное влияние перколяции на результаты микроволновых измерений увлажнённых дисперсных сред.

3.3. Методика измерений коэффициента затухания, действительной и мнимой частей относительной диэлектрической проницаемости увлажнённых нанопористых сред

Выявленные принципиальные недостатки методик исследования охлаждённых дисперсных сред можно устранить при одновременном усреднении по спектру и по пространству, а также выбором W , при которой размер неоднородностей должен быть существенно меньше длины волны – схема на рисунке 3.3б. Возможен такой вариант измерения ϵ' и ϵ'' . Коэффициент затухания в среде, определяемый поглощением, можно измерить при зондировании на вертикальной поляризации на угле Брюстера (α'_B). Поскольку α зависит от ϵ' и ϵ'' , определить эти значения можно с использованием измерения отражённой мощности на другом угле или на горизонтальной поляризации (получается два уравнения с двумя неизвестными). Другой вариант – использовать зависимости

угла Брюстера от коэффициента преломления (n), то есть следует определять значение этого угла, а также α на найденном угле α'_B .

Предварительная проверка данной методики на волне 0,8 см выявила необходимость уточнения процедуры измерения. При длительном охлаждении нанопористой среды при прохождении интервала температур от 10°C до -60°C наблюдали монотонный рост коэффициента затухания. Этот эффект связали с конденсацией атмосферного водяного пара на поверхности силикатного нанопористого материала. При использовании мелкодисперсного силиката для толщины поверхностного слоя в 10 мкм, его поверхность пор составляет значение в несколько сотен квадратных метров (при площади апертуры образца 0,3x0,3 м²). Конденсация влаги на такой площади может привести к высоким поверхностным потерям из-за наличия проводящей плёнки. Для устранения данного эффекта следует изолировать поверхностный слой от окружающей атмосферы, например, путём создания слоя инертного газа вблизи поверхности образца.

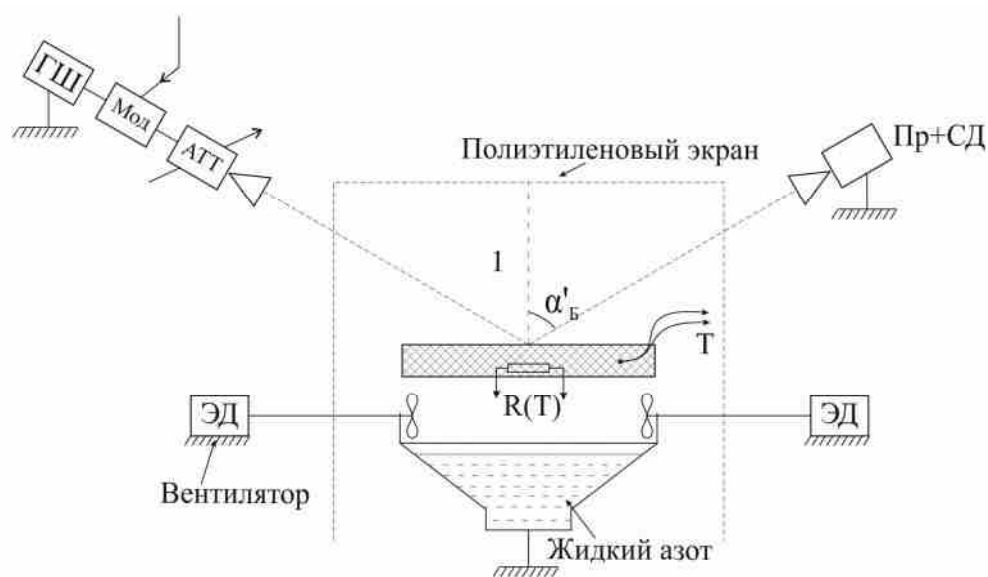


Рисунок 3.17 Модификация схемы измерений рисунка 3.3б охлаждаемой дисперсной среды в некоторой полосе частот в свободном пространстве

Поэтому схема измерений, представленная на рисунке 3.3б, была модернизирована – рисунок 3.17. В этой схеме под плоскую металлическую кювету с сыпучей средой помещали сосуд с жидким азотом. Скорость охлаждения изменяли путем обдува поверхности жидкого азота. Кювету и сосуд

накрывали экраном из тонкой полиэтиленовой пленки. Внутренний объем под экраном заполнялся испарившимся азотом, поэтому в нём отсутствовали водяные пары. Эксперименты проводили, в основном, в холодном лабораторном помещении в зимнее время при низкой абсолютной влажности воздуха, что позволило избежать влияния конденсации паров воды на внешней стороне полиэтиленового экрана. Отдельный эксперимент продолжался приблизительно 2-3 часа. После его завершения полиэтиленовый экран сушили для удаления влаги из пор, которая конденсировалась в них в процессе эксперимента.

В качестве приемников излучения использовали супергетеродинные радиометры, при этом модуляцию переносили на излучение генератора. В качестве генераторов использовали генераторы шума на ЛПД. Мощность излучения в случае необходимости регулировали аттенуатором. Температуру образца определяли при помощи платинового резистора, помещаемого на дно кюветы и термопары, расположенной в центре образца. Режим охлаждения выбирали так, чтобы разница показаний двух датчиков не превышала $0,5^{\circ}\text{C}$. Предварительно установку калибровали по отражению излучения от дна пустой кюветы, а также от металлической крышки, закрывающей среду. То же по завершению измерений.

По данной методике были выполнены измерения коэффициента затухания исследуемых сред на частотах от 13 ГГц до 140 ГГц при измерениях вблизи угла Брюстера на вертикальной поляризации. Поскольку α зависит от значений ϵ' и ϵ'' , для нахождения отдельно значений ϵ' и ϵ'' предполагали выполнение измерений на горизонтальной поляризации. Однако в этом случае возникают дополнительные ошибки измерений, связанные с неидентичностью каналов для двух поляризаций и отсутствием точных данных о доле связанной воды в порах. Кроме того, необходимо использовать формулы для определения ϵ смеси, из которых далее определяется ϵ воды.

В процессе отработки методик исследовали также методику с фиксированным углом, близким к углу Брюстера. Для её реализации при 0°C устанавливали значение угла наблюдения на вертикальной поляризации, равным

α'_B , по экстремуму регистрируемого сигнала. Далее угол не изменяли. Как показали оценки, ошибки измерений из-за изменений R^2 были невелики (раздел 3.4).

При определении α использовали рефракционную модель, согласно которой n и, следовательно, α определяется суммой рефракций отдельных компонент. Поскольку ϵ'' сухой среды на 2-3 порядка меньше, чем у жидкой воды, поглощение зависит от слоя жидкой воды в образце. Следовательно, найденный коэффициент затухания определяется с достаточной точностью коэффициентом преломления воды. Кроме того, значение α сухой среды измеряли при вымораживании образца до -90°C .

При анализе данных была использована априорная информация о значениях ϵ' и ϵ'' воды при 0°C , что позволило определить долю связанной воды и уточнить ее влияние на значение коэффициента затухания. Также, для нахождения ϵ'' воды в порах использовали априорную информацию о значении ϵ' при температурах от 0°C до -20°C , для которых имеются надёжные данные измерений. Как показала проверка этого подхода из измерений сдвига резонансной частоты, полностью заполненного средой резонатора, такой способ справедлив до температуры начала фазового перехода воды в лед в порах. Для использованных сред и параметров увлажнения эти значения температур находятся вблизи $-40^\circ\text{C} \div -50^\circ\text{C}$.

С другой стороны, измерения τ методом ЯМР, при -43°C в работе (Liu et al., 2004) дали значение $\sim 10^{-8}$ с, то есть ϵ' глубоко переохлаждённой воды более соответствует значениям для льда. В результате был сделан вывод о том, что значение ϵ' для переохлаждённой воды в порах силикатов можно принять из работы (Meissner, Wentz, 2004).

Аналогичный подход был применен при волноводных измерениях в методике – рисунок 3.3а, где использовали широкополосные излучения и длинные волноводные ячейки. В этом случае, как было выяснено выше, сложно исследовать среду, если измерять коэффициент отражения, из-за его немонотонных изменений. Поэтому определяли коэффициент затухания достаточно длинного волновода с последующим использованием априорной

информации для $\varepsilon'(T)$ и $\alpha(0)$. По такой схеме выполнены измерения на частоте 12,4 ГГц.

На частоте 11 ГГц применяли вариант этой же методики измерений в волноводе, но с использованием измерителя частотных характеристик. В полосе частот $\sim 10\%$ от средней частоты выполняли измерения значений электромагнитных потерь на 500 частотах, равномерно распределённых в выбранном интервале. Далее проводили усреднение и вычисляли среднее значение α .

Таким образом, для получения данных о параметрах переохлаждённых сред и воды были использованы методики, представленные схематически на рисунке 3.17 и рисунке 3.3а, и стандартная методика резонаторных измерений при их полном заполнении при контроле за формой резонансной кривой.

Расчёт коэффициента затухания в методике измерений в свободном пространстве

Напряжённость поля E в плоской электромагнитной волне в среде с потерями, определяемыми поглощением, при её распространении вдоль оси Z (Борен, Хафмен, 1986):

$$E = E_0 e^{i(\omega t - kZ)}, \text{ где } k - \text{ волновое число.} \quad (3.6)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot \dot{n} = |\dot{n} = n' + \kappa i| = \frac{2\pi}{\lambda_0} n' + i \frac{2\pi}{\lambda_0} \kappa \quad (3.7)$$

Амплитуда спадает по закону: $E = E_0 e^{-\frac{2\pi}{\lambda_0} \kappa Z} = E_0 e^{-\alpha_e Z}$, где $\alpha_e = \frac{2\pi}{\lambda_0} \kappa$ – коэффициент затухания (по напряжённости поля). Для интенсивности I : $I \sim E^2$

$$I = I_0 e^{-\frac{4\pi}{\lambda_0} \kappa Z} = I_0 e^{-2\alpha_e Z} = I_0 e^{-\alpha Z}, \quad (3.8)$$

где I_0 – начальное значение интенсивности.

Из (3.2) определяем α для схемы измерений на рисунке 3.17 (ход лучей – рисунок 3.18):

$$\alpha = \frac{1}{Z} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{\cos \theta}{2d} \ln \frac{I_0}{I}, \quad (3.9)$$

где d – толщина слоя. Угол θ определяется из закона Снеллиуса и известного коэффициента преломления увлажнённой среды \dot{n} . \dot{n} находится из измерений при

0°C, например, при использовании резонатора (с последующей проверкой расчетом для известных ε' и ε'' воды при 0°C и сухого вещества).

В (3.9) учтено, что луч распространяется в среде под углом θ , а также дважды проходит слой толщиной d – рисунок 3.18.

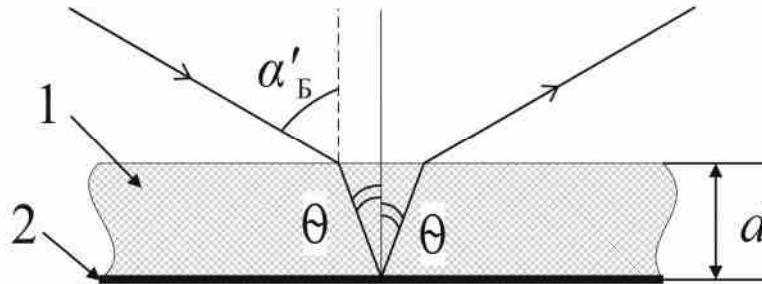


Рисунок 3.18 Распространение луча падающего под углом α'_B на исследуемый образец (1) из увлажненной дисперсной среды (толщина образца d), расположенного на металлическом листе (2)

В формуле (3.9) α соответствует увлажнённому материалу. Для нахождения коэффициента затухания, относящегося к поровой воде (α'_B), в (3.9) надо подставить вместо d толщину эффективной слоя воды (Z_B). Определяя M – массу воды в образце из измерений влажного и высушенного материала, а также измеряя площадь кюветы S , находили Z_B :

$$Z_B = \frac{M}{\rho_B S}, \text{ где } \rho_B - \text{плотность воды} \quad (3.10)$$

Тогда для α'_B из (3.9) и (3.10):

$$\alpha'_B = \frac{\cos\theta \rho_B S}{M} \ln \frac{I_0}{I}. \quad (3.11)$$

В α'_B входит вклад, определяемый проводимостью граничных слоёв между водой и твёрдой поверхностью ($\alpha_{пр}$). Тогда $\alpha_{ов}$ (коэффициент затухания поровой воды без учета влияния граничных слоёв) будет равен: $\alpha_{ов} = \alpha'_B - \alpha_{пр}$.

При таком определении $\alpha_{ов}$ в $\alpha_{пр}$ содержится и возможная добавка $\alpha_{ср}$, определяемая потерями в сухой среде. Она может быть значимой для коротковолнового участка миллиметрового диапазона длин волн.

Коэффициент затухания $\alpha_{пр}$ можно определить из измерений α'_B при температуре $-90^\circ\text{C} \div -100^\circ\text{C}$, когда основной объём воды вымерзает, а остаётся незамерзающий слой воды около двух молекулярных слоёв: $\alpha'_B(-90^\circ\text{C}) \approx \alpha_{пр}$.

Следовательно:

$$\alpha_{\text{ов}} = \frac{\cos\theta\rho_{\text{в}}S}{M} \ln \frac{I_0}{I} - \alpha'_{\text{в}}(-90^{\circ}\text{C}). \quad (3.12)$$

Однако в (3.12) следует учесть ещё долю связанной воды, которая изменяет значение эффективного слоя воды $Z_{\text{в}}$, соответствующего по свойствам объёмной воде. Для её учёта используется априорная информация, а именно, $\alpha_{\text{ов}}$ делится на коэффициент g (имеющий значение меньше 1 для большинства частот и, как оказалось, больше 1 для 140 ГГц) для приравнивания к значению, вычисленному при 0°C по модели работы (Meissner, Wentz, 2004):

$$\alpha_{\text{корр}} = \alpha_{\text{ов}}/g. \quad (3.13)$$

Из значений $\alpha_{\text{корр}}$ и известных ε' определяется ε'' воды по формулам:

$$k = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon'} \quad \text{и} \quad k = \frac{\alpha\lambda_0}{4\pi}. \quad (3.14)$$

Отметим, что использование представлений об угле Брюстера для высоких значений ε'' некорректно. Однако, как показывают оценки, формула (3.3) пригодна при значениях ε'' до ~ 50 ($tg\delta \sim 0.5$) с достаточной точностью (например, для открытой водной поверхности (Шутко 1986; Кутуза, 1986; Sharkov, 2003)). При использовании увлажнённых сред с $W \sim 3-10\%$ значение ε'' не будет превышать 5-7, а $tg\delta \leq 0.2$.

3.4. Методика приготовления образцов

В экспериментах по изучению переохлажденной поровой воды использовали пористые материалы с наноразмерными порами. Размеры пор от 10 нм до 1 нм позволяют получить переохлаждение от -10°C до -80°C при их полном заполнении. В случае неполного заполнения для более крупных пор и измерениях в режиме охлаждения возможно дополнительное переохлаждение на $20^{\circ}\text{C} \div 30^{\circ}\text{C}$. В основном исследования проведены на силикатах промышленного изготовления: силикагель КСКГ (производство Гонконг), силикагель для хроматографии Acros (Бельгия). Силикаты имеют невысокое затухание для микроволнового излучения и их физико-химические свойства хорошо исследованы. Кроме того, при исследованиях использовались специальные адсорбирующие материалы МСМ-41,

SBA-15, обладающие высокими значениями удельного объема пор и их площади (Парфенов, Кирик, 2009; Kresge et al., 1992), а также природный материал цеолит. MCM-41 и SBA-15 были синтезированы в Институте химии и химической технологии СО РАН. Также с целью сравнения исследовали природный песок из смеси кварца и полевого шпата, который промывали от солей, удаляли ферромагнитную фракцию и просеивали для получения узкого распределения частиц по размерам.

Параметры используемых сред представлены в таблице.

Таблица 3.1. Параметры пористых сред, используемых в эксперименте

Материал	Средний размер пор, нм	Площадь пор, м ² /г	Объем порового пространства, см ³ /г	Размер гранул, мм	Геометрия пор	Температура фазового перехода при влажности 5%*, °С	Плотность сухого вещества, кг/м ³
1. Силикагель КСКГ	8	450-600	0,5	0,050-0,20	Сферическая	-40	0,78-0,9
2. Силикагель Acros 60Å	6			0,060-0,200	Сферическая	-50	0,48
3. Силикагель Acros 90Å	9			0,035-0,070	Сферическая	-40	0,38-0,44
4. Силикатный материал MCM-41	3,5	1100	0,8	0,001	Цилиндрическая	-65	0,5-0,6
5. Силикатный материал SBA-15	2-10,8**	800	1,2	0,002	Цилиндрическая	-30÷-80	0,6-0,85
6. Цеолит	1				Неправильная форма	-90	0,6-0,8
7. Песок	-	-	-	0,15-0,4	-	~0	1,44

* – Фазовый переход в нанопористых силикатах растянут на интервал ~10°С.

** – Две группы пор.

Насыщение сред водой проводили в эксикаторе при комнатной температуре. Использовали сверхчистую воду, полученную на установке для очистки воды Millipore Direct-Q3 (Франция). Сушку образцов осуществляли с использованием сушильного шкафа и климатической камеры Espes (Япония) при температуре до +140°С в течение нескольких часов. Определение весовой влажности проводили при взвешивании с точностью до 1 мг. Объемную влажность и толщину

эффективного слоя воды находили по измерениям массы воды и размеров образцов.

При проведении экспериментов предварительно с использованием как расчётов и имеющихся литературных данных, так и дифференциального термического анализа были определены средние температуры замерзания при весовой влажности 5%. Результаты представлены в таблице 3.1. Фазовый переход при неполном заполнении пор растянут по имеющимся данным на интервал $\sim 10^\circ\text{C}$.

Определен коэффициент затухания, определяемый поглощением, используемых материалов после удаления из них воды – таблица 3.2.

Таблица 3.2. Микроволновый коэффициент затухания сухих силикагелей на различных частотах

	Средний размер пор, нм	α , м ⁻¹			
		11 ГГц	34 ГГц	90 ГГц	140 ГГц
Acros60	6	20	28	140	250
Acros90	9	20	26	130	240
КСКГ	8	25	36	170	300

3.5. Оценка погрешности измерений

Оценка погрешности измерений параметров охлажденных дисперсных сред, как следует из рассмотрения их свойств, представляет сложную задачу, так как погрешность определяется не столько ошибками измерений из-за неточного знания параметров образцов, ошибок измерительных приборов или включения ячеек в измерительную сеть, но и вследствие неадекватности используемых моделей и методик измерений. Можно выделить три группы причин, определяющих погрешность измерений дисперсных сред при отрицательных температурах.

А. Инструментальные погрешности – определяются неточностью знания размеров образца, его увлажнения и массы, полосы частот зондирующего излучения, погрешностями измерительного комплекса приборов.

В. Погрешности моделей – определяются упрощениями, используемыми при моделировании. Главные упрощения связываются с не учетом возможных фазовых превращений воды в поровом пространстве в исследуемом интервале температур, по крайней мере, от 0°C до -42°C . В большинстве моделей не учитывается возможность появления перколяции и повышенной проводимости в среде выше точки перколяции. Не учитывается влияние особенностей связанной воды в зависимости от материала адсорбирующих частиц, а также изменение ее свойств при значительных вариациях температуры объекта.

С. Погрешности, определяемые особым состоянием воды в порах на макро и микро уровнях. Под особым состоянием подразумевается структурирование воды и льда с образованием крупных неоднородностей (появление текстуры), отличающихся по своим микроволновым свойствам от окружающей среды. Другой важный аспект: практически неизученное поведение воды на линии Видома. Согласно представления о поведении термодинамических величин при приближении в фазовом пространстве (температуры и давления) к точке на линии Видома происходит усиление флуктуаций энтропии и плотности. Из наблюдаемого возрастания теплоемкости при постоянном давлении (например, данные на рисунке 1.4) C_p возрастает при охлаждении от -33°C до -45°C почти в 2 раза. Это означает, что имеет место «размораживание» степеней свободы молекул воды, что, в свою очередь, должно приводить к росту восприимчивости воды к высокочастотному полю, то есть возрастанию диэлектрической проницаемости.

Рассмотрим эти три группы погрешностей.

1) Инструментальная погрешность для методики измерений в свободном пространстве для коэффициента затухания.

Этот вид погрешности определяется погрешностями приготовления образцов – размерами, увлажнением, измерениями уровней сигналов, их регистрацией и полосой частот используемых излучений.

Инструментальная погрешность α определяется из формулы (3.9). Для относительной погрешности этой величины имеем:

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{\Delta\cos\theta}{\cos\theta} + \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta\ln\left[\frac{I_0}{I}\right]}{\ln\left[\frac{I_0}{I}\right]} = \Pi_1 + \Pi_2 + \Pi_3. \quad (3.15)$$

Погрешность Π_1 определяется неточным знанием угла преломления и угла Брюстера ($\Delta\alpha'_B$). Для невысокой влажности оценка изменений $\dot{\epsilon}$ составляет значение $\Delta\alpha'_B \approx 2^\circ$ (рисунок 3.19), что дает для $\frac{\Delta\cos\theta}{\cos\theta}$ вблизи 60° значение $\Pi_1 = 0,05$. Для $\frac{\Delta d}{d}$ ошибка оценена значением $\Pi_2 = 0,01$. Для $\frac{\Delta\ln\left[\frac{I_0}{I}\right]}{\ln\left[\frac{I_0}{I}\right]}$ ошибка определяется флуктуационной чувствительностью детектора и уровнем сигнала излучателя, а также изменением коэффициента отражения R^2 , которое происходит при изменениях угла Брюстера при охлаждении воды в образце. На рисунке 3.19 представлены зависимости коэффициентов отражения по мощности на вертикальной поляризации при изменениях $\dot{\epsilon}$ при вымерзании воды в силикагелях в ожидаемом диапазоне: от (2,4 -0,1i) до (2,9-0,5i). Угол минимума модуля коэффициента отражения, как показывают вычисления, изменяется от 58° до 60° , а само значение R^2 от 0 до 0,001. Ошибка измерения отраженной мощности при этом составит $\sim 0,001$, то есть она мала вблизи угла Брюстера для различных $\dot{\epsilon}$ в проводимых экспериментах. После расчётов $\Pi_3 \approx 0,02$. Суммарная относительная погрешность:

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = 0,05 + 0,01 + 0,02 \approx 0,08. \quad (3.16)$$

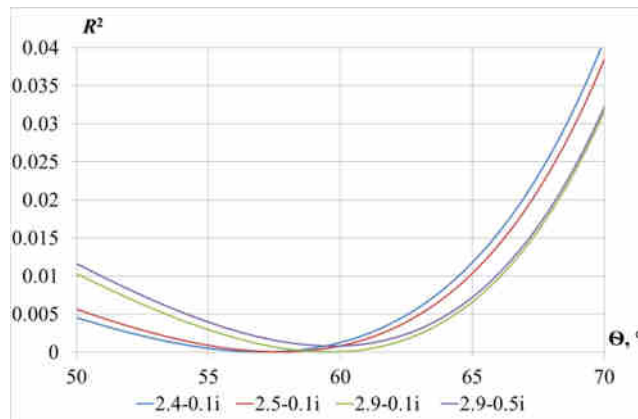


Рисунок 3.19 Результаты расчетов коэффициента отражения по мощности от полубесконечной среды на частоте 90 ГГц на вертикальной поляризации

Данная погрешность относится к первичным непосредственным измерениям коэффициента затухания, которая относительно невелика. Предполагается, что дифракционная ошибка существенно меньше 0,08, так как размеры апертуры кюветы составляли $300 \times 300 \text{ мм}^2$ для 140 ГГц и $300 \times 600 \text{ мм}^2$ для частот от 22 ГГц до 94 ГГц, то есть линейный размер много больше длины волны. На частотах 11 ГГц и 12,4 ГГц проводили измерения затухания в волноводе.

Погрешность определения коэффициента затухания объёмной воды $\alpha_{\text{ов}}$ находится из рассмотрения формул (3.12) и (3.13). Если принять справедливой процедуру коррекции при получении $\alpha_{\text{корр}}$, то дополнительные ошибки будут связаны с измерением M , $\rho_{\text{в}}$ и $\alpha'_{\text{в}}(-90^\circ\text{C})$. Относительная ошибка измерений для определения M : $\frac{\Delta M}{M} \sim 0,02$. $\alpha'_{\text{в}}(-90^\circ\text{C})$ колебалась для разных измерений от 0,1 до 0,2 от $\alpha'_{\text{в}}(0)$ при росте частоты от 11 ГГц до 140 ГГц. Её вклад в общий коэффициент затухания небольшой при температурах от 0°C до -30°C . Для плотности воды изменение $\frac{\Delta \rho_{\text{в}}}{\rho_0} \sim 0,06$ при изменении температуры от 0°C до -40°C . Результирующая ожидаемая ошибка измерений $\frac{\Delta \alpha_{\text{корр}}}{\alpha_{\text{корр}}} \sim 0,15$.

Ниже -40°C начинается фазовый переход воды в лёд, завершающийся при $-80^\circ\text{C} \div -90^\circ\text{C}$ оценка погрешности измерений в этой области наиболее сложна. Очевидно, что $\frac{\Delta \alpha_{\text{корр}}}{\alpha_{\text{корр}}}$ возрастает, возможно линейно от -40°C до -80°C и применение формул (3.12)-(3.14) некорректно. В этой области температур можно определять только ошибку измерений для $\alpha'_{\text{в}}$ (поровой воды), для которой $\Delta \alpha'_{\text{в}}/\alpha'_{\text{в}} \sim 0,15 - 0,2$.

Для определения ошибки, связанной с использованием широкой полосы частот шумового зондирующего излучения необходимо найти интеграл для среднего значения $\bar{\alpha}$:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{f_{\text{ср}}} \int_{f_1}^{f_2} \alpha(f) df, \quad (3.17)$$

где $f_{\text{ср}}$ – среднее значение частоты, $(f_2 - f_1)$ – полоса частот вблизи среднего значения. Полагая полосу $\sim 10\%$ от среднего значения получим оценки для частот

близких к частоте релаксации f_p (где изменение α наиболее быстрое) и вдали от этой частоты для $f = 2f_p$. Относительная ошибка $\Pi_4 = \frac{\alpha - \bar{\alpha}}{\alpha} \sim 0,01$ для частоты вблизи частоты релаксации. Суммарная относительная ошибка определения $\alpha_{\text{корр}}$ при этом практически не изменяется.

2) Замечания о погрешности модели при нахождении коэффициента затухания.

а) В модели считается, что монослой молекул воды на поверхности поры силикатного материала имел частоту релаксации значительно ниже 1 ГГц, то есть он не принимается во внимание. Однако при использовании других материалов эта толщина может превышать толщину монослоя. Доля связанной воды α также зависит от геометрии порового пространства, характера заполнения поры водой и распределения пор по размерам. Возможно большое разнообразие этих параметров. Если рассматривать силикатные материалы, то согласно модели сферических пор (раздел 2.2) доля свободной воды (близкой по свойствам объёмной воде) составляет для использованных сред 0,9-0,5.

б) При измерениях сред и нахождении свойств объёмной воды из измерений поровой воды используются низкие значения влажности, при которых отсутствует перколяция и сведена к минимуму проводимость пленок на границе силикат – жидкая вода, определяемая скачком ε' для двух сред. Это связано с тем, что первый слой адсорбированной воды для силикатов прочно связан и не отделяется от поверхности даже при нагревании до 150°C (данные с сайта Acros). Поэтому скачок ε' ослаблен и имеет место более плавный переход для значения действительной части диэлектрической проницаемости.

Решение задачи по коррекции восстановленных значений $\alpha_{\text{ов}}$ при определении свойств объёмной воды заключается в использовании априорной информации при нахождении зависимости $\alpha_{\text{корр}}(T)$. Для этой цели находится $\alpha'_{\text{ов}}(0)$, вычисленное из известных значений ε' и ε'' жидкой воды при 0°C. Найденные значения $\alpha_{\text{ов}}(T)$ делятся на нормирующий коэффициент g , равный отношению $\alpha_{\text{ов}}(0)/\alpha'_{\text{ов}}(0)$ и определяется $\alpha_{\text{корр}}$.

Таким путем устраняется ошибка для определения $\alpha_{\text{ов}}$ (для α – эта ошибка равна инструментальной ошибке). Представляется, что такой подход более физически обоснован, в отличие от подгоночных процедур под параметры модели Дебая, Гаврильяка-Негами с несколькими частотами релаксации.

3) Погрешности для коэффициента затухания, определяемые особыми состояниями воды.

Если вода оказывается в особом состоянии и её релаксация не подчиняется модели Дебая, то использовать априорную информацию не представляется корректным. В этом случае необходимо привлекать другие модели и физические предположения для восстановления характеристик компонент среды. Основным источником достоверной информации будут значения α среды, полученные из эксперимента.

4) Погрешности определения ε'' и ε' .

Основной вопрос о точности определения ε'' и ε' относится к области температур ниже $-20 \div -30^\circ\text{C}$, когда вклад воды в эффективную ε' среды становится меньше, чем тот же вклад сухого материала. В то же время вклад ε'' остаётся существенно большим в эффективное значение ε'' увлажнённой среды. В этом случае необходимы точные измерения одной из величин, что можно выполнить с использованием резонатора по сдвигу резонансной частоты. При полном заполнении резонатора точность измерений ε' составляет значение $\sim 0,1-0,01\%$, что позволяет определить ε' поровой воды. Данный вопрос будет рассмотрен в разделе 4.2 на конкретном примере, где будет показана возможность использования формул работы (Meissner, Wentz, 2004) для определения ε' переохлаждённой свободной воды в поровом пространстве.

Выводы.

Выполненная экспериментальная проверка, предлагаемых в главе 2 методик измерения параметров переохлажденной воды, показала следующее:

1. Широко используемые при измерениях сухих сред микроволновые методы плохо пригодны для изучения переохлажденной поровой воды. Рефракционная и

другие модели для смесей не позволяют определить параметры воды из результатов измерений для пористой среды при высоких значениях влажности.

2. Сложности измерений во многом обусловлены образованием неоднородностей среды (текстуры) из-за возможной миграции влаги при наличии градиента температуры, с размерами сравнимыми с длиной волны излучения и проявлением эффектов пространственной дисперсии. Кроме того, в образцах возникают неавтономные среды (на контакте поверхности частиц и жидкости), обладающие значительной проводимостью. При росте площади поверхности в случае нанопористых сред возникает сильное отличие предполагаемых и измеряемых свойств среды.

3. Существенное влияние на характеристики сред может оказывать эффект перколяции, который сильно изменяет электромагнитные свойства среды в некотором интервале влажностей и температуры. Для устранения этого эффекта при изучении компонентов среды необходимо выбирать влажность образцов ниже критического значения.

4. Проявление сегнетоэлектрических свойств, регистрируемых на низких частотах (1-100 Гц), возможно ниже -30°C , что приводит к образованию проводящих слоёв на границе переохлаждённой воды и гидрофильного материала пор из-за скачка ϵ_s с проводимостью на 5 порядков выше, чем у объёмной воды (Korobeynikov et al., 2005), что оказывает влияние на свойства сред в микроволновом диапазоне.

5. Наиболее эффективная методика исследования для устранения влияния текстуры – измерения в свободном пространстве с использованием широкополосных излучений, при которых происходит усреднение сигнала в пространстве и по некоторому частотному интервалу ($\sim 10\%$ от средней частоты).

6. Электромагнитные параметры увлажнённых пористых сред в области отрицательных температур могут принимать широкий интервал значений из-за многообразия структурных особенностей: текстуры, перколяции, появления неавтономных граничных сред.

7. Для изучения свободной воды в порах с микроволновыми свойствами, близкими к свойства объёмной воды, необходимо использовать нанопористые малоувлажнённые силикаты, в которых жидкость находится в поровом пространстве гранул и исключается миграция влаги между гранулами. При восстановлении параметров поровой воды целесообразно использование априорных данных, рассчитанных на основе формул для статистических смесей.

8. При выполнении условий, перечисленных в предыдущих пунктах, относительная ошибка измерений коэффициента затухания объёмной переохлаждённой воды (определяемой поглощением) при использовании увлажнённых силикатов в интервале температур от 0°C до -40°C $\sim 20\%$.

Глава 4. Результаты выполненных экспериментов

В предыдущей главе по материалам исследований различных методик были выбраны наиболее оптимальные из них с точки зрения достоверности получаемых результатов, а, именно, метод определения коэффициента затухания при измерениях в свободном пространстве с усреднением в полосе частот $\sim 10\%$ от средней частоты, а также резонаторный метод для определения свойств сухих сред и оценки свойств слабо увлажнённой среды в области глубокого переохлаждения. Кроме того, для получения сведений о свойствах объемной воды следует, как было выяснено, использовать слабо увлажненные среды (с влажностью не выше 10-15%). Сильно увлажненные среды обычно показывают более высокое значение α и, следовательно, ε' и ε'' из-за возникновения текстуры и перколяционных явлений.

Таким образом, увлажненные дисперсные среды имеют широкий интервал эффективных значений ε' , ε'' и α . Вместе с тем, для практических целей интерес представляет значение коэффициента затухания объемной переохлажденной воды $\alpha_{\text{корр}}$, зная который и используя подходящие модели структуры объекта, можно определить параметры любой увлажненной пористой среды. Значения ε' , ε'' и $\alpha'_в$ (для объемной воды) можно определить, если известны структура и её свойства в порах.

4.1. Результаты измерений коэффициента затухания увлажненных силикатов на частотах от 11 ГГц до 140 ГГц

4.1.1. Коэффициенты затухания поровой воды

Результаты первичных измерений коэффициента затухания переохлаждённой поровой воды $\alpha'_в$ (без коррекции), определяемого поглощением в среде без рассеяния, на частотах 11 ГГц, 12,4 ГГц, 22 ГГц, 34 ГГц, 94 ГГц и 140 ГГц представлены на рисунках 4.1 – 4.6. Приведены экспериментальные значения $\alpha'_в$,

полученные из формулы (3.11), а также расчётные значения для объёмной воды по модели (Meissner, Wentz, 2004) – $\alpha'_{\text{ов}}$.

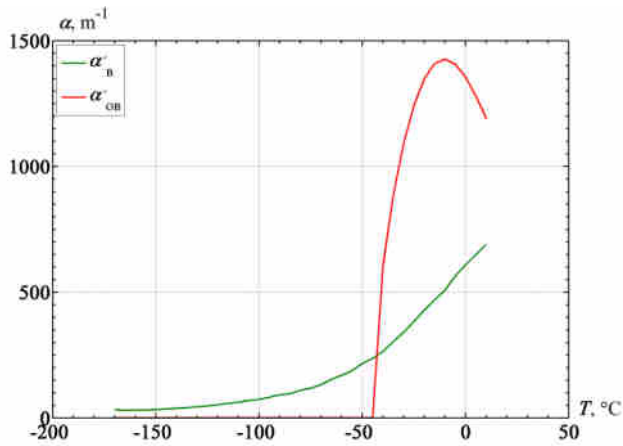


Рисунок 4.1 Зависимость коэффициента затухания переохлаждённой поровой воды от температуры, найденные в эксперименте на частоте 11 ГГц. Образец Acros90. Влажность 6,7%

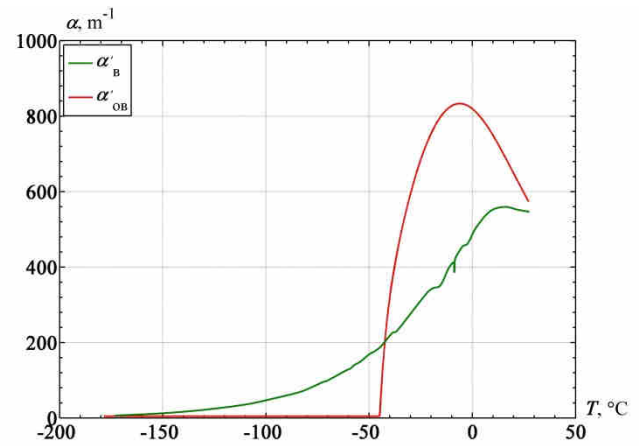


Рисунок 4.2 Зависимость коэффициента затухания от температуры (голубая), найденные в эксперименте на частоте 12,4 ГГц. Образец КСКГ. Влажность 7,8%

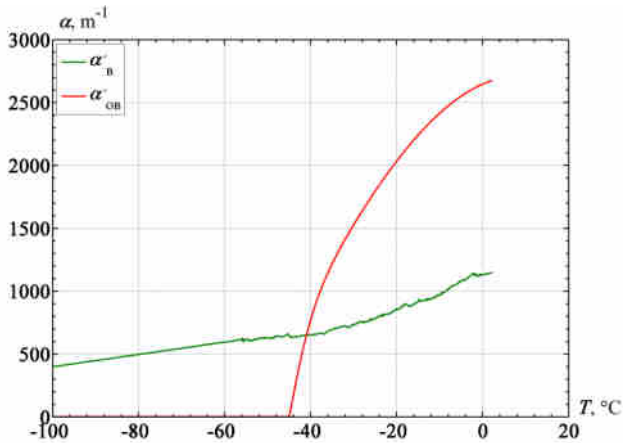


Рисунок 4.3 Зависимость коэффициента затухания от температуры, найденные в эксперименте на частоте 22 ГГц. Образец Acros90. Влажность 3,7%

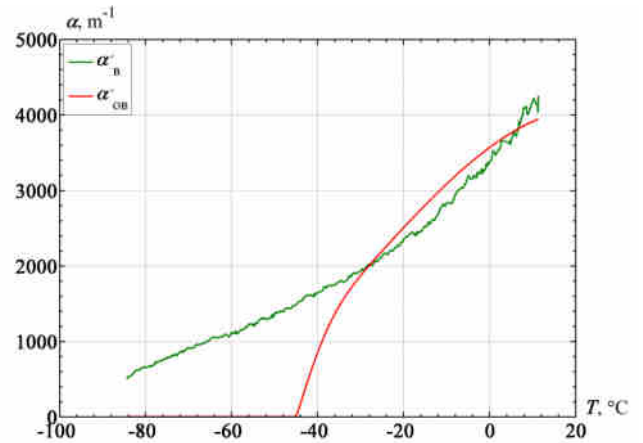


Рисунок 4.4 Зависимость коэффициента затухания от температуры, найденные в эксперименте на частоте 34 ГГц. Образец КСКГ. Влажность 6,9%

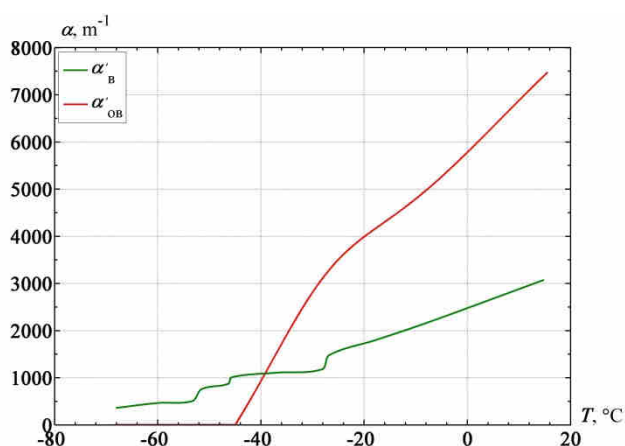


Рисунок 4.5 Зависимость коэффициента затухания от температуры, найденные в эксперименте на частоте 94 ГГц. Образец Acros90. Влажность 6,8%

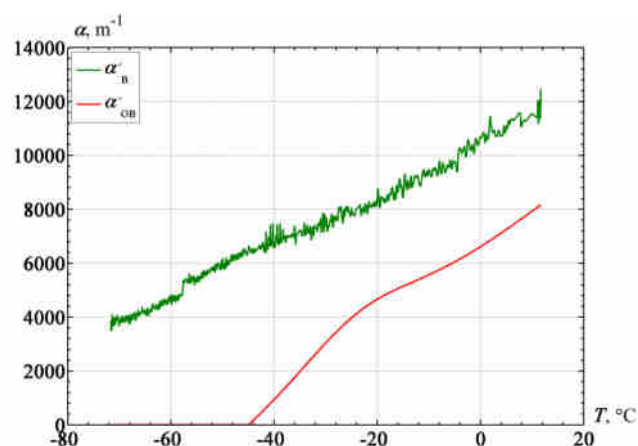


Рисунок 4.6 Зависимость коэффициента затухания от температуры, найденные в эксперименте на частоте 140 ГГц. Образец Acros90. Влажность 6,3%

Анализ зависимостей $\alpha'_v(T)$ позволяет сделать следующие выводы. Отличие коэффициента затухания поровой воды в области температур $0 \div -20^\circ\text{C}$ достигает 100% и более, что, как и ожидалось, определяется тем, что часть воды оказывается связанной с поверхностью пор. В некоторых случаях, однако, данные расчётов по существующим моделям и экспериментальные результаты практически совпадают. Это может быть связано с возникновением состояния воды в порах, когда в них образуются не смачивающие поверхность капли воды. Наиболее заметная обнаруженная в экспериментах особенность заключается в существовании значительного затухания микроволнового излучения при температурах ниже -40°C . Затухание простирается до температуры -120°C .

Этот результат интересен, поскольку при температурах ниже температуры гомогенной нуклеации (-42°C) объемная вода не существует, поэтому очевидно проявляется эффект порового пространства. Однако известно, что связанная вода на твердых поверхностях имеет частоту релаксации ~ 100 МГц (Komarov et al., 2005) и вряд ли такая вода может заметно поглощать излучение на частотах ~ 100 ГГц при температурах ниже -70°C . Если учесть, что при температурах ниже начала фазового перехода часть воды переходит в лед, то следует признать, что в образце возникает качественно новая среда, так как коэффициент затухания в

большинстве случаев еще остается значительным до температуры -70°C и ниже. Эта среда находится в прослойке между мономолекулярным слоем связанной воды и льдом, образовавшимся в центре поры.

В модели (Meissner, Wentz, 2004) были представлены две частоты релаксации ν_1 и ν_2 , где $\nu_1 \sim 10 - 20$ ГГц, а ν_2 имеет значение ~ 500 ГГц (при комнатной температуре). При понижении температуры ν_1 уменьшается до 0,1 ГГц и менее, ν_2 также уменьшается и может оказаться в области частот, на которых проводили измерения. В этой модели принято, что ν_1 и $\nu_2 \rightarrow 0$ при $T \rightarrow -45^{\circ}\text{C}$.

4.1.2. Коэффициенты затухания поровой воды, близкой по свойствам к объёмной воде

Для получения данных по затуханию поровой воды, близкой к объёмной воде, выполнена коррекция в соответствии с формулами (3.12) и (3.13) раздела 3.2. Значения $\alpha_{\text{корр}}$ в виде зависимостей от температуры приведены на рисунках 4.7–4.12 в частотном интервале от 11 ГГц до 140 ГГц.

При использовании априорной информации (расчётных данных по модели (Meissner, Wentz, 2004)) проводили следующие операции:

1. Определяли коэффициент g для коррекции коэффициента затухания двумя способами: первый, обозначенный ν_1 и 1 в первом индексе, рассчитывался как $\alpha'_{\text{в}}/\alpha'_{\text{ов}}$; второй, обозначенный ν_2 и 2 в первом индексе, рассчитывался как $(\alpha'_{\text{в}} - \alpha'_{\text{в}}(-90^{\circ}\text{C}))/\alpha'_{\text{ов}}$.

2. Для температур выше -45°C действительная часть ДП принималась равной расчётной по модели (Meissner, Wentz, 2004), ниже этой температуры ϵ' воды принимали равной: 1 вариант – значению ϵ' при $-44,5^{\circ}\text{C}$ по (Meissner, Wentz, 2004), что составляло для большинства экспериментов 2,3; 2 вариант – полагая, что вода ниже -45°C замерзает, принимали ϵ' равной 3,16, как для льда (Warren, 1984).

В результате расчёта ϵ'' получились 4 варианта, обозначенные индексами 11, 12, 21 и 22. Первая цифра обозначает вариант коррекции g , вторая ϵ' .

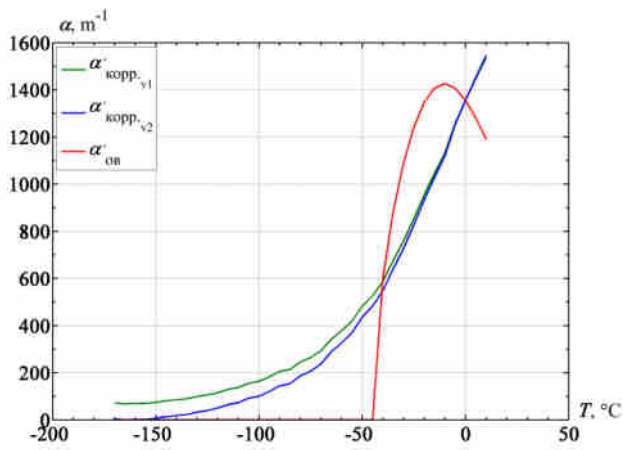


Рисунок 4.7 Зависимость коэффициента затухания переохлаждённой воды от температуры (после коррекции), найденные в эксперименте на частоте 11 ГГц. Образец Асгос90. Влажность 6,7%

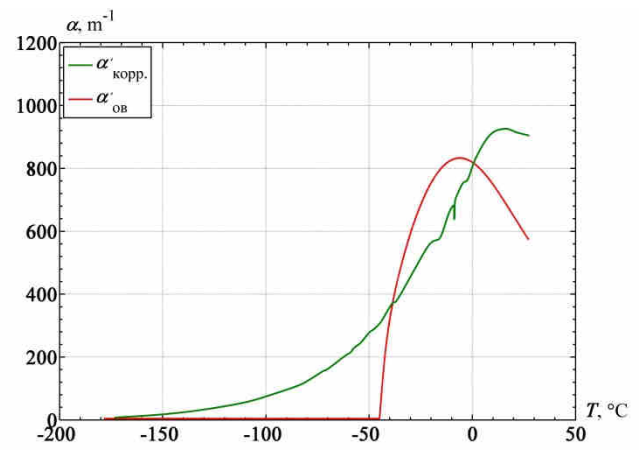


Рисунок 4.8 Зависимость коэффициента затухания переохлаждённой воды от температуры (зеленая после коррекции), найденные в эксперименте на частоте 12,4 ГГц. Образец КСКГ. Влажность 7,8%

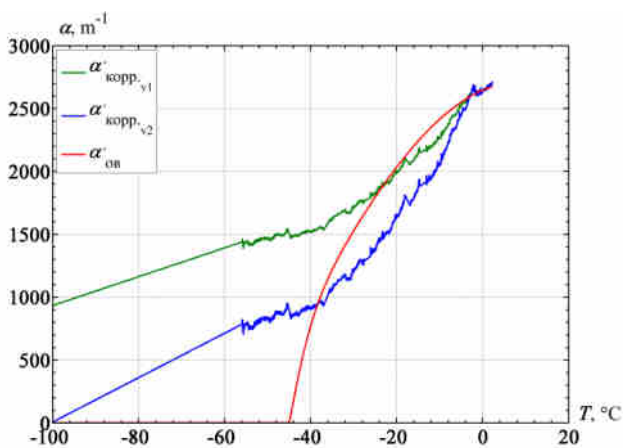


Рисунок 4.9 Зависимость коэффициента затухания переохлаждённой воды от температуры (после коррекции), найденные в эксперименте на частоте 22 ГГц. Образец Асгос90. Влажность 3,7%

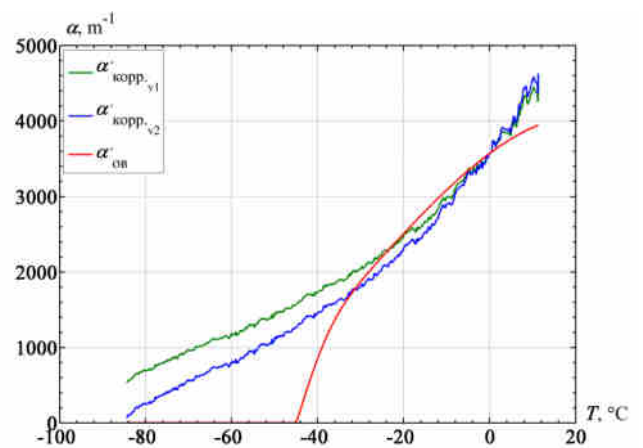


Рисунок 4.10 Зависимость коэффициента затухания переохлаждённой воды от температуры (после коррекции), найденные в эксперименте на частоте 34 ГГц. Образец КСКГ. Влажность 6,9%

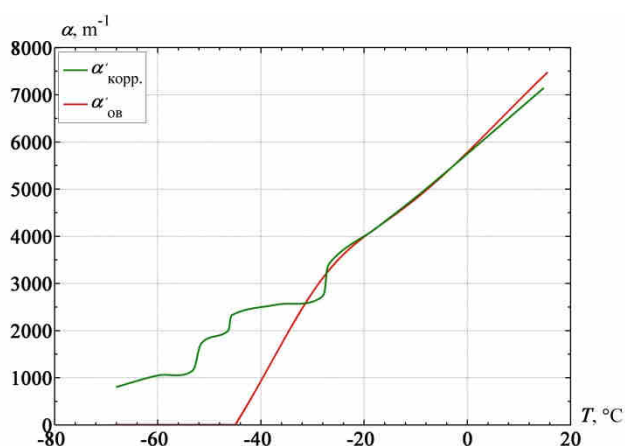


Рисунок 4.11 Зависимость коэффициента затухания переохлаждённой воды от температуры (после коррекции), найденные в эксперименте на частоте 94 ГГц. Образец Асгос90. Влажность 6,8%

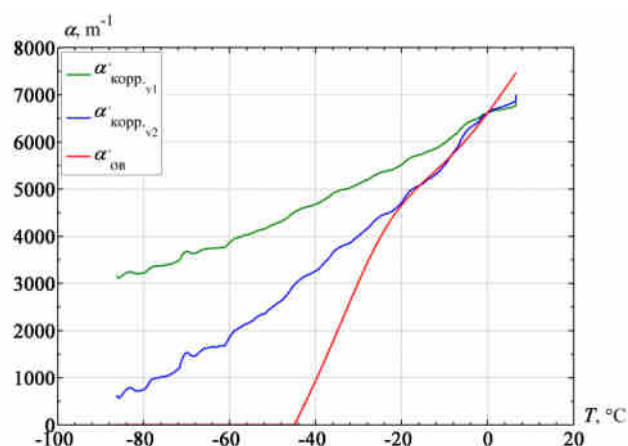


Рисунок 4.12 Зависимость коэффициента затухания переохлаждённой воды от температуры (после коррекции), найденные в эксперименте на частоте 140 ГГц. Образец Асгос90. Влажность 6,3%

4.2. Результаты резонаторных измерений действительной части относительной диэлектрической проницаемости увлажненных пористых сред

При измерениях α , $\alpha'_в$ и, в определённой степени, для $\alpha_{ов}$ обеспечивается достаточно высокая точность измерения этого параметра среды, однако возникает вопрос о точности восстановления значений ϵ' и ϵ'' , поскольку необходимо дополнительное измерение для получения двух уравнений. Кроме ошибок, связанных с появлением трудно контролируемых неоднородностей, имеются особенности параметров сред при определении ϵ' и ϵ'' , влияющих на точность измерений. Значение ϵ'' для воды вблизи 0°C на 2-3 порядка выше, чем у сухого силикагеля, в то же время значения ϵ' близки по величине в области наиболее интересных не исследованных температур (ниже -20°C). Поэтому возникают затруднения при определении ϵ' воды, поскольку эта величина для мало увлажненного силикагеля слабо зависит от температуры. В разделе 3.2 было отмечено, что по результатам ЯМР измерений при температурах ниже -40°C частота релаксации воды в порах падает до 10^{-8} с и, далее, почти не изменяется до

температуры -70°C , до которой проводили эксперименты (Liu et al., 2004). Исследования проводили для пор диаметром 1,8 нм.

Для уточнения данного вопроса был применён резонаторный метод измерений. Во-первых, по искажению резонансной линии пропускания резонатора можно оценить степень однородности среды и пригодности использования простых теорий статистических смесей при определении диэлектрической проницаемости, во-вторых, высокая точность измерения частоты позволяет определить характер изменения ϵ' среды от температуры и определить эту величину для воды.

В одном из экспериментов использовали прямоугольный резонатор с типом колебаний H_{101} при измерениях на проход. Резонатор имел собственную частоту колебаний 15,6 ГГц. Изучали силикагель Acros90 с весовой влажностью 3%. После измерений увлажненной среды, ее высушивали и проводили новые измерения, которые позволили определить параметры сухого силикагеля. При измерениях производили сглаживание формы резонансной кривой, на которой наблюдали слабые осцилляции. Результаты измерений представлены на рисунке 4.13.

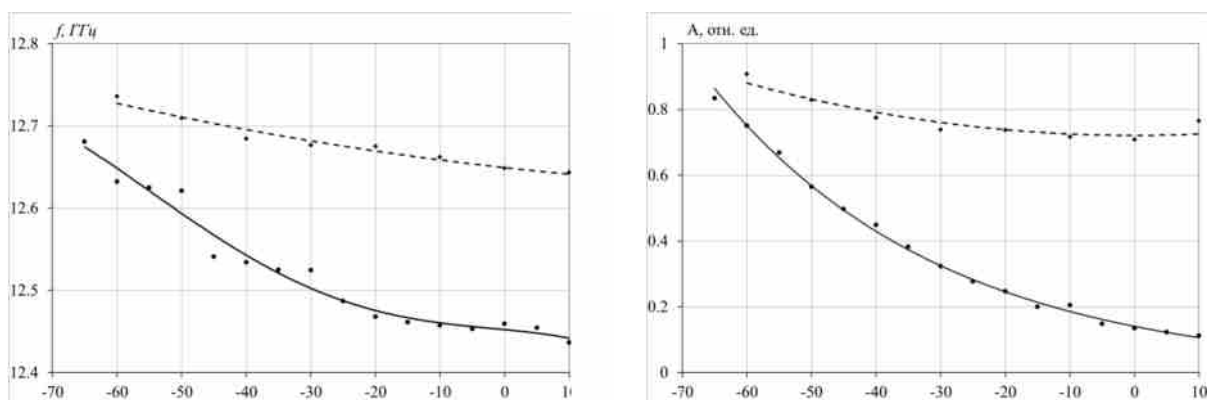


Рисунок 4.13 а) Изменение резонансной частоты резонатора от температуры вблизи 12,6 ГГц с сухим (1) и слабо увлажненным (2) силикагелем Acros90; б) изменение амплитуды пропускаемой мощности сигнала резонатором

Из измерений по сдвигу резонансной частоты была определена ϵ' воды с использованием рефракционной модели. При этом определяли долю связанной воды путем подгонки значения ϵ' воды к расчетному значению (использовали

априорную информацию) при уменьшении доли свободной воды. Весовая влажность воды в порах, имеющей свойства объемной воды, оказалась равной 0,9%. Для нее значение $\varepsilon' = 6,4$ при -30°C , что совпадает с расчетом по известной модели. При -60°C действительная часть диэлектрической проницаемости этой воды составила 3,1, что соответствует значению для льда при данной температуре (Warren, 1984). Разница резонансных частот для увлажненного и сухого силикагеля при -65°C около 0,1 ГГц, что соответствует сухому и заполненному льдом силикагелю при данной влажности.

Из полученных оценок сделан вывод о том, что ε' воды до температуры ее замерзания можно принять, вычисленной из модели (Meissner, Wentz, 2004); после фазового перехода воды в лед эту величину следует принять равной 3,1, соответствующей кристаллическому льду, что также совпадает с расчётом по указанной модели.

Из графиков рисунок 4.13 следует, что фазовый переход воды в лед для силикагеля Acros с диаметром пор 9 нм и влажностью 3% завершается вблизи -65°C , где амплитуды пропускания резонатора выравниваются для сухой и влажной сред.

4.3. Результаты определения мнимой части относительной диэлектрической проницаемости переохлажденной объемной воды

Основная трудность восстановления значений диэлектрической проницаемости объемной воды связана с некоторой неопределенностью толщины слоя связанной воды, который может иметь значение 1-2 размера молекулы воды. Неизвестно точное распределение кластеров по геометрическим размерам. Поэтому, естественно, значение $\alpha'_в$ вблизи 0°C отличалась от вычисленных для известных свойств воды $\alpha'_{ов}$ при 0°C на 10-100% и более. При обработке данных для устранения этой неопределенности использовали априорную информацию — хорошо известные измеренные значения действительной и мнимой частей ε для воды при 0°C .

Как показано в предыдущей главе, ε' воды в порах, не адсорбированной поверхностью, при резонаторных измерениях соответствует модели (Meissner, Wentz, 2004), поэтому для нахождения ε'' из $\alpha_{\text{корр}}$ по формулам (3.12-3.14) можно также использовать известные значения для ε' переохлажденной воды. Результаты определения ε'' представлены на рисунках 4.14-4.19 для частот 11 ГГц, 12,4 ГГц, 22 ГГц, 34 ГГц, 94 ГГц и 140 ГГц.

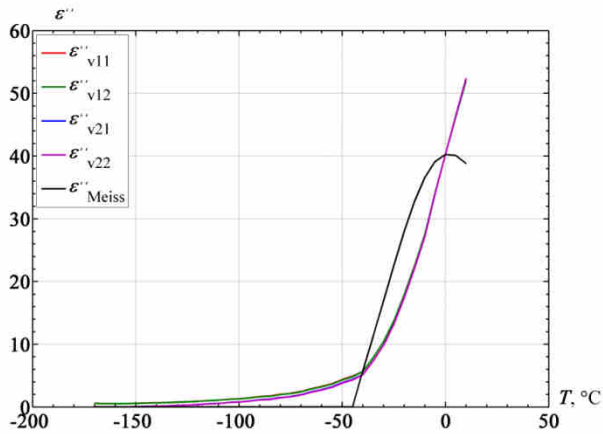


Рисунок 4.14 Результаты определения ε'' переохлажденной поровой воды с использованием априорной информации для увлажненного Acros90 ($W=3,3\%$) для частоты 11 ГГц. Черная линия – расчёт по модели (Meissner, Wentz, 2004)

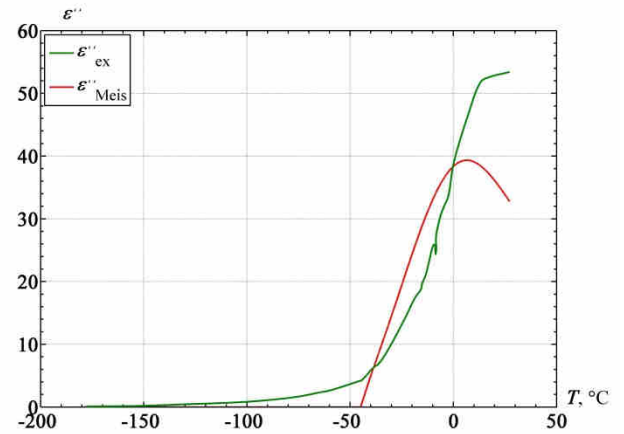


Рисунок 4.15 Результаты определения ε'' переохлажденной поровой воды с использованием априорной информации для увлажненного КСКГ ($W=7,8\%$) для частоты 12,4 ГГц

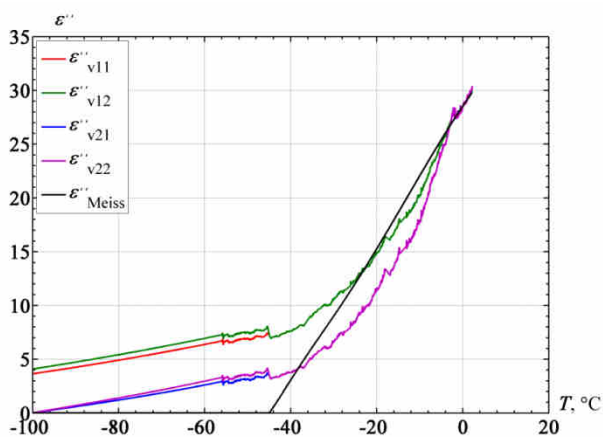


Рисунок 4.16 Результаты определения ε'' переохлажденной

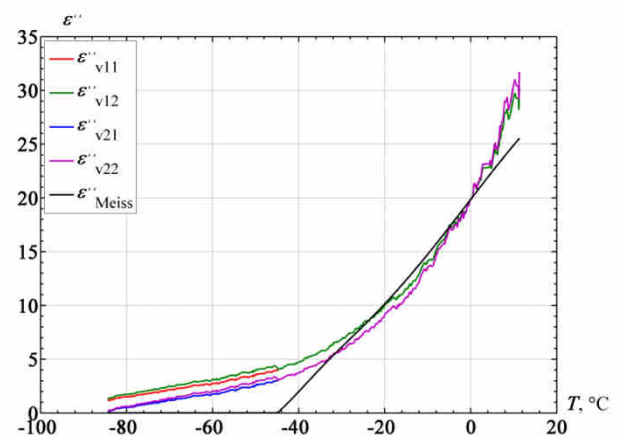


Рисунок 4.17 Результаты определения ε'' переохлажденной

поровой воды с использованием априорной информации для увлажненного Acros90 ($W=3,7\%$) для частоты 22 ГГц. Черная линия – расчёт по модели (Meissner, Wentz, 2004)

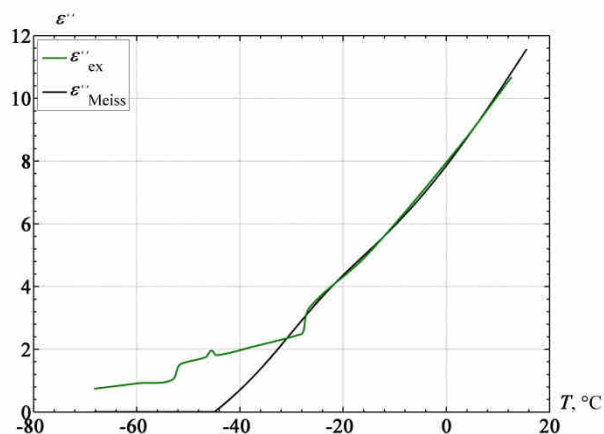


Рисунок 4.18 Результаты определения ϵ'' переохлажденной поровой воды с использованием априорной информации для частоты 94 ГГц. Образец силикагеля Acros (средний размер пор 9 нм). Весовая влажность 6,8%. Чёрная линия – расчёт по модели (Meissner, Wentz, 2004)

Для частоты 34 ГГц наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений ϵ'' до температуры -20°C . На частоте 94 ГГц отличие при этой температуре составляет 20%, а для частоты 140 ГГц $\sim 40\%$. При -40°C наблюдаются сильные расхождения эксперимента и расчетов по модели (Meissner, Wentz, 2004): для частоты 34 ГГц приблизительно в два раза, для 94 ГГц приблизительно в 5 раз, а для 140 ГГц ~ 7 раз.

Очевидно, в области температур $-30^{\circ}\text{C} \div -40^{\circ}\text{C}$, где ранее не проводились эксперименты, проявляется дополнительный механизм поглощения, создающий существенно отличные значения α и ϵ'' от имеющихся моделей диэлектрической проницаемости переохлажденной воды.

поровой воды с использованием априорной информации для увлажненного КСКГ ($W=6,9\%$) для частоты 34 ГГц. Черная линия – расчёт по модели (Meissner, Wentz, 2004)

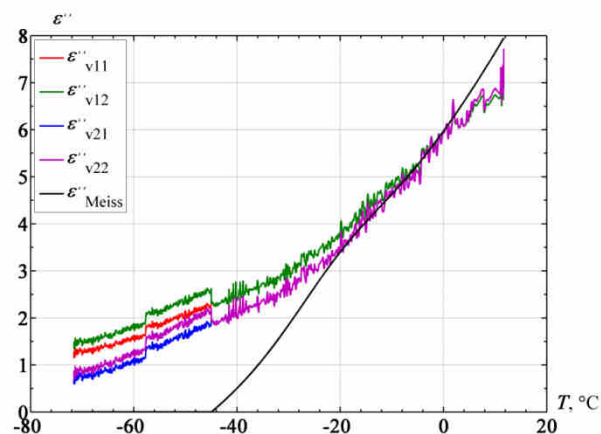


Рисунок 4.19 Результаты определения ϵ'' переохлажденной поровой воды, не связанной с поверхностью пор, на частоте 140 ГГц. Образец Acros90. Влажность 6,3%

4.4. Особенности микроволновых свойств системы «увлажнённая пористая среда» при температурах в области -45°C

Для анализа причины повышенных электромагнитных потерь переохлажденной поровой воды при температурах ниже -30°C была определена разность $\Delta\varepsilon'' = \varepsilon''_{\text{эксп.}} - \varepsilon''_{\text{расч.}}$, где $\varepsilon''_{\text{эксп.}}$ – найденное из экспериментов значение для свободной воды в порах, $\varepsilon''_{\text{расч.}}$ – расчетное значение для объемной воды на основе известной модели (Meissner, Wentz, 2004). На рисунках 4.20 и 4.21. приведён в качестве примера график $\Delta\varepsilon''$ для частот 34 ГГц и 140 ГГц.

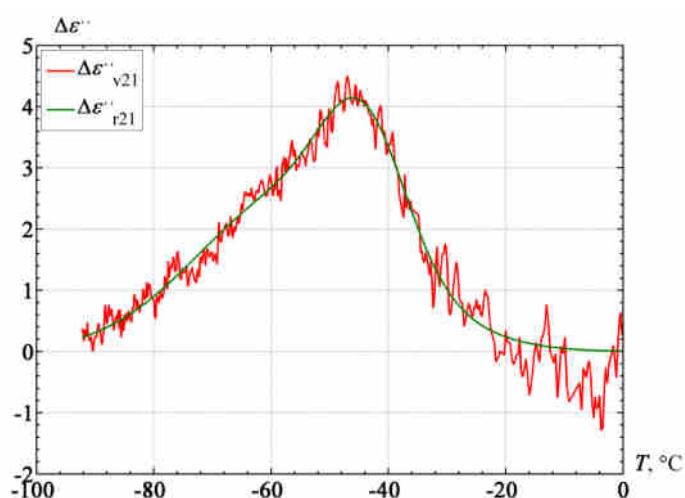


Рисунок 4.20 Разность значений измеренной и расчетной ε'' для воды в порах, близкой по свойствам к объемной воде, и объемной воды в зависимости от температуры на частоте 34 ГГц

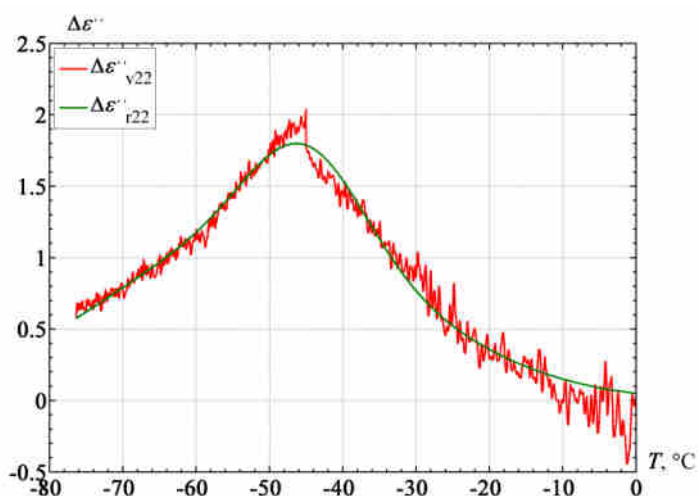


Рисунок 4.21 Разность значений измеренной и расчетной ε'' для воды в порах, близкой по свойствам к объемной воде, и объемной воды в зависимости от температуры на частоте 140 ГГц

Аналогичные данные получены и для других частот в интервале от 11 ГГц до 140 ГГц. Найденные графики для $\Delta\epsilon''$ имеют характерный экстремум при температуре -45°C . Этот экстремум не является ошибкой или неправильной обработкой данных, а явно наблюдается на некоторых первичных экспериментальных зависимостях для α , например, это видно на графиках зависимостей для частот 22 ГГц, 94 ГГц и 140 ГГц (рисунок 4.3, 4.5, 4.6).

Полученные зависимости для $\Delta\epsilon''$ были аппроксимированы суммой двух гауссовых функций в интервале температур от -70°C до -20°C :

$$\Delta\epsilon'' = a_1 e^{-\left(\frac{T-T_1}{c_1}\right)^2} + a_2 e^{-\left(\frac{T-T_2}{c_2}\right)^2}, \quad (4.1)$$

где T – температура среды в градусах Цельсия.

Для анализа ϵ'' в исследуемом диапазоне частот были найдены T_1 , T_2 , a_1 , a_2 , c_1 , c_2 при измерениях на различных типах силикагелей – таблица 4.1.

Таблица 4.1 – Значения параметров в формуле для $\Delta\epsilon''$

		<i>f, ГГц</i>														
Варианты		94	94	11	22	34	94	140	140	11	22	22	34	34	94	140
11	<i>g</i>	0.59	0.32	0.45	0.43	1.00	0.43	1.61	0.61	0.51	0.33	0.55	1.02	0.95	0.77	2.07
	$\Delta\alpha$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	ϵ'	2.32	2.32	3.33	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	3.33	2.32	2.32	2.34	2.32	2.32	2.32
	a_1	0.80	-4.58	4.58	5.47	8.31	1.53	1.30	1.01	5.23	1.01	2.36	5.70	2.89	3.32	1.14
	$T_1, ^\circ\text{C}$	-42.14	-66.96	-50.70	-46.35	-48.49	-44.30	-43.29	-42.34	-50.74	-44.57	-45.55	-45.44	-45.22	-50.17	-42.69
	c_1	7.87	13.01	8.39	13.13	29.31	8.63	15.56	15.10	9.37	3.44	4.79	29.08	11.78	28.11	16.94
	a_2	2.24	8.24	2.38	6.42	4.64	0.71	1.22	1.97	2.90	4.55	2.07	-0.53	2.24	0.48	1.35
	$T_2, ^\circ\text{C}$	-54.93	-87.40	-81.43	-74.11	-90.89	-62.40	-66.41	-67.67	-81.26	-49.45	-55.57	-60.46	-66.51	-72.27	-67.84
	c_2	34.70	50.14	24.69	22.17	23.25	14.50	38.16	45.01	25.72	15.65	8.5	7.94	21.18	7.67	45.11
12	<i>g</i>	0.59	0.32	0.45	0.43	1.00	0.43	1.61	0.61	0.51	0.33	0.55	1.02	0.95	0.77	2.07
	$\Delta\alpha$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
	ϵ'	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16
	a_1	0.71	1.98	4.50	6.22	5.05	1.69	1.68	1.07	5.15	-0.38	2.61	5.95	3.12	2.65	2.55
	$T_1, ^\circ\text{C}$	-43.94	-47.13	-50.62	-47.76	-45.51	-45.25	-45.85	-44.85	-50.66	-38.81	-45.91	-46.72	-46.09	-47.20	-41.38
	c_1	8.27	6.57	8.31	13.71	24.27	9.10	17.24	15.99	9.31	2.96	4.86	29.15	12.05	26.73	43.84
	a_2	2.52	2.94	2.34	6.44	6.23	0.80	1.54	2.19	2.86	5.45	2.33	-0.48	2.47	1.42	-1.39
	$T_2, ^\circ\text{C}$	-56.13	-60.84	-81.07	-77.37	-85.01	-63.99	-95.86	-70.28	-80.92	-48.88	-55.91	-61.80	-67.35	-65.30	-15.87
	c_2	33.94	48.25	24.42	22.87	53.91	13.17	55.19	45.95	25.44	14.64	8.45	7.37	21.16	26.06	24.01
21	<i>g</i>	0.44	0.18	0.43	0.28	0.45	0.43	1.31	0.35	0.48	0.26	0.48	0.98	0.82	0.46	1.54
	$\Delta\alpha$	867.19	855.56	30.45	398.00	1986.73	25.00	2000.00	1700.00	43.44	193.00	193	135.00	450.00	1700.00	3500.00
	ϵ'	2.32	2.32	3.33	2.32	2.32	2.32	2.32	2.32	3.33	2.32	2.32	2.34	2.32	2.32	2.32
	a_1	3.30	0.78	16.75	2.52	2.07	1.51	1.93	1.10	4.74	2.44	1.43	0.94	2.32	2.15	1.82
	$T_1, ^\circ\text{C}$	-51.44	-42.85	-47.37	-45.57	-44.17	-44.35	-40.10	-41.72	-48.60	-44.93	-45.94	-45.85	-45.50	-50.13	-37.97
	c_1	17.72	60.10	1.95	4.62	9.96	8.50	29.30	13.63	6.93	5.29	3.22	5.27	8.38	20.23	31.33
	a_2	-1.81	2.48	2.88	2.87	2.59	0.67	-1.12	0.81	2.93	1.74	1.05	4.92	1.65	-0.25	-1.00
	$T_2, ^\circ\text{C}$	-53.80	-46.69	-64.90	-54.49	-56.07	-62.19	-21.47	-61.91	-70.48	-53.99	-53.34	-43.86	-61.90	-55.86	-19.71
	c_2	10.43	6.77	15.59	7.93	23.31	14.35	17.13	23.24	18.62	8.49	6.8	29.94	15.81	7.84	20.48

		$f, \Gamma\Gamma\text{ц}$														
Варианты		94	94	11	22	34	94	140	140	11	22	22	34	34	94	140
22	g	0.44	0.18	0.43	0.28	0.45	0.43	1.31	0.35	0.48	0.26	0.48	0.98	0.82	0.46	1.54
	$\Delta\alpha$	867.19	855.56	30.45	398.00	1986.73	25.00	2000.00	1700.00	43.44	193.00	193	135.00	450.00	1700.00	3500.00
	ϵ'	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16	3.16
	a_1	0.73	2.77	51.15	2.80	2.08	1.66	1.97	1.76	4.67	2.70	1.62	6.54	2.53	2.33	0.70
	$T_1, ^\circ\text{C}$	-41.66	-47.11	-47.42	-46.04	-45.19	-45.24	-47.25	-38.98	-48.52	-45.41	-46.19	-51.64	-46.17	-51.04	-45.09
	c_1	8.22	6.64	1.50	4.81	9.80	8.93	17.58	35.80	6.83	5.43	3.3	32.70	8.63	20.07	11.10
	a_2	1.72	0.83	2.81	3.19	2.90	0.76	0.52	-1.30	2.90	1.91	1.17	-2.16	1.82	-0.22	1.15
	$T_2, ^\circ\text{C}$	-52.96	-51.03	-65.03	-55.24	-56.40	-63.76	-71.98	-20.05	-70.20	-54.54	-53.63	-71.53	-62.51	-57.69	-51.92
	c_2	22.32	67.67	15.49	8.18	23.47	13.26	9.56	17.53	18.39	8.39	6.88	24.68	15.77	5.60	29.45
Материал		Acros60	Acros60	Acros90	Acros90	Acros90	Acros90	Acros90	Acros90	КСКГ	КСКГ	КСКГ	КСКГ	КСКГ	КСКГ	КСКГ
$W, \%$		6.85	8	6.7	3.7	3.3	6.84	6.32	3.9	5.74	3.8 v1	3.8 v2	3.67	6.93	5	5.7

Как было выяснено в экспериментах значение T_1 в пределах ошибок измерений не зависит от вида материала и близко -45°C – рисунок 4.22.

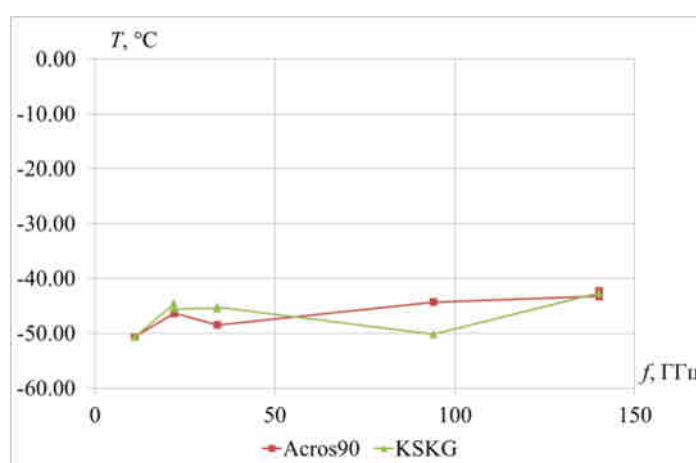


Рисунок 4.22 Зависимость от частоты параметра T_1 для силикагелей Acros90 и КСКГ.

Параметры a_1 , a_2 , c_1 , c_2 по результатам измерений КСКГ и Acros90 можно представить линейными функциями частоты:

$$\begin{aligned} a_1 &= 5,5 - 0,032f; & a_2 &= 3 - 0,014f; \\ c_1 &= 7,5 + 0,09f; & c_2 &= 15 + 0,11f, \text{ где } f \text{ – в } \Gamma\Gamma\text{ц.} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Поскольку T_2 колеблется в широких пределах (что возможно зависит от случайных причин, связанных с приготовлением образцов), был сделан вывод о том, что для объемной воды $\Delta\epsilon''$ может быть представлена одной гауссовой зависимостью с $T_1 = -45^\circ\text{C}$.

$$\Delta\epsilon'' = ae^{-\left(\frac{T-T_1}{c}\right)^2} \quad (4.3)$$

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

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{Meiss} + (a_0 + a_3 f) e^{-\left(\frac{T-T_1}{c}\right)^2}, \quad (4.4)$$

здесь ε''_{Meiss} – значение ε'' вычисленное из работы (Meissner, Wentz, 2004), $T_1 = -45^\circ\text{C}$, $c_3 = 11 + 0,1f$, $a_0 = 8,5$, $a_3 = -0,044$, f – частота в гигагерцах. Для ε' переохлажденной объемной воды: $\varepsilon' = \varepsilon'_{Meiss}$ – для температур от 0°C до начала фазового перехода. Для практических целей следует учитывать фазовый переход, при котором часть воды в твёрдом состоянии имеет (ε'_{ice}); $\varepsilon' = \varepsilon'_{ice}$ для температур после завершения фазового перехода воды в лед.

Из анализа результатов можно предположить, что второй член в формуле (4.1) связан с отличиями в структуре воды в порах от предложенной в настоящем исследовании модели и определяется особенностями химического состава пор, их геометрией и характером заполнения водой порового пространства. При этом T_2 испытывает отклонение в ту или иную сторону от значения -45°C в пределах от -20°C до -70°C . Если эти отклонения исчезают и формула (4.1) переходит в (4.3) для чисто объемной воды (которая при этих температурах существует только в порах нанометровых размеров и, возможно, в экстремально малых частицах водного аэрозоля).

Зависимости ε' , ε'' и $\Delta\varepsilon''$ от частоты для различных температур представлены на рисунках 4.23-4.25.

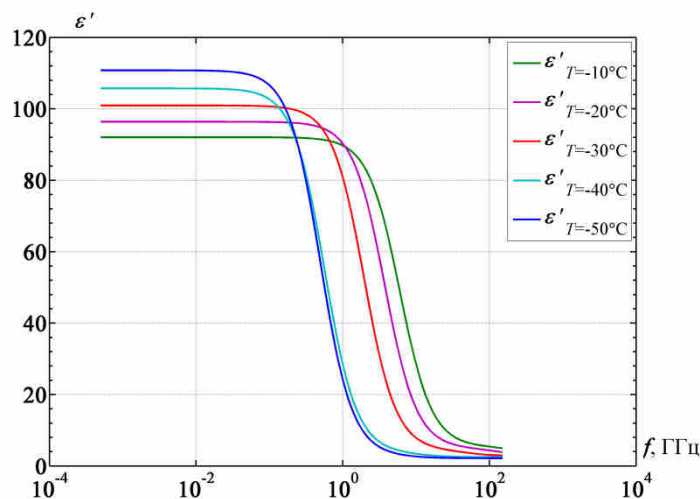


Рисунок 4.23 Частотная зависимость действительной части относительной диэлектрической проницаемости для различных температур ниже 0°C

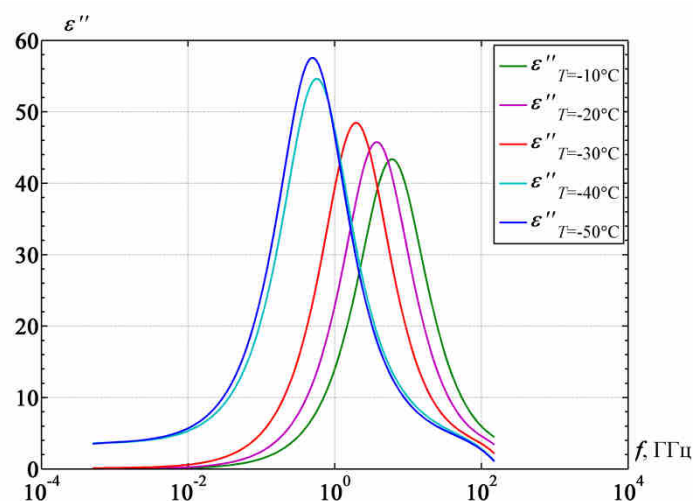


Рисунок 4.24 Частотная зависимость мнимой части относительной диэлектрической проницаемости для различных температур ниже 0°C

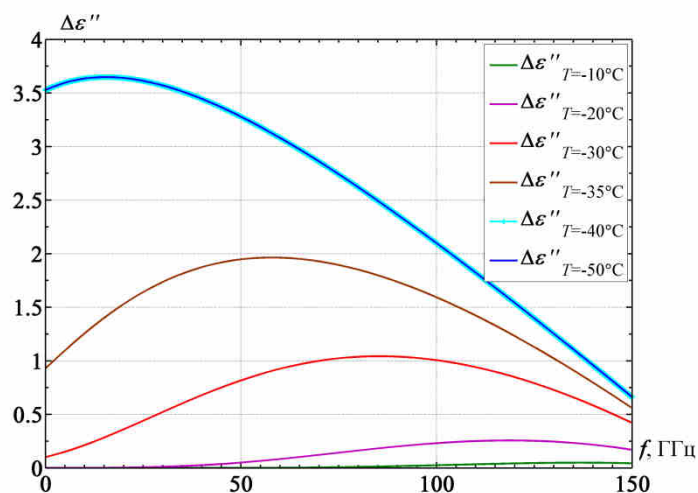


Рисунок 4.25 Частотная зависимость добавочного члена к мнимой части относительной диэлектрической проницаемости для различных температур ниже 0°C , определённого из формулы (4.4)

Достоверность полученных результатов может быть подтверждена косвенно данными других исследователей по измерениям теплоемкости C_p в порах силиката МСМ-41 (рисунок 1.3) в области $-70^{\circ}\text{C} \div +17^{\circ}\text{C}$. На рисунке 4.26 приведены результаты измерений C_p , а также изобарического коэффициента теплового расширения и для объемной воды в доступной области температур. Представленные графики для C_p и полученные для $\Delta\varepsilon''$ обнаруживают подобие, которое можно объяснить ростом флуктуации энтропии среды δS , так как $\delta S \sim C_p$ (Anisimov, 2012). При росте δS наблюдаются также флуктуации плотности

объёмной воды и можно ожидать роста электромагнитных потерь в среде из-за появления колебательных степеней свободы.

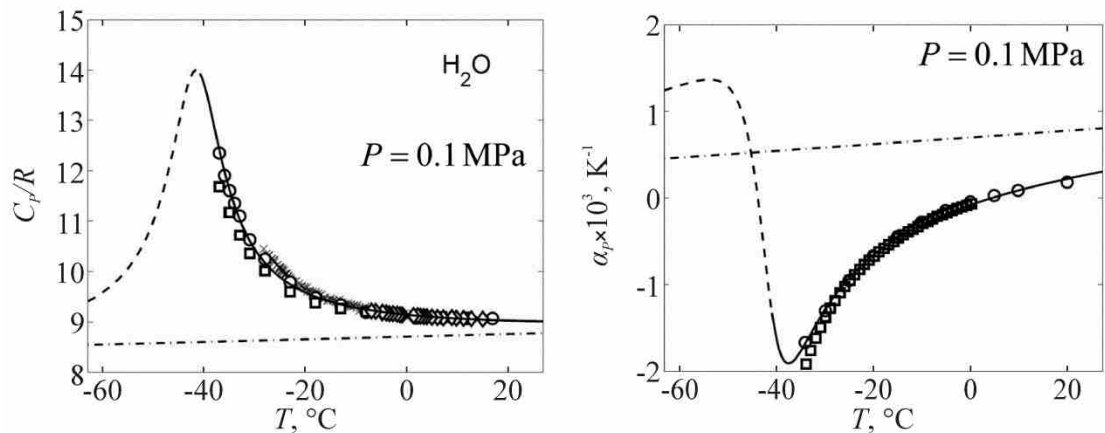


Рисунок 4.26 Результаты измерений теплоемкости и изобарического коэффициента теплового расширения (Anisimov, 2012)

С использованием формулы (4.4) найдены значения α для объёмной воды на частотах 30 ГГц и 90 ГГц в зависимости от температуры (рисунок 4.27а) и в зависимости от частоты при температурах -40°C и -20°C (рисунок 4.27б).

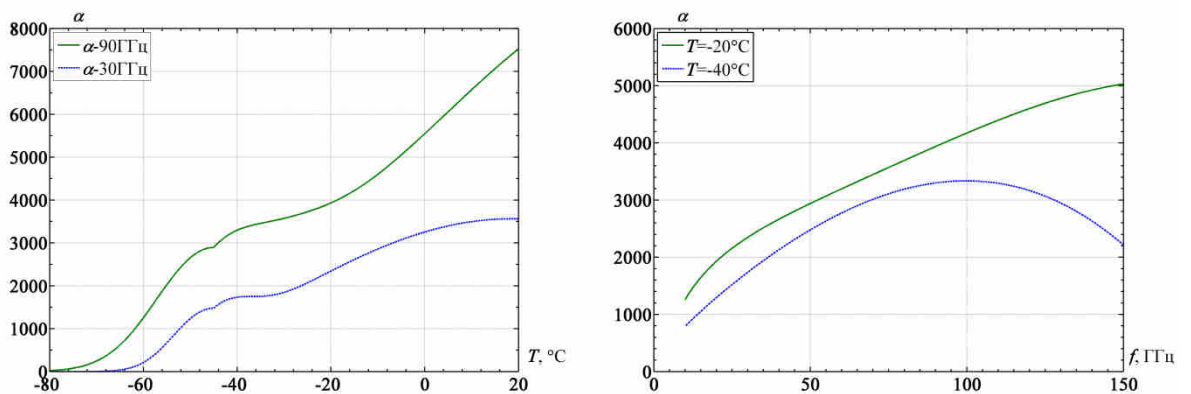


Рисунок 4.27 Зависимости коэффициента затухания объёмной воды от температуры и частоты (с использованием формулы (4.4))

Выполнено сравнение расчётов по формуле (4.4) для отношения $\alpha(T)/\alpha(0)$ – для объёмной воды с данными работы (Кутуза и др., 2016) – рисунок 4.28.

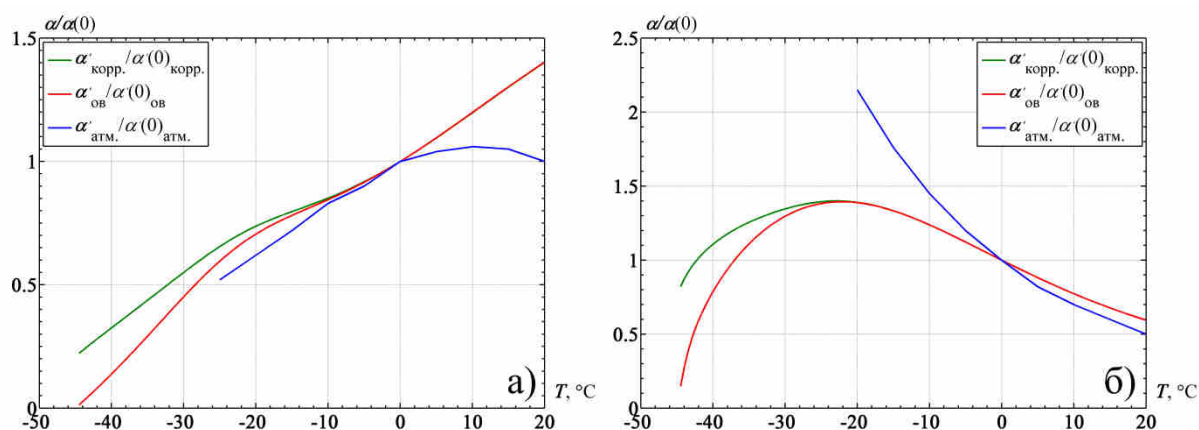


Рисунок 4.28 Зависимости от температуры отношения $\alpha(T)/\alpha(0)$ для длин волн: а) – 2 мм, б) – 5 см. Красные линии – данные (Meissner, Wentz, 2004), синие линии – данные (Кутуза и др., 2016), зелёные линии – расчёт с учётом формулы (4.4)

4.5. Измерения электромагнитных потерь увлажненных пористых искусственных и природных сред

Было также измерено затухание в различных средах для широкого интервала влажности и охлаждения в более широком интервале температур до $-160^{\circ}\text{C} \div -190^{\circ}\text{C}$. Такие измерения показывают диапазон изменения затухания, который имеет место в природных образованиях и позволяет сделать дополнительные выводы. Исследовали цеолит, соленый лед, древесину, силикагели КСКГ и Acros, материал SBA-15.

Измерения были выполнены в прямоугольном волноводе сечением $3,4 \times 7,2$ мм² длиной 16 мм на частотах 15,5 ГГц, 34 ГГц, 94 ГГц и 140 ГГц. На частоте 15,5 ГГц использовали прямоугольный волновод сечением 23×10 мм² длиной 180 мм. Для уменьшения отражения излучения использовали скошенные торцы образцов под углом 45° к оси волновода. На частотах 94 ГГц и 140 ГГц секция волновода оказывалась сверхразмерной; в данных измерениях проходящей мощности использовали монохроматическое излучение.

Результаты измерений для частоты 15,5 ГГц для льда содового водоема приведены на рисунке 4.29.

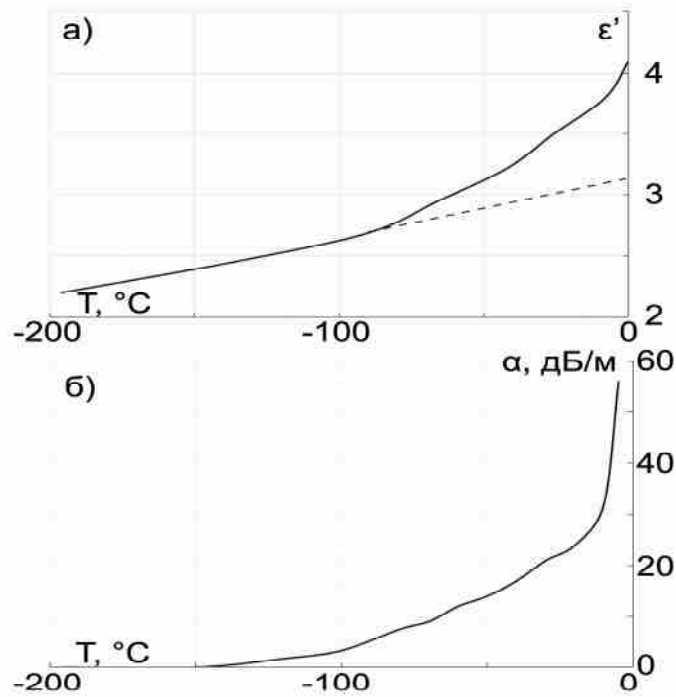


Рисунок 4.29 а) Зависимость действительной части относительной диэлектрической проницаемости льда содового водоема с концентрацией солей 3 г/кг от температуры. б) Зависимость погонного затухания на частоте 15,5 ГГц. Штриховая линия – данные для чистого льда

Результаты измерений на частоте 34 ГГц для древесины сосны, увлажненного цеолита и КСКГ представлены на рисунке 4.30 а), б), в).

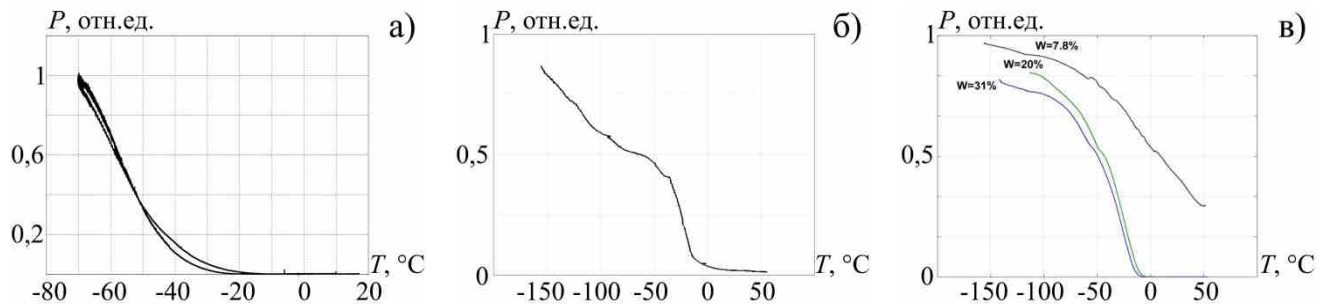


Рисунок 4.30 а) Проходящая мощность излучения через образец древесины сосны влажностью 55 % на частоте 34 ГГц от температуры. Толщина образца 2,5 см. б) Проходящая мощность излучения через увлажненный цеолит на частоте 34,4 ГГц в зависимости от температуры образца при его охлаждении. Весовая влажность 6,5%. в) Проходящая мощность излучения через увлажненный КСКГ на частоте 34 ГГц для трех разных влажностей. Измеренная мощность в относительных единицах

Полученные данные показывают существование незамерзшей воды и её влияние на ϵ' соленого льда до -80°C , а на ϵ'' – до температуры -120°C . То же для

КСКГ со средним размером пор 8 нм. Это означает, что в среде имеется некоторое количество пор с размерами около 1 нм или пленки такой же толщины на границе стенка поры – лед. Вблизи температуры -150°C поглощение выравнивается, для трех значений влажности, но для $W=31\%$ оно остается выше, чем для $W=7,8\%$ приблизительно на 20%, что можно связать с повышенным поглощением в оставшихся пленках на границах пор или поглощением в стеклообразном (аморфном) льде, который появляется при -136°C . Из графиков следует, что в древесине сосны содержится заметное количество жидкой воды и при температуре -70°C . Для цеолита с порами ~ 1 нм остаточная жидкая вода наблюдается и при -150°C .

Данные для частоты 94 ГГц приведены на рисунке 4.31 а), б), в) для КСКГ, SBA-15 и соленого льда, легированного NaCl (с соленостью 0,5 г/кг).

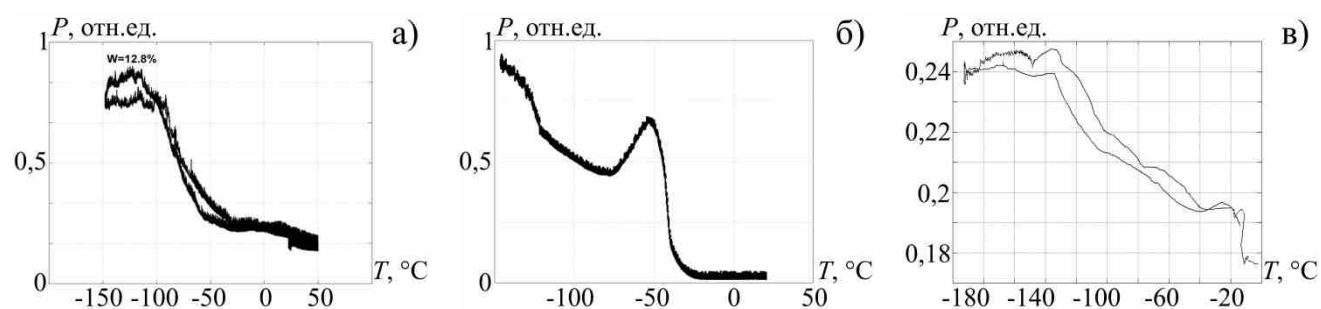


Рисунок 4.31 Проходящая мощность излучения на частоте 94 ГГц в зависимости от температуры среды для: а) КСКГ с влажностью 12,8%; б) силикатного материала SBA-15 с весовой влажностью 121%; в) солонатового льда, легированного NaCl с концентрацией соли ~ 1 г/кг. Мощность в относительных единицах

Все три среды обладают затуханием до $-100^{\circ}\text{C} \div -150^{\circ}\text{C}$. Для SBA-15 наблюдали отклонение от монотонности хода графика в интервале от -50°C до -120°C в виде дополнительного поглощения.

Графики для поглощения на частоте 140 ГГц представлены на рисунке 4.32 для силикагеля КСКГ для трех значений влажности в цикле охлаждения и нагревания.

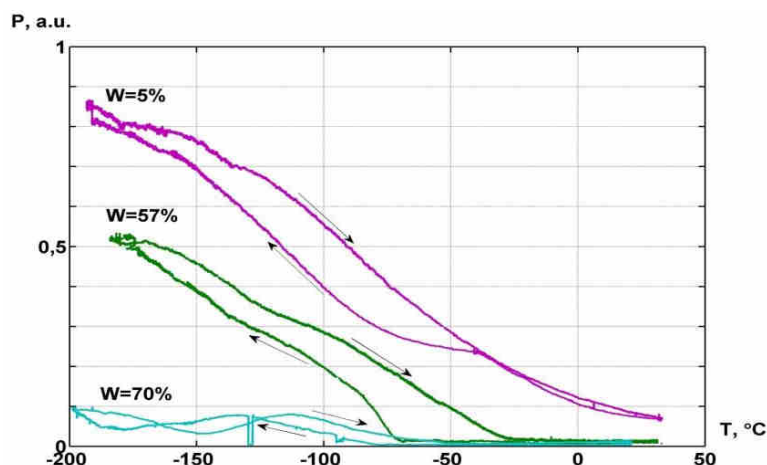


Рисунок 4.32 Результаты измерений проходящей мощности излучения через образцы увлажненного КСКГ в зависимости от температуры среды на частоте 140 ГГц в цикле охлаждение–нагревание (в относительных единицах). Стрелки у графиков указывают направление изменения температуры

Наблюдается медленное изменение электромагнитных потерь при охлаждении до -190°C с температурным гистерезисом потерь.

4.6. Обсуждение полученных данных

Проведенное экспериментальное исследование нанопористых увлажнённых сред показало следующее:

1. Эксперименты выявили особые микроволновые свойства увлажнённых пористых сред на примере силикатных материалов: силикагелей КСКГ и Acros; MCM-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 электрических параметров пористой среды от ее влажности для всех случаев не представляется возможным. Однако можно указать физические причины наблюдаемых особенностей.

При этом целесообразно определить 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 переохлажденной воды выявлены две особенности. При неглубоком переохлаждении воду можно рассматривать как отдельный компонент среды, близкий по своим электромагнитным свойствам объемной 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 с поверхностью, 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°C , когда объемная 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 проявление структурирования на микро- и макроуровнях. Это явление хорошо заметно при измерениях с монохроматическими сигналами при охлаждении небольших образцов ниже -40°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 (Meissner, Wentz, 2004) во всём исследуемом интервале температур $0 \div -70^\circ\text{C}$. Мнимую часть ε'' можно корректировать добавочным членом $\Delta\varepsilon''$ к известным расчетным соотношениям ε'' . $\Delta\varepsilon''$ – представляется в виде двух гауссовых зависимостей. Параметры в формулах зависят частоты.

5. Было показано, что при определённых условиях свойства переохлажденной поровой воды оказываются близки к свойствам объёмной воды, которая может существовать в природной и искусственной пористых средах. 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 $\pm 20^\circ\text{C}$ с центром вблизи -45°C (T_1):

$$\Delta\varepsilon'' = a_1 \exp \left[- \left(\frac{T - T_1}{c_1} \right)^2 \right], \text{ справедливое для частот от } 11 \text{ ГГц до } 140 \text{ ГГц.}$$

6. Экспериментально обнаруженный экстремум ε'' при $\sim -45^\circ\text{C}$ для наноразмерных пористых увлажненных сред можно объяснить влиянием на свойства воды второй ее критической точки (предсказанной при температуре -53°C и давлении 30 МПа). Если такая точка существует, то из нее на фазовой диаграмме выходит линия Видома. Ей при давлении 0,1 МПа соответствует температура -45°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 быть использована для исследований свойств воды вблизи критических точек на линии Видома.

Заключение

В диссертации изучены микроволновые свойства воды в порах нанометровых размеров при охлаждении от 0°C до -70°C . Отдельные измерения выполнены до -190°C . В качестве модельной среды исследованы нанопористые увлажненные силикаты. Эти материалы использованы как удобная среда, с помощью которой возможно определение свойств переохлажденной объемной воды. Была усовершенствована методика измерения свойств поровой воды и указаны ошибки других ранее используемых методик микроволновых измерений увлажненных сред при отрицательных температурах. Установлено, что простые электродинамические модели для дисперсных сред, в составе которых имеется вода, в большинстве случаев малопригодны для их описания. Основные ошибки связаны с возникновением неконтролируемой текстуры с особыми электрическими свойствами при замерзании среды. На основании экспериментов показано, что поровую воду при температурах ниже -40°C необходимо рассматривать как неавтономную среду, свойства которой неразрывно связаны с поверхностью пор.

Поровая вода может быть представлена двумя компонентами: связанной водородными связями с твердой поверхностью со свойствами, близкими к свойствам льда, и свободной (не связанной с поверхностью пор) со свойствами, близкими к свойствам объемной воды. Для случая силикатов связанным является слой толщиной около одного размера молекулы воды. Толщина этого слоя 0,4 нм

и частота релаксации слоёв резко возрастает при приближении к поверхности. Для слоёв с толщиной выше 0,4 нм частота релаксации воды не зависит от расстояния до поверхности поры и соответствует значению для объёмной воды. Данное представление, основанное на последних исследованиях физико-химии, позволило разработать методику измерений диэлектрических свойств переохлаждённой объёмной воды в микроволновом диапазоне. Исследование особенностей поведения воды в поровом пространстве сделало возможным усовершенствование этой методики.

Выполненные измерения позволили уточнить формулы из работы (Meissner, Wentz, 2004) для объёмной воды при температурах ниже -30°C и распространить их на интервал температур до -70°C путём введения добавочного члена в формулу для ε'' . Предложенное физическое объяснение появления добавочного члена связали с влиянием второй критической точки воды, которая определяет флуктуации энтропии и плотности переохлаждённой воды при давлении 0,1 МПа при температуре -45°C .

Таким образом, в процессе исследования подтверждены основные защищаемые положения диссертационного исследования:

1. Для получения информации о микроволновых диэлектрических характеристиках объёмной переохлажденной воды на частотах от 11 ГГц до 140 ГГц был разработан метод измерений 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 к льду), остальные слои близки по свойствам объёмной воде. При этом из-за влияния ограниченного по объёму замкнутого пространства с большой удельной поверхностью температура фазового перехода при охлаждении среды может понижаться до $-40^{\circ}\text{C} \div -60^{\circ}\text{C}$ в наноразмерных порах. Силикаты достаточно прозрачны для микроволнового излучения. Для упрощения экспериментов и достижения приемлемой точности восстановления диэлектрической проницаемости использована априорная информация о значениях ε' и ε'' при 0°C и для ε' до температуры фазового перехода воды в порах ($-40^{\circ}\text{C} \div -60^{\circ}\text{C}$).

2. Проведение измерений с различными увлажненными дисперсными средами по разным методикам показало появление у них аномальных свойств. Например, обнаружена существенная зависимость фазы коэффициента отражения от плоской границы воздух-среда от температуры в области температур ниже $-40 \div -50^\circ\text{C}$. Установлено, что при замерзании среды в ней возникали неоднородности (текстура) из-за миграции влаги при наличии градиента температуры, 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. На основе знания физических процессов, исследованных в диссертационной работе, предложены способы устранения установленных 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 $-30 \div -45^\circ\text{C}$ во всём частотном диапазоне, в котором проводили измерения (от 11 ГГц до 140 ГГц). Тогда как на основе работы (Meissner, Wentz, 2004) при температуре -45°C ε'' близка к нулю, что связывается с нестабильностью объёмной жидкой воды ниже -42°C . Дополнительное поглощение заметно в интервале температур от -20°C до -70°C и простирается до $-100 \div -140^\circ\text{C}$ в зависимости от материала, его параметров, степени увлажнения и частоты. 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 в исследовании дополнительного микроволнового поглощения с экстремумом при $\sim -45^\circ\text{C}$ совпадает с данными других

исследователей о влиянии на свойства воды при давлении 0,1 МПа второй её критической точки. Согласно теоретическим исследованиям при приближении температуры жидкой воды к -45°C (при давлении 0,1 МПа) происходит нарастание флуктуаций энтропии и плотности. Данные аномалии определяются особыми свойствами воды и экспериментально обнаружены другими исследователями по возрастанию теплоемкости при постоянном давлении и коэффициенту изотермической сжимаемости. Возрастание этих величин соответствует «размораживанию» степеней свободы молекул воды и повышению электромагнитных потерь среды.

5. Для аналитического описания свойств переохлажденной воды для ε'' поровой воды при невысокой влажности среды (менее 10%) в известные соотношения для объемной 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°C и описывает чисто объемную воду, другое слагаемое имеет другие температуры экстремума (в интервале $-60 \div -70^{\circ}\text{C}$) и различается для разных материалов матрицы.

Список основных публикаций по теме диссертации.

Статьи в журналах из перечня 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 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 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.

Публикации в прочих научных изданиях:

13. Орлов, А.О. Особенности диэлектрических свойств малоувлажненного 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.

14. Бордонский, Г.С. Свойства воды в нанопорах MCM-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.

15. 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.

16. 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.

17. 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

18. 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.

19. 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.

20. 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.

21. 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.

22. 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.

Список основных обозначений

- α – коэффициент затухания
- $\alpha'_{\text{в}}$ – коэффициент затухания поровой воды
- $\alpha_{\text{ов}}$ – коэффициент затухания поровой воды без учёта связанной
- $\alpha'_{\text{ов}}$ – расчётный коэффициент затухания объёмной воды
- $\alpha_{\text{корр}}$ – скорректированный коэффициент затухания, близкий к значениям для объёмной воды
- α_e – коэффициент затухания по напряжённости поля
- $\dot{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon''$ – комплексная относительная диэлектрическая проницаемость
- $\dot{\varepsilon}_{\text{в}}$ – диэлектрическая проницаемость воды
- $\dot{\varepsilon}_{\text{сс}}$ – диэлектрическая проницаемость сухого силикагеля
- $\dot{n} = n' + i\kappa$ – комплексный коэффициент преломления
- λ^* – диаметр молекулы воды
- λ – длина волны в свободном пространстве
- $\lambda_{\text{в}}$ – длина волны в волноводе
- $\nu_{i,k}$ – частоты релаксации в модели Дебая
- L – длина волноводной секции
- $L_{\text{ср}}$ – средний размер диаметра пор
- L_{α} – потери мощности излучения
- N – степень заполнения пор водой
- R – модуль коэффициента отражения по напряжённости поля
- T_0 – температура стеклования
- $T_{\text{в}}$ – температура излучения эталонного чёрного тела
- T_m – температура таяния воды
- $V_{\text{в}}$ – удельный объём воды
- $V_{\text{сс}}$ – удельный объём сухого силикагеля
- $f_p = 1/2\pi\tau$ – частота релаксации
- t – толщина слоя не замерзающей воды

Список литературы

1. Агранович В.М. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов / В.М. Агранович, В.Л. Гинзбург. – М.: Наука, 1979. – 432 с.
2. Алакшин, Е.М. Экспериментальное доказательство существования кластеров воды в фуллереноподобных наночастицах PrF_3 / Е.М. Алакшин [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 96, Вып. 3. – С. 194-196.
3. Анисимов, М.А. Холодная и переохлажденная вода как необычный сверхкритический флюид / М.А. Анисимов // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2012. – Т. 7, № 2. – С. 19-37.
4. Антонов, А.С. Электрофизические свойства перколяционных систем / А.С. Антонов, В.М. Батенин, А.П. Виноградов и др.; под ред. Лагарькова А.Н.– М.: Ин-т высок. температур, 1990.– 117 с.
5. Антонченко, В.Я. Физика воды / В.Я. Антонченко. – Киев: Наукова думка, 1986. – 125 с.
6. Бахтина, Е.Ю. Особенности фазовых переходов в пленках связанной воды на поверхности границ дисперсных систем / Е.Ю. Бахтина [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2001. – Т. 36 № 2. – С. 136-142.
7. Башаринов, А.Е. Исследования радиоизлучения и поглощения облачной атмосферы в миллиметровом и сантиметровом диапазонах / А.Е. Башаринов, Б.Г. Кутуза // Труды Главной геофизической обсерватории. – 1968. – Вып. 222. – С. 100-110.
8. Беляева, Т.А. Диэлектрические свойства капиллярно-менисковой почвенной влаги / Т.А. Беляева, П.П. Бобров, О.В. Кондратьева, А.В. Репин // Исследование Земли из космоса. – 2011. – № 3. – С. 55–64.
9. Бензарь, В.К. Техника СВЧ-влажнометрии / В.К. Бензарь. – Минск: Высшая школа, 1974. – 350 с.

10. Блинов, Л.М. Двумерные сегнетоэлектрики / Л.М. Блинов [и др.] // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170. – С. 247–262.
11. Бобров, П.П. Исследование диэлектрических характеристик почв в области перехода влажности из свободной в связанную на сверхвысоких частотах / П.П. Бобров и др. // ДАН СССР. – 1989. – Т. 304, № 5. – С. 1116-1119.
12. Бордонский, Г.С. Влияние перколяции на диэлектрические свойства мерзлых дисперсных сред / Г.С. Бордонский, Т.Г. Филиппова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2002. – Т. 4, № 1. – С. 21-26.
13. Бордонский, Г.С. Диэлектрические потери пресного льда на СВЧ / Г.С. Бордонский // Радиотехника и электроника. – 1995. – № 11. – С. 1620-1622.
14. Бордонский, Г.С. Затухание микроволнового излучения в переохлаждённой поровой воде / Г.С. Бордонский, О.И. Петров // Труды XXIV Всероссийской научной конференции «Распространение радиоволн, посвященная 100-летию со дня рождения профессора В.М. Полякова». 29 июня – 5 июля 2014 г. г. Иркутск. – Т. III. – С. 149–151.
15. Бордонский, Г.С. Измерения диэлектрических характеристик мерзлого песка в сантиметровом диапазоне / Г.С. Бордонский, Ю.В. Головкова, С.Д. Крылов, Т.Г. Филиппова // Радиотехника и электроника. – 1999. – Т. 44, № 7. – С. 871-875.
16. Бордонский, Г.С. Изучение свойств криогелей по их микроволновым характеристикам / Г.С. Бордонский [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18, № 3. – С. 304-311.
17. Бордонский, Г.С. Структурные превращения переохлаждённой воды в нанопорах по данным о поглощении микроволнового излучения / Г.С. Бордонский, С.Д. Крылов // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 11. – С. 1806-1812.
18. Бордонский, Г.С. Электромагнитные свойства нанослоя жидкого азота на поверхности различных веществ при измерениях в резонаторе / Г.С. Бордонский, А.А. Гурулев, С.Д. Крылов // Письма в журн. техн. физики. – 2011. – Т. 37, Вып. 12. – С. 8-15.

19. Борен К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен. – М.: Мир, 1986. – 664 с.
20. Боярский, Д.А. Модель эффективной диэлектрической проницаемости влажных мерзлых почв в СВЧ-диапазоне / Д.А. Боярский, В.В. Тихонов // Радиотехника и электроника. – 1995. – Т. 40, № 6. – С. 914-917.
21. Брандт, А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах / А.А. Брандт. – М.: Гос. изд-во физ-мат. лит-ры, 1963. – 404 с.
22. Бржан, В.С. Рентгенографические исследования кристаллизации сорбированной воды / В.С. Бржан // Коллоидный журнал. – 1959. – Т. XXI, № 6. – С. 645-649.
23. Виноградов, А.П. Электродинамика композитных материалов / А.П. Виноградов; под ред. Б.З. Каценеленбаума. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 208 с.
24. Виноградов, А.П. К вопросу об эффективных параметрах метаматериалов / А.П. Виноградов, А.В. Дорофеев, С. Зухди // Успехи физических наук. – 2008. – Т. 178, № 5. – С. 511–518.
25. Вода и водные растворы при температурах ниже 0°C / ред. Ф. Франкс. – Киев: Наукова думка, 1985. – 387 с.
26. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1987. – 398 с.
27. Достовалов, Б.Н. Общее мерзлотоведение / Б.Н. Достовалов, В.А. Кудрявцев. – М.: Изд. Московского ун-та, 1967. – 404 с.
28. Емец, Ю.П. Дисперсия диэлектрической проницаемости двухкомпонентных сред / Ю.П. Емец // ЖЭТФ. – 2002. – Т. 121, Вып. 6. – С. 1339-1351.
29. Ершов, Э.Д. Влагоперенос и криогенные текстуры в дисперсных породах / Э.Д. Ершов. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 214 с.
30. Ершов, Э.Д. Методы определения механических свойств мерзлых грунтов / Э.Д. Ершов, Л.Т. Роман. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 160 с.

31. Ильин, В.А. Лабораторные исследования диэлектрической проницаемости мерзлых песчаных почв / В.А. Ильин, С.В. Слободчикова, В.С. Эткин // Радиотехника и электроника. – 1993. – Т. 38, №6. – С. 1036-1041.
32. Каск, Н.Е. Перколяция и переход "металл-неметалл" при лазерном испарении конденсированных сред / Н.Е. Каск // Письма в ЖЭТФ. – 1994. – Т. 60, Вып. 3. – С. 204-208.
33. Коптюг, И.В. ЯМР томография процессов массопереноса и химических превращений в гетерогенных системах: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.15 / Коптюг Игорь Валентинович. – Новосибирск, 2003. – 365 с.
34. Кутуза, Б.Г. Поглощение миллиметровых и сантиметровых волн в облачных образованиях и его зависимость от температуры / Б.Г. Кутуза // Электромагнитные волны в атмосфере и космическом пространстве / отв. ред. А.В. Соколов, А.А. Семенов. – М.: Наука, 1986. – с. 180-192.
35. Кутуза, Б.Г. Спутниковый мониторинг Земли: Микроволновая радиометрия атмосферы и поверхности / Б.Г. Кутуза, М.В. Данилычев, О.И. Яковлев. – М.: ЛЕНАДД, 2016. – 336 с.
36. Лавров, И.В. Вычисление эффективных диэлектрических и проводящих характеристик случайно-неоднородных текстурированных сред: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Лавров Игорь Викторович. – М., 2010. – 32 с.
37. Лагарьков, А.Н. Эффективная магнитная проницаемость композитных материалов вблизи порога протекания / А.Н. Лагарьков, Л.В. Панина, А.К. Сарычев // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1987. – Т. 93, Вып. 1. – С. 215-221.
38. Лозинский, В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта / В.И. Лозинский // Успехи химии. – 1998. – Т. 67, № 7. – С. 641-655.
39. Мартин, Д.Х. Техника спектроскопии в дальней инфракрасной, субмиллиметровой и миллиметровой областях спектра / Д.Х. Мартин [и др.]; под ред. и предисл. Т.М. Лифшиц. – М.: Мир, 1970. – 399 с.

40. Мельников, В.П. Замерзание капель воды в дисперсии “сухая вода” / В.П. Мельников [и др.] // Криосфера Земли. – 2011. – Т. XV, № 2. – С. 21–28.
41. Меньшиков, Л.И. Возможное существование сегнетоэлектрического состояния переохлажденной воды / Л.И. Меньшиков, П.О. Федичев // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, № 5. – С. 996-998.
42. Миронов, В.Л. Измерение комплексной диэлектрической проницаемости различных форм почвенной влаги в микроволновом диапазоне / В.Л. Миронов, П.П. Бобров, О.В. Кондратьева, А.В. Репин // Электронный сборник докладов Российской научной конференции «Зондирование земных покровов радарными с синтезированной апертурой» 06.09-10.09.2010 г. Улан-Удэ. – М.: Издание ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН, 2010. – с. 344-355. – Режим доступа: http://jre.cplire.ru/iso/library/Ulan-Ude-2010/pdf/s2_16.pdf.
43. Неймарк, И.Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова Думка, 1973. – 200 с.
44. Орлов Д.С. Химия почв: Учебник / Д.С. Орлов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 376 с.
45. Парфенов, В.А. Получение мезоструктурированных силикатных материалов с контролируемыми размерами пор в присутствии цетилдиметиламина / В.А. Парфенов, С.Д. Кирик // Труды V Ставеровских чтений. Ультрапресные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. – Красноярск, 2009. – С. 318-322.
46. Пекар, С.И. Кристаллооптика и добавочные световые волны / С.И. Пекар. – Киев: Наукова думка, 1982. – 294 с.
47. Поверхностные плёнки воды в дисперсных структурах / под ред. Е.Д. Щукина. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 279 с.
48. Поль, Р.В. Оптика и атомная физика / Р.В. Поль. – М.: Наука, 1966. – 552с.
49. Родионова, О.В. Метод измерения комплексной диэлектрической проницаемости почвогрунтов в широкой полосе частот: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.03 / Родионова Ольга Васильевна. – Омск, 2016. – 136 с.

50. Романов, А.Н. Влияние массовой концентрации минеральных солей на диэлектрические характеристики их водных растворов в микроволновом диапазоне / А.Н. Романов // Радиотехника и электроника. – 2004. – Т. 49, № 10. – С. 1235-1242.
51. Роудер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Роудер. – М.: Техносфера, 2010. – 352 с.
52. Рыжкин, И.А. Протонная структура льда вблизи границы лед – металл / И.А. Рыжкин, В.Ф. Петренко // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2005. – Т. 128, Вып. 2. – С. 364-369.
53. Рыжкин, М.И. Статические и динамические свойства физических систем с правилами льда: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Рыжкин Михаил Иванович. – Черноголовка, 2016. – 137 с.
54. Савельев, Б.А. Гляциология / Б.А. Савельев. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 288 с.
55. Садовский, И.Н. Обзор моделей комплексной диэлектрической проницаемости водной среды, применяемых в практике дистанционного зондирования / И.Н. Садовский, Е.А. Шарков, А.В. Кузьмин, Д.С. Сазонов, Е.В. Пашинов // Исследование Земли из космоса. – 2014. – № 6. – С. 79-92.
56. Силин, Р.А. Периодические волноводы / Р.А. Силин. – М.: Фазис, 2002. – 436 с.
57. Сологубова, Т.А. Собственное радиоизлучение и диэлектрические свойства малоувлажненных почв на сверхвысоких частотах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.03 / Сологубова Татьяна Алексеевна. – М., 1987. – 178 с.
58. Уваров, Н.Ф. Композиционные твердые электролиты / Н.Ф. Уваров. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2008. – 258 с.
59. Уошборн, А.Л. Мир холода. Геокриологические исследования / А.Л. Уошборн; перевод с английского. – М.: Прогресс, 1988. – 382 с.
60. Фролов, А.Д. Электрические и упругие свойства мерзлых пород и льдов / А.Д. Фролов. – Пущино: ОНТИ ПНЦ РАН, 2005. – 607 с.

61. Хакен, Г. Синергетика. Ч.1,2 / Г. Хакен. – М: УРСС: ЛЕНАНД, 2015. – 880 с.
62. Чукин, Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Г.Д. Чукин. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
63. Шарков, Е.А. Радиотепловое дистанционное зондирование Земли: физические основы: в 2 т. / Е.А. Шарков. – Т. 1. – М.: ИКИ РАН, 2014. – 544 с.
64. Шестопалов, В.П. Методы измерения диэлектрических проницаемостей вещества на сверхвысоких частотах / В.П. Шестопалов, К.П. Яцук // УФН. – 1961. – Т. 74. – С. 721–755.
65. Шкловский, Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. – М.: Наука, 1970. – 416 с.
66. Шутко, А.М. СВЧ-радиометрия водной поверхности и почвогрунтов / А.М. Шутко. – М.: Наука, 1986. – 188 с.
67. Эпов, М.И. Диэлектрическая релаксация в глинистых нефтесодержащих породах / М.И. Эпов, П.П. Бобров, В.Л. Миронов, А.В. Репин // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52, № 9. – С. 1302-1309.
68. Angell, C.A. Heat capacity of water at extremes of supercooling and superheating / C.A. Angell, W.J. Sichina, M. Oguni // J. Phys. Chem. – 1982. – Vol. 86, Iss. 6. – P. 998-1002.
69. Anisimov, M.A. Cold and Supercooled Water: A Novel Supercritical-Fluid Solvent / M.A. Anisimov // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2012. – Vol. 6, No. 8. – P. 861–867.
70. Archer, D.G. Thermodynamic Properties of the NaCl + H₂O System. 4. Heat Capacities of H₂O and NaCl(aq) in Cold-Stable and Supercooled States / D.G. Archer, R.W. Carter // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol. 104, Iss.35. – P. 8563–8584.
71. Barsukov, E. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications / E. Barsukov, J.R. Macdonald. – N.Y.: Wiley, 2005. – 608 p.
72. 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.

73. Bordonski, G.S. Loss-Factor Behavior of Freshwater Ice at 13,4 and 37,5 GHz / G.S. Bordonski, S.D. Krylov // IEEE Trans. Geosci. Remote Sensing. – 1998. – Vol. 36, No 2. – P. 678-680.
74. Cadeddu, M.P. Evaluation of Water Permittivity Models from Ground-Based Observations of Cold Clouds at Frequencies Between 23 and 170 GHz / M.P. Cadeddu, D.D. Turner // IEEE Trans. Geosci. Rem. Sens. – 2011. – Vol. 49, No. 8. – P. 2999-3008.
75. Castrillon, S.R.-V. Evolution from surface-influenced to bulk-like dynamics in nanoscopically confined water / S.R.-V. Castrillon, N. Giovambattista, I.A. Arsay, P.G. Debenedetti // J. of Phys. Chem. B. – 2009. – Vol. 113. – P. 7973-7976.
76. Castrillon, S.R.-V. Structure and Energetics of Thin Film Water / S.R.-V. Castrillon, N. Giovambattista, I.A. Arsay, P.G. Debenedetti // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – P. 4624–4635.
77. Cervený, S. Confined Water as Model of Supercooled Water / S. Cervený [et al.] // Chem. Rev. – 2016. – Vol. 116, Iss. 13. – P. 7608-7625.
78. Chaplin M. Amorphous Ice and Glassy Water (Amorphous Ice and Glassy Water) / M. Chaplin. – 2016. – Режим доступа: <http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html>.
79. Debenedetti, P.G. Metastable Liquids / P.G. Debenedetti. – Princeton Univ. Press. Princeton. NJ, 1996. – 397 p.
80. Dubowski, Y. Interaction of Gas-Phase Ozone at 296 K with Unsaturated Self-Assembled Monolayers: A New Look at an Old System / Y. Dubowski [et al.] // J. Chem. Phys. A. – 2004. – Vol. 108. – P. 10473-10485.
81. Ellison, W.J. A comparison of ocean emissivity models using the Advanced Microwave Sounding Unit, the Special Sensor Microwave Imager, the TRMM Microwave Imager, and airborne radiometer observations / W.J. Ellison [et al.] // J. Geophys. Res. – 2003. – Vol. 108, Iss. D21. – P. ACL1-1–ACL1-14.
82. Ellison, W.J. Permittivity of Pure Water, at Standard Atmospheric Pressure, over the Frequency Range 0–25THz and the Temperature Range 0–100°C / W.J. Ellison // J. Chem. Phys. Ref. Data. – 2007. – Vol. 36, No. 1. – P. 1-18.

83. Farman, J.C. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction / J.C. Farman, B.G. Gardiner, J.D. Shanklin // *Nature*. – 1985. – Vol. 315. – P. 207-210.
84. Fayoll, E.C. Laboratory $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ ice desorption data: entrapment dependencies and its parameterization with an extended three-phase model / E.C. Fayoll, K.I. Oberg, H.M. Cuppen, R. Visser, H. Linnartz // *Astronomy and Astrophysics*. – 2011. – Vol. 529, Iss. A74. – P. 1-11.
85. 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 // *Письма в ЖЭТФ*. – 2011. – Т. 94, Вып. 5-6. – С. 433-437.
86. Fedichev, P.O. How does confinement in nano-scale pores change the thermodynamic properties and the nature of phase transitions of water? / P.O. Fedichev, L.I. Menshikov // Preprint arXiv: 1206.3470 [cond-mat.soft] 15 Jan 2012. – 3 p.
87. Franzese, G. Phase transition and dynamics in bulk and interfacial water / G. Franzese [et al.]. – 2009. – arXiv: 0912.16666 [cond-mat.soft].
88. Franzese, G. The Widom line of supercooled water / G. Franzese, H.E. Stanley // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2007. – Vol. 19. – P. 205126/16.
89. Gallo, P. Dynamic Crossover in Supercooled Confined Water: Understanding Bulk Properties through Confinement / P. Gallo, M. Rovere, S.-H. Chen // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 1, Iss. 4. – P. 729-733.
90. Harvey, S.C. Dielectric relaxation spectra of water absorbed on lysozyme / S.C. Harvey, P. Hoekstra // *J. Chem. Phys.* – 1972. – Vol. 76. – P. 2987-2994.
91. Hodge, I.M. The relative permittivity of supercooled water / I.M. Hodge, C.A. Angell // *J. Chem. Phys.* – 1978. – Vol. 68, No. 4. – P. 1363-1367.
92. Holten, V. Thermodynamics of supercooled water / V. Holten, C.E. Bertrand, M.A. Anisimov, J.V. Sengers // *J. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 136. – P. 094507/23.
93. Jahnert, S. Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores / S. Jahnert [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 10. – P. 6039-6051.

94. Jiang, J.H. Ice and Water Permittivities for Millimeter and Sub-millimeter Remote Sensing Application / J.H. Jiang, L.Wu. Dong // *Atmospheric Science Letters*. – 2004. – Vol. 5, Iss. 7. – P. 146-151.
95. Jiang, Q. Modelling of the melting temperature of nano-ice in MCM-41 pores / Q. Jiang, L.H. Liang, M. Zhao // *J. of Physics: Condens. Matter*. – 2001. – Vol. 13, № 20. – P. L.397-L.401.
96. Johari, G.P. The dielectric properties of ice Ih in the range 272-133 K / G.P. Johari, E. Whalley // *J. of Chem. Phys.* – 1981. – Vol. 75. – P. 1333-1340.
97. Komarov, V. Permittivity and measurements / V. Komarov, S. Wang, J. Tang // *Encyclopedia of RF and Microwave Engineering* / edited by K. Chang. – J. Wiley & Sons, Inc., 2005. – P. 3693-3711.
98. Korobeynikov, S.M. Surface conductivity at the interface between ceramics and transformer oil / S.M. Korobeynikov [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2005. – Vol. 38, No. 6. – P. 915-921.
99. Korobeynikov, S.M. Surface conductivity in liquid-solid interface due to image force / S.M. Korobeynikov, A.P. Drozhzhin, G.G. Furin, V.P. Charalambakos, D.P. Agoris // *Proceedings of 2002 IEEE 14th International Conference on Dielectric Liquids. ICDL 2002*. – P. 270-273.
100. Kresge, C.T. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism / C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck // *Nature*. – 1992. – Vol. 359. – P. 710-712.
101. Liebe, H.J. A model for the complex permittivity of water at frequencies below 1THz / H.J. Liebe, G.A. Hufford, T. Manabe // *Int. J. Inf. Millim. Waves*. – 1991. – Vol. 12, Iss. 7. – P. 659–675.
102. Liebe, H.J. Propagation modeling of moist air suspended water/ice particles at frequencies below 1000 GHz / H.J. Liebe, G.A. Hufford, M.G. Cotton // *Proc. NATO/AGARD Wave Propagation Panel, 52nd meeting, Mallorca, Spain, 17 - 20 May, 1993*. – No. 3/1-10.

103. 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.
104. Limmer, D.T. The putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water. II / D.T. Limmer, D. Chandler // *The Journal of Chemical Physics.* – 2013. – Vol. 138. – P. 214504/15.
105. Limmer, D.T. The putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water / D.T. Limmer, D. Chandler // *J. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 135. – P. 134503/10.
106. Liu, L. Slow dynamics of supercooled water confined in nanopores silica materials / L. Liu, A. Faraone, C.-Y. Mou, C.-W. Yen, S.-H. Chen // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2004. – Vol. 16. – P. S5403-S5436.
107. Lorek, A. Supercooled interfacial water in fine-grained soils probed by dielectric spectroscopy / A. Lorek, N. Wagner // *The Cryosphere.* – 2013. – Vol. 7. – P. 1839-1855.
108. Mätzler, C. Dielectric properties of fresh-water ice at microwave frequencies / C. Mätzler, U. Wegmuller // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 20. – P. 1623-1630.
109. Mätzler, C. Microwave absorption of supercooled clouds and implications for the dielectric properties of water / C. Mätzler, P.W. Rosenkranz, J. Cermak // *J. Geoph. Res.* – 2010. – Vol. 115, Iss. D23. – P. D23208 (12).
110. 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.
111. Mishima, O. Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point / O. Mishima // *The Journal of Chemical Physics.* – 2010. – Vol. 133. – P. 144503-1/6.
112. Mishima, O. The relationship between liquid, supercooled and glassy water / O. Mishima, H.E. Stanley // *Nature.* – 1998. – Vol. 396. – P. 329-335.

113. Mitnik, L. Cloud Influence on Microwave Sensing of the Ocean / L. Mitnik, M.K. Hsu, C.T. Liu, M. Mitnik // TAO. – 1994. – Vol. 5, No. 4. – P. 537-555.
114. Morishige, K. Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: The pore-size dependence of freezing and melting behavior / K. Morishige, K. Kowano // J. of Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110, № 10. – P.4867-4872.
115. Nagoe, A. Findings of C_p Maximum at 233 K for the Water within Silica Nanopores and Very Weak Dependence of the T_{max} on the Pore Size / A. Nagoe, Y. Kanke, M. Oguni, S. Namba // J. Phys. Chem. B. – 2010. – Vol. 114. – P. 13940-13943.
116. Petrenko, V. Physics of Ice / V. Petrenko, R.W. Whitworth. – Oxford Univ. Press. – 1999. – 347 p.
117. Ponomarenko, I.V. Synthesis and water sorption properties of a new composite “CaCl₂ confined into SBA-15 pores” / I.V. Ponomarenko, I.S. Glaznev, A.V. Gubar, Yu.I. Aristov, S.D. Kirik // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – Vol. 129, Iss. 1–2. – P. 243-250.
118. Ronne, C. Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation / C. Ronne [et al.] // J. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 107, Iss. 14. – P. 5319-5331.
119. Rosenfeld, D. Deep convective clouds with sustained supercooled liquid water down to -37.5°C / D. Rosenfeld, W.L. Woodley // Nature. – 2000. – Vol. 405. – P. 440-442.
120. Rosenkranz, P.W. A Model for the Complex Dielectric Constant of Supercooled Liquid Water at Microwave Frequencies / P.W. Rosenkranz // IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing. – 2015. – Vol. 53, Iss. 3. – P. 1387-1393.
121. Santachiara, G. Does the Homogeneous Ice Nucleation Initiate in the Bulk Volume or at the Surface of Super-Cooled Water Droplets? A Review / G. Santachiara, F. Belosi // Atmospheric and Climate Sciences. – 2014. – No. 4. – P. 653-664.

122. Schreiber, A. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials / A. Schreiber, I. Kotelsen, G.H. Findenegg // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 3. – P.1185-1195.
123. Sharkov, E. A. Passive Microwave Remote Sensing of the Earth: Physical Foundations / E. A. Sharkov. – Berlin, N.Y., London, Paris, Tokyo. Springer/PRAXIS, 2003. – 613 p.
124. Sihvola, A. Mixing Rules with Complex Dielectric Coefficients / A. Sihvola // *Subsurface Sensing Technologies and Applications.* – 2000. – Vol. 1, No. 4. – P. 393-415.
125. Solveyra E.G. Melting and crystallization of ice in partially filled nanopores / E.G. Solveyra, E. Llave, D.A. Scherlis, V. Molinero // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – Vol. 115. – P. 14196–14204.
126. 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.
127. Stogryn, A. The microwave dielectric properties of sea and fresh water / A. Stogryn, H. Bull, K. Rubayi, S. Iravanchy // GenCorp Aerojet. Azusa. CA. 91702. Tech. Rep., 1995.
128. Sun, Z.R. Liquid-liquid phase transition in water / Z.R. Sun [et al.] // *Sci China-Phys Mech Astron.* – 2014. – Vol. 57. – P. 810-818.
129. Takamuki, T. Thermal property, structure and dynamics of supercooled water in porous silica by calorimetry, neutron scattering and NMR relaxation / T. Takamuki, M. Yamagami, H. Wakita, Y. Masuda, T. Yamaguchi // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101. – P. 5730-5739.
130. Wang, I. Effects of substrate structure and composition on the structure dynamics, and energetics of water at mineral surfaces: A molecular dynamics modeling study / I. Wang, A.G. Kalinichev, R.I. Kirkpatrick // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2006. – Vol. 70. – P. 562-582.

131. Wang, I. Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces / I. Wang, A.G. Kalinichev, R.I. Kirkpatrick // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – Vol. 68, № 16. – P. 3351-3365.
132. Wang, J.R. A comparison of the MIR-estimated and model-calculated fresh water surface emissivities at 89, 150, and 220 GHz / J.R. Wang // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. – 2002. – Vol. 40, Iss. 6. – P. 1356-1365.
133. Warren, S.G. Optical constants of ice from the ultraviolet to the microwave / S.G. Warren // *Applied Optics*. – 1984. – Vol. 23, No. 8. – P. 1206-1225.
134. Webber, B. Structural and dynamic studies of water in mesoporous silicas using neutron scattering and nuclear magnetic resonance / B. Webber, J. Dore // *J. of Physics: Condens. Matter*. – 2004. – Vol. 16. – P. S5449-S5470.
135. Webber, B. Studies of nano-structured liquids in confined geometries and at surfaces / B. Webber // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. – 2010. – Vol. 56, Iss. 1. – P. 78–93.
136. Westwater, Ed.R. Analysis of integrated cloud liquid and precipitable water vapor retrievals from microwave radiometers during the Surface Heat Budget of the Arctic Ocean project / Ed.R. Westwater, Y. Han, M.D. Shupe, S.Y. Matrosov // *J. Geophys. Res.* – 2001. – Vol. 106, Iss. D23. – P. 32,019-32,030.
137. Widom, B. Some Topics in the Theory of Fluids / B. Widom // *J. Chem. Phys.* – 1963. – Vol. 39. – P. 2808-2812.
138. Witze, A. Antarctic cloud study takes off / A. Witze // *Nature*. – 2016. – Vol. 529. – P. 12.
139. Zelsmann, H.R. Temperature dependence of the optical constants for liquid H₂O and D₂O in the far IR region / H.R. Zelsmann // *Journal of Molecular Structure*. – 1995. – Vol. 350, Iss. 2. – P. 95-114.