

БИОТЕХНОЛОГИЯ

BIOTECHNOLOGY

УДК 537.226.4

DOI:10.21209/2308-8761-2016-11-4-69-76

*Георгий Степанович Бордонский,
доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН
(672000, Россия, г. Чита, ул. Бутина, 26),
e-mail: lgc255@mail.ru*

Изучение образования сегнетоэлектрического льда в наноструктурах растительных тканей методом измерения электрических флуктуаций

В работе предлагается использовать метод измерения низкочастотных электрических флуктуаций для поиска сегнетоэлектрического состояния воды, в том числе сегнетоэлектрического льда XI, в наноструктурах биологических тканей. Лед XI был обнаружен для объемного льда при температурах $50 \div 72$ К. В статье предполагается, что он также может образовываться при существенно более высоких температурах в земных условиях в поровом пространстве охлажденных биологических тканей нанометровых размеров. Исследованы шумы в частотном интервале $1 \div 100$ Гц (шумы Баркгаузена) для древесины сосны и других пористых сред при их циклическом охлаждении-нагревании в интервале температур $+20 \div -150$ °С. Для синтезированного нанопористого материала SBA-15 с вытянутыми порами наблюдали выраженный гистерезис шумов. Другие нанопористые увлажненные материалы показывают изменчивость электрических флуктуаций в зависимости от температуры. Показано, что метод измерения низкочастотных электрических флуктуаций позволяет обнаруживать небольшие концентрации сегнетоэлектрической фазы воды в нанопористых структурах. Существование такой фазы может существенно влиять на биохимические процессы при температурах ниже 0 °С.

Ключевые слова: сегнетоэлектрический лед XI, электрические шумы, нанопористые среды, древесина сосны

*Georgiy S. Bordonskiy,
Doctor of Physics and Mathematics,
Chief Researcher,
Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology
Siberian Branch, Russian Academy of Sciences
(26 Butina st., Chita, 672000, Russia),
e-mail: lgc255@mail.ru*

Study of Ferroelectric Ice Formation in Nanostructures of Vegetable Tissues by Using the Method of Electrical Fluctuations Measurement

The paper suggests the method for search of the ferroelectric state of water and ice XI in nanostructures of biological tissues by using low frequency electrical fluctuations measurement. Ferroelectric ice XI was detected at temperatures from $-223\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-245\text{ }^{\circ}\text{C}$ for volume ice. It is proposed in the paper that ice XI may also be formed at significantly high temperatures in earth conditions in nanoporous space of cooled biological objects. The electrical noises at $1 \div 100\text{ Hz}$ (Barkgauzennoise) in cooling-heating cycle of a wood of pine and other different porous media and temperature interval from $+20 \div 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ were investigated. The expressed noise hysteresis as a function of the temperature was observed at nanoporous silicate SBA-15, which has long pores. Other wet nanoporous media indicate changeability of electrical fluctuation from the temperature. Thus, it is found that the method of low frequency electrical noise measurement allows us to detect a small concentrations of the ferroelectric water phase in nanoporous structures. The existence of this phase of water would significantly influence biochemical processes at the temperatures below $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Keywords: ferroelectric ice XI, electrical noise, nanoporous media, pine wood

Как известно, свойства воды и ее растворов лежат в основе биохимических процессов. При замерзании воды в биологических тканях образуется водный лед, который может привести к гибели клеток [1]. Однако, например, растительные покровы оказываются достаточно хорошо приспособленными к действию низких температур [2]. Одна из причин связана с наличием в жидкой среде криопротекторов. Другая связана с возможностью переохлаждения воды без образования льда в порах нанометровых размеров. Переохлаждение зависит от размеров пор и достигает $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ для пор $\sim 1\text{ нм}$ [3]. Даже в крупных порах при образовании кристаллов льда при низких температурах, зарегистрированных на поверхности Земли (около $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в Антарктиде [4]), будут оставаться прослойки жидкой воды на границах льда и поверхности пор.

Считается, что при появлении льда в клетках происходит разрыв их оболочек, так и резкое замедление биохимических реакций. Причем в структурах нанометровых размеров, содержащих жидкую воду, по современным представлениям возникают льды двух модификаций: Ih и Ic – гексагональный и кубический льды [5].

Вместе с тем, при атмосферном давлении и температурах $0 \div -273\text{ }^{\circ}\text{C}$ возможно существование трех кристаллических модификаций водного льда: Ih, Ic, XI [6]. Известно, что льды Ih и Ic существуют в земных условиях. До недавнего времени кубический лед Ic считался экзотическим льдом. В настоящее время показано, что он образуется в полярной атмосфере. Лед XI, как предполагается, существует на поверхности холодных планет, их спутников, комет, астероидов. Он был обнаружен при температурах $-223 \div -200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в лабораторных условиях при легировании льда Ih едким калием. В последующих экспериментах его наблюдали при более высоких температурах $\sim -100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Интерес ко льду XI связан с тем, что он хотя и гексагональный, как и лед Ih, но обладает упорядоченной структурой протонов [6; 7]. Это приводит к появлению у него особых электрических свойств – появлению доменов электрического поля. Сильные электрические поля в таких структурах должны значительно изменять химический потенциал среды и приводить к разнообразным электрохимическим и электрофизическим явлениям. Например, возможно усиление диффузии жидкости в капиллярах, так и ускорение химических реакций. Выдвинуто предположение, что лед XI образуется из льда Ih при длительной выдержке [8]. Исходя из этой идеи в [9] был осуществлен поиск льда XI в земных условиях в Антарктиде. В [9] полагали, что лед XI мог образовываться при температурах ниже -40°C за время ~ 1000 лет. Авторы этой работы сообщили о такой находке, используя при измерениях метод комбинационного рассеяния света. Однако в последующих исследованиях другими специалистами эта кристаллическая модификация льда не была выявлена [10].

Вместе с тем, чувствительность используемых методов (комбинационного рассеяния света и дифракции нейтронов) составляла значение $\sim 1\%$, следовательно, с их помощью нельзя было обнаружить небольшие объемы льда XI в образцах. В работе [11] нами были исследованы образцы увлажненных нанопористых силикатов SBA-15 и MCM-41 с использованием метода электрических низкочастотных флуктуаций в диапазоне частот $1 \div 100$ Гц. Такой метод основан на том, что лед XI является сегнетоэлектриком, в отличие от льдов Ih и Ic. Для него возможна скачкообразная перестройка электрической доменной структуры при изменении внешних параметров – давления, температуры, внешних полей. Шумы этого вида называются шумами Баркгаузена.

Предполагалось, что метод измерения низкочастотных электрических флуктуаций позволит выявить малые концентрации льда XI даже при существенно меньших его объемах, чем 1% от объема образца. Использование нанопористой среды, в порах которой замораживалась вода, приводит, как известно, к понижению температуры фазового перехода на $20 \div 60^{\circ}\text{C}$ (в зависимости от размера пор) и его размытию на интервал $5 \div 10^{\circ}\text{C}$ [12]. В результате, при медленном образовании кристаллов возможно появление бездефектных кристаллов льда XI. Следует отметить, что в [13] было теоретически предсказано сегнетоэлектрическое упорядочение воды вблизи λ -точки (критической точки, вблизи которой наблюдается расходимость ряда физических параметров воды) [14], т. е. при охлаждении ниже -37°C , в тонких слоях. В [15] методами низкочастотной диэлектрической спектроскопии этот эффект был подтвержден.

Таким образом, возникает вопрос о возможном появлении сегнетоэлектрического льда XI в пористой структуре биологических тканей при отрицательных температурах, которые существуют в земных условиях.

Цель данной работы заключалась в изучении электрических флуктуаций разнообразных нанопористых увлажненных сред с целью поиска в них сегнетоэлектрической компоненты воды. В качестве объекта исследования была выбрана древесина сосны. Сосна широко распространена в субарктическом и арктическом регионах, где нередки температуры воздуха ниже -40°C . Для выяснения механизма возможного образования льда XI выполнены также измерения электрических шумов искусственных сред с известными параметрами пор – пористых силикатов.

Эксперимент. В эксперименте использовали установку, аналогичную представленной в [11]. Исследуемый образец помещали в прямоугольную ячейку с размерами 25×25 мм² и высотой 8 мм. Электрический сигнал снимали с двух плоских металлических электродов. Ячейку помещали в камеру, охлаждаемую парами азота. Сбоку ячейки в среду помещали термодатчик для измерения температуры. Электрические флуктуации усиливали и детек-

тировали с выделением среднего значения шумов с временем интегрирования ~ 1 с. Для регистрации сигналов использовали систему сбора информации фирмы Agilent.

При исследовании предполагали, что различие в электрических характеристиках поровой воды может быть связано не только с малыми размерами пор, но и особенностями их формы – от сферической до нитевидной. Поэтому первоначально были выполнены измерения на силикатных синтезированных материалах с известной геометрией пор. Исследовали нанопористые материалы силикагели КСКГ, Acros и силикатные материалы SBA-15, MCM-41 [15]. Первые два имеют поры, которые, в первом приближении, можно считать сферическими, а вторые имеют нитевидную форму.

Результаты измерений для пористого материала SBA-15 приведены на рис. 1 в цикле охлаждения и нагревания образца. SBA-15 имеет особое строение пор. В сечении материала, перпендикулярном оси нитей, имеет место гексагональное упорядочение их осей. Данный результат по измерению шумов был представлен нами в [6]. Наблюдали температурный гистерезис амплитуды шумов, который указывает на проявление сегнетоэлектрических свойств среды, возможно связанных с образованием льда XI. Возрастание шумов при температурах вблизи -40°C было также обнаружено для другого материала с аналогичной структурой порового пространства для MCM-41 (но без гистерезиса), также имеющего цилиндрические поры со средним их диаметром 3,5 нм.

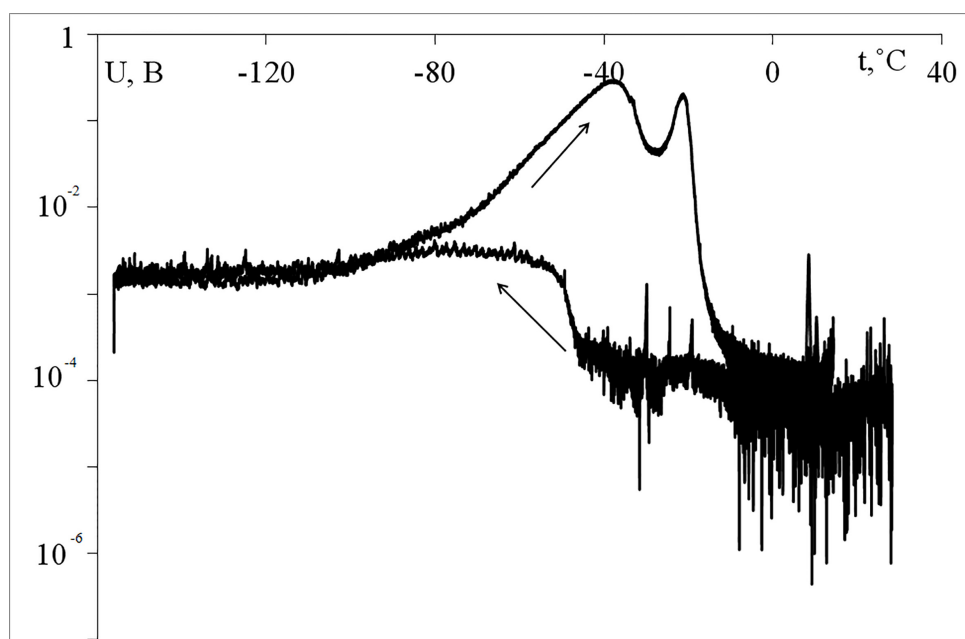


Рис. 1. Результаты измерений среднего значения амплитуды электрических шумов на выходе установки для увлажненного SBA-15 с весовой влажностью 70 %. Стрелки на графиках указывают направление изменения температуры. Средний диаметр пор, имеющих вид длинных цилиндров, 10,8 нм

Эксперименты, проведенные для силикагелей марки КСКГ со средним размером пор 8 нм и ACROS (силикагель для хроматографии, производства Бельгии) со средним размером пор 6 нм, не обнаружили возрастания шумов при замораживании и оттаивании среды. Как отмечено выше, форму пор в силикагелях обычно считают приближенно близкими к сферическим. По-видимому, на основании различий геометрии порового пространства образование сегнетоэлектрического льда при относительно высоких температурах может быть энергетически невыгодным для симметричных пор из-за появления макроскопиче-

ского электрического поля. Но в тонких достаточно протяженных порах в виде нитей при выстраивании доменов электрического поля вдоль оси цилиндров, энергия поля рассеяния минимизируется из-за большой удаленности поверхностных зарядов на концах нитей. Именно для таких структур в SBA-15 и MCM-41 наблюдали возрастание шумов в области температур, где поровая влага замерзала.

Из природных сред, где имеются вытянутые поры, можно отметить растительность и, в частности, древесную растительность. Поэтому для проведения измерений была выбрана древесная ткань широко распространенного дерева – сосны. Для нее характерно наличие в тканях мелких вытянутых капилляров, так как эта порода деревьев устойчива к низким температурам. Результаты одного из экспериментов для участка нагревания представлены на рис. 2.

В представленном эксперименте наблюдали более высокие значения амплитуды сигнала на выходе прибора для температур ниже -40°C . Наблюдали и незначительный гистерезис шумов в цикле охлаждение-нагревание образца. На рис. 2 штриховой линией представлена огибающая измеренного напряжения, которое заметно флуктуирует на временах, превышающих время усреднения амплитуды шумов, равное 1 с. Особенность этой огибающей – повышенное значение амплитуды электрических флуктуаций при температурах ниже -50°C и наличие небольшого экстремума вблизи -25°C . Форма огибающей напоминает график для шумов SBA-15 (рис. 1) на участке нагревания среды. Однако амплитуда шумов для случая древесины существенно ниже. Данный результат можно интерпретировать, как проявление слабых сегнетоэлектрических свойств у замороженной древесины сосны, связанное с незначительным объемом, появившейся в образце сегнетоэлектрической фракции.

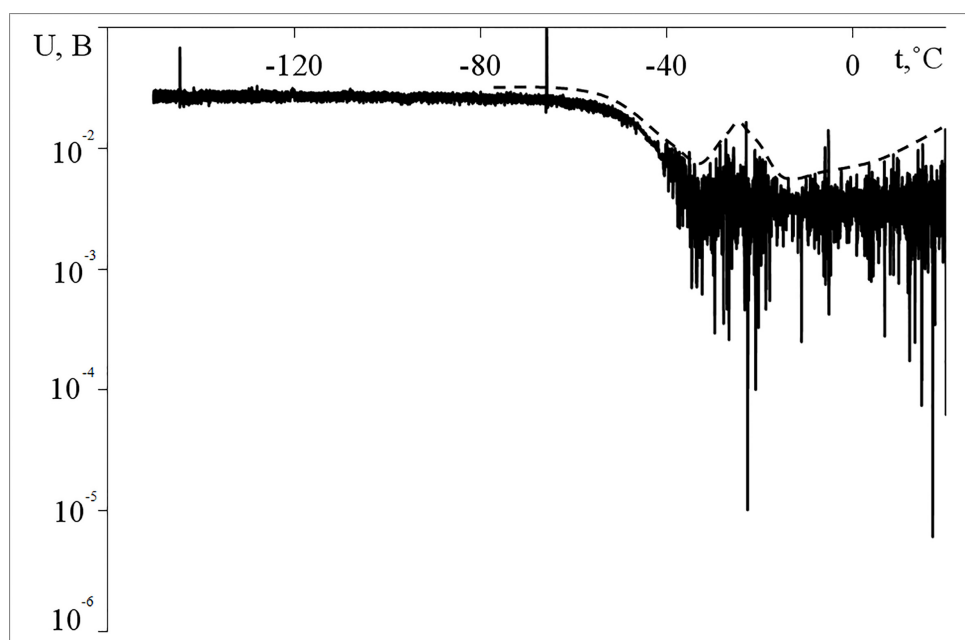


Рис. 2. График среднего значения амплитуды электрических флуктуаций в интервале 1–70 Гц для образца древесины сосны при его нагревании после охлаждения до -150°C . Измерение шумовой ЭДС вдоль волокон. Весовая влажность образца $\sim 20\%$

Выводы. 1. Показано, что метод измерения низкочастотных электрических флуктуаций (шумов Баркгаузена) в интервале частот $1 \div 100$ Гц позволяет определить существование сегнетоэлектрического состояния воды в наноразмерных порах при их охлаждении до -150°C .

2. Сегнетоэлектрическую фазу наблюдали по температурному гистерезису амплитуды шумов с их максимумом в области $-40 \div -20$ °С.

3. Наибольший эффект обнаружен для сред с нитевидными порами при их диаметре $3 \div 8$ нм для искусственных силикатных материалов SBA-15 и MCM-41. В случае пор большего диаметра для древесины сосны эффект хотя и наблюдается, но выражен слабо. Для пор нанометровых размеров, форма которых близка к сферической (силикагели), роста электрических шумов не наблюдали.

4. Предполагается, что в нанопорах при температурах $-40 \div -20$ °С может существовать сегнетоэлектрический лед XI, который был ранее обнаружен другими исследователями для льда в открытом пространстве при температурах не выше -100 °С. Образование порового сегнетоэлектрического льда может приводить к появлению особых электрофизических свойств увлажненной пористой среды.

5. Из экспериментов следует, что сегнетоэлектрическая фракция, возникающая в нитевидных порах нанометрового диаметра, может иметь значительный объем для сред с большой внутренней поверхностью порового пространства.

Сегнетоэлектрическое состояние необходимо учитывать при изучении криобиологических явлений, так как для увлажненной нанопористой среды возможно ускорение химических превращений.

Список литературы

1. Жмакин А.И. Физические основы криобиологии // Успехи физических наук. 2008. Т. 178, № 3. С. 243–266.
2. Франкс Ф. (ред.) Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С. Киев: Наукова думка, 1985. 388 с.
3. Limmer D. M., Chandler D. Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores // J. Chem. Phys, 2012. Vol. 137. P. 044509/11.
4. Macelloni G., Brogioni M., Pettinato S., et.al. Ground-based L-band emission measurements at Dome-C Antarctica: The DOMEX-2 experiment // IEEE Trans. Geosc. Remote Sens, 2013. Vol. 51, No. 9. P. 4718–4730.
5. Johary G.P. Thermal relaxation of water due to interfacial processes and phase equilibria in 1.8 nm pores of NCM-41 // Thermochemica Acta, 2009. Vol. 492. P. 29–36.
6. Chaplin M. <http://www.lsbu.sc.uk/water/chaplin.html>.
7. Киров М.В. Протонная упорядоченность гексагонального льда // Журнал структурной химии. 1996. Т. 37, № 2. С. 173–176.
8. Маэно М. Наука о льде. М.: Мир, 1988. 230 с.
9. Fukazawa H., Mae S., Ikeda S., Watanabe O. Proton ordering in Antarctic ice observed by Raman and neutron scattering // Chemical Physics Letters, 1998. Vol. 294, Iss. 6. P. 554–558.
10. Fortes A.D., Wood I.G., Grigoriev D., Alfredsson M., Kipfstuhl. S., Knight K.S., Smith R.I. No evidence for large-scale proton ordering in Antarctic ice from powder neutron diffraction // J. Chem. Phys, 2004. Vol. 120. P. 376–379.
11. 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.

12. Schreiber A., Kotelsen I., Findenrgy G.H. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials // Phys. Chem. Chem. Phys, 2001. Vol. 3. P. 1185–1195.

13. Меньшиков Л. И., Федичев П. О. Возможное существование сегнето-электрического состояния переохлажденной воды // Журнал физической химии. 2011. Т. 85, № 5. С. 996–998.

14. 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 // J. of Experimental and Theoretical Physics Letters, 2011. Т. 94, № 5. С. 401–405.

15. Kresge C. T., Leonowicz M. Z., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. Odered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // Letters to Nature, 1992. Vol. 359. P. 710–712.

References

1. Zhmakin A.I. Fizicheskie osnovy kriobiologii // Uspekhi fizicheskikh nauk. 2008. Т. 178, № 3. S. 243–266.

2 Franks F. (red.) Voda i vodnye rastvory pri temperaturakh nizhe 0°C. Kiev: Naukova dumka, 1985. 388 s.

3. Limmer D. M., Chandler D. Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores // J. Chem. Phys, 2012. Vol. 137. P. 044509/11.

4. Macelloni G., Brogioni M., Pettinato S., et.al. Ground-based L-band emission measurements at Dome-C Antarctica: The DOMEX-2 experiment // IEEE Trans. Geosc. Remote Sens, 2013. Vol. 51, No. 9. P. 4718–4730.

5. Johary G.P. Thermal relaxation of water due to interfacial processes and phase equilibria in 1.8 nm pores of NCM-41 // Thermochemica Acta, 2009. Vol. 492. P. 29–36.

6. Chaplin M. <http://www.lsbu.sc.uk/water/chaplin.html>.

7. Kirov M.V. Protonnaya uporyadochennost' geksagonal'nogo l'da // Zhurnal strukturnoi khimii. 1996. Т. 37, № 2. S. 173–176.

8. Maeno M. Nauka o l'de. M.: Mir, 1988. 230 s.

9. Fukazavwa H., Mae S., Ikeda S., Watanabe O. Proton ordering in Antarctic ice observed by Raman and neutron scattering // Chemical Physics Letters, 1998. Vol. 294, Iss. 6. P. 554–558.

10. Fortes A.D., Wood I.G., Grigoriev D., Alfredsson M., Kipfstuhl. S., Knight K.S., Smith R.I. No evidence for large-scale proton ordering in Antarctic ice from powder neutron diffraction // J. Chem. Phys, 2004. Vol. 120. P. 376–379.

11. Bordonskii G. S., Orlov A. O. Issledovanie segnetoelektricheskikh fazovykh perekhodov vody v nanoporistykh silikatakh pri sovместnykh elektricheskikh shumovykh i kalorimetricheskikh izmereniyakh // Fizika tverdogo tela. 2014. Т. 56, № 8. S. 1575–1582.

12. Schreiber A., Kotelsen I., Findenrgy G.H. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials // Phys. Chem. Chem. Phys, 2001. Vol. 3. P. 1185–1195.

13. Men'shikov L. I., Fedichev P. O. Vozmozhnoe sushchestvovanie segnetoelektricheskogo sostoyaniya pereokhlazhdennoi vody // Zhurnal fizicheskoi khimii. 2011. T. 85, № 5. S. 996–998.

14. 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 // J. of Experimental and Theoretical Physics Letters, 2011. T. 94, № 5. C. 401–405.

15. Kresge C. T., Leonowicz M. Z., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. Odered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // Letters to Nature, 1992. Vol. 359. P. 710–712.

Библиографическое описание статьи

Бордонский Г. С. Изучение образования сегнетоэлектрического льда в наноструктурах растительных тканей методом измерения электрических флуктуаций // Ученые записки Забайкальского государственного университета. Сер. Физика, математика, техника, технология. 2016. Т. 11, № 4. С. 69–76.

DOI:10.21209/2308-8761-2016-11-4-69-76.

Reference to article

Bordonskiy G. S. Study of Ferroelectric Ice Formation in Nanostructures of Vegetable Tissues by Using the Method of Electrical Fluctuations Measurement // Scholarly Notes Of Transbaikal State University. Series Physics, Mathematics, Engineering, Technology. 2016. Vol. 11, No 4. P. 69–76.

DOI:10.21209/2308-8761-2016-11-4-69-76.

Статья поступила в редакцию 30.05.2016