УДК 538.956

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ПЕРЕОХЛАЖДЁННОЙ ПОРОВОЙ ВОДЕ НА ЧАСТОТЕ 34 ГГц

Г. С. Бордонский*, А. О. Орлов, К. А. Щегрина

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия

Приведены результаты измерений коэффициента погонного затухания в переохлаждённой воде, находящейся в порах силикагеля, на частоте 34 ГГц и в интервале температур от +20 до -190 °C. Показано, что в увлажнённом силикагеле с наноразмерными порами имеются заметные потери излучения до температуры около -100 °C. Это связано с наличием в поровом пространстве некоторого количества жидкой воды. Часть её, прочно связанная с поверхностью пор, не замерзает до температуры -136 °C, при которой происходит стеклование. Свойства другой части, слабо связанной с поверхностью, близки к таковым для объёмной воды: она полностью кристаллизуется при охлаждении до критической температуры $-(38 \div 45)$ °C, определяемой свойствами вмещающей среды. Поглощение электромагнитного излучения в переохлаждённой воде, захваченной в поры, необходимо учитывать, например, в задачах переноса излучения в атмосферном увлажнённом аэрозоле, особенно в миллиметровом диапазоне длин волн.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что жидкая вода в капельном состоянии из-за высоких значений её фактора потерь сильно влияет на перенос микроволнового излучения в атмосфере [1]. Принято считать, что в зимней атмосфере происходят вымерзание жидкокапельной влаги и превращение её в кристаллическое состояние, при котором существенно улучшается радиопрозрачность атмосферных образований. Известно также, что при некоторых условиях вода может переохлаждаться до температуры около -41 °C (температуры гомогенной нуклеации) [2]. В работе [3] обобщены экспериментальные данные и приведены формулы для вычисления действительной и мнимой частей относительной диэлектрической проницаемости воды в широком интервале частот и в области переохлаждения до критической температуры, которая принята равной -45 °C. Ниже этой температуры вода находится в кристаллическом состоянии, и затухание в частицах водного аэрозоля определяется свойствами льда. Критическая температура по современным данным отражает существование второй критической точки воды и оказывается при атмосферном давлении ниже температуры гомогенной нуклеации на $3\div4$ °C [2, 4, 5].

Формулы в работе [3] в области переохлаждения основаны на имеющихся экспериментальных данных. Однако их явно недостаточно, чтобы получить точные сведения для практических целей, что специально отмечено в статье [6]. Так, максимальная частота, до которой выполнены измерения диэлектрической проницаемости, равна 9,61 ГГц, а минимальная температура составляет -18 °C [7]. Последнее связано с трудностью получения переохлаждённой воды с температурой ниже -20 °C.

Вместе с тем существует особый класс веществ — пористые наноразмерные среды, в которых достигается существенное переохлаждение поровой воды. Например, в синтезированном материале SBA-15 с цилиндрическими упорядоченными порами при их диаметре 1 нм температура фазового перехода составляет около -80 °C [8]. Однако свойства захваченной в поры воды существенно отличаются от объёмной (свободной) воды и во многом определяются свойствами поверхности вмещающей среды.

^{*} lgc255@mail.ru

В работе [9] при исследовании прохождения излучения сантиметрового диапазона длин волн через увлажнённые нанопористые диэлектрики (силикагель, цеолит) с размерами пор $1\div10$ нм было обнаружено, что эти материалы заметно поглощают излучение до температур около -120 °C. Следовательно, вода в нанопорах сохраняет свойства жидкости до температур значительно меньших, чем критическая температура воды при атмосферном давлении, принятая равной -45° C [4]. Хорошо известно, что температуры ниже -45° С достигаются в атмосфере верхних широт и в зимнее время в областях с резко континентальным климатом. Поэтому обнаруженное повышенное поглощение в увлажнённых нанопористых диэлектриках при температурах ниже -45° С представляет особый интерес.

Свойства поровой воды, очевидно, зависят от размеров пор. Методами молекулярной динамики было показано, что динамические свойства молекул воды не зависят от свойств поверхности при расстояниях от неё больше 0,6 нм, т. е. двух размеров молекул [10, 11]. Следовательно, можно предположить, что вода в порах, размеры которых больше 1 нм, может служить модельной средой для изучения микроволновых свойств переохлаждённой воды, как прочносвязанной (т. е. адсорбированной в 1÷2 слоя на поверхности пор), так и слабосвязанной, близкой по своим свойствам к свободной и находящейся на расстояниях более двух размеров молекул, воды [12]. Знание этих свойств необходимо при зондировании холодной атмосферы при наличии в ней облачных образований и туманов, гидрометеоров, почв и грунтов, древесной растительности и других объектов полярных регионов. Кроме того, в случае большой удельной поверхности пор также возможно дополнительное затухание излучения из-за появления высокой электрической проводимости на границах сред [13], в том числе для границ вода—стенка пор, вода—воздух, вода—лёд [14].

Из уравнения переноса излучения в однородной среде и известных свойств жидкой переохлаждённой воды следует, что её влияние (т.е. погонное затухание излучения) проявляется в наибольшей степени для длин волн миллиметрового диапазона. Это позволяет эффективно исследовать в данном диапазоне облачные образования [15]. Так, в статье [16] исследованы модели, описывающие микроволновые свойства переохлаждённой воды в облачных образованиях на частотах от 21 до 170 ГГц. Сравнивались модели [3, 17, 18] и некоторые другие, однако исследование было ограничено температурным интервалом от 0 до -30 °C. В [16] отмечено хорошее соответствие имеющихся моделей диэлектрической проницаемости переохлаждённой воды для температур от 0 до -15 °C и значительное расхождение с экспериментом (с радиометрическими измерениями) для температур ниже -20 °C, особенно в коротковолновой части миллиметрового диапазона. Поэтому в работах [16, 19], как и в [6], отмечена необходимость лабораторных измерений для температур ниже -20 °C и частот миллиметрового диапазона длин волн.

Цель данной работы — измерить коэффициент электромагнитных потерь в переохлаждённой воде для волн миллиметрового диапазона в широком интервале температур, от комнатной до близкой к температуре кипения жидкого азота. Для достижения глубокого переохлаждения использован нанопористый силикатный материал (силикагель) при различном его увлажнении. При этом ставился вопрос о правомерности сопоставления микроволновых свойств переохлаждённой объёмной и поровой воды.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения были выполнены в длинноволновом участке миллиметрового диапазона на частоте 34 ГГц; отдельные измерения выполнены также на частотах 94 и 140 ГГц. В качестве нанопористой среды использовался силикатный материал — силикагель марки КСКГ со средними размерами пор 5÷8 нм, их объёмом 0,5÷0,8 мл/г, удельной площадью поверхности 300÷600 м²/г и влагоёмкостью до 70 %. Исследовалась область увлажнения силикагеля от значения, при ко-

тором вода покрывала поверхность пор приблизительно мономолекулярным слоем, до значения, соответствующего 5÷10 размерам молекул воды. Как отмечалось выше, в соответствии с работами [10, 11] для слоёв толще 0,6 нм влияние поверхности гидрофильных пор на структуру воды существенно ослаблено. Измерения проведены в интервале температур от +20 до -190 °C; применялось охлаждение холодными парами азота. Согласно работе [9] фазовый переход воды в лёд при полном заполнении пор водой начинался для силикагеля КСКГ при -10 °C и был «размыт» на некоторый интервал температур. При неполном заполнении порового пространства температура кристаллизации воды в нанопористой среде существенно понижается. Например, в статье [20] для силикатного материала SBA-15 с диаметром пор 7,7 нм калориметрическими измерениями установлен сдвиг температуры замерзания с -21 °C (при полном заполнении пор) до -38 °C (при их заполнении на 20 %). Поэтому в эксперименте для достижения переохлаждения воды до -40 °C использовался не полностью увлажнённый материал.

1.1. Использованное приближение



В выполненном эксперименте измерялось изменение интенсивности микроволнового излучения, прошедшего через исследуемую среду, в зависимости от её температуры и влажности. Поскольку этот параметр определяется действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частями относительной диэлектрической проницаемости, которые сложно определить по отдельности, то, в соответствии с [16], определялся погонный коэффициент поглощения α из формулы изменения интенсивности излучения *I* с расстоянием *Z* при пренебрежении рассеянием для плоской электромагнитной волны:

$$I = I_0 \exp(-\alpha Z).$$

Рис. 1. Схема измерительной установки для определения коэффициента электромагнитных потерь в увлажнённой пористой среде (пояснения см. в тексте)

Здесь I_0 — начальное значение интенсивности, $\alpha = 4\pi k/\lambda, \lambda$ — длина волны в свободном про-

странстве, k-мнимая часть коэффициента преломления среды [13], который находится по формуле

$$k = \{0, 5[(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)^{1/2} - \epsilon']\}^{1/2}.$$

Положим, что в сухой пористой среде потери излучения незначительны и действительная часть относительной диэлектрической проницаемости воды много больше соответствующей величины для сухой пористой среды. Тогда поглощение в увлажнённой среде определяется эффективным слоем воды Z_0 на расстоянии Z. При изменении температуры этот слой обусловливает вариации электромагнитных потерь, определяемые изменениями величины α . Из выражения для I находим $\alpha = (1/Z_0) \ln(I_0/I)$. Экспериментальное значение этого коэффициента α_e можно сравнить с расчётным α_t , используя данные для ϵ' и ϵ'' из [3].

1.2. Экспериментальная установка

Измерения выполнены с использованием волноводной секции с прямоугольным сечением $3,4 \times 7,2$ мм и длиной 16 мм. Схема установки приведена на рис. 1. В ней сигнал маломощного

Г. С. Бордонский, А. О. Орлов, К. А. Щегрина

транзисторного генератора (1) через регулируемый аттенюатор (2) поступает в волноводную секцию (3), в которую была помещена исследуемая среда. Среда изолирована от волноводного тракта тонкой фторопластовой плёнкой. Фланцы волноводной секции скошены под углом 45° к оси волноводов для уменьшения коэффициентов отражения волны, распространяющейся в волноводном тракте. Секция со средой помещалась в камеру (4) из теплоизолирующего материала. Охлаждение осуществлялось путём подачи холодных паров азота при его испарении из сосуда (5) с использованием резистора-испарителя (6), питаемого стабилизированным источником постоянного тока (7). Температура исследуемой среды измерялась термопарой (8). Точность измерений составляла 1°С. Изменение интенсивности прошедшего через волноводную секцию излучения регистрировалось квадратичным детектором на кристаллическом диоде (9). Запись сигналов осуществлялась с помощью системы сбора информации «Agilent» (10). Опрос датчиков проводился со скоростью 2 измерения в секунду. Интенсивность определялась в относительных единицах по измеренному напряжению на выходе детектора. Точность измерений интенсивности не хуже 1 %; коэффициента затухания увлажнённой среды — около 5 %. Точность восстановления параметров поровой воды определяется используемой моделью, этот вопрос обсуждается ниже.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 2 приведены результаты измерений интенсивности прошедшего через увлажнённый силикагель излучения на частоте 34 ГГц для трёх значений весовой влажности W в зависимости от температуры T в процессе охлаждения среды. По полученным данным были построены экспериментальные зависимости величины $\alpha_{\rm e}$ поровой воды от температуры в интервале от +20 до -100 °С для двух значений W. Эти зависимости, а также результаты расчётов величины $\alpha_{\rm t}$ по формулам для ϵ' и ϵ'' из работы [3], приведены на рис. 3*a*. На рис. 3*б* представлены обобщённые данные расчётов и измерений.

При определении величины $\alpha_{\rm e}$ использовалось значение Z_0 , полученное из измерений термостатно-весовым методом массы воды в силикагеле после его высушивания при температуре 150 °C. Значение W позволяет определить тол-



Рис. 2. Зависимости от температуры интенсивности излучения I на частоте 34 ГГц, проходящего через секцию волновода с увлажнённым КСКГ при охлаждении образца: кривая 1 соответствует весовой влажности 7,8 %; 2 - 20 %; 3 - 31 %

щину слоя воды на внутренней поверхности пор для найденной массы сухого силикагеля и его известной удельной площади поверхности пор. Число слоёв молекул воды на поверхности определяет характер свойств воды при данной влажности среды.

Для сравнения были выполнены измерения в той же волноводной секции на частотах 94 и 140 ГГц. Однако размеры сечения волноводной секции на этих частотах не соответствовали одномодовому волноводному режиму, поэтому данные измерения позволили лишь оценить характер изменения затухания на более высоких частотах. Измерения были выполнены в двух режимах: при охлаждении и последующем нагревании образца. Один из результатов измерений представлен на рис. 4 для частоты 140 ГГц. Качественно близкие зависимости были получены и для частоты 94 ГГц.



Рис. 3. Экспериментальные и расчётные значения коэффициента погонного затухания на частоте 34 ГГц в поровой воде в силикагеле в зависимости от температуры: кривая 1 - для весовой влажности 7,8 %; 2 - для 20 %; кривая 3 соответствует расчётным значениям по данным [3] (a); обобщённая зависимость для поровой воды по данным [3] в области температур выше -45 °C (без учёта прочно связанной воды) и по экспериментальным данным для температур ниже -45 °C, где проявляются особые свойства воды (δ)

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ



Рис. 4. Графики зависимости от температуры интенсивности излучения I на частоте 140 ГГц, проходящего через увлажнённый силикагель КСКГ при циклическом изменении температуры: кривые 1 и 2 соответствуют весовой влажности 5 и 57 %. Стрелками указано направление изменения температуры

В работах [3, 17, 18] предложены различные модели микроволновых свойств жидкой воды, охватывающих область как положительных, так и отрицательных температур. Например, в более поздней модели [3] использовано представление о существовании в жидкой воде двух частот релаксации f_1 и f_2 , а также точки сингулярности (или критической температуры) при $T_{\rm C} = -45\,^{\circ}{\rm C},$ в которой частоты f_1 и f_2 обращаются в нуль согласно зависимости $(T/T_{\rm C}-1)^{\gamma}$, где γ — показатель степени порядка единицы. Значения f_1 и f_2 , найденные эмпирически, существенно отличаются друг от друга: например, $f_1 = 8,91$ ГГц, а $f_2 =$ $= 329,7 \Gamma \Gamma$ ц при 0°С. Как было отмечено выше, в статье [3] для вычислений величин ϵ' и ϵ'' переохлаждённой воды авторы опирались на весьма ограниченное число экспериментальных работ.

Используемый в данной работе подход связан с охлаждением воды в порах диэлектриков, поз-

воливший получить переохлаждение жидкой воды до -136 °C (до температуры, при которой происходит её стеклование [21]). При этом надо было ответить на вопрос, является ли поровая вода по своим свойствам аналогичной объёмной воде. Как отмечалось, в работе [10] методами молекулярной динамики показано, что динамические свойства молекул воды не зависят от свойств гидрофильной поверхности при расстояниях от неё больше двух диаметров молекул воды. Близкие выводы также содержатся в работе [22], где при моделировании состояния воды в порах силиката с диаметром 1,5 нм для кластера воды из 380 молекул показано, что свойства воды в поре соответствуют свойствам свободной воды в объёме, равном 70 % объёма кластера. Это

Г. С. Бордонский, А. О. Орлов, К. А. Щегрина

означало, что только мономолекулярный слой на поверхности силиката имел свойства, отличные от свойств объёмной воды, а уже во втором слое свойства воды резко менялись.

Следует, однако, отметить сложность фазовых переходов в поровой воде. Например, в узких наноразмерных порах при их полном заполнении вода кристаллизуется в гексагональной лёд Ih, при неполном заполнении образуется лёд Ih или его смесь с кубическим льдом Ic с разупорядоченной структурой. Это указывает на сосуществование кристаллов и жидкой воды [23]. Поэтому изучать микроволновые свойства переохлаждённой воды целесообразно при охлаждении образца, т. к. обратный процесс — нагревание кристаллических водных структур — может быть усложнён фазовыми переходами между различными модификациями льда.

Как следует из рис. 3, принципиально новые особенности микроволновых свойств переохлаждённой воды обнаруживаются при охлаждении до $-45\,^{\circ}\text{C}$ и ниже. Основная особенность заключается в том, что наблюдается заметное поглощение электромагнитного излучения в миллиметровом диапазоне длин волн при температурах ниже критической.

Из графиков на рис. 3 для коэффициента погонного затухания в воде на частоте 34 ГГц следует, что в температурном интервале от +20 до $-(20\div 30)$ °C наблюдается удовлетворительное совпадение результатов измерений для переохлаждённой воды в силикагеле и расчётных значений для объёмной воды, найденных по формулам из работы [3]. Это имеет место при влажности 20 %. Совпадение результатов существенно улучшается, если использовать априорную информацию для 0 °C и совместить графики измеренных (α_e) и расчётных (α_t) зависимостей в этой точке. Обоснование такой операции заключается в том, что некоторая часть воды, как отмечено выше, является прочносвязанной и имеет низкую частоту релаксации, т.е. по свойствам близка ко льду. Для менее увлажнённого материала (W = 7.8 %) измеренное значение $\alpha_{\rm e}$ в интервале температур от +20 до -20°C существенно ниже. Причина данного расхождения может быть связана с толщиной слоя воды на внутренней поверхности порового пространства. Свойства воды, как отмечалось выше [10, 11], приближаются к свойствам объёмной воды при толщинах больше удвоенного размера молекулы (больше или порядка 0,6 нм), а по данным [22] — мономолекулярного слоя (специальный случай силикатного материала). Из известной площади внутренней поверхности пор КСКГ (порядка 300 м²/г) и измерений массы влажного и высушенного материала было определено, что для влажности 7,8 % поры могут быть покрыты в идеальном случае одним слоем молекул воды. Для W = 20 % оценки дают пять слоёв молекул воды. В реальном образце возможно некоторое колебание числа молекул в слоях из-за образования островков воды [12], поэтому значение α_e также может изменяться. В мономолекулярном слое прочносвязанной воды [18, 22] её свойства существенно изменены, вращение молекул заторможено и $\alpha_t \sim 0$. Но при возникновении кластеров воды в некоторых областях пор, происходит приближение свойств такой воды к свойствам свободной воды, и в результате величина $\alpha_{\rm e}$ находится в интервале $0 < \alpha_{\rm e} < \alpha$. где коэффициент α взят для свободной воды. Это и наблюдается на графиках на рис. 3 для W = 7,8%, на которых экспериментально определённая интенсивность прошедшего излучения выше расчётной для свободной воды, т.е. $\alpha_{\rm e} < \alpha_{\rm t}$. Для W = 20~% величина $\alpha_{\rm e}$ приближается к α_t . Доля таких кластеров должна быть невелика для гидрофильных поверхностей.

При температурах ниже -30 °C начинается образование льда, поэтому величина α_e оказывается ниже для более увлажнённого материала. Это объясняется тем, что при образовании кристаллов незамёрзшая вода оказывается между двумя твёрдыми поверхностями (стенкой пор и образовавшимся льдом), что приводит к большему понижению времени релаксации молекул жидкой воды по сравнению со случаем одной твёрдой поверхности. При низкой увлажнённости среды, когда в ней имеются островки с двумя-тремя слоями, кристаллизация затруднена, однако частота релаксации остаётся в микроволновом диапазоне и имеется некоторое остаточное поглощение излучения. Такое представление поддерживается результатом работы [22], где показано,

Г. С. Бордонский, А. О. Орлов, К. А. Щегрина

что свойства жидкой воды в пористом силикате проявляются со второго слоя воды в поре.

В области температур ниже -100 °C жидкая вода подвергается стеклованию (её время релаксации приближается к 100 с) и электромагнитные потери в микроволновом диапазоне должны достичь минимума. Как, однако, показывают измерения, особенно на частоте 140 ГГц (см. рис. 4), даже ниже -136 °C (температура стеклования) наблюдается некоторое изменение электромагнитных потерь при изменении температуры, причём более заметное для малоувлажнённого образца. Это указывает на существование незначительных количеств незамёрзшей воды с высокой частотой релаксации и при температурах ниже -136 °C. Наблюдаемое свойство, скорее всего, связано с особенностями взаимодействия прочносвязанной воды с твёрдой поверхностью пор и кристаллов льда. В эксперименте также наблюдался температурный гистерезис коэффициента затухания, который можно связать с гистерезисом фазовых превращений вода—лёд. Он зависит от свойств порового пространства.

Наиболее сложно интерпретировать данные для температур ниже -30 °C, где наблюдалось резкое падение величины $\alpha_{\rm e}$. Это может быть связано с приближением к критической температуре -45 °C [3, 4], однако в нашем эксперименте в этой области происходит также образование кристаллов льда. Для определения коэффициента $\alpha_{\rm e}$, относящегося к жидкой воде, необходимо выделить толщину её слоя Z'_0 , которая уменьшается при охлаждении ниже -30 °C. Выделение величины Z'_0 осложняется тем, что при низкой увлажнённости материала (W = 7.8 %), когда стенки пор должны быть покрыты мономолекулярным непоглощающим слоем, наблюдалось заметное поглощение излучения. Это указывает либо на значительную неоднородность слоёв воды, что отмечено выше, либо на особые свойства поровой воды в случае толщин, близких к мономолекулярным.

Для учёта эффекта вымерзания жидкости со свойствами объёмной воды необходимо определить начало и завершение фазового перехода воды в лёд. Это можно сделать, используя, например, дифференциальную термометрию. Из наших измерений было установлено, что фазовый переход воды в порах силикагеля растягивается на интервал температур порядка 10 °C, а начало фазового перехода при низкой увлажнённости наблюдается при -30 °C. Поэтому значение α , относящееся собственно к жидкой воде, выше по сравнению с полученным из эксперимента. Для учёта доли замёрзшей воды по известным температурам начала (T_1) и завершения (T_2) фазового превращения можно использовать линейную зависимость её массы от температуры (необходимо также знание внутренней площади порового пространства и влажности образца для исключения массы незамёрзшей прочносвязанной воды). Доля незамёрзшей воды соответствует приблизительно мономолекулярному слою на внутренней поверхности пор.

Однако поведение системы лёд —незамёрзшая вода —поверхность пор вблизи сингулярной точки неизвестно, поэтому требуются дополнительные исследования в этой области. Следует отметить, что объёмная жидкая вода при температуре ниже -45 °C не может существовать, поэтому в поровом пространстве образуется её качественно особая, неавтономная, фаза. Поскольку такая фаза не существует самостоятельно, выделение её свойств проблематично, например из-за влияния поверхностной электропроводности [14].

Тем не менее из приведённого обсуждения видно, что можно предложить модель поглощения микроволнового излучения переохлаждённой водой в нанопористом материале. Для пор с размерами больше 1,5 нм захваченная вода может быть представлена в виде двух компонент. Объём этих компонент определяется степенью заполнения пор. Одна компонента полностью вымерзает при критической температуре вблизи -45 °C (при крупных порах вымерзание происходит уже вблизи $-(38\div41)$ °C, т. е. при температуре гомогенной нуклеации), что приводит к падению величины α_t (кривая 3 на рис. 3a). Время релаксации этой воды τ изменяется как $\tau \propto (T/T_C - 1)^{-\gamma}$ [3]; $\tau = 0$ при T = -45 °C. Температура T_C также может варьироваться в зависимости от

материала пор. В частности, при изучении методом низкочастотной диэлектрической спектроскопии увлажнённого наноразмерного силиката MCM-41 с цилиндрическими порами с диаметром 3,5 нм было подтверждено существование критической температуры при -38 °C [24]. Иными словами, критическая температура поровой воды по имеющимся данным может изменяться в пределах $-(38 \div 45)$ °C.

Поскольку эксперимент показал наличие поглощения и ниже критической температуры, то в модель вводится вторая компонента — незамерзающая вода, слои которой составляют 1÷3 размера молекулы. Коэффициент α для незамерзающей воды медленно падает до температуры стеклования, которая составляет приблизительно -136 °C; это значение может варьироваться изза свойств поверхности пор. При этом время релаксации изменяется в соответствии с функцией Аррениуса [16]: $\tau = \tau_0 \exp[E/(k_{\rm B}T)]$, где E — энергия активации, $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, τ_0 — некоторое характерное время.

При охлаждении массовая доля этих двух компонент изменяется, имеет место также некоторое взаимодействие между ними на их границе и изменение взаимодействия с поверхностью пор. Поэтому коэффициент α зависит от температуры сложным образом. Для нахождения простой математической формулы этой зависимости ниже критической температуры можно использовать результаты измерений для невысокой весовой влажности, когда температура фазового перехода связанной воды сдвигается до -100 °C и вся вода находится в жидком состоянии (для слоёв с толщиной порядка 1 нм [8]; кривая 1 на рис. 3*a*). Аппроксимируя зависимость α от *T* линейной функцией, $\alpha = A |T_{\rm C} - T| + B$, получим A = -0,05703 и B = 0,5341 для частоты 34 ГГц и температуры ниже -45 °C. Зависимость величины α для поровой воды от температуры представлена на рис. 3*6*. Здесь значения α при температуре выше -45 °C соответствуют данным [3], а для более низких температур — представленной аппроксимации, полученной из эксперимента. Последняя особенность связывается с уникальными свойствами воды в области глубокого переохлаждения. Эти свойства обусловлены второй критической точкой воды при T = -53 °C и давлении порядка 30 МПа [2, 4, 5], влияние которой распространяется и на область более низких давлений.

Для построения более точной модели в широком диапазоне частот требуется исследование особенностей влияния порового пространства, степени гидрофильности, определяемой материалом пор, и заполнения пор, особенностей фазовых переходов воды вблизи критической точки.

выводы

1) Измеренный на частоте 34 ГГц погонный коэффициент поглощения в переохлаждённой воде, находящейся в порах силикагеля со средними размерами 5÷8 нм, при их неполном заполнении в интервале температур от 0 до −30 °С удовлетворительно соответствует результатам работы [3]. Отличие в этой области температур связывается с образованием мономолекулярного слоя воды на поверхности пор, при котором часть объёма воды имеет низкую частоту релаксации молекул со свойствами, близкими к свойствам льда.

2) При температуре от -40 до -100 °C в увлажнённом силикагеле обнаружены заметные потери излучения, которые можно связать с остаточной незамерзающей прочносвязанной водой, обладающей особыми электрофизическими свойствами. Такая вода может существовать в виде островков с толщиной в 1÷3 слоя молекул; их частота релаксации по результатам измерений потерь находится в микроволновом диапазоне.

3) Учитывая результаты работы [9] для измерения электромагнитных потерь в сантиметровом диапазоне длин волн на частотах 12,8; 16 и 22 ГГц, а также результаты данного исследования для частоты 34 ГГц (и частично для частот 94 и 140 ГГц), можно сделать вывод о том, что пористые среды из прозрачных в микроволновом диапазоне диэлектриков могут при определён-

ных условиях быть модельными объектами для экспериментального изучения диэлектрических свойств объёмной переохлаждённой воды до критической температуры около -45 °C. Это интересно в связи с тем, что температуры ниже -30 °C считаются недоступными для переохлаждения объёмной воды существующими техническими методами [5], а также для миллиметрового и децимиллиметрового диапазонов длин волн, где до настоящего времени микроволновые измерения поглощения в переохлаждённой воде практически не проводились.

4) Предложена качественная модель микроволновых свойств переохлаждённой воды в порах. В ней выделены две компоненты — слабо связанная (замерзающая), свойства которой близки к свойствам объёмной воды и частота релаксации которой спадает до нуля при температуре −(38÷45) °C, и прочно связанная с поверхностью пор (незамерзающая), время релаксации которой определяется экспоненциальной функцией Аррениуса. Такая вода обладает заметными потерями в миллиметровом диапазоне длин волн до температур около −100 °C. Детальная разработка модели требует дополнительных исследований, в которых учитываются эффекты порового пространства.

5) Достаточно высокое погонное поглощение микроволнового излучения в миллиметровом диапазоне в поровой прочно связанной переохлаждённой воде требует учёта в задачах распространения излучения через разнообразные природные пористые тела с высокой удельной поверхностью пор при температурах от 0 до -100 °C. Примерами таких сред являются пористые увлажнённые атмосферные аэрозоли, гидрометеоры, мёрзлые почвогрунты, солёные льды и растительные покровы северных регионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sharkov E. A. Passive microwave remote sensing of the Earth: physical foundations. Berlin, New York, London, Paris, Tokyo: Springer/PRAXIS, 2003. 613 p.
- 2. Franzese G., Hernando-Martinez A., Kumar P., et al. // E-print Achives. 2009. Arxiv: 0912.1666.
- Meissner T., Wentz F. J. // IEEE Trans. Geoscience and Remote Sensing. 2004. V. 42, No. 9. P. 1836.
- 4. Speedy R. J., Angell C. A. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 851.
- 5. Teixeira J. // Water. 2010. V. 2, No. 3. P. 702.
- 6. Ellison W. J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007. V. 36. P. 1.
- 7. Bertolini D., Cassettari M., Salvetti G. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 3285.
- 8. Limmer D. T., Chandler D. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. P. 044509.
- 9. Бордонский Г. С., Крылов С. Д. // Журнал физ. химии. 2012. Т. 86, № 11. С. 1806.
- Castrillon S. R.-V., Giovambattista N., Arsay I. A., Debenedetti P. G. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 7973.
- 11. Fedichev P. O., Menshikov L. I. // E-print Achives. 2012. Arxiv: 1206.3470.
- 12. Грунтоведение / Под ред. С. М. Сергеева. М.: МГУ, 1983. 390 с.
- 13. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
- 14. Рыжкин И. А., Петренко В. Ф. // ЖЭТФ. 2005. Т. 128, №2. С. 364.
- 15. Митник Л. М., Митник М. Л., Гурвич И. А. и др. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2013. Т. 10, № 4. С. 161.
- Cadeddu M. P., Turner D. D. // IEEE Trans. Geoscience and Remote Sensing. 2011. V. 49, No. 8. P. 2999.
- Liebe H. J., Manabe T., Hufford G. A. // IEEE Trans. Geoscience and Remote Sensing. 1989.
 V. 37, No. 12. P. 1617.

- Stogryn P. A., Bull H. T., Rubayi K., Iravanchy S. The microwave permittivity of sea and fresh water // GenCorp Aerojet, Azusa, CA, USA. Aerojet Intern. Report, 1995.
- 19. Matzler C., Rosenkranz P. W., Cermak J. // J. Geophys. Res. 2011. V. 115. Art. no. D23208.
- 20. Schreiber A., Kotelsen I., Findenegy G. H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 1185.
- 21. Rault J., Neffati R., Judeinstein P. // Eur. Phys. J. B. 2003. V. 36. P. 627.
- 22. Gallo P., Rovere M., Chen S.-H. // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1, No. 4. P. 729.
- 23. Johari G. P. // Thermochimica Acta. 2009. V. 492. P. 29.
- 24. Fedichev P. O., Menshikov L. I., Bordonskiy G. S., Orlov A. O. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94, № 5–6. С. 433.

Поступила в редакцию 5 ноября 2014 г.; принята в печать 8 августа 2016 г.

DIELECTRIC LOSSES IN SUPERCOOLED PORE WATER AT A FREQUENCY OF 34 GHz

G. S. Bordonsky, A. O. Orlov, and K. A. Schegrina

We present the results of measuring the coefficient of specific attenuation in supercooled water in the pores of silica gel at a frequency of 34 GHz in the temperature range from $+20^{\circ}$ C to -190° C. It is shown that in moisture-laden silica gel with nanosized pores, noticeable radiation losses occur down to a temperature of about -100° C. This is due to the presence of a certain amount of liquid water in the pore space. Part of the water, which is bound strongly with the surface of the pores, does not freeze at temperatures down to -136° C, at which vitrification takes place. The properties of the other fraction, which is weekly bound with the surface are close to that for the volumetric water, i.e., it crystallizes completely on being cooled down to the critical temperature $-(38-45)^{\circ}$ C, which is determined by the properties of the surrounding medium. Absorption of the electromagnetic radiation in supercooled water captures in pores should be allowed for, e.g., in the problems of radiation transfer in an atmospheric moisture-laden aerosol, especially in the millimeter wavelength band.