

УДК 537.915
ББК 22.317

Алексей Олегович Орлов
младший научный сотрудник,
Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН
(Чита, Россия), e-mail: Orlov_A_O@mail.ru
Георгий Степанович Бордонский
доктор физико-математических наук, профессор
заведующий лабораторией геофизики криогенеза,
Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН
(Чита, Россия), e-mail: lgc255@mail.ru

Свойства переохлажденной воды при температуре ниже -40°C ¹

Выполнено экспериментальное исследование переохлажденной воды в нанопористых силикатах при их охлаждении до -140°C . Были исследованы нанопористые силикаты МСМ-41 с диаметром цилиндрических пор 3.5 нм и SBA-15 (диаметр пор 8.5 нм), использовались методы диэлектрической спектроскопии и измерения собственных электрических флуктуаций на низких частотах. Было обнаружено возникновение нелинейных свойств среды при температуре ниже -40°C , которое регистрировалось в виде зависимости ёмкости ячейки с образцом от амплитуды пробного сигнала, а также увеличения собственных шумов. Предполагается, что наблюдаемый эффект связан с ранее предсказанным сегнетоэлектрическим переходом вблизи -40°C .

Ключевые слова: нанопоры, диэлектрическая спектроскопия, фазовый переход.

Aleksey Olegovich Orlov
Junior Researcher,
Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology,
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences
(Chita, Russia), e-mail: Orlov_A_O@mail.ru
Georgiy Stepanovich Bordonskiy
Doctor of Physics and Mathematics, Professor,
Chief of the Laboratory of Cryogenesis Geophysics,
Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology,
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences
(Chita, Russia), e-mail: lgc255@mail.ru

Properties of Supercooled Water at a Temperature Below -40°C

The experimental investigation of supercooled water in nanoporous silica at the temperatures down to -140°C was carried out. Nanoporous silica MCM-41 with 3.5 nm diameter cylindrical pores and SBA-15 (8.5 nm pores) were investigated using the methods of dielectric spectroscopy and measuring proper electrical fluctuations at low frequencies. Occurrence of non-linear media properties at the temperature below -40°C was found, which was revealed in the form of the registered cell capacity dependence on voltage amplitude in it, as well as noise increase. The effect observed is supposed to be related to the earlier predicted ferroelectric phase transition close to -40°C .

Keywords: nanopores, dielectric spectroscopy, phase transition.

¹Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-05-31052).

Введение. В работах [1; 2] при использовании диэлектрической спектроскопии был обнаружен сегнетоэлектрический фазовый переход при температуре вблизи -38°C . Он был ранее предсказан в [3] для объёмной воды. Вместе с тем, о таком фазовом переходе в работах других авторов не сообщалось.

Целью настоящей работы явилось изучение нелинейных явлений в электрической цепи, содержащей ячейку с увлажнённым нанопористым материалом при температурах ниже -38°C , для подтверждения ранее полученного результата [1; 2]. Возникновение нелинейных явлений в электрической цепи можно связать с фазовым переходом из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние.

Методы измерений. Для регистрации резкого изменения электрической поляризации среды был использован метод измерения собственных электрических флуктуаций [4]. Известно, что любой резистор является источником шумового напряжения (шума Джонсона). Если резистор подключен к конденсатору (эквивалентная схема ёмкостной ячейки с исследуемой средой) и их импеданс резко изменяется, то это приводит к изменению шумового напряжения на входном сопротивлении регистрирующего сигнала усилителя. Таким способом можно зарегистрировать фазовый переход в исследуемом веществе. Однако в сегнетоэлектрической среде имеет место и другой вид электрических флуктуаций – нестационарный шум Баркаузена, возникающий на низких частотах из-за скачкообразного изменения электрической поляризации среды при изменении доменной структуры образца. В настоящей работе были исследованы именно шумы Баркаузена, преобладающие над тепловыми шумами на частотах ниже 1 кГц [4].

Кроме того, мы использовали диэлектрические измерения при различных амплитудах пробного сигнала на ячейке. Возникновение нелинейности, то есть сегнетоэлектрического состояния, должно было приводить к зависимости результатов измерений от амплитуды пробного сигнала.

Экспериментальная процедура. Как отмечалось в [1; 5], особым свойством воды в нанопорах является понижение температуры фазового перехода жидкой воды в лёд в зависимости от диаметра пор. Переохлаждение может достигать температуры приблизительно равной -90°C для пор цилиндрической формы при их диаметре 1 нм [6]. Данная особенность позволяет изучать свойства переохлаждённой воды ниже -40°C в так называемой области температур «no mans land» [7] (недоступная область для существующих технологий). Авторы работ [8; 9] считают, что свойства поровой воды близки свойствам объёмной воды при их переохлаждении. Некоторые авторы считают, например [10], что переохлаждение воды в порах объясняется повышением давления. Если это так, то в определённой степени можно также моделировать свойства объёмной переохлаждённой воды по свойствам поровой в наноразмерных порах.

В данном исследовании использовали нанопористые силикатные материалы MCM-41 и SBA-15 [11] с диаметрами цилиндрических пор 3.5 нм и 8.5 нм соответственно, имеющие температуры замерзания -38°C и -10°C .

Импедансы ёмкостной ячейки со средой определяли LCR-измерителем GW-INSTEK LCR-78110G (Тайвань).

Напряжения шумов усиливали двухкаскадным операционным усилителем с полосой пропускания 1–100 Гц и общим коэффициентом усиления 1000. Сигнал выпрямляли диодным детектором, постоянную составляющую пропускали через фильтр низких частот с полосой 0.25 Гц.

Температурные зависимости находили при помещении ячейки в термокамеру, охлаждаемую холодными парами азота, аналогично работе [1].

Результаты экспериментов. На рис. 1 приведены результаты измерений ёмкости ячейки с MCM-41 в зависимости от амплитуды напряжения. Размеры используемой ячейки в виде плоского конденсатора $30 \times 30 \times 5$ мм³.

Обнаруживается сильно выраженная зависимость измерений ёмкости от амплитуды напряжения U_0 . Для U_0 , равной 10 мВ, наблюдали увеличение ёмкости в 100 раз, по сравнению с напряжением 0.5–2 В при температуре ниже -40°C . При этом резко возрастали флуктуации измеряемой величины.

На рис. 2а приведены результаты измерений действительной части импеданса для того же образца и условий измерений, соответствующих рис. 1.

Наблюдали возникновение отрицательного сопротивления при температурах ниже -40°C . При переходе на частоту 1 кГц действительная часть импеданса имела только положительные значения (рис. 2б).

На рис. 3а представлены результаты измерений выпрямленного напряжения шумов для двух

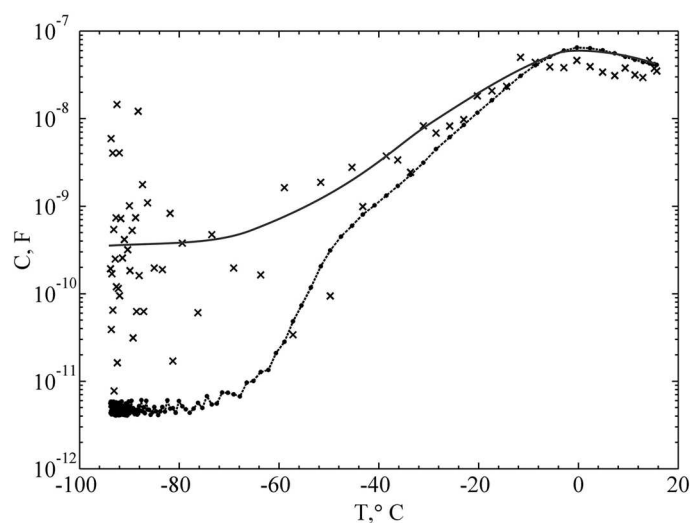


Рис. 1. Зависимости измеренной емкости ячейки с увлажненным образцом MCM-41 от температуры при различных амплитудах напряжений на ячейке на частоте 20 Гц. \times – $U_0 = 0.01$ V, \bullet – $U_0 = 2$ V

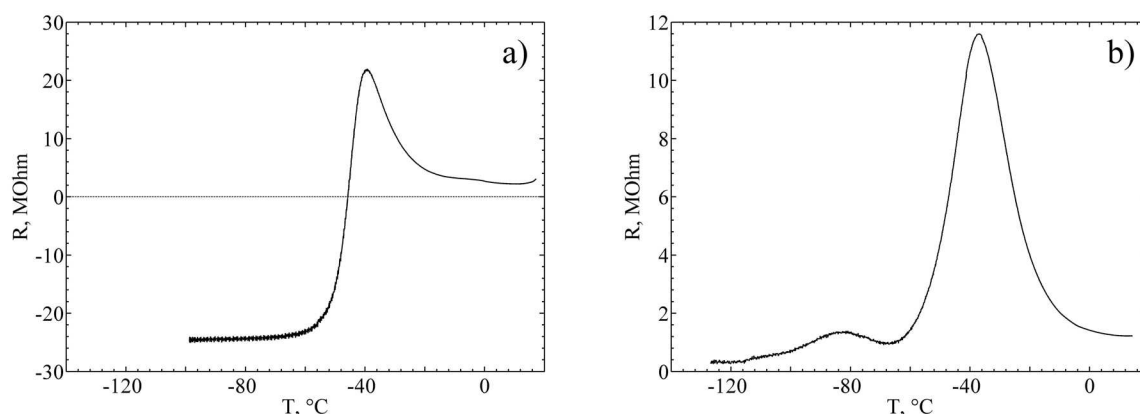


Рис. 2. Зависимость последовательного сопротивления ячейки с увлажненным MCM-41 от температуры на частотах: а) 20 Гц; б) 1 кГц. Измерения выполнены при нагревании образца

увлажнённых материалов – MCM-41 и SBA-15 в процессе охлаждения сред.

Наблюдается существенное различие шумового напряжения, которое для MCM-41 достигает экстремума вблизи -40°C . Можно было бы предположить, что этот эффект определяется фазовым переходом первого рода в данной точке. Однако результаты измерений на SBA-15 отрицают данное предположение, что следует из рис. 3б. На этом рисунке приведены результаты термометрии охлаждаемого образца SBA-15 при постоянной скорости подачи холодных паров азота, определяемой стабилизированным током через резистор испаритель. Из рис. 3б видно, что производная температуры по времени резко изменяется вблизи -10°C , где ожидался фазовый переход воды в лёд в более крупных порах SBA-15. При этом, однако, не наблюдали никакого возрастания шумов ячейки (рис. 3а).

Интересно отметить гистерезис шумов для SBA-15, которые резко возрастали при нагревании, после охлаждения до температур $\sim -150^\circ\text{C}$. Шумы возрастали при приближении к -40°C , хотя ожидали твёрдого состояния воды при этой температуре в порах большего размера. Однако известно, что в таких порах возможно существование незамёрзших плёнок воды между стенками и кристалликами льда, образовавшимися в центре пор. Наблюдаемый гистерезис можно связать с особой нелинейностью процессов превращений воды в порах вблизи -40°C .

Следует также отметить, что аналогичное возрастание шумов в работе [12] связали с переходом жидких кристаллов в сегнетоэлектрическое состояние. Спектральная плотность низкочастотного

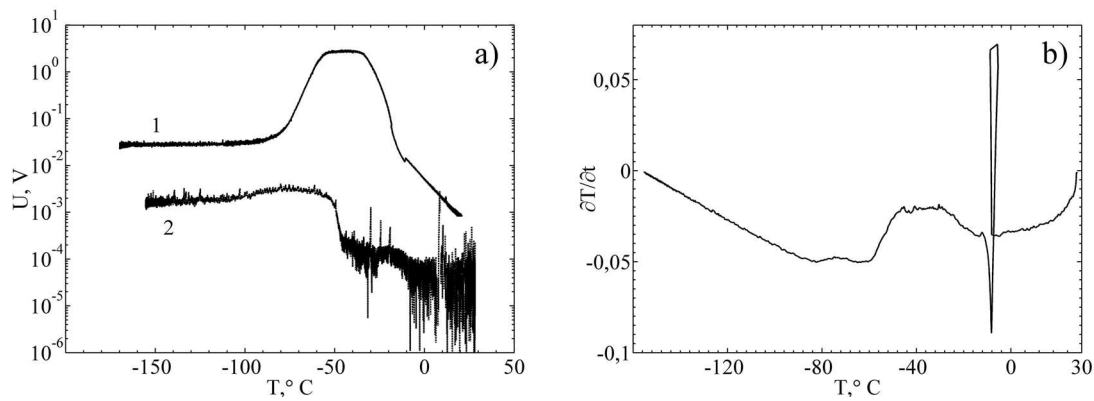


Рис. 3: а) результаты измерений выпрямленного электрического шумового напряжения после его усиления в зависимости от температуры ячейки: 1 – MCM-41, весовая влажность 56%, что соответствует 70% заполнения объема пор; 2 – SBA-15 с $W=110\%$, что соответствует полному заполнению пор; б) производная температуры по времени для SBA-15

шумового напряжения ниже некоторой температуры возросла на порядок величины и оставалась постоянной при последующем охлаждении.

На рис. 4 приведены результаты выполненных нами измерений выходных флуктуаций после их детектирования усилителем, поставленным в особый режим. Первый каскад вводили в режим насыщения, отключая резистор на входе, когда его выходное напряжение достигало возможного верхнего предела. Коэффициент усиления данного каскада выбирали равным 5. Такой усилитель выводится из насыщения импульсами напряжения обратной полярности, которые возникают, например, в случае шумов Баркгаузена. Из графика рис. 4 следует существенное возрастание шума при температуре ниже -40°C .

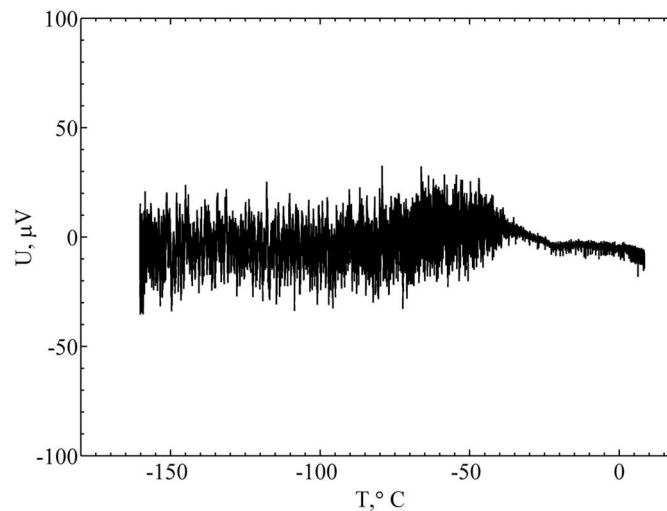


Рис. 4. Результаты измерений шумов ячейки с MCM-41 при изменении температуры с усилителем, находящимся в режиме насыщения и регистрирующего импульсы высокого входного напряжения, по возрастанию выходных флуктуаций. Цикл охлаждения образца. Весовая влажность образца 44%

Выводы

Видоизменённый метод диэлектрической спектроскопии, связанный с измерениями на разных амплитудах сигнала измерительной установки, позволил обнаружить нелинейность среды и высокие значения диэлектрической проницаемости при температуре ниже -40°C . Измерения низкочастотных шумов также указывают на особую температуру: -40°C , ниже которой шумы существенно

выше, чем для других значений температуры. Измерения для SBA-15 показали, что фазовый переход первого рода не изменяет уровень шумов в процессе охлаждения.

Таким образом, совокупность низкочастотных электрических измерений нанопористых силикатов подтверждает существование фазового перехода воды в сегнетоэлектрическое состояние при температуре вблизи -40°C . Такой переход может иметь важное значение для поведения нанопористых материалов при их охлаждении, так как образующаяся новая фаза будет иметь большое значение химического потенциала. Его изменение может активировать физико-химические процессы при глубоком переохлаждении материалов, хотя из простых оценок химические процессы в средах должны замедляться.

Список литературы

1. Бордонский Г. С., Орлов А. О. Изучение мезоструктурированного силиката MCM-41 методом низкочастотной диэлектрической спектроскопии // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 1. С. 5–12.
2. Fedichev P. O., Menshikov L. I., Bordonskiy G. S., Orlov A. O. Experimental evidence of the ferroelectric nature of the λ -point transition in liquid water // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. 2011. Т. 94. Вып. 5–6. С. 433–437.
3. Меньшиков Л. И., Федичев П. О. Возможное существование сегнетоэлектрического состояния переохлажденной воды // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 5. С. 996–998.
4. Бедняков П. С. Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических кристаллов и тонких пленок методом тепловых шумов: канд. дис. 2011. М.: МГУ. 136 с.
5. Schreiber A., Kotelsen I., Findenegy G.H. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 1185–1195.
6. Limmer D. T., Chandler D. Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. p. 044509/11.
7. Stanley H. E., Buldyrev S. V., Franzese G., Halvin S. et.al. Correlated randomness and switching phenomena // Physica A. Stat. Mech. Applic. 2010. V. 389. P. 2880–2893.
8. 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] 15 Jan 2012. 3p.
9. 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. of Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 7973–7976.
10. Jazdzewska M., Sliwinska-Bartkowiak M. M., Beskrovnyy A. I., Vasiloskiy S.G. et.al. Novel ice structures in carbon nanopores: pressure enhancement effect of confinement // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 9008–9013.
11. Парфенов В. А., Кирик С. Д. Получение мезоструктурированных силикатных материалов с контролируемыми размерами пор в присутствии цетилдиметиламина // Труды V Ставеровских чтений. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. 2009. Красноярск. С. 318–322.
12. Musevic I., Kityk A., Skarabot M., Blinc R. Polarization noise in a ferroelectric liquid crystal // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. No 6. P. 1062–1065.

References

1. Bordonskiy G. S., Orlov A. O. Izucheniye mezostrukturnirovannogo silikata MSM-41 metodom nizkochastotnoy dielektricheskoy spektroskopii // Kondensirovaniye sredy i mezhfaznyye granitsy. 2011. T. 13. № 1. S. 5–12.
2. Fedichev P. O., Menshikov L. I., Bordonskiy G. S., Orlov A. O. Experimental evidence of the ferroelectric nature of the λ -point transition in liquid water // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. 2011. Т. 94. Вып. 5–6. С. 433–437.

3. Menshikov L. I., Fedichev P. O. Vozmozhnoye sushchestvovaniye segnetoelektricheskogo sostoyaniya pereokhlazhdeniya vyody // Zhurnal fizicheskoy khimii. 2011. T. 85. № 5. S. 996–998.
4. Bednyakov P. S. Issledovaniye dielektricheskikh svoystv segntoelektricheskikh kristallov i tonkikh plenok tuplovykh shumov: kand. dis. 2011. M.: MGU. 136 s.
5. Schreiber A., Kotelsen I., Findeney G.H. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 1185–1195.
6. Limmer D. T., Chandler D. Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. p. 044509/11.
7. Stanley H. E., Buldyrev S. V., Franzese G., Halvin S. et.al. Correlated randomness and switching phenomena // Physica A. Stat. Mech. Applic. 2010. V. 389. P. 2880–2893.
8. Fechichev 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] 15 Jan 2012. 3p.
9. 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. of Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 7973–7976.
10. Jazdzewska M., Sliwinska-Bartkowiak M. M., Beskrovnyy A. I., Vasiloskiy S.G. et.al. Novel ice structures in carbon nanopores: pressure enhancement effect of confinement // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 9008–9013.
11. Parfenov V. A., Kirik S. D. Polucheniye mezostrukturirovannykh silikatnykh materialov s kontroliruyemyimi razmerami v prisutstvii tsetildimetilamina // Trudy V Staroverovskikh chteny. Ultradispersionnye poroshki, nanostruktury, materialy: polucheniye, svoystva, primeneniye. 2009. Krasnoyarsk. S. 318–322.
12. Musevic I., Kityk A., Skarabot M., Blinc R. Polarization noise in a ferroelectric liquid crystal // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. No 6. P. 1062–1065.

Статья поступила в редакцию 24.04.2013