

СВОЙСТВА ЛЬДА И МЕРЗЛЫХ ПОРОД

УДК 538.956; 538.915

DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2017-6(45-54)

ПОИСКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЛЬДОВ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ  
В ЗЕМНЫХ УСЛОВИЯХ

Г.С. Бордонский, А.О. Орлов

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,  
679014, Чита, ул. Недорезова, 16а, Россия; lgc255@mail.ru*

Для поиска сегнетоэлектрических льдов выполнены тепловые измерения увлажненных нанопористых силикатов при их охлаждении до  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также проведены эксперименты по определению собственных низкочастотных электрических флуктуаций, диэлектрических параметров на низких и сверхвысоких частотах. Полученные данные интерпретированы как образование в переохлажденной поровой воде сегнетоэлектрического льда 0 при температуре ниже  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Остается открытым вопрос о существовании льда XI в земных условиях.

*Переохлажденная вода, нанопористые силикаты, сегнетоэлектрические свойства, лед 0, лед XI*

THE SEARCH FOR FERROELECTRIC ICE IN POROUS MEDIA ON THE EARTH

G.S. Bordonskiy, A.O. Orlov

*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology, SB RAS,  
16a, Nedorezova str., Chita, 672014, Russia; lgc255@mail.ru*

In search of ferroelectric ice, the thermal measurements of wet nanoporous silicates when cooled down to  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  and experiments on measuring the own low-frequency electric fluctuations, dielectric parameters at low frequencies and microwaves have been carried out. The findings have been interpreted as formation the ferroelectric ice 0 in supercooled pore water at temperatures below  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The existence of ice XI on the Earth remains an open issue.

*Supercooled water, nanoporous silicates, ferroelectric properties, ice 0, ice XI*

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время считается, что при атмосферном давлении и температурах, имеющих место в земных условиях, возможно существование двух кристаллических модификаций льда: Ih и Ic [Киров, 1996; Chaplin, 2016]. Кроме того, в [Fukazawa et al., 1998] сообщалось о том, что в Антарктиде образуется сегнетоэлектрический лед XI при упорядочении протонов во льду Ih при температуре  $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для его образования, однако, требуется  $10^2\text{--}10^4$  лет. Это утверждение остается дискуссионным, так как исследование, проведенное в [Fortes et al., 2004] для антарктического льда возрастом 3000 лет, не подтвердило наличие в нем регистрируемого количества льда XI. Поэтому считается, что лед XI в земных условиях отсутствует, а эксперименты демонстрируют узкий интервал температуры его существования  $57\text{--}72\text{ K}$ . Тем не менее он должен существовать на холодных планетах Солнечной системы – Уране, Неп-

туне, Плутоне, их спутниках, кометах, астероидах [Fukazawa et al., 2006].

В то же время в работе [Arakawa et al., 2011] показано, что небольшие области объемного льда XI присутствуют в обычном льду и в случае нагревания льда XI до температуры  $111\text{ K}$  ( $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Это явление было названо “эффектом памяти”. Отмеченный эффект имел место при нагревании льда XI, при этом он переходил в лед Ih, а при последующем охлаждении лед XI образовывался уже при более высокой температуре. В [Arakawa et al., 2011] на основе результатов экспериментов и данных других авторов был сделан вывод, что домены льда XI существуют до температуры примерно  $150\text{ K}$  ( $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Из-за своей незначительной концентрации они не регистрируются методами дифракции нейтронов и комбинационного рассеяния света (чувствительность этих методов  $\sim 1\%$  от общей массы образца).

Поскольку лед XI может существовать при атмосферном давлении, возникает вопрос: может ли он возникнуть в природных условиях на Земле в каких-либо особых случаях. Возможно, что таким особым случаем является нахождение воды в пористых материалах. В зависимости от геометрии пор вода в них может быть близка к одномерным структурам (нитям из молекул воды) и к двумерным образованиям с большой поверхностью, когда начинают преобладать поверхностные эффекты. Действительно, вода в пористых материалах может не замерзать до температуры  $-90^\circ\text{C}$ , если размеры пор уменьшаются до  $\sim 1$  нм [Limmer, Chandler, 2012]. В пористых материалах наряду с обычным гексагональным льдом Ih обнаружены кристаллы льда Ic [Sliwinska-Bartkowiak et al., 2008]. Интересны результаты работы [Jazdzewska et al., 2011], в которой использован метод дифракции нейтронов и исследована тяжелая вода. Наряду со льдами Ih и Ic в нанопористом углероде обнаружены кристаллические модификации VIII и IX льдов. Эти модификации могут существовать только при высоких давлениях, поэтому сделан вывод, что захват воды в поры создает эффект, эквивалентный повышению давления. Его величина определяется силами взаимодействия молекул в пограничных слоях со стенками пор.

В работе [Pan et al., 2008] исследованы поверхностная энергия и протонное упорядочение льда в объеме и на поверхности кристаллов. Утверждается, что при переходе из упорядоченного состояния льда XI при переходе через температуру  $-72$  К разрушения поверхностной упорядоченности не происходит вплоть до температуры плавления. Этот результат подтверждается экспериментальными данными ранее выполненных работ. Например, в [Su et al., 1998] наблюдали сегнетоэлектрическую пленку льда при осаждении воды из пара на охлажденную до  $-136^\circ\text{C}$  поверхность кристалла платины. Очевидно, в данном случае поверхностные эффекты преобладают над объемными. Сегнетоэлектричество обнаружено и в одномерном случае – в супрамолекулярной структуре, в которую были внедрены квазиодномерные цепочки  $(\text{H}_2\text{O})_{12n}$  [Zhao et al., 2011]. Авторы этой работы наблюдали аномальное возрастание диэлектрической проницаемости при 175 и 277 К вследствие перехода в сегнетоэлектрическое состояние.

Очевидно, что одномерные, двумерные и специальной формы структуры из молекул воды могут обладать широким спектром электрических свойств. Такая сложная структура для воды, состоящая из переходных структур от переохлажденной воды ко льду, была обнаружена в [Russo et al., 2014] с помощью методов молекулярной динамики. Новая модификация льда была названа “лед 0”, она образуется из переохлажденной воды, предвзявая появление льда Ih или Ic. Этот лед не

имеет определенного положения на фазовой диаграмме и является переходной формой при замерзании воды. По мнению авторов [Russo et al., 2014], лед 0 играет основную роль при переходе жидкости в твердую фазу. Однако пока отсутствует экспериментальное подтверждение его существования. Предполагается, что сценарий перехода жидкости в твердое состояние с возникновением прекурсора имеет место и при кристаллизации некоторых других веществ, например, Si, Ge и C.

В [Quigley et al., 2014] наряду со льдом 0 исследованы другие возможные переходные метастабильные формы льда. При этом было установлено, что лед 0 является сегнетоэлектриком и его температура таяния равна приблизительно  $-23^\circ\text{C}$ . Однако вода в природе редко переохлаждается до такой температуры (для капель в облаках наблюдали наименьшую температуру  $-37.5^\circ\text{C}$  [Rosenfeld, Woodley, 2000]). Поэтому образование льда 0 наиболее вероятно в природной среде в пористых телах, размеры пор которых малы и в которых достигается переохлаждение на десятки градусов ниже  $0^\circ\text{C}$ .

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование фазовых превращений воды в нанопористых средах для температурных условий, имеющих место в земной криосфере, при которых образуются сегнетоэлектрические формы льдов (лед XI и лед 0). Такие формы представляют значительный интерес с точки зрения криохимических превращений в мерзлых дисперсных средах из-за существенного различия химического потенциала включений из сегнетоэлектрических льдов и обычной модификации льда Ih. Проанализированы результаты ранее выполненных измерений, а также представлены данные новых экспериментов.

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сегнетоэлектрические материалы, как известно, обладают особыми электрическими свойствами – наличием электрической доменной структуры, точкой Кюри (температуры перехода из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние), повышенными значениями диэлектрической проницаемости и собственными электрических флуктуаций. Эти свойства позволяют использовать при исследовании такой среды технику диэлектрической спектроскопии, регистрацию собственных электрических флуктуаций, импедансную спектроскопию, акустоэлектрические измерения и радиоинтроскопию. Достоинства этих методов измерений в высокой чувствительности к малому содержанию вещества сегнетоэлектрических включений в параэлектрической среде (которая может быть существенно ниже 1 % общей массы образца) в сочетании с простотой экспериментальных установок.

В настоящей работе применялся метод измерений электрических шумов на низких частотах [Musevic et al., 1997; Stukova et al., 2012]. Использование низких частот (менее 1 кГц) повышает чувствительность метода к фазовым переходам с изменениями электрической структуры. Это определяется тем, что в сегнетоэлектрических материалах имеет место эффект Баркгаузена, связанный со скачками поляризации при изменении внешних параметров (электрического поля, температуры, давления). Эффект Баркгаузена возрастает при понижении частоты, поэтому при измерениях шумов рассматривался участок спектра от 1 до 100 Гц.

Измерены также диэлектрические параметры сред: действительная ( $\epsilon'$ ) и мнимая ( $\epsilon''$ ) части относительной диэлектрической проницаемости на частотах от 100 Гц до 100 кГц; найдено их отношение  $\epsilon''/\epsilon' = \operatorname{tg} \delta$ , где  $\operatorname{tg} \delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь среды. Исследованы микроволновые параметры образцов – затухание электромагнитного излучения и коэффициент отражения по мощности от плоской границы воздух–среда в длинном волноводе. При микроволновых измерениях предполагалось, что фазовые переходы в среде могут образовывать дополнительные структуры, например, в виде пленок с особыми свойствами на границах между водными структурами и поверхностью частиц. Дополнительные сведения были получены путем дифференциального термического анализа, позволяющего заметить фазовые переходы первого рода.

Как отмечалось выше, для достижения глубокого переохлаждения воды можно использовать пористые среды с нанометровым размером пор. В этом случае возникает вопрос о различии свойств поровой и объемной воды. В работах [Меньшиков, Федичев, 2011; Fedichev, Menshikov, 2013] показано, что для размера пор выше 3 нм большая часть воды по своим свойствам близка к объемной воде. Слои толщиной в один-три размера молекулы воды вблизи твердой поверхности имеют структуру, определяемую материалом пор. Свойства объемной воды в нанопорах сохраняются приблизительно до температуры ее замерзания, что было установлено по результатам измерения затухания микроволнового излучения в увлажненном силикагеле со средним размером пор 8 нм [Бордонский, Крылов, 2012]. В работах [Castrillon et al., 2009; Fedichev, Menshikov, 2012] при изучении свойств воды в нанопористых силикатах методом молекулярной динамики показано, что структура воды в таком материале становится близка к объемной воде на расстоянии  $\sim 0.4$  нм от стенки пор.

В измерениях использованы силикатные материалы – силикагель Acros (применяемый в хроматографии) со средним диаметром пор 6 нм и

синтезированный мезоструктурированный материал (SBA-15) с гексагонально упорядоченными цилиндрическими порами диаметром 10.8 нм, причем в структуре среды имелось некоторое количество пор со средним диаметром 2 нм и объемом около 10 % от общего объема. Фазовый переход для силикагеля при замерзании воды происходил при температуре  $-20$  °С, а для SBA-15 при  $-10$  °С (для пор диаметром 10.8 нм) и  $-80$  °С (для пор  $\sim 2$  нм).

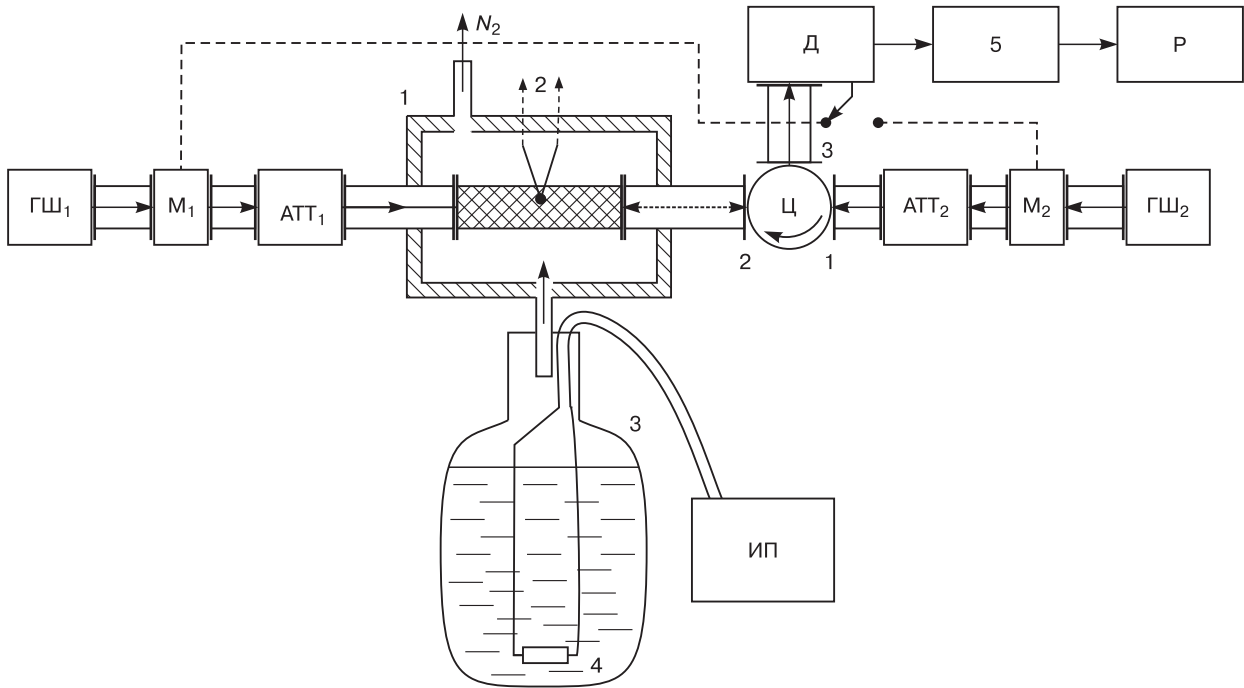
Температура таяния в порах оценивалась по формуле

$$\Delta T = A/(r - \tau),$$

где  $\Delta T$  – понижение температуры таяния в сравнении с объемным льдом в свободном пространстве;  $A = 52$  °С·нм;  $r$  – радиус цилиндрической поры, нм;  $\tau = 0.38$  нм характеризует толщину слоя сильно связанной воды [Schreiber et al., 2001]. Фазовые переходы в таких средах нерезкие, растянуты на интервал до 10 °С, причем при неполном заполнении пор водой температура фазового перехода дополнительно понижается.

*Процедура измерений.* Измерения электрических шумов проводили с использованием цилиндрической ячейки с внутренним диаметром 10 мм. На основаниях цилиндра располагали круглые металлические электроды, между которыми помещали исследуемый порошковый материал объемом 2 см<sup>3</sup>. Ячейку подключали ко входу усилителя с полосой пропускания 1–100 Гц и коэффициентом усиления по напряжению 10<sup>3</sup>. Входное сопротивление усилителя составляло 4.7 МОм. Усиленный сигнал подавался на линейный детектор амплитуды и RC-фильтр низких частот с постоянной времени 1 с. Ячейка располагалась в экранированной камере, в которую с постоянной скоростью подавались охлаждающие пары азота при помощи электрического испарителя. Температура вещества измерялась при помощи термпары. При этом относительные калориметрические измерения осуществлялись по производной температуры по времени ( $dT/dt$ ), что позволяло определять моменты фазовых переходов с поглощением и выделением тепла. Точность абсолютных измерений температуры 0.2 °С. Скорость охлаждения и нагревания образца оставалась монотонной и составляла 1–2 °С/мин. Использована система сбора информации Agilent. Диэлектрические измерения на частотах от 25 Гц до 1 МГц выполняли измерителем RCL с использованием емкостной ячейки. Более подробное описание низкочастотных электрических измерений приведено в [Бордонский, Орлов, 2014].

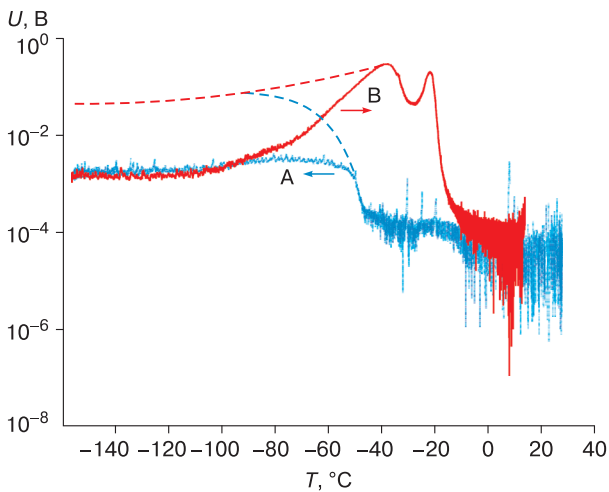
Схема установки для микроволновых измерений приведена на рис. 1. Особенность микроволновых измерений заключалась в использовании широкополосных излучений, создаваемых генера-



**Рис. 1. Блок-схема измерительной установки.**

ГШ<sub>1,2</sub> – источники шумового микроволнового излучения; М<sub>1,2</sub> – модуляторы; АТТ<sub>1,2</sub> – аттенуаторы для регулировки сигналов; Ц – трехплечный циркулятор; ИП – источник питания для нагрева резистора-испарителя; Д – детектор микроволнового излучения; Р – регистратор; 1 – термокамера с образцом, помещенным в волновод, охлаждаемый парами холодного азота; 2 – термопара; 3 – сосуд Дьюара; 4 – резистор-испаритель; 5 – система сбора информации фирмы Agilent.

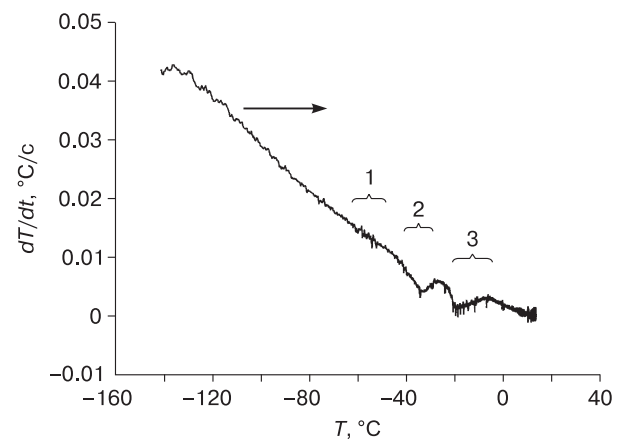
торами шума (ГШ<sub>1,2</sub>) с полосой ~10 % от средней частоты. Это позволяло выполнить усреднение сигналов по частоте и уменьшить возможные



**Рис. 2. Результаты измерения среднего значения амплитуды шумов  $U$  увлажненного SBA-15 на выходе измерительного устройства в зависимости от температуры  $T$  материала при охлаждении (А) и нагревании (В).**

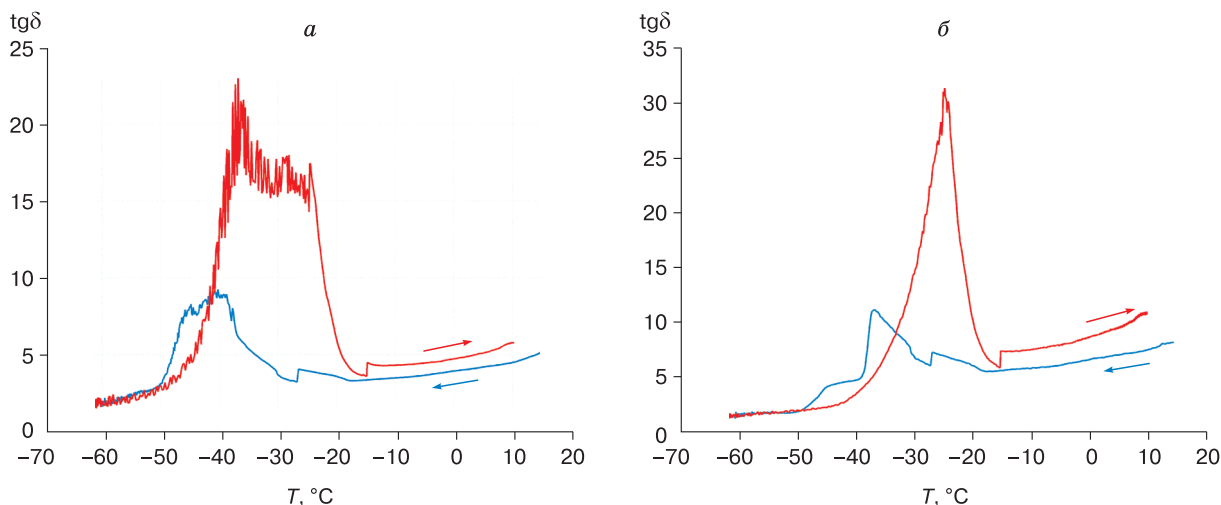
Штриховые линии – значения напряжения шумов после учета возрастания импеданса ячейки.

ошибки измерений при образовании неоднородностей, размеры которых сравнимы с длиной волны излучения в увлажненной замерзшей среде. То же



**Рис. 3. Зависимость скорости изменения температуры образца ( $dT/dt$ ) при его равномерном нагревании.**

1–3 – области фазовых переходов в среде.



**Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) образца SBA-15 от температуры:** *a* – частота 120 Гц; *б* – частота 1 кГц. Весовая влажность образца 40 %.

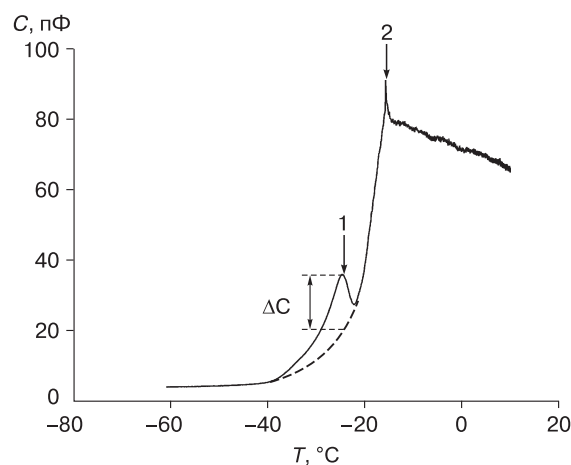
относится к выбору достаточно длинного волновода: его длина  $l$  значительно больше средней длины волны излучения  $\lambda$  в среде ( $l \geq 10\lambda$ ). В длинном образце происходит пространственное усреднение свойств среды. Полупроводниковый генератор шума ГШ<sub>1</sub> в блок-схеме установки (см. рис. 1) использован для измерений потерь мощности излучения на проход через волновод, а ГШ<sub>2</sub> – для определения коэффициента отражения по мощности от плоской границы исследуемой среды в волноводе. Средняя частота сигнала ГШ определялась выбором детектора излучения и составляла 12.2 ГГц, а ширина полосы частот 1.0 ГГц. В качестве детектора излучения использовали модуляционный радиометр. Использование аттенуаторов (АТТ<sub>1,2</sub>) совместно с регулировкой чувствительности радиометра позволило получить большой динамический диапазон измеряемых мощностей сигнала ~50 дБ, что важно при значительных изменениях затухания в исследуемой среде при замерзании в ней воды.

**Результаты измерений.** В процессе исследования осуществлялся поиск характерных для сегнетоэлектрических фазовых переходов особенностей поведения среды: областей резкого изменения шумового напряжения, гистерезиса шумов и немоного изменения тепловых свойств.

На рис. 2, 3 представлены результаты измерений электрических шумов и производной температуры образца по времени для SBA-15 с весовой влажностью 70 %, что близко к полному заполнению водой порового пространства. Как следует из рис. 2, шумы ячейки существенно изменяются в зависимости от температуры и направления ее изменения, поэтому для получения дополнительной информации были выполнены измерения диэлектрических параметров SBA-15 на частотах

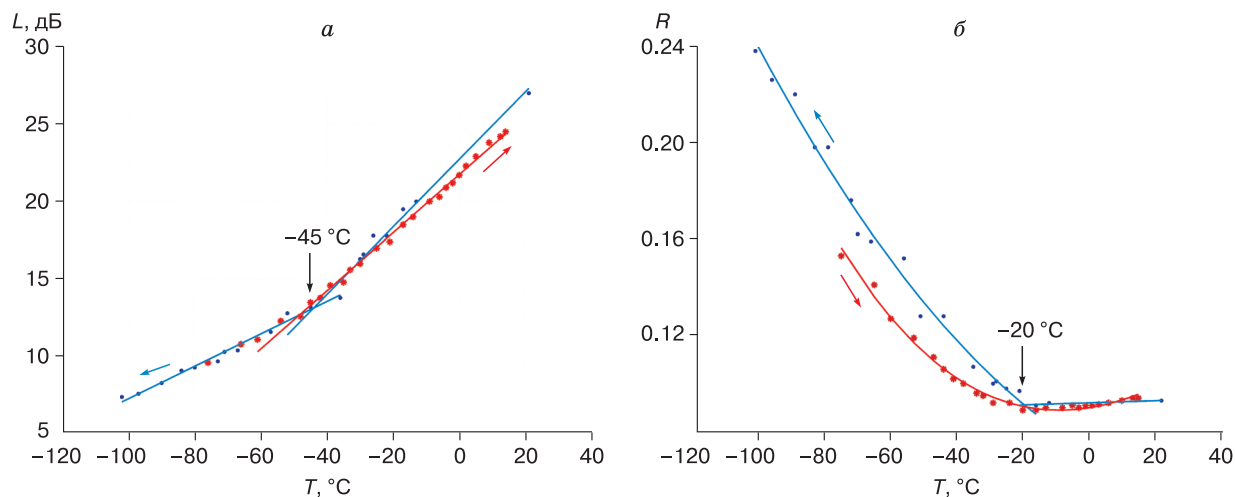
120 Гц и 1 кГц. На рис. 4 приведены результаты измерений тангенса угла диэлектрических потерь при циклическом изменении температуры среды, помещенной в емкостную ячейку. На рис. 5 представлены измерения емкости на частоте 100 кГц для того же материала.

Результаты микроволновых измерений представлены на рис. 6. Они выполнены для силикагеля с весовой влажностью 3.5 %. На рис. 6, *a* приведены результаты измерений затухания ( $L$ ) излучения в волноводе на частоте 12.2 ГГц в за-



**Рис. 5. Температурная зависимость электрической емкости  $C$  ячейки, заполненной увлажненным SBA-15, в процессе нагревания среды на частоте 100 кГц.**

1, 2 – экстремумы емкости (2 – скачок емкости в точке перколяции вблизи  $-15^\circ\text{C}$ ); высокое значение емкости ячейки при температурах выше точки перколяции определяется электродными эффектами.  $\Delta C$  – приращение емкости неизвестной природы вблизи  $-25^\circ\text{C}$ .



**Рис. 6. Результаты измерений затухания  $L$  микроволнового излучения в волноводе, заполненном силикагелем Acros с размером пор 6 нм (а) и графики коэффициента отражения  $R$  по мощности (б) в зависимости от температуры.**

Стрелки рядом с графиками – направления изменения температуры среды; указаны температуры изменения наклона графиков. Весовая влажность 3.5 %.

в зависимости от температуры. Затухание можно представить выражением

$$L = 10 \lg (P_0/P),$$

где  $P_0$  – мощность на входном фланце волновода с образцом из силикагеля;  $P$  – мощность сигнала на выходе волновода со средой.

На рис. 6, б представлена зависимость коэффициента отражения излучения по мощности от границы среды в волноводе, определяемого по формуле

$$R = P_{\text{отр}}/P_0,$$

где  $P_{\text{отр}}$  – отраженная от входного фланца волновода мощность излучения.

Разноплановые измерения позволили сделать достоверные выводы о происходящих превращениях в увлажненной нанопористой среде при циклическом изменении температуры.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности представленных на рисунках результатов следующие.

**Измерения электрических шумов.** На рис. 2 видно существенное возрастание шумов охлажденного SBA-15 на участке нагревания материала, особенно при температурах от  $-60$  до  $-18$  °С. Сильно выражен гистерезис амплитуды шумового напряжения в циклическом процессе охлаждения–нагревания. Такое поведение характерно для сегнетоэлектрического материала [Струков, Леванюк, 1983]. Разность амплитуд шумового напряжения достигает трех порядков величины в отмеченной области температур.

Производная  $dT/dt$  позволяет выявить фазовые переходы первого рода. На рис. 3 приведен ее график при нагревании образца SBA-15. Отмечены три фазовых перехода: 1 – в области температур  $-60...-50$  °С (слабо выражен); 2 – на интервале  $-40...-28$  °С (четко выражен, с поглощением тепла); 3 – переход в интервале температур от  $-22$  до  $-10$  °С. Первый переход соответствует порам 2 нм и небольшой доле воды в их объеме. При таянии льда в этих порах наблюдалось некоторое возрастание электрических флуктуаций. Два последующих перехода привели, по-видимому, к двум близким по температуре сильно выраженным экстремумам шумового напряжения.

В [Бордонский, Орлов, 2014] эта особенность интерпретировалась как возникновение сквозной проводимости (перколяции) вблизи  $-15$  °С, которую оценивали по изменению емкости от температуры (см. рис. 5). Однако эффект перколяции можно оценить по значению тангенса угла диэлектрических потерь, который в этом случае должен быть близок к единице [Емец, 2002; Бордонский и др., 2006]. Из рис. 4 следует, что  $\text{tg } \delta$  на частотах 120 Гц и 1 кГц достигает 20–30, что не соответствует эффекту перколяции. Высокие значения  $\text{tg } \delta$  можно объяснить большими потерями в среде (существенным возрастанием  $\epsilon''$  по сравнению с  $\epsilon'$ ), причем экстремум на частоте 1 кГц узкий и соответствует  $-24$  °С, где, по-видимому, имела место максимальная восприимчивость (т. е. неустойчивость доменной структуры среды). Шумы резко упали в 1000 раз в области температур от  $-22$  до  $-10$  °С.

Представляется, что эти результаты можно интерпретировать как таяние смеси сегнетоэлектрического и параэлектрического льдов.

**Низкочастотные диэлектрические измерения.** Дополнительную информацию можно получить при рассмотрении графиков для тангенса угла диэлектрических потерь при циклическом изменении температуры. При охлаждении максимум  $\text{tg } \delta$  наблюдался при температурах от  $-30$  до  $-48$  °С, причем на частоте 120 Гц экстремум был размыт на интервал  $\sim 15$  °С и смещен к более низким температурам. При нагревании среды, так же как и в предшествующем процессе,  $\text{tg } \delta$  имел резкий экстремум на частоте 1 кГц, который центрирован вблизи  $-24$  °С. Значение  $\text{tg } \delta$  при нагревании в 3 раза выше, чем при охлаждении среды. Это можно объяснить тем, что при распаде сегнетоэлектрического льда электромагнитные потери в среде возрастают.

**Микроволновые измерения.** Микроволновые измерения выявили две особенности на графиках зависимостей электромагнитных потерь и коэффициента отражения для увлажненного силикагеля марки Астос (см. рис. 6). Это температуры  $-45$  и  $-20$  °С. Первое значение температуры соответствует изменению наклона графика потерь излучения, прошедшего через волновод с изучаемой средой. График  $L(T)$  представлен в полулогарифмическом масштабе на рис. 6, а. Другое значение  $-20$  °С соответствует началу резкого непрерывно возрастающего коэффициента отражения по мощности ( $R$ ) от плоской границы среды в волноводе, что наблюдалось до  $-90$  °С – предельной температуры для данных измерений.

Изменение наклона графиков на рис. 6, а вблизи  $-45$  °С можно связать с изменением коэффициента затухания  $\alpha$ , определяемого из соотношения [Струков, Леванюк, 1983]

$$P = P_0 \exp(-\alpha Z),$$

где  $Z$  – расстояние, пройденное плоской электромагнитной волной;  $\alpha = \ln(P_0/P)/Z$ .

Коэффициент затухания по мощности для однородной среды без рассеяния связан с  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  следующим уравнением [Борен, Хафмен, 1986]:

$$\alpha = 4\pi k/\lambda,$$

где  $k$  – мнимая часть коэффициента преломления:  $k = \{0.5[(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)^{1/2} - \epsilon']\}^{1/2}$ .

Очевидно, что если производная  $d\alpha/dT$  имеет скачок при  $-45$  °С (т. е. изменяется наклон графика  $\lg(P_0/P)$ ), это означает резкое изменение свойств среды, например при фазовом переходе.

Известно, что температуре  $-45$  °С при атмосферном давлении соответствует  $\lambda$ -точка (точка расхождений), где ряд физических параметров воды (теплоемкость при постоянном давлении, изотермическая сжимаемость и др.) испытывают

резкое изменение [Mishima, 2010; Holten et al., 2012]. В ряде работ предполагают, что  $\lambda$ -точка соответствует так называемой линии Видома, исходящей из гипотетической второй критической точки воды, существующей при  $T = -53$  °С и давлении  $P \approx 30$  МПа [Анисимов, 2012]. Однако изучение поведения сред вблизи  $\lambda$ -точки выходит за рамки данной работы.

Следует отметить, что определенное из графиков рис. 6, б особое значение температуры  $-20$  °С никак не проявилось на графике  $L(T)$  на рис. 6, а. Однако коэффициент отражения испытал в этой точке качественное изменение – изменился угол наклона касательной при уменьшении  $T$ . Это означает, что зависимость  $\epsilon''$  от температуры (т. е. электромагнитных потерь от температуры) практически не изменилась, но существенно изменилась зависимость  $\epsilon'$  среды в двух областях температуры, разделяемых значением  $-20$  °С. Если  $\epsilon' \gg \epsilon''$ , то формула для коэффициента отражения по мощности имеет вид [Борен, Хафмен, 1986]

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

Можно предположить, что ниже  $-20$  °С произошел фазовый переход в жидкой воде с постепенным нарастанием массы новой фазы. Необычным на графиках рис. 6, б является монотонное и значительное возрастание коэффициента отражения от 0.04 до 0.24, что говорит об особых свойствах воды и льда в порах силикагеля. Поскольку микроволновые значения  $\epsilon'$  различных модификаций льда близки, можно предположить появление в среде тонких высокопроводящих пленок на границе лед 0–лед Ih. Такой эффект обнаружен в [Korobeynikov et al., 2002, 2005], проявляется он на границе двух диэлектриков с большой разницей статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_s$ . Естественно ожидать его проявления для случая контакта сегнетоэлектрического и параэлектрического льдов. Вместе с тем рост увлажнения силикагеля Астос до 12.1 % (весовая влажность) привел к исчезновению данной аномалии коэффициента отражения. Это говорит о сложной динамике микроволновых свойств воды в зависимости от степени заполнения порового пространства. Повидимому, в данном случае процесс замерзания воды с образованием льда Ih начался при температурах выше температуры образования льда 0 (при большем увлажнении температура фазового перехода повышается [Schreiber et al., 2001]). В любом случае, важным было выявление особой температуры, разграничивающей характер поведения среды.

**Возможные наблюдаемые модификации льда.** Все результаты, представленные выше, с использованием различных методик можно связать

с возникновением в переохлажденной воде в порах наноразмерных материалов – сегнетоэлектрической фазы. Можно предположить, что это лед XI, который образуется из льда Ih или льда Ic при упорядочении протонов. Этот процесс медленный, может длиться тысячи лет, но ускоряется при легировании льда, например, солью  $\text{KNO}_3$  [Chaplin, 2016]. Вероятно, в поровом пространстве, где может существовать переохлажденная вода, а сам фазовый переход растянут на значительный интервал температур, лед XI может образовываться существенно быстрее. Здесь, однако, есть ограничения, определяемые формой пор. В длинных нитевидных порах таких материалов, как SBA-15 или MCM-41, образование сегнетоэлектрической фазы облегчено из-за уменьшения полей рассеяния на концах доменов в нитях. Поэтому поиск сегнетоэлектрических льдов целесообразно проводить в таких средах. Действительно, эксперименты по измерению электрических шумов в образцах из SBA-15 дали положительный результат, при этом для других сред (силикагели марки КСКГ и Асрос, с диаметром пор 6–8 нм, близких к сферическим) такого возрастания шумов не установлено. Вместе с тем в экспериментах с шумами легирование льда не производилось, вода в поры поступила при ее конденсации из насыщенного водяного пара в эксикаторе.

В то же время эксперименты с силикагелями показали их необычные микроволновые свойства, которые проявились при охлаждении сред ниже  $-20^\circ\text{C}$ . В микроволновом эксперименте нет оснований ожидать появления льда XI, поскольку на фазовой диаграмме он отстоит от этой температуры достаточно далеко, тем более что процесс охлаждения начинался с положительных температур.

Новые сведения о другой модификации сегнетоэлектрического льда – льда 0, температура плавления которого  $-23^\circ\text{C}$  [Quigley et al., 2014; Russo et al., 2014], хорошо объясняют полученные результаты. Естественно ожидать, что для воды в поровом пространстве проявится влияние материала стенок и возникнут вариации температур образования и таяния льда 0. Выполненные измерения показывают, что необычные электрические свойства имеют место при температурах от  $-20$  до  $-35^\circ\text{C}$ . Здесь требуется учитывать сложные процессы взаимодействия двух видов льдов: Ih и 0, которые еще не исследованы. Следует отметить, что в [Меньшиков, Федичев, 2011] теоретически предсказана возможность перехода переохлажденной воды из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое при температуре в интервале  $-37...-45^\circ\text{C}$ . Это состояние было обнаружено в эксперименте с нанопористым силикатом MCM-41 с размерами пор, для которых жидкая

вода не замерзает до  $-37...-45^\circ\text{C}$  [Fedichev et al., 2011]; в эксперименте использован метод диэлектрической спектроскопии. Однако эти результаты связываются со свойствами жидкой переохлажденной воды. Ранние эксперименты по обнаружению сегнетоэлектрических свойств льда отмечены в монографии [Богородский, Гаврило, 1980], но они не были подтверждены в последующих экспериментах. Возможно, это были наблюдения сегнетоэлектрического льда 0, хотя для его образования требуется переохлажденная вода ниже  $-23^\circ\text{C}$ , на что авторы ранее выполненных исследований, видимо, не обращали внимание.

## ВЫВОДЫ

1. Обнаруженные особенности электрических свойств мерзлых дисперсных сред в проведенных экспериментах, так же как и данные других исследователей, объясняются возникновением в увлажненных средах сегнетоэлектрического состояния, т. е. образованием и распадом электрической доменной структуры. Эти структуры чувствительны как к внешним электрическим полям, так и к другим физическим воздействиям (температурным, механическим, радиационным и т. д.).

2. Наиболее вероятным объектом, возникающим при переохлаждении на десятки градусов и замерзании воды в мелкодисперсных средах, является лед 0, обнаруженный при изучении фазового перехода методами молекулярной динамики [Quigley et al., 2014; Russo et al., 2014]. Эта модификация льда образуется из переохлажденной воды, ее температура плавления  $-23^\circ\text{C}$ . В эксперименте с измерением тангенса угла диэлектрических потерь материала SBA-15 на частоте 1 кГц наблюдался его экстремум вблизи  $-24^\circ\text{C}$  при нагревании образца. Экстремум объясняется появлением данной модификации льда из переохлажденной воды ниже этой температуры, которую можно получить в основном в средах с порами нанометровых размеров.

3. Свойства льда 0 практически не исследованы. Есть вопросы о температурных диапазонах его существования, взаимодействии с обычным льдом (образование пленок воды в граничных слоях и на поверхности твердых частиц, особенности их электрических характеристик и т. п.). Обладая отличным от льда Ih химическим потенциалом, лед 0 может проявлять повышенную химическую активность, особенно при циклических изменениях температуры вблизи интервала температур его таяния и образования (предположительно от  $-20$  до  $-35^\circ\text{C}$ ).

4. Остается открытым вопрос о существовании льда XI в земных условиях (при атмосферном давлении и температурах  $0...-90^\circ\text{C}$ ). Скорее всего, он может образовываться в нитевидных порах ди-

аметром в единицы нанометров, в которых минимизированы поля рассеяния доменной структуры, а также при наличии легирующих веществ. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

### Литература

- Анисимов М.А.** Холодная и переохлажденная вода как необычный сверхкритический флюид // Сверхкритические флюиды: Теория и практика, 2012, т. 7, № 2, с. 19–37.  
Anisimov, M.A., 2012. Cold and supercooled water as an unusual supercritical fluid, in: *Supercritical Fluids: Theory and Practice* 7 (2), 19–37.
- Богородский В.В.** Лед. Физические свойства. Современные методы гляциологии / В.В. Богородский, В.П. Гаврило. Л., Гидрометеиздат, 1980, 384 с.  
Bogorodskiy, V.V., Gavrilov, V.P., 1980. *Ice. Its Physical Properties. Modern Glaciology Methods*. Gidrometeoizdat, Leningrad, 384 pp. (in Russian)
- Бордонский Г.С., Крылов С.Д.** Структурные превращения переохлажденной воды в нанопорах по данным о поглощении микроволнового излучения // Журн. физ. химии, 2012, т. 86, № 11, с. 1806–1812.  
Bordonskiy, G.S., Krylov, S.D., 2012. Structural transformations of supercooled water in nanopores according to data on absorption of microwave radiation. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii* 86 (11), 1806–1812.
- Бордонский Г.С., Орлов А.О.** Исследование сегнетоэлектрических фазовых переходов воды в нанопористых силикатах при совместных электрических шумовых и калориметрических измерениях // Физика твердого тела, 2014, т. 56, № 8, с. 1575–1582.  
Bordonskiy, G.S., Orlov, A.O., 2014. The study of ferroelectric phase transitions of water in nanopore silicates at joint electrical background and calorimetric measurements. *Fizika Tverdogo Tela* 56 (8), 1575–1582.
- Бордонский Г.С., Орлов А.О., Филиппова Т.Г.** Температурная зависимость электрических параметров мерзлого песка на низких частотах // Радиотехника и электроника, 2006, т. 51, № 3, с. 314–319.  
Bordonskiy, G.S., Orlov, A.O., Filippova, T.G., 2006. The temperature dependence of electrical parameters of frozen sand at low frequencies. *Radiotekhnika i Elektronika* 51 (3), 314–319.
- Борен К.** Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен. М., Мир, 1986, 664 с.  
Bohren, C., Huffman, D., 1986. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Mir, Moscow, 664 pp. (in Russian)
- Емец Ю.П.** Дисперсия диэлектрической проницаемости двухкомпонентных сред // Журн. эксперим. и теорет. физики, 2002, т. 121, вып. 6, с. 1339–1351.  
Emets, Y.P., 2002. Dispersion of dielectric permeability of two-component media. *Zhurnal Eksperimentalnoy i Teoreticheskoy Fiziki* 121 (6), 1339–1351.
- Киров М.В.** Протонная упорядоченность гексагонального льда // Журн. структур. химии, 1996, т. 37, № 6, с. 1089–1098.  
Kirov, M.V., 1996. Proton regularity of hexagonal ice. *Zhurnal Strukturnoy Khimii* 37 (6), 1089–1098.
- Меньшиков Л.И., Федичев П.О.** Возможное существование сегнетоэлектрического состояния переохлажденной воды // Журн. физ. химии, 2011, т. 85, № 5, с. 996–998.  
Menshikov, L.I., Fedichev, P.O., 2011. Possible existence of the ferroelectric state of supercooled water. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii* 85 (5), 996–998.
- Струков Б.А.** Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. М., Наука, 1983, 240 с.  
Strukov, B.A., Levanyuk, A.P., 1983. *Physical Foundations of Ferroelectric Phenomena in Crystals*. Nauka, Moscow, 240 pp. (in Russian)
- Arakawa, M., Kagi, H., Fernandez-Baca, J.A., et al.** The existence of memory effect on hydrogen ordering in ice: The effect makes ice attractive // *Geophys. Res. Lett.*, 2011, vol. 38, No. 16, p. L16101-5.
- Castrillon, S.R.-V., Giovambattista, N., Arsay, I.A., Debenedetti, P.G.** Evolution from surface-influenced to bulk-like dynamics in nanoscopically confined water // *J. Phys. Chemistry B*, 2009, vol. 113, p. 7973–7976.
- Chaplin, M.** Ice phases [Электрон. ресурс]. – URL: [http://www.lsbu.ac.uk/water/ice\\_phases.html](http://www.lsbu.ac.uk/water/ice_phases.html) (дата обращения: 02.09.2016).
- Fedichev, P.O., Menshikov, L.I., Bordonskiy, G.S., Orlov, A.O.** Experimental evidence of the ferroelectric nature of the  $\lambda$ -point transition in liquid water // *JETP Lett.*, 2011, vol. 94, No. 5, p. 401–405.
- Fedichev, P.O., Menshikov, L.I.** How does confinement in nano-scale pores change the thermodynamic properties and the nature of phase transitions of water? Preprint arXiv: 1206.3470 [cond-mat.soft], Cornell Univ., 15 Jan. 2012, 3 p.
- Fedichev, P.O., Menshikov, L.I.** Application of the two-liquid model for the interpretation of the observed electrophysical properties of supercooled water in nanopores // *JETP Lett.*, 2013, vol. 97, No. 4, p. 214–219.
- Fortes, A.D., Wood, I.G., Grigoriev, D., et al.** No evidence for large-scale proton ordering in Antarctic ice from powder neutron diffraction // *J. Chemical Phys.*, 2004, vol. 120, p. 11376–11379.
- Fukazawa, H., Hoshikawa, A., Ishii, Y., et al.** Existence of ferroelectric ice in the universe // *Astrophys. J.*, 2006, vol. 652, No. 1, p. L57–L60.
- Fukazawa, H., Mae, S., Ikeda, S., Watanabe, O.** Proton ordering in Antarctic ice observed by Raman and neutron scattering // *Chemical Phys. Lett.*, 1998, vol. 294, p. 554–558.
- Holten, V., Bertrand, C.E., Anisimov, M.A., Sengers, J.V.** Thermodynamics of supercooled water // *J. Chemical Phys.*, 2012, vol. 136, p. 094507/23.
- Jazdzewska, M., Śliwiska-Bartkowiak, M.M., Beskrovnyy, A.I., et al.** Novel ice structures in carbon nanopores: pressure enhancement effect of confinement // *Phys. Chemistry Chem. Physics*, 2011, vol. 13, No. 19, p. 9008–9013.
- Korobeynikov, S.M., Drozhzhin, A.P., Furin, G.G., et al.** Surface conductivity in liquid-solid interface due to image force // *Proc. of 2002 IEEE 14th Intern. Conf. on Dielectric Liquids (ICDL 2002)*, Graz (Austria), July 7–12, 2002, Piscataway, NJ: IEEE, p. 270–273.
- Korobeynikov, S.M., Melekhov, A.V., Soloveitchik, Yu.G., et al.** Surface conductivity at the interface between ceramics and transformer oil // *J. Physics D: Appl. Phys.*, 2005, vol. 38, No. 6, p. 915–921.
- Limmer, D.T., Chandler, D.** Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores // *J. Chemical Phys.*, 2012, vol. 137, p. 044509/11.
- Mishima, O.** Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point // *J. Chemical Phys.*, 2010, vol. 133, p. 144503/6.
- Musevic, I., Kityk, A., Skarabot, M., Blinc, R.** Polarization noise in a ferroelectric liquid crystal // *Physical Rev. Lett.*, 1997, vol. 79, No. 6, p. 1062–1065.

**Pan, D., Liu, L.M., Tribello, G.A., et al.** Surface energy and surface proton order of ice Ih // *Physical Rev. Lett.*, 2008, vol. 101, No. 15, p. 155703/4.

**Quigley, D., Alfè, D., Slater, B.** Communication: On the stability of ice 0, ice I, and Ih // *J. Chemical Phys.*, 2014, vol. 141, p. 161102.

**Rosenfeld, D., Woodley, W.L.** Deep convective clouds with sustained supercooled liquid water down to  $-37.5^{\circ}\text{C}$  // *Nature*, 2000, vol. 405, p. 440–442.

**Russo, J., Romano, F., Tanaka, H.** New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water // *Nature Materials*, 2014, vol. 13, p. 733–793.

**Schreiber, A., Kotelsen, I., Findenegy, G.H.** Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials // *Phys. Chemistry Chem. Physics*, 2001, vol. 3, p. 1185–1195.

**Sliwinska-Bartkowiak, M., Jazdzewska, M., Huang, L.L., Gubbins, K.E.** Melting behavior of water in cylindrical pores: carbon nanotubes and silica glasses // *Phys. Chemistry Chem. Physics*, 2008, vol. 10, No. 32, p. 4909–4919.

**Stukova, E.V., Baryshnikov, S.B., Shatskaya, Yu.A., et al.** The study of the ferroelectric phase transition in nanoscale sodium nitrite by the method of thermal noise // *Phys. Procedia*, 2012, vol. 23, p. 77–80.

**Su, X., Lianos, L., Shen, Y.R., Somorjai, G.A.** Surface-induced ferroelectric Ice on Pt (111) // *Physical Rev. Lett.*, 1998, vol. 80, No. 7, p. 1533–1536.

**Zhao, H.X., Kong, X.J., Li, H., et al.** Transition from one-dimensional water to ferroelectric ice within a supramolecular architecture // *Proc. of the National Academy of Sciences*, 2011, vol. 108, No. 9, p. 3481–3486.

*Поступила в редакцию  
9 сентября 2016 г.*