

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ГЛУБОКО ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЫ ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЙ НА ЧАСТОТАХ 7.6 И 9.7 ГГц

© 2022 г. Г. С. Бордонский^а, *, А. А. Гурулев^а, А. О. Орлов^а

^аИнститут природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
ул. Недорезова, 16а, Чита, 672014 Российская Федерация

*E-mail: lgc255@mail.ru

Поступила в редакцию 29.01.2021 г.

После доработки 12.02.2021 г.

Принята к публикации 19.04.2021 г.

Выполнены измерения комплексной диэлектрической проницаемости переохлажденной метастабильной объемной воды в интервале температур $0...-60^{\circ}\text{C}$ на частотах 7.6 и 9.7 ГГц. Измерения выполнены с использованием микроволнового резонатора при охлаждении воды, помещенной в поры силикатных сорбентов. Найдены температурные зависимости частот релаксации в модели Дебая с двумя частотами релаксации для глубоко переохлажденной воды. Знание частот релаксации позволило получить аналитическое выражение для комплексной диэлектрической проницаемости переохлажденной объемной воды в интервале частот $7...200$ ГГц.

DOI: 10.31857/S0033849422030044

ВВЕДЕНИЕ

Знание относительной диэлектрической проницаемости ϵ глубоко переохлажденной метастабильной объемной воды до температуры $T \sim -60^{\circ}\text{C}$ в микроволновом диапазоне необходимо для решения многочисленных задач исследования гидросферы, биосферы и атмосферы [1–4]. Примером актуальной задачи является мониторинг Арктики, где наблюдается деградация мерзлых структур из-за изменения климата [5]. Другой пример – исследования в метеорологии для изучения дистанционными методами характеристик облачных образований и предсказаний катастрофических явлений, вызванных переносом больших масс воды [6]. Холодная вода имеется на удаленных планетах Солнечной системы и их спутниках. Ее исследование представляется важным для понимания эволюции космических объектов [7].

Одна из первых эмпирических моделей для определения комплексных значений диэлектрической проницаемости воды при охлаждении до -20°C была представлена в 1972 г. [8]. Однако в то время отсутствовали экспериментальные данные для частот микроволнового диапазона при глубоком переохлаждении воды. В последующие годы были выполнены измерения диэлектрической проницаемости в сантиметровом и миллиметровом диапазонах, которые были ограничены температурой -20°C [9–12].

Отсутствие данных для температуры ниже -20°C связано с тем, что измерение ϵ при этих условиях представляет сложную задачу, что отмечено во многих статьях. В работе [10] ее решали с использованием микроэмульсии воды, где удалось охладить образцы до -18°C и выполнить измерения действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей ϵ вблизи частоты 9.6 ГГц. Этот метод ранее использовали на более низких частотах, до 0.01 ГГц [13].

Из-за экспериментальных трудностей, связанных с высокой скоростью образования зародышей льда и возникновением фазового перехода вода–лед, область температур от -37 до -120°C называют “no man’s land” [14], что можно перевести как “недоступная область”. Для данной области температур первые измерения, но только для ϵ'' , были выполнены в работах [15, 16].

В работах [15, 16] для охлаждения использовали увлажненные нанопористые силикатные сорбенты, в которых воду можно переохладить до -90°C [17]. Были найдены зависимости ϵ'' в широком интервале частот f и температур. В этих работах первоначально измеряли зависимость коэффициента затухания интенсивности излучения α увлажненной среды. Далее, для вычисления ϵ'' были использованы теоретические значения ϵ' из модели [2], которые, однако, экспериментально не определялись для температуры ниже -20°C . Ситуация осложняется еще и тем, что по результатам исследований [18] различных моделей диэлектриче-

ской проницаемости [2, 3, 19], которые были распространены на область температур ниже -20°C , выяснилось, что значения ϵ' отличаются между собой в несколько раз. В результате точность определения ϵ'' для глубокого переохлаждения воды по данной методике не ясна и существенно ухудшается при температурах ниже -20°C .

Цель данной работы – провести отдельные измерения и исследовать особенности температурной зависимости ϵ' и ϵ'' для поровой воды, близкой по своим характеристикам к объемной глубоко переохлажденной метастабильной воде. Была предложена новая методика резонаторных измерений с резонаторами увеличенных размеров с использованием слабо увлажненных пористых силикатных сорбентов, позволившая найти значения ϵ' при температурах ниже -20°C . Исследование выполняли для температурного интервала $0...-60^{\circ}\text{C}$ вблизи частот 7.6 и 9.6 ГГц. Выбор данных частот позволил верифицировать результаты измерений путем их сравнения с ранее выполненными измерениями [10] для температуры -18°C . Из новых экспериментальных данных предполагали получить аналитические зависимости двух частот релаксации от температуры в формулах Дебая в модели, представленной в [2]. Такой подход (при котором определяется зависимость частот релаксации отдельно для переохлажденной воды) позволил получить уточненные зависимости ϵ' и ϵ'' в широком интервале частот до 200 ГГц без выполнения сложных измерений в коротковолновой части миллиметрового диапазона в области глубокого переохлаждения воды.

1. МЕТОД

Как было показано в [20–22], вода, находящаяся в наноразмерных порах силикатных сорбентов, имеет отличающиеся свойства от объемной воды только для одного-двух слоев на поверхности пор. Остальные слои по своим характеристикам близки к объемной метастабильной воде. Это уникальная особенность силикатных сорбентов была использована в [15–17] и в данной работе для измерений ϵ' и ϵ'' переохлажденной воды.

Известно, что в нанопористых силикатных материалах при заполнении водой всего порового пространства наблюдается понижение температуры фазового перехода T_c на значение $\Delta T_c = c/(R - t)$, где $c = 62$ град нм, R – радиус поры в нм, $t \approx 0.38$ нм [22]. В случае пор радиусом 3 нм ΔT_c составляет $\approx 24^{\circ}\text{C}$. При неполном заполнении пор возникает дополнительное переохлаждение по сравнению с ΔT_c приблизительно на $10...15^{\circ}\text{C}$ [23]. Кроме того, при процессе охлаждения–нагревание имеет место гистерезис температуры замерзания–таяние, при котором температура замерзания оказывается еще ниже, чем найденная с использованием

формулы для ΔT_c и с учетом неполного заполнения пор водой. Гистерезис температуры фазового перехода может превышать $10...15^{\circ}\text{C}$ и определяется значением влажности среды и скоростью охлаждения [23, 24].

Поэтому для достижения температуры объемной воды -60°C были использованы силикатные материалы с диаметром пор $\sim 6...8$ нм и экстремально низкими значениями увлажнения с весовой влажностью $\sim 3...4\%$. Скорость охлаждения выбирали не более $10^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ и измерения выполняли в режиме охлаждения среды.

Поскольку доля объемной воды в среде $\sim 1\%$, а значение ее ϵ' падает с понижением температуры, то для повышения точности измерений был использован резонаторный метод при полном заполнении резонатора средой. Такой метод использовали, например, в [15] для измерения ϵ' пресного льда при определении влияния малых концентраций солевых включений в нем. Он позволяет измерять приращения ϵ' слабо увлажненной среды порядка 0.01% по сдвигу резонансной частоты и определять характеристики небольших количеств воды в пористом материале. Другие методы микроволновых измерений имеют меньшую точность измерений диэлектрической проницаемости и непригодны в случае малых концентраций воды в дисперсной среде.

В процессе наших исследований была установлена особенность увлажненных дисперсных сред образовывать макроскопические неоднородности из-за миграции жидкости при градиенте температуры и при замерзании свободной воды между гранулами. Этот эффект приводит к пространственной дисперсии, искажению резонансных кривых и существенному снижению точности измерений. При измерениях ϵ'' его устраняли [15], используя образцы больших размеров в свободном пространстве, что приводило к уменьшению влияния неоднородностей среды из-за усреднения ее характеристик по объему.

Аналогичный подход применен в данной работе при резонаторных измерениях. Для этой цели использованы резонаторы с более высокими номерами типов колебаний и, следовательно, его объема. Такая методика позволила также выполнить усреднение по большему объему среды. Кроме того, при частотном сканировании выполняли усреднение данных в полосе частот $\sim 1\%$ от измеряемого значения частоты.

При исследованиях использовали проходные прямоугольные резонаторы, подключаемые к волноводным линиям передач с волнами типа H_{10} . Резонансные частоты прямоугольного резо-

натора для среды без потерь представляются следующей формулой [26]:

$$f_{mnp} = \left(c \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} + \frac{p^2}{l^2}} \right) / (2\sqrt{\epsilon'}), \quad (1)$$

где $m, n, p = 0, 1, 2, \dots$; a, b, l – размеры резонатора вдоль декартовых осей координат x, y, z ; c – скорость электромагнитных волн в вакууме. Индексы m, n, p – характеризуют число экстремумов поля вдоль осей. Для волн типа H_{10} в прямоугольном волноводе и распространения излучения вдоль оси z используют резонаторы с типом колебаний H_{10p} , где $p = 1, 2, 3, \dots$. Для полуволнового резонатора $m = 1, n = 0, p = 1$. В предлагаемой методике необходимо использовать типы колебаний для $p > 1$, при которых длина резонатора вдоль оси z возрастает и становится равной нескольким длинам полуволн, т.е. H_{102}, H_{103} и т.д. Для этого случая $m = 1, n = 0$ и $p = 2, 3, \dots$

Соответствующие резонансные частоты вычисляются по формуле:

$$f_{10p} = \left(c \sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{p^2}{l^2}} \right) / (2\sqrt{\epsilon'}). \quad (2)$$

Из (2) для определенного типа колебаний по измерениям резонансных частот пустого f_0 и заполненного резонатора находится ϵ'_c увлажненной среды:

$$\epsilon'_c = \left(\frac{f_0}{f_{10p}} \right)^2. \quad (3)$$

В случае потерь в среде, в стенках резонатора и потерь из-за связи с подводящими волноводами значение резонансной частоты понижается и ϵ' находим по формуле

$$\epsilon'_c = \left(\frac{f_0}{f_{10p}} \right)^2 \left(1 - \frac{1}{4Q_c^2} \right), \quad (4)$$

где Q_c – добротность резонатора со средой. Для $Q_c \geq 10$, которую наблюдали в эксперименте, ошибка определения ϵ'_c оказалась меньше 0.25%.

Поэтому величину ϵ'_c для увлажненной среды, заполняющей резонатор, находили из формулы (3).

Для нахождения диэлектрических параметров воды использовали рефракционную модель для смеси различных диэлектриков, в том числе увлажненных почв [27], согласно которой имеем:

$$\sqrt{\epsilon'_c} = \sqrt{\epsilon'_m} V_m + (1 - V_m) \sqrt{\epsilon'_B}, \quad (5)$$

где ϵ'_B – относится к объемной воде в порах, ϵ'_m – относится к структуре, состоящей из твердой матрицы, связанной воды, пустого пространства в порах и между гранулами материала, V_m – относи-

тельный объем этой среды (исключена жидкая объемная вода).

Уравнение (5) содержит комплексные переменные, а также неизвестные значения V_m и ϵ'_m . Для решения уравнения (5) и нахождения относительных объемов V_m , а также объемной нестабильной воды $(1 - V_m)$ использована дополнительная информация.

Во-первых, на основании [17] предполагается, что при температуре -90°C свободная вода вымерзает. Поскольку ее масса составляет $\sim 1\%$ от массы всего вещества, а диэлектрическая проницаемость образовавшегося льда близка к ее значению для силикатного материала, то находим ϵ'_m из измерений резонансной частоты при -90°C с погрешностью порядка 1%. Действительную часть ϵ'_m находим из ее равенства $(f_0/f_{p \max})^2$, где $f_{p \max}$ – резонансная частота вблизи -90°C . Мнимую часть вычисляем по формуле $\epsilon''_m = \epsilon'_m (\Delta f_{p \max}/f_{p \max})$. Здесь ϵ''_m – эффективный фактор потерь, который учитывает потери в сухой среде, стенках волновода и потери из-за связи с волноводами.

Во-вторых, для нахождения V_m использована априорная информация о значениях диэлектрической проницаемости воды при -18°C ($\epsilon'_B(-18)$) из работы [2].

Из (5) следует

$$V_m = \frac{(\sqrt{\epsilon'_c} - \sqrt{\epsilon'_B(-18)})}{(\sqrt{\epsilon'_m} - \sqrt{\epsilon'_B(-18)})}, \quad (6)$$

где ϵ'_c находим из измерений при температуре -18°C . Действительную часть ϵ'_c определяем из (3), ϵ'_m находим из измерений добротности резонатора. Подставляя $\epsilon'_B(-18)$ и ϵ'_c для -18°C в (6) находим V_m и $(1 - V_m)$.

Добротность Q_c определяется суммой двух величин:

$$\frac{1}{Q_c} = \frac{1}{Q_a} + (\text{tg} \delta)_B, \quad (7)$$

где $Q_c = f_{10p}/\Delta f_{10p}$; Δf_{10p} – ширина резонансной кривой на уровне пропускания половины мощности, $(\text{tg} \delta)_B = \epsilon''_B/\epsilon'_B$ относится к потерям в объемной воде, Q_a – добротность, определяемая потерями в стенках резонатора, связью с волноводами и сухим сорбентом; $Q_a = f_{p \max}/\Delta f_{p \max}$ определена из измерений при -90°C , когда жидкая объемная вода вымерзает. Из (7) получаем

$$\epsilon''_c = \epsilon'_c \left(\frac{1}{Q_c} - \frac{1}{Q_a} \right). \quad (8)$$

Подставляя необходимые величины в (5), находим ϵ'_B .

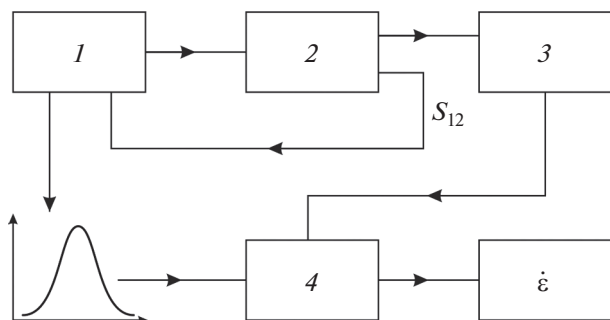


Рис. 1. Принципиальная схема установки для измерений комплексной диэлектрической проницаемости: 1 – векторный анализатор цепей (Микран Р4М-18), 2 – прямоугольный резонатор, 3 – измеритель температуры (система сбора информации Agilent 34970А), 4 – компьютер.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Процедура измерений

Микроволновые параметры резонатора измеряли с использованием анализатора частотных характеристик Р4-М фирмы “Микран”. Использовали стандартную схему измерений четырехплюсников (рис. 1). Время сканирования по всему спектру от 6 до 11 ГГц составляло 2 с, число измеренных точек в выбранной полосе частот 5000. Время охлаждения от 0 до -60°C составляло ~ 6 ч. В области частот, где наблюдали резонанс, по значению коэффициента матрицы рассеяния S_{12} определяли резонансную кривую пропускания резонатора. Полученные характеристики резонансных кривых обрабатывали: проводили сглаживание зависимостей, аппроксимацию резонансных кривых колоколообразными функциями, определяли усредненные значения резонансных частот и ширины резонансов на уровне 0.5. Точки на резонансных кривых получали при усреднении в полосе частот порядка 1%. Резонансные кривые усредняли в температурном интервале 1°C . Температуру исследуемой среды измеряли с помощью термопары, установленной в отверстие широкой стенки резонатора. Измерения температуры проводили с использованием системы сбора информации Agilent с точностью 0.1°C .

Температурные измерения проводили с использованием климатической камеры Espres SU-261, которая позволяла охладить резонатор со средой до -60°C . Для получения более низкой температуры и полного замерзания объемной воды камеру при достижении -60°C отключали и резонатор охлаждали жидким азотом с последующим медленным его нагреванием. В этих измерениях наблюдался гистерезис характеристик резонатора f_{10p} и Δf_{10p} . При использованном режиме охлаждения $\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ и пористых силикатных сорбентов с размером пор 6...8 нм при их влажности 4% наблюда-

емый гистерезис характеристик резонатора в области температур $-30...-50^{\circ}\text{C}$ составлял 30°C . Это позволило считать, что переохлаждение воды в порах без ее кристаллизации достигало -60°C . Данный вывод подтвержден также отсутствием возрастания ϵ''_B при охлаждении ниже -23°C , при котором образуется сегнетоэлектрический лед 0. Эта модификация льда дает сильный рост фактора потерь в пористой среде с высоким значением удельной поверхности пор из-за появления высокопроводящего слоя на границе лед 0–диэлектрик [28, 29].

В выполненном эксперименте был использован проходной резонатор с размерами $a = 23$ мм, $b = 10$ мм, $l = 43$ мм. Диафрагмы с круглыми отверстиями диаметром 5 мм устанавливали в плоскости x, y ; сечение подводящих волноводов равнялось 23×10 мм². Собственные измеренные резонансные частоты пустого резонатора оказались следующими: $f_{101} = 7.420$ ГГц, $f_{102} = 9.805$ ГГц, $f_{103} = 12.23$ ГГц.

2.2. Результаты измерений

По представленной методике были выполнены измерения в области частот 7.6...9.7 ГГц (для двух резонансных частот резонатора) при температурах от 0 до -60°C . Их выбор связан с экспериментальной работой [10], где на частоте 9.6 ГГц было достигнуто переохлаждение воды до -18°C . Данные из этой работы, представленные в [2], использовались для калибровки наших измерений при определении объемной концентрации метастабильной воды.

В эксперименте использовали силикагель КСКГ (производства Гонконг) со средним размером пор 8 нм и силикагели Ascros (производства Бельгия) со средним размером пор 6 и 9 нм. Измерения с прямоугольным резонатором были выполнены одновременно на двух частотах для типов колебаний H_{102} и H_{103} . Для КСКГ с весовой влажностью 4% резонансы для типов колебаний H_{102} и H_{103} находились вблизи частот 7.6 и 9.7 ГГц.

Результаты измерений диэлектрической проницаемости после их обработки представлены на рис. 2–4. При обработке данных выполнена их аппроксимация аналитическими зависимостями в соответствии с работой [2]. Формула для диэлектрической проницаемости в случае двухчастотной дебаевской модели релаксации для чистой воды имеет вид

$$\epsilon(T) = \frac{\epsilon_s(T) - \epsilon_1(T)}{1 + if/f_1(T)} + \frac{\epsilon_1(T) - \epsilon_\infty(T)}{1 + if/f_2(T, S)} + \epsilon_\infty(T), \quad (9)$$

где ϵ_1 – промежуточная константа диэлектрической проницаемости (подгоночный параметр [2, 19]), f – частота, ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость, f_1 и f_2 – первая и вторая ча-

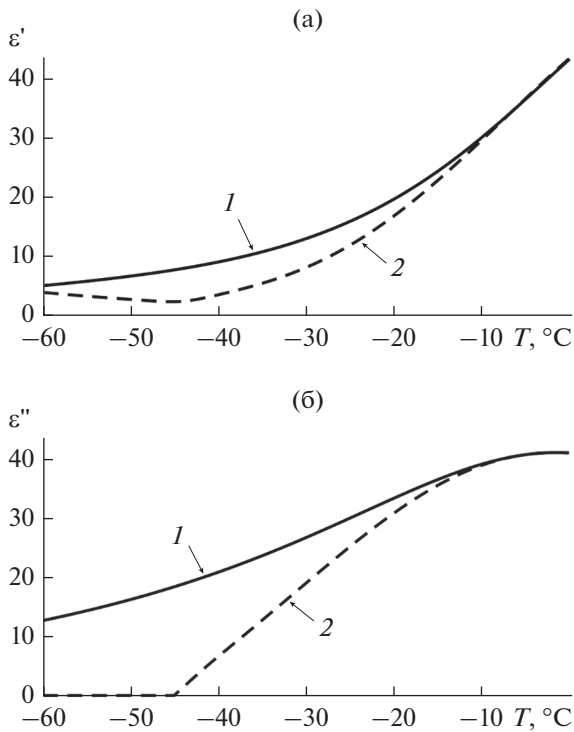


Рис. 2. Зависимости $\epsilon'(T)$ (а) и $\epsilon''(T)$ (б) для объемной воды: кривые 1 – построенные на основе измерений в резонаторе вблизи частоты 9.7 ГГц; кривые 2 – рассчитанные по формулам [2].

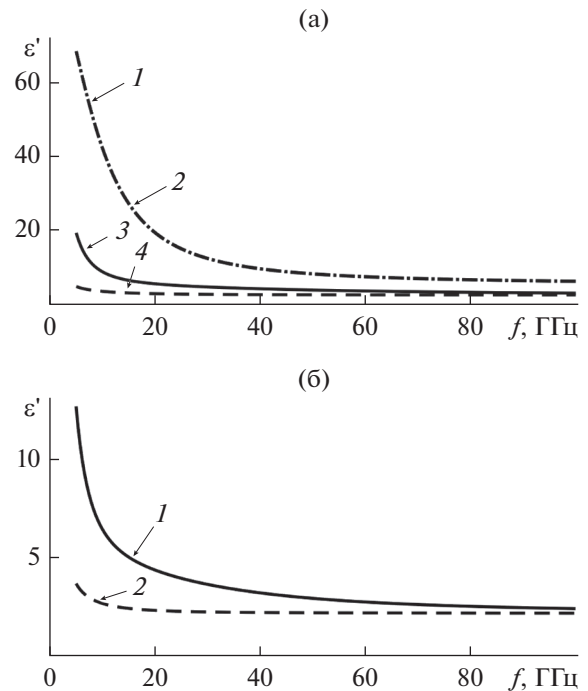


Рис. 3. Частотные зависимости ϵ' объемной воды при различных температурах: а) при 0°C (1, 2) и -40°C (3, 4), при 0°C две кривые совпадают; (1, 3) – результаты данной работы, (2, 4) – расчеты по формулам [2]. б) При -50°C кривая (1) результат данной работы, (2) расчет по формулам [2].

стоты релаксации, ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Для $\epsilon_s, \epsilon_1, \epsilon_\infty, f_1, f_2$ имеются следующие формулы [2]:

$$\begin{aligned} \epsilon_s(T) &= \frac{3.70886 \times 10^4 - 8.2168 \times 10^1 T}{4.21854 \times 10^2 + T}, \\ \epsilon_1(T) &= a_0 + a_1 T + a_2 T^2, \\ f_1(T) &= \frac{A + T}{a_3 + a_4 T + a_5 T^2}, \\ \epsilon_\infty(T) &= a_6 + a_7 T, \\ f_2(T) &= \frac{A + T}{a_8 + a_9 T + a_{10} T^2}, \end{aligned} \quad (10)$$

(f – в ГГц, T – в градусах Цельсия).

Для цели их использования в области отрицательных температур, были уточнены зависимости двух частот релаксации $f_{(1,2)}(T)$. В [2] для определения параметра A в (10) использовано представление о существовании второй критической точки воды при температуре -52°C и давлении ~ 100 МПа [30]. Со второй критической точкой воды связана линия Видома – локус повышенных флуктуаций энтропии и плотности [3], для которой при давлении 0.1 МПа (нормальном атмосферном давлении) температура равна -45°C . В соответствии с предположением о влиянии линии Видома воды

на время релаксации при температуре -45°C параметр A в работе [2] был выбран равным 45. Так как T в формулах (10) представлена в градусах Цельсия, то при температуре -45°C частоты релаксации обращались в нуль. Следовательно, при $T \leq -45^\circ\text{C}$ они также равны нулю, так как происходит вымерзание степеней свободы движения молекул воды. Однако в наших измерениях наблюдали электромагнитный отклик увлажненной нанопористой среды, и при более низких температурах. Выбор параметра A , таким образом, определяет зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, что было сделано в [2] неверно из-за отсутствия экспериментальных данных для глубоко переохлажденной воды.

Параметр A был выбран равным 130, основываясь на представлении о том, что для холодной воды происходит ее стеклование при температуре около -130°C [30]. При стекловании время релаксации достигает 100 с, при котором среда практически не реагирует на микроволновое излучение. После коррекции коэффициентов в формулах (10) для получения соответствия ϵ' и ϵ'' с экспериментом при температурах ниже 0°C найдены их средние значения (табл. 1).

На рис. 2 приведены зависимости ϵ' и ϵ'' от температуры для частоты 9.7 ГГц. Для сравнения представлены результаты расчетов с использова-

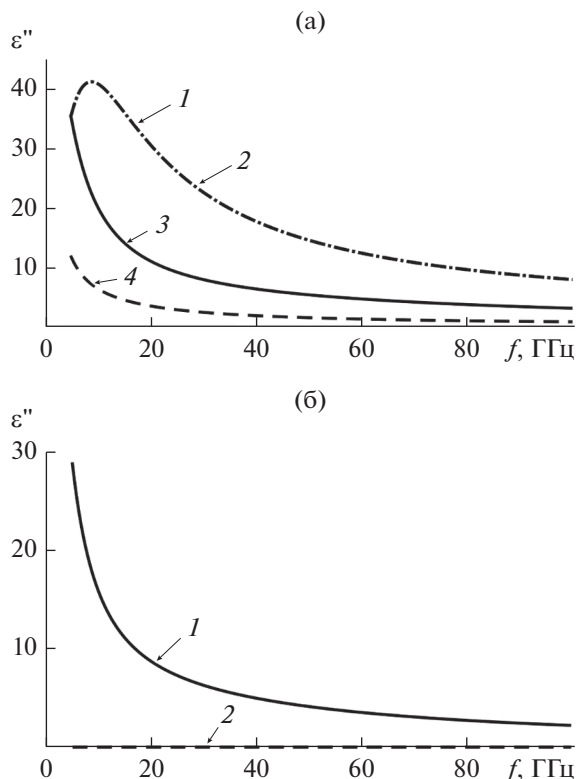


Рис. 4. Частотные зависимости ϵ'' объемной воды при различных температурах: а) при 0°C (1, 2) и -40°C (3, 4), при 0°C две кривые совпадают; (1, 3) – результаты данной работы, (2, 4) – расчеты по формулам [2]. б) При -50°C кривая (1) – результат данной работы, кривая (2) – расчет по формулам [2].

нием формул [2]. При температуре ниже -45°C в [2] значения ϵ'' не определены, поэтому они принимались равными нулю.

Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' для разных температур приведены на рис. 3, 4.

Найденные значения ϵ' и ϵ'' имеют существенные отличия для длин волн сантиметрового диапазона в сравнении с результатами работы [2] при температурах ниже -30°C (рис. 3, 4). Особенно это выражено для ϵ'' . В миллиметровом диапазоне различие для ϵ' уменьшается с ростом частоты.

Таблица 1. Коэффициенты в формулах (10)

i	α_i	i	α_i
0	5.65	6	3.6143
1	1.696×10^{-2}	7	2.8841×10^{-2}
2	-1.481×10^{-4}	8	0.39208
3	14.627	9	-3.2094×10^{-3}
4	-0.42926	10	7.6578×10^{-4}
5	7.5714×10^{-3}		

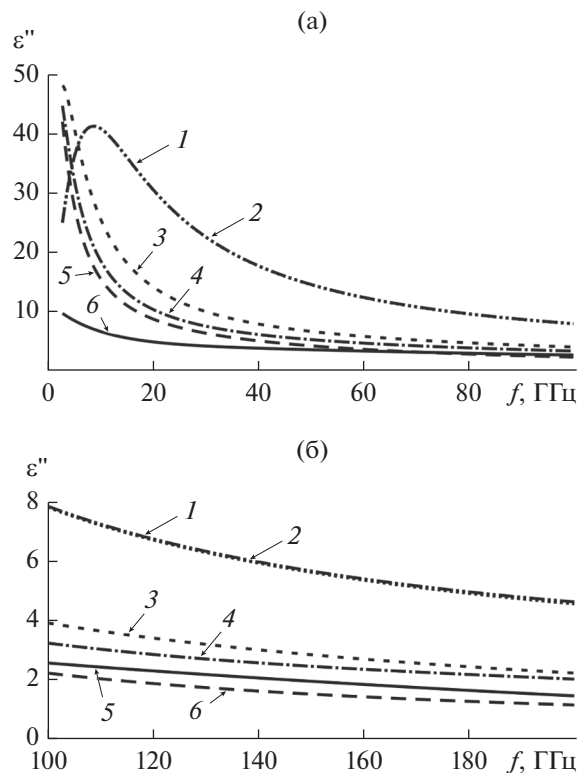


Рис. 5. а) Результаты расчетов ϵ'' объемной воды по формулам (10) с обновленными коэффициентами (1, 3, 5) и по формулам [18] (2, 4, 6) для частот 5...100 ГГц. б) То же для частот 100...200 ГГц. Графики (1, 2) при температуре 0°C , (3, 4) – -30°C и (5, 6) – -50°C .

Для ϵ'' оно значительно и возрастает при понижении температуры (см. рис. 4).

Полученные из резонаторных измерений значения ϵ' использовались для коррекции результатов ϵ'' из измерений коэффициента затухания, представленных в [18], на частотах миллиметрового диапазона. В этой работе при определении ϵ'' использованы значения ϵ' взятые из теоретических моделей, при этом полагали, что конечные результаты слабо зависят от неточности ϵ' .

Выполнено сравнение результатов расчетов ϵ'' с обновленными коэффициентами в формулах (10) с расчетами, полученными в [18] на основе измерений коэффициентов затухания и использовании теоретических значений ϵ' из [2]. Графики частотных зависимостей для двух моделей от 5 до 200 ГГц представлены на рис. 5.

3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Основная трудность при проведении резонаторных измерений ϵ состоит в устранении искажений резонансных кривых в виде появления осцилляций на скатах линий. Искажения связаны с

макроскопическими неоднородностями и пространственной дисперсией, возникающими в увлажненной нанопористой среде. При увлажнении среды выше 4% измерения выполнить, практически, невозможно. Данная особенность затрудняла компьютерную обработку из-за сложности определения точного значения резонансной частоты и ширины резонансной кривой. Для решения этого вопроса было выполнено сглаживание измеренных резонансных кривых тремя способами: 1) усреднением графиков по соседним точкам в некоторой полосе частот, но значительно меньшей ширины резонансной кривой; 2) то же гауссовскими кривыми; 3) то же лоренцовскими зависимостями. При этом после вычисления наблюдали флуктуации $\epsilon' \sim \pm 25\%$ от среднего значения. Наиболее плавные зависимости $\epsilon'(T)$ были получены при усреднении данных в полосе ~ 70 МГц (в 100 точках) при аппроксимации резонансной кривой гауссовской функцией. При измерении на двух частотах и для двух марок силикагелей ошибка измерений диэлектрической проницаемости не превышала $\pm 30\%$ от среднего значения.

2. Для получения зависимостей ϵ' от частоты были уточнены формулы из [2] в области переохлаждения для двухчастотной дебаевской модели для чистой объемной воды. Основная идея заключалась в экспериментальном нахождении температурной зависимости частот релаксации при низких температурах, которые определяют частотный спектр диэлектрической проницаемости воды в широкой полосе частот. Это было сделано по измерениям в сантиметровом диапазоне, что существенно упростило решение задачи. Двухчастотная модель имеет некоторое обоснование в связи с развитием двухструктурной модели воды, в которой рассматриваются флуктуирующие кластеры воды высокой HDL и низкой плотности LDL [23]. Эти структуры находятся в сложном взаимодействии. Их концентрация определяется температурой и при охлаждении ниже -50°C начинает преобладать LDL. При температуре около -130°C время релаксации становится равным 100 с (происходит стеклование), следовательно, можно считать, что вблизи этой температуры в модели Дебая частоты релаксации обращаются в нуль.

Проверка формул (9), (10) для имеющихся данных измерений ϵ'' на частотах миллиметрового диапазона [16, 18] показывает хорошее совпадение экспериментальных результатов, полученных двумя различными методами.

Особенности взаимодействия LDL и HDL приводят к тому, что, если кристаллизация начинается при температурах ниже -23°C , в увлажненной среде могут образовываться не льды Ih или Ic, а лед 0 [29, 33]. Особенность этого льда заключается в том, что он является сегнетоэлектриком и сильно

влияет на микроволновые характеристики среды [29]. Лед 0 может образовываться на поверхности гранул или в пространстве между гранулами сорбента. Возможно, что по этой причине эксперименты с влажными средами при их влажности выше 3...4% оказываются неудачными.

3. Сравнение вычислений ϵ'' по формулам (9), (10) с результатами из [16, 18] в миллиметровом диапазоне показывает хорошее совпадение данных, полученных двумя различными методами (рис. 5б). Различие значений ϵ'' на частотах 100...200 ГГц не более 25% для температуры -50°C и не более 15% для -20°C . Заметное отличие обнаруживается на частотах ниже ~ 40 ГГц, резко возрастающее по мере понижения частоты и температуры (достигающее более трех раз на частоте 5 ГГц при температуре -50°C). Это отличие связано с тем, что в [16, 18] при расчетах ϵ'' использованы сильно заниженные значения ϵ' . Действительно, на рис. 3а, 3б видны значительные расхождения ϵ' для значений, полученных в данной работе и рассчитанных по модели [2]. Наибольшие отличия заметны при температуре ниже -30°C . Точность определения значений ϵ' по формулам (10) для объемной воды при температурах ниже -20°C , найденная из экспериментов, приблизительно равна 30%.

4. На точность результатов, кроме выбора модели и погрешности методик, влияет ряд факторов. Известно, что плотность воды уменьшается при ее охлаждении от $+4$ до -70°C [32]. Этот эффект в некоторой степени компенсируется подбором коэффициентов в температурной зависимости времен релаксации. Более сложный вопрос – соответствие параметров поровой воды и объемной (для макроскопических объемов), а также погрешность, вносимая прочно связанной водой. Для прочно связанной воды частоты релаксации находятся в области до 0.1 ГГц, но эта вода может влиять на значение ϵ' на частотах порядка 1 ГГц.

5. Для повышения точности требуется изучение особых, отличных от дебаевского механизмов релаксации и поглощения. Например, в [16, 18] рассматривалось некоторое возрастание ϵ'' вблизи -45°C , порядка десяти процентов из-за влияния особого поведения воды на линии Видома [31]. Линия Видома связана с существованием второй критической точки воды. На ней резко возрастают флуктуации плотности и энтропии и изменяется ряд термодинамических характеристик воды (теплоемкость при постоянном давлении, коэффициент объемного расширения и изотермическая сжимаемость). Можно ожидать, что возрастание ϵ'' вблизи -45°C зависит от объема переохлажденной воды, так как длины корреляции флуктуаций достигают размеров образцов. Как следует из экспериментов [34], капли воды, переохлажденные до -45 ... -46°C , с размерами порядка микрометров существуют в вакууме до возник-

новения гомогенной нуклеации в течение единиц миллисекунд. Поэтому для получения макроскопических объемов свободной воды и времени их существования требуется разработка новых методик глубокого охлаждения. Вопрос зависимости возрастания ϵ'' вблизи линии Видома требует специального изучения. Этот эффект также может зависеть от геометрии кластеров воды.

Следует отметить, что полученные приближенные формулы для вычислений ϵ глубоко переохлажденной воды оказались справедливыми и при положительных температурах до $+20^\circ\text{C}$ и, по крайней мере, до частоты 200 ГГц. На частотах порядка гигагерц и более низких частотах при использованной методике измерений (при охлаждении воды в наноразмерных порах) требуется учет релаксации Максвелла–Вагнера [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложена методика измерения относительной комплексной диэлектрической проницаемости переохлажденной объемной воды в микроволновом диапазоне для температур от 0 до -60°C . Она основана на особенностях свойств воды в нанопористых силикатных материалах, в которых существует вода, близкая по своим параметрам к объемной метастабильной воде. В этой методике для устранения влияния неоднородностей, возникающих из-за появления кластеров при миграции влаги из-за градиентов температуры и фазовых превращений, измерения проводят в резонаторах с относительно большими объемами при малом увлажнении материалов. В этом случае влияние неоднородностей ослабевает, и устраняются искажения измеряемых электромагнитных характеристик исследуемых сред. По разработанной методике выполнены измерения ϵ' и ϵ'' вблизи частот 7.6 и 9.7 ГГц и найдена аналитическая зависимость $\epsilon(T)$ в интервале $0...-60^\circ\text{C}$. Она основана на коррекции формул для зависимости частот релаксации от температуры. Полученная зависимость $\epsilon(T)$ может быть распространена на интервал частот $7...200$ ГГц и температур $-60...+20^\circ\text{C}$, что показали результаты сравнения с ранее выполненными измерениями.

2. По предлагаемой методике может достигаться точность измерений диэлектрической проницаемости переохлажденной воды около 30%. Для повышения точности требуется исследовать вопрос о соответствии характеристик воды, находящейся в порах силикатных сорбентов, и идеальной объемной воды. При этом точность соответствия диэлектрических характеристик поровой и идеальной воды зависит от ряда параметров: доли связанной воды; структуры среды в слоях; особенностей методик охлаждения образцов; физико-химических характеристик поверхности сорбента;

геометрических характеристик объемов переохлажденной воды; значений электрической проводимости слоев на контактах сред и некоторых других параметров. Поэтому отличие значений диэлектрической проницаемости по отношению к условно идеальной объемной воде в любом методе измерения может заметно варьировать. Это относится и к ранее выполненным измерениям с использованием микроэмульсий воды, например, в работе [10]. В наших экспериментах с двумя различными марками силикагелей отличие значений ϵ' достигало $\pm 30\%$. Проблема плохой воспроизводимости результатов измерений была отмечена еще в работе [13]. Однако оценочные значения диэлектрической проницаемости глубоко переохлажденной воды являются необходимыми для исследований разнообразных объектов: почв и грунтов, мерзлых структур, растительных покровов, атмосферных образований.

3. Выполненные измерения относятся к холодной воде в области “no man’s land”. Эта область интересна наиболее яркой аномалией воды — уменьшением ее плотности при понижении температуры от $+4$ до -70°C [32]. В свою очередь, данная аномалия связана со структурными особенностями жидкой воды: взаимодействием и взаимопревращениями кластеров LDL и HDL, существованием второй критической точки. В связи с этим интересен вопрос об исследовании микроволновых характеристик воды вблизи линии Видома (локусе повышенных флуктуаций энтропии и плотности) по предлагаемой методике при температурах $-45...-53^\circ\text{C}$ и давлении $0.1...100$ МПа для уточнения температурной зависимости ϵ в особых точках.

4. Особенности диэлектрической проницаемости переохлажденной воды в пористых средах могут быть использованы при микроволновой спектроскопии процессов замерзания (таяния) воды в замкнутом пространстве. Например, установлено, что при замерзании воды ниже -23°C образуется сегнетоэлектрическая фаза — лед 0. Ее появление приводит к возрастанию электромагнитных потерь, что можно также использовать для исследования химических процессов при охлаждении природных дисперсных сред из-за изменения химического потенциала включений. Такие данные необходимы для дистанционных исследований холодных планет Солнечной системы, их спутников и других космических объектов. В настоящее время имеется мало экспериментальных результатов по этому вопросу.

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кутуза Б.Г., Данилычев М.В., Яковлев О.И. Спутниковый мониторинг Земли: Микроволновая радио-

- метрия атмосферы и поверхности. М.: ЛЕНАНД, 2016.
2. *Meissner T., Wentz F.J.* // IEEE Trans. 2004. V. TGRS-42. № 9. P. 1836.
 3. *Rosenkranz P.W.* // IEEE Trans. 2015. V. TGRS-53. № 3. P. 1387.
 4. *Turner D.D., Kneifel S., Cadeddu M.P.* // J. Atmos. Ocean. Technol. 2016. V. 33. № 1. P. 33.
 5. *Mottram R., Simonsen S.B., Svendsen S.H. et al.* // Remote Sens. 2019. V. 11. № 12. P. 1407.
 6. *Ermakov D.M., Sharkov E.A., Chernushich A.P.* // Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics. 2017. V. 53. № 9. P. 945.
 7. *Pogrebenko S., Gurvits L., Elitzur M. et al.* // Astron. Astrophys. 2009. V. 494. № 2. P. L1.
 8. *Ray P.S.* // Appl. Opt. 1972. V. 11. № 8. P. 1836.
 9. *Башаринов А.Е., Кутуза Б.Г.* // Изв. вузов. Радиофизика. 1974. Т. 17. № 1. С. 52.
 10. *Bertolini D., Cassettari M., Salvetti G.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 6. P. 3285.
 11. *Kneifel S., Redl S., Orlandi E. et al.* // J. Appl. Meteorol. Climatol. 2014. V. 53. № 4. P. 1028.
 12. *Ronne C., Thrane L., Åstrand P.-O. et al.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 14. P. 5319.
 13. *Hodge I., Angell C.* // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 4. P. 1363.
 14. *Stanley H.E., Buldyrev S.V., Franzese G. et al.* // Phys. A: Stat. Mech. its Appl. 2010. V. 389. № 15. P. 2880.
 15. *Бордонский Г.С., Орлов А.О., Крылов С.Д.* // РЭ. 2019. V. 64. № 4. P. 350.
 16. *Bordonskiy G.S., Orlov A.O.* // Preprint arXiv: 1901.03979 [cond-mat.soft]. 2019. 8 p. url: <https://arxiv.org/abs/1901.03979v1>.
 17. *Limmer D.T., Chandler D.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 4. P. 044509.
 18. *Bordonskiy G.S., Orlov A.O.* // Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics. 2019. V. 55. № 9. P. 1005.
 19. *Ellison W.J.* // J. Chem. Phys. Ref. Data. 2007. V. 36. № 1. P. 1.
 20. *Меньшиков Л.И., Меньшиков П.Л., Федичев П.О.* // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. № 6. С. 1374.
 21. *Castrillon S.R.-V., Giovambattista N., Arsay I.A., Debenedetti P.G.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 11. P. 4624.
 22. *Solveyra E.G., Llave E., Scherlis D.A., Molinero V.* // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. № 48. P. 14196.
 23. *Gallo P., Amann-Winkel K., Angell C.A. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 13. P. 7463.
 24. *Webber B.* // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2010. V. 56. № 1. P. 78.
 25. *Mätzler C., Wegmüller U.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1987. V. 20. № 12. C. 1623.
 26. *Никольский В.В.* Электродинамика и распространение радиоволн. М.: Наука, 1978.
 27. *Wagner N., Emmerich K., Bonitz F., Kupfer K.* // IEEE Trans. 2011. V. TGRS-49. P. 2518.
 28. *Korobeynikov S.M., Melekhov A.V., Soloveitchik Yu.G. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. № 6. P. 915.
 29. *Бордонский Г.С., Орлов А.О.* // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. № 8. С. 483.
 30. *Holten V., Bertrand C.E., Anisimov M.A., Sengers J.V.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. № 9. P. 094507.
 31. *Widom B.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 11. P. 2808.
 32. *Mallamace F., Branca C., Broccio M. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2007. V. 104. № 47. P. 18387.
 33. *Quigley D., Alfè D., Slater B.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. № 16. P. 161102.
 34. *Kim K.H., Späh A., Pathak H. et al.* // Science. 2017. V. 358. № 6370. P. 1589.