

## Коэффициент затухания и диэлектрическая проницаемость переохлажденной объемной воды в интервале температур 0...–90 °С на частотах 11...140 ГГц

Г.С. Бордонский<sup>1</sup>, А.О. Орлов<sup>1</sup>, Ю.Б. Хапин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия

E-mail: lgc255@mail.ru

<sup>2</sup>Институт космических исследований РАН, Москва, Россия

E-mail: yuharin@gmail.com

При решении задач переноса микроволнового излучения в атмосферных аэрозолях, мёрзлых земных покровах и других природных и искусственных увлажнённых дисперсных средах необходимо знание диэлектрических параметров переохлажденной объемной воды. Микроволновые свойства воды хорошо исследованы при положительных температурах, однако для переохлажденной воды имеется незначительное количество работ. Измерения диэлектрической проницаемости выполнены только до температуры –18 °С на максимальной частоте 9,61 ГГц. Вместе с тем имеется потребность в точном знании электромагнитных потерь воды для более низких температур и в широком интервале частот. Особенно это необходимо для миллиметрового диапазона, где наблюдается максимальное погонное затухание электромагнитного излучения. Основная сложность таких измерений заключается в получении достаточного количества переохлажденной объемной воды для выполнения измерений при температурах от –20 °С до –42 °С. В настоящей работе для получения глубокого переохлаждения при измерениях диэлектрических параметров воды в частотном интервале 11...140 ГГц использовали увлажнённые нанопористые силикатные материалы – силикагели со средним диаметром пор 6–9 нм. При определённых условиях в них возможно получение воды, переохлажденной до –90 °С, которая по своим физическим свойствам близка к объемной воде. Выполненные измерения выявили ранее неизвестное свойство – наличие значительных избыточных потерь при температурах ниже –30 °С по сравнению с данными известных моделей. Для математического описания мнимой части относительной диэлектрической проницаемости введено добавочное слагаемое в виде суммы двух гауссовых функций. Одна из них имеет экстремум вблизи –45 °С, вторая – в области –60...–80 °С. Добавочное затухание при –45 °С, как предполагается, связано со второй критической точкой воды, обнаруженной ранее при компьютерном моделировании, а при –60...–80 °С определяется свойствами твёрдой матрицы и сегнетоэлектрического льда «0».

**Ключевые слова:** переохлажденная вода, микроволновый диапазон, диэлектрические свойства, нанопористые среды, вторая критическая точка воды, сегнетоэлектрический лёд «0»

Одобрена к печати: 27.01.2017

DOI: 10.21046/2070-7401-2017-14-3-255-270

### Введение

При решении многочисленных задач дистанционного зондирования необходимо знание микроволновых параметров жидкой воды. Одним из таких параметров является комплексная диэлектрическая проницаемость. Она хорошо изучена при температурах выше 0 °С (Шарков, 2014), однако остаётся плохо исследованной область при переохлаждении воды до –45 °С (Ellison, 2007). Считается, что при отрицательных температурах происходит вымерзание влаги в тех или иных структурах с её превращением в лёд и просветление среды. Но при некоторых условиях вода может переохлаждаться до температуры гомогенной нуклеации –42 °С (Franzese, Stanley, 2007), оставаясь жидкостью с высоким коэффициентом погонного затухания.

Специалистами в области радиофизики и дистанционного зондирования выполнены работы по измерению диэлектрической проницаемости переохлажденной воды (Bertolini et al., 1982; Zelsmann, 1995; Ronne et al., 1997; Hodge, Angell, 1978; Кутуза и др., 2016). Однако полученных данных явно недостаточно для получения полной картины

диэлектрических свойств переохлаждённой воды. По-видимому, отсутствие результатов измерений свидетельствует о значительных затруднениях, прежде всего в получении требуемых количеств переохлаждённой воды, необходимых для измерений её параметров. Максимальная частота, до которой выполнены измерения диэлектрической проницаемости при наименьшей температуре  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , составляет  $9,61\text{ ГГц}$ . Из-за экспериментальных трудностей, связанных с большой скоростью образования зародышей льда и возникновения фазового перехода, область температур от  $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  называют по *man's land* (недоступная область) (Stanley et al., 2010).

Однако на основании отдельных экспериментальных результатов в работе (Meissner, Wentz, 2004) представлены приближённые температурные зависимости действительной  $\varepsilon'$  и мнимой  $\varepsilon''$  частей относительной диэлектрической проницаемости переохлаждённой объёмной воды до температуры  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , которая принята в цитируемой работе как предельно достижимая. Такое представление базируется на работе (Angell et al., 1982), где по результатам измерения ряда термодинамических параметров до  $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $C_p$  – теплоёмкости при постоянном давлении,  $K$  – изотермической сжимаемости и некоторых других) обнаружена особая температурная точка, в которой для этих величин предполагается расхожимость. Эта точка соответствует температуре  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  при давлении  $0,1\text{ МПа}$  и для неё в работе (Meissner, Wentz, 2004) частота релаксации диполей воды принята близкой к нулю.

Теоретические работы, выполненные в последние десятилетия для воды в широком интервале температур, связаны с представлением о диэлектрической релаксации среды дебаевского вида (Stogryn et al., 1995; Meissner, Wentz, 2004) с двумя, тремя частотами релаксации и влиянием резонансных линий колебаний протонов (Ellison, 2007), а также модели с одной частотой релаксации и наличием резонансных частот колебаний молекул воды (Rosenkranz, 2015).

Они проверялись в ряде работ при микроволновых исследованиях облачных образований в миллиметровом диапазоне, для которых проведено сравнение теоретических значений диэлектрической проницаемости переохлаждённой воды с экспериментальными в интервале температур  $0\dots-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Meissner, Wentz, 2004; Ellison, 2007; Stogryn et al., 1995; Cadeddu, Turner, 2011). Было отмечено хорошее соответствие имеющихся моделей диэлектрической проницаемости воды для температур  $0\dots-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  и значительное расхождение с полученными результатами из радиометрических экспериментов при измерениях излучения атмосферы для температур ниже  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В работе (Бордонский, Крылов, 2012) изучалось распространение излучения через увлажнённые силикагель и цеолит на частотах  $12\text{--}22\text{ ГГц}$  при их охлаждении до  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Наблюдали совпадение значений экспериментально полученного коэффициента затухания ( $\alpha$ ) поровой воды и вычисленного для объёмной воды в области температур  $0\dots-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однако было установлено наличие достаточно высокого поглощения при охлаждении сред до  $\sim-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что указывает на существование в исследуемых нанопористых средах некоторого количества жидкой воды с частотой релаксации, находящейся в микроволновом ди-

апазоне. Ранее, например, в работе (Ellison et al., 2003) исследователи полагали, что ниже  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  частота релаксации в переохлаждённой воде существенно понижается и затухание в ней практически отсутствует.

Методика переохлаждения воды в нанопорах силикатных материалов была использована в работах (Бордонский и др., 2016; Орлов, 2016) для измерения диэлектрической проницаемости на частотах 34 и 94 ГГц и переохлаждения до  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В этих работах также было показано существование повышенного поглощения при температурах ниже  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  и особенностей в интервале  $-30\dots-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Цель настоящей работы – дальнейшее изучение возможности использования нанопористых сред для выполнения измерений микроволновых свойств переохлаждённой поровой воды до температуры  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , наименьшей температуры, при которой в порах возможно существование объёмной воды (Limmer, Chandler, 2012). Для достижения этой цели ставились задачи анализа существующих методик измерений охлаждённых дисперсных сред и электродинамических моделей для выяснения ограничений их использования и нахождения параметров захваченной в поры воды.

## Эксперимент

**Анализ методик измерений и свойств пористых сред.** В ряде работ по изучению мёрзлых дисперсных сред сообщалось об обнаружении у них аномальных свойств: проявлении сегнетоэлектричества в виде повышенных значений  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  на частоте 20 ГГц (Ильин и др., 1993; Бахтина и др., 2001), повышенного значения  $\varepsilon'$  поровой воды (Бобров и др., 1989), наблюдении дополнительных резонансов в спектрах пропускания резонаторов (Бордонский, 1995).

Анализ этих аномалий показал, что возможной их причиной явилось образование упорядоченных макроскопических структур из-за процессов миграции влаги и её дифференциации при замерзании среды. Это явление известно в мерзлотоведении, и данный вид структур носит название текстуры (Ершов, 1979). Текстура может иметь сложное строение, так как из-за фазовых переходов среда обладает нелинейными тепловыми свойствами (Хакен, 2015). Возникающие при замерзании среды структуры могут проявлять и особые электрические свойства. Таким примером является возникновение перколяции (протекания), то есть сквозной электрической проводимости в среде. Перколяция изучалась в композитных дисперсных средах как на низких частотах (Шкловский, Эфрос, 1970; Бордонский, Филиппова, 2002), так и на более высоких частотах (Антонов и др., 1990; Виноградов, 2001). В работах (Антонов и др., 1990; Виноградов, 2001) в композитных материалах рассматривался перколяционный эффект, как сильно влияющий на электромагнитные свойства таких объектов. Несмотря на то, что перколяционный эффект проявляется и в оптике (Каск, 1994), большинство авторов при изучении микроволновых свойств природных сред этот эффект не учитывают. Вместе с тем в статье (Бордонский, Орлов, 2011) было

показано, что перколяция явно проявилась при микроволновых измерениях увлажнённого песка на частоте 13 ГГц при изменении его влажности.

В результате исследований сделан вывод, что для устранения эффектов текстуры и перколяции при изучении свойств поровой воды в песчаных и силикатных материалах следует использовать среду с малым увлажнением (с весовой влажностью ~3–5%) (Орлов, 2016). В этом случае вода в межзёрненном пространстве практически отсутствует, что ограничивает миграцию влаги и образование текстуры.

Как отмечалось в работах (Schreiber et al., 2001; Cerveny et al., 2016), вода легко переохлаждается в порах небольших размеров. Поэтому в качестве пористой матрицы были использованы нанопористые силикатные материалы – силикагели, со средним размером пор 6–9 нм. Силикагели со средним размером пор 8 нм изучались в работе (Бордонский, Крылов, 2012). Для них при не очень низких температурах получили хорошее согласие экспериментальных и расчётных данных для объёмной воды. Это заключение подтверждается исследованиями последних лет кластеров из сотен молекул воды, находящихся в порах силикатов, расчётными методами молекулярной динамики (Castrillon et al., 2011; Limmer, Chandler, 2012; Cerveny et al., 2016). В проведённых исследованиях было показано, что преимущественно первый адсорбированный на стенках пор слой молекул воды (толщиной ~0,25 нм) прочно связан с материалом стенок, последующие слои, в отличие от других материалов, имеют свойства, совпадающие со свойствами объёмной воды. Следовательно, воду в порах силикатных материалов можно рассматривать как объект, обладающий свойствами объёмной воды. Например, для диаметров пор ~6 нм большая часть воды имеет такие свойства. Если считать поры сферическими, то доля свободной воды в объёме пор для данного случая составит ~67%, что следует из вычисления объёмов.

Переохлаждение воды  $\Delta T$  в порах можно определить из формулы Гиббса-Томсона (Schreiber et al., 2001; Cerveny et al., 2016):  $\Delta T = c / (R - t)$ , где для воды  $c = 62$  град·нм;  $R$  – радиус поры в нм;  $t \approx 0,38$  нм. Кроме того, в процессах охлаждения и нагревания для воды в порах имеет место гистерезис, при котором температура замерзания оказывается ниже температуры таяния приблизительно на 10 °С в порах размером 5–8 нм. При неполном заполнении пор водой ~30% также наблюдали дополнительное понижение температуры замерзания воды в силикатных материалах на значение ~10 °С (Schreiber et al., 2001). В результате для пор с диаметром 5–8 нм при заполнении их объёма меньше 30% возможно переохлаждение воды до –50...–70 °С.

Исследования стандартных методик, использующих ячейки с образцами конечных размеров и монохроматического излучения, выявили сильное влияние текстуры объекта, не позволяющее восстановить свойства поровой воды. Это было определено из измерений коэффициента отражения от увлажнённой среды в области низких температур до –100 °С, где жидкая вода представлялась вымороженной. Текстура при температурах ниже –23 °С могла возникать также из-за фазового перехода части воды в лёд «0», который был недавно обнаружен при компьютерном моделировании (Russo et al., 2014; Quigley et al., 2014).

Этот лёд обладает сегнетоэлектрическими свойствами, что, в свою очередь, приводит к появлению проводящих слоёв на границе сред с резко отличающимися значениями статической диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_s$ ) (Korobeynikov et al., 2002, 2005).

**Эксперимент.** При проведении экспериментов были использованы мелкодисперсные нанопористые силикаты (силикагели) с низким увлажнением 3–6%, что соответствовало ~10% заполнению пор водой. При этом из-за отсутствия заметного количества жидкой воды в межзёрненном пространстве исчезают эффекты миграции под действием градиента температуры и образование текстуры подавлено. Кроме того, был использован другой способ устранения влияния текстурных неоднородностей (которые, возможно, в незначительной степени могут образовываться в среде из-за её неоднородного увлажнения), связанный с усреднением зондирующего излучения в пространстве и по частоте. В этом случае использовали длинные волноводные ячейки или плоские образцы в свободном пространстве и широкополосное излучение. Измеряли интенсивность микроволнового излучения, прошедшего через среду, по изменению которой определяли коэффициент затухания и диэлектрическую проницаемость. Измерения выполнены на отдельных частотах в интервале 11...140 ГГц.

Один из вариантов измерительной установки представлен на *рис. 1*. По данной схеме выполнены измерения на частотах 22, 34, 94 и 140 ГГц. На частотах 11 и 12,4 ГГц измерения проводились в длинных волноводах с использованием векторных анализаторов частоты. В этом случае использовали дискретную перестройку частоты с последующим усреднением проходящего сигнала в интервале ~ 1 ГГц на 500 частотах, равномерно распределённых в данном интервале.

В представленной на *рис. 1* схеме определялась интенсивность излучения, отражённого от кюветы с металлическим дном, заполненной исследуемой средой. Расчёты выполнялись на основе формулы для интенсивности ( $I$ ) излучения при распространении плоской электромагнитной волны в среде без рассеяния (Шарков, 2014):  $I = I_0 e^{-\alpha Z}$ , где  $I_0$  – начальная интенсивность излучения;  $\alpha$  – коэффициент затухания по мощности;  $Z$  – толщина слоя;  $\alpha$  определяли из измерений. В расчётах использовали рефракционную модель смеси, для которой складываются рефракции и  $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ , где  $\alpha_1$  – определяется сухой средой,  $\alpha_2$  – слоем воды. Измеряя влажность среды и  $\alpha_1$ , можно определить  $\alpha_2$ , из которой определяются диэлектрические параметры переохлаждённой воды. Для случая силикагеля  $\alpha_2 \gg \alpha_1$  и  $\alpha \approx \alpha_2 = (1/2Z_0) \cdot \ln(I_0 / I)$  здесь  $Z_0$  – толщина слоя жидкой воды, определяемая из объёмной влажности образца. Множитель «2» учитывает двойное прохождение сигнала через слой. Если  $\alpha \sim \alpha_2$ , то коэффициент затухания в матрице можно определить из измерений при наинизшей температуре, когда вода полностью превратится в лёд.

При измерениях в схеме, представленной на *рис. 1*, использовали микроволновые радиометры с полосой частот ~1 ГГц. В качестве генераторов применяли генераторы шума на лавинно-пролётных диодах. Использовали силикатные материалы: силикагели марки КСКГ (производства КНР) и Acros (Бельгия) со средними размерами пор 6–9 нм, объёмом

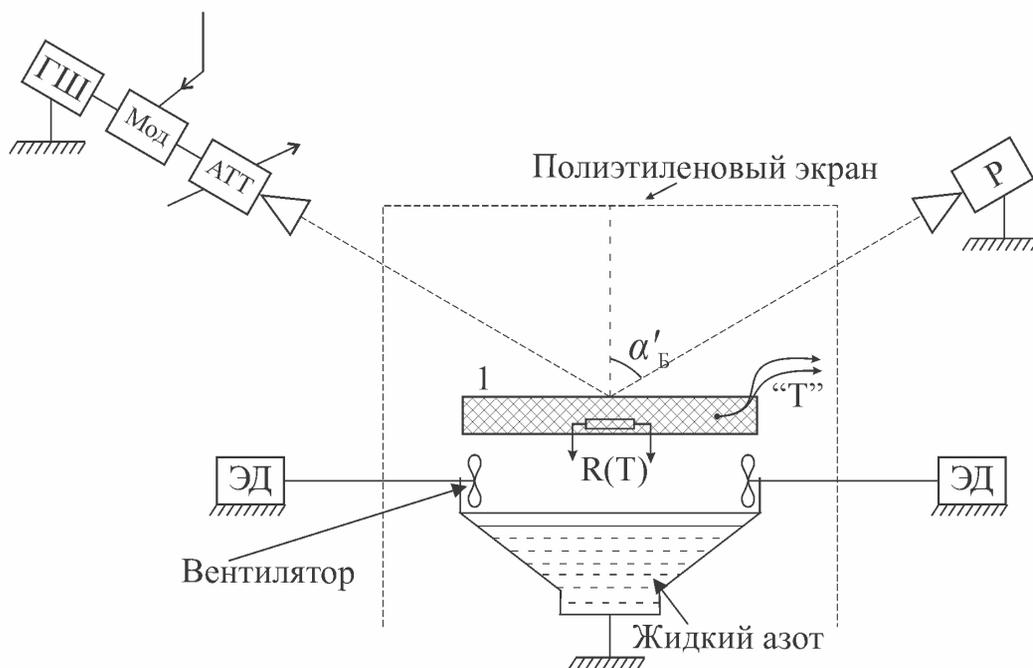


Рис. 1. Схема установки для измерений диэлектрических свойств увлажнённых сред с использованием генераторов шума (ГШ) и радиометра (Р) с полосой  $\Delta f$  при измерениях в свободном пространстве;  $\alpha'_B$  – угол наблюдения, АТТ – аттенюатор, Мод – модулятор, «Т» – термопара,  $R(T)$  – платиновый терморезистор, ЭД – электродвигатель вентилятора, 1 – исследуемая среда в кювете

пор  $\sim 0,5 \text{ см}^3/\text{г}$  и площадью поверхности пор  $\sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$ . Линейные размеры кюветы выбирали не менее 30 значений длины волны излучения, её размещали в дальней зоне антенн. Угол наблюдения выбирали равным углу Брюстера на вертикальной поляризации в начале измерений. Из-за малых изменений  $\epsilon'$  при охлаждении среды приращение этого угла даёт ошибку измерений  $\sim 1\%$  из-за приращения коэффициента отражения. Погрешность измерений непосредственного определения  $\alpha$  среды около 15%, для  $\epsilon'' \sim 20\%$ . При нахождении  $\epsilon''$  из  $\alpha$  необходимо было определить долю связанной воды, которая определяется влажностью образца, его тепловой историей, свойствами и геометрическими параметрами пор. Её определяли с использованием априорной информации (из известных значений  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при  $0^\circ\text{C}$ ).

### Результаты измерений

Результаты измерений  $\alpha$  для трёх частот приведены на рис. 2а, б, в. На этих же рисунках приведены графики расчётных значений  $\alpha$  по данным (Meissner, Wentz, 2004).

Измеренные значения существенно отличаются от расчётных. Повышенные значения  $\alpha$  обнаруживаются до  $-80 \dots -90^\circ\text{C}$ . Это связано с эффектом повышения  $\epsilon''$  за счёт дополнительной проводимости среды из-за появления проводящих плёнок на границе силикагеля с адсорбированной водой (Korobeynikov et al., 2002, 2005). Поэтому на первом этапе выполняли коррекцию коэффициента затухания и из значений  $\alpha(T)$  вычитали

значение  $\alpha(-90^\circ\text{C})$ , так как при  $-90^\circ\text{C}$  жидкая вода в порах отсутствует (Limmer, Chandler, 2012), а существует только пограничный остаточный слой связанной воды, близкой по свойствам к свойствам льда.

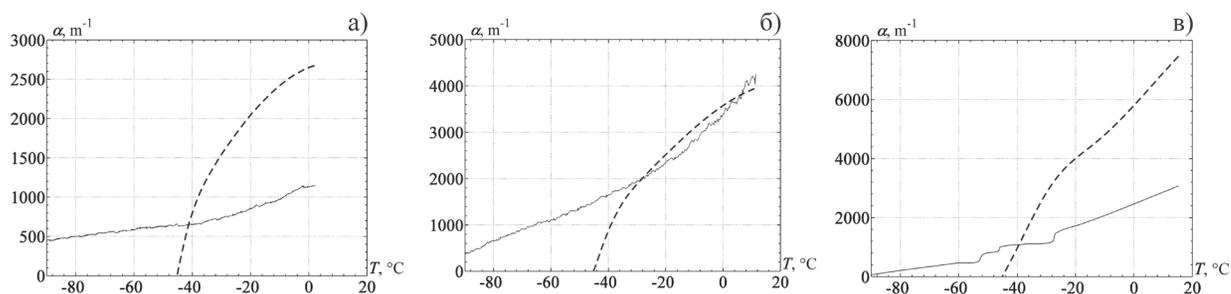


Рис. 2. Зависимости коэффициента затухания от температуры, найденные в эксперименте на частотах: а) 22 ГГц; б) 34 ГГц; в) 94 ГГц. Сплошная линия – экспериментальные данные, штриховая – расчёт

При такой процедуре учитывается также добавка в коэффициент затухания, определяемая потерями в сухой среде. Она может быть значимой для коротковолнового участка миллиметрового диапазона длин волн. Скорректированные значения  $\alpha_{OB}(T)$ , относящиеся к объемной воде, оказываются ниже расчётных, как и ожидалось, поскольку часть воды является связанной. Для учёта доли связанной воды, для которой частота релаксации ниже 0,1 ГГц (Komarov et al., 2005),  $\alpha_{OB}(T)$  умножали на некоторый коэффициент ( $g$ ) для уравнивания экспериментального и расчётного значений коэффициентов затухания ( $\alpha_p(T)$ ) при  $0^\circ\text{C}$ ;  $g = \alpha_{OB}(0) / \alpha_p(0)$ ; тогда коэффициент затухания воды в порах  $\alpha' = \alpha_{OB}(T)g$ . Такой способ учёта связанной воды отмечен, например, в монографии (Бензарь, 1974).

В результате оказалось, что значения  $\alpha'$  хорошо совпадают с расчётными по модели (Meissner, Wentz, 2004) до температуры  $-20\dots-30^\circ\text{C}$ . Из известных соотношений для коэффициента затухания  $\alpha$  и  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  для среды без рассеяния была определена  $\epsilon''$ . При нахождения  $\epsilon''$  были использованы формулы для  $\epsilon'$  из работы (Meissner, Wentz, 2004). До температуры  $\sim -40^\circ\text{C}$  использовали эти данные, а в интервале  $-40\dots-90^\circ\text{C}$  использовали значение 3,1 для образовавшегося льда.

Для проверки принятого приближения были выполнены измерения  $\epsilon'$  в прямоугольном резонаторе, полностью заполненном силикагелем Асгос с весовой влажностью 3%. Измеряли изменение резонансной частоты и амплитуду резонансной кривой в зависимости от температуры. Резонансная частота пустого резонатора 15 ГГц. При анализе использовали рефракционную формулу для определения диэлектрической проницаемости смеси и результаты измерений того же образца силикагеля после высушивания. Методом подбора определяли долю связанной воды, а затем сравнивали  $\epsilon'$  с расчётными значениями по модели (Meissner, Wentz, 2004). Выяснено, что использованное приближение для изменения  $\epsilon'$  переохлаждённой воды в зависимости от температуры даёт совпадение с расчётом в пределах ошибок измерений.

Результаты определения  $\epsilon''$  для трёх частот приведены на рис. 3а, б, в.

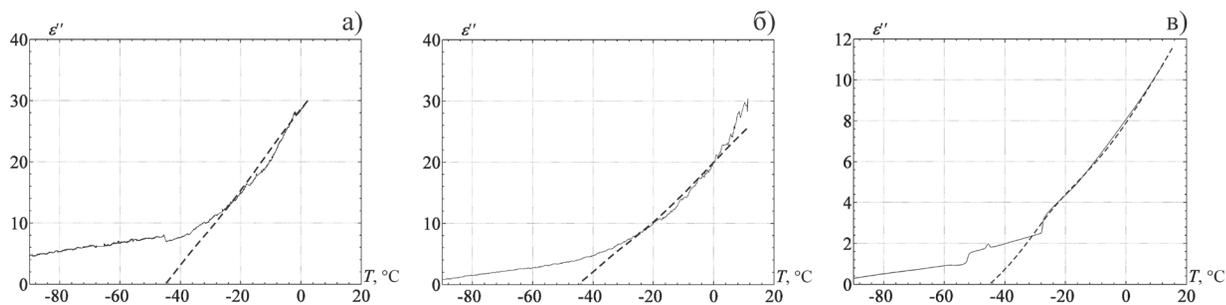


Рис. 3. Результаты определения  $\epsilon''$  переохлаждённой поровой воды на частотах: а) 22 ГГц; б) 34 ГГц; в) 94 ГГц. Сплошная линия – экспериментальные данные, штриховая – расчёт

Для изучения особенностей электромагнитных потерь в области фазового перехода поровой воды в лёд при температурах существенно ниже  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  выполнили измерения электромагнитных потерь при замораживании воды в искусственном материале SBA-15, в котором имелись две группы пор с размерами 10,8 и 2 нм. Параметры пор:  $S \sim 800\text{ м}^2/\text{г}$ , объём порового пространства  $1,2\text{ см}^3/\text{г}$  (Парфенов, Кирик, 2009).

В выполненном эксперименте порошок исследуемого материала помещали в волноводную секцию сечением  $3,4 \times 7,2\text{ мм}$  длиной 16 мм со скошенными торцами. За уровень отсчёта потерь принимали уровень сигнала при температуре  $-150\text{ }^\circ\text{C}$ , при которой влияние жидкой воды ожидалось минимальным из-за её превращения в лёд.

На рис. 4 приведены результаты измерения потерь ( $L$ ) при прохождении излучения на частоте 94 ГГц через увлажнённый силикат SBA-15 с весовой влажностью 121% при процессе его охлаждения.

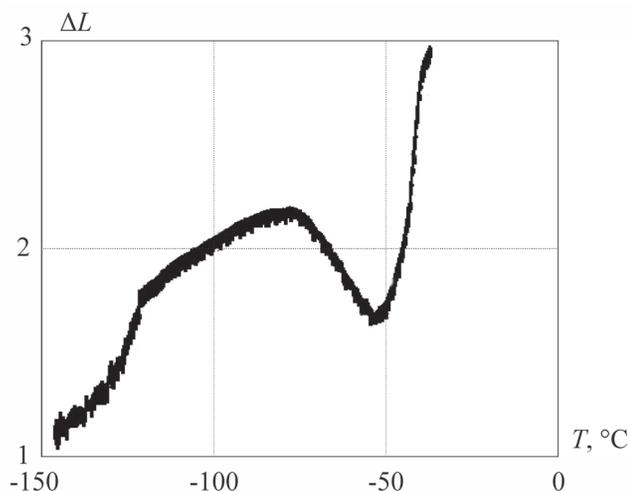


Рис. 4. Результаты измерения приращения потерь проходящей мощности излучения (относительно проходящей мощности при  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) через увлажнённый SBA-15 от температуры на частоте 94 ГГц в процессе охлаждения

Как следует из рис. 4 повышение потерь в области температур ниже  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдали в интервале  $-70 \dots -120\text{ }^\circ\text{C}$ . При этих температурах, согласно расчёту по формуле Гиббса-Томсона, должен наблюдаться фазовый переход воды в поры диаметром 2 нм. Однако вместо резкого уменьшения потерь наблюдали их возрастание.

## Обсуждение результатов

Была найдена разность  $\Delta \epsilon''$  экспериментальных значений  $\epsilon''$  и  $\epsilon''_M$  расчётных по модели (Meissner, Wentz, 2004). График  $\Delta \epsilon''$  для частоты 34 ГГц приведён на *рис. 5*.

Из графика следует существенное различие экспериментальных и расчётных данных, особенно в области температур ниже  $-20^\circ\text{C}$ .  $\Delta \epsilon''$  имеет вид близкий к колоколообразной кривой с характерным экстремумом вблизи  $-45^\circ\text{C}$  и некоторой асимметрией. Эта кривая хорошо аппроксимируется суммой двух гауссовых функций в интервале температур  $-90\dots-20^\circ\text{C}$ :

$$\Delta \epsilon'' = a_1 \cdot \exp\left\{-\left[\frac{(T-T_1)}{c_1}\right]^2\right\} + a_2 \cdot \exp\left\{-\left[\frac{(T-T_2)}{c_2}\right]^2\right\}, \quad (1)$$

где  $T$  – в градусах Цельсия.

Для графика на *рис. 5* параметры в формуле (1) следующие:  $a_1 = 2,07$ ;  $c_1 = 9,96$ ;  $a_2 = 2,59$ ;  $c_2 = 23,3$ ;  $T_1 = -44,2^\circ\text{C}$ ;  $T_2 = -56,1^\circ\text{C}$ .

Для аналитического описания  $\Delta \epsilon''$  не только от температуры, но и от частоты, для случая нахождения объёмной воды в порах силикагелей выполнена аппроксимация  $a_1$ ,  $c_1$ ,  $a_2$ ,  $c_2$  в формуле (1) для частотного интервала 11...140 ГГц. Соответствующие параметры из (1) представлены в *табл. 1*.

Таблица 1. Параметры в формуле (1) как функции частоты ( $f$  – в гигагерцах)

$a_1$	$a_2$	$c_1$	$c_2$	$T_1$
$5,5 - 0,032f$	$3 - 0,014f$	$7,5 - 0,09f$	$15 - 0,11f$	$-45^\circ\text{C}$

При анализе экспериментальных данных оказалось, что параметр  $T_1$  во всех экспериментах с силикагелем был близок значению  $-45^\circ\text{C}$  в пределах интервала порядка  $1^\circ\text{C}$ . Параметр  $T_2$  в большинстве случаев изменялся в пределах  $-60\dots-70^\circ\text{C}$  в выполненных экспериментах. В одном случае из 30 экспериментов, его значение находилось вблизи  $-30^\circ\text{C}$ . В случае с измерением на специальном силикатном материале SBA-15 экстремум потерь был выявлен при  $-80^\circ\text{C}$  – *рис. 4*. Если считать, что два слагаемых с экстремумами  $\Delta \epsilon''$  соответствуют двум механизмам электромагнитных потерь, то первое слагаемое можно связать со свойствами, проявляемыми чисто объёмной водой, а второе – с влиянием порового пространства (материала пор, характера увлажнения, геометрией пор, тепловой истории образца).

Особенность электромагнитных потерь переохлаждённой воды в порах для первого слагаемого в (1) при  $-45^\circ\text{C}$  можно связать с существованием предполагаемой второй критической точки воды при температуре  $-53^\circ\text{C}$  и давлении  $\sim 30$  МПа (Anisimov, 2012). Согласно теоретической работе (Widom, 1963), для случая критической точки перехода «жидкость–жидкость» из неё на фазовой диаграмме выходит особая линия, названная линией Видома (Widom line). На этой линии резко возрастают флуктуации энтропии

и плотности воды. При давлении 0,1 МПа температура на линии Видома для воды равна  $-45^{\circ}\text{C}$  (Anisimov, 2012; Franzese, Stanley, 2007).

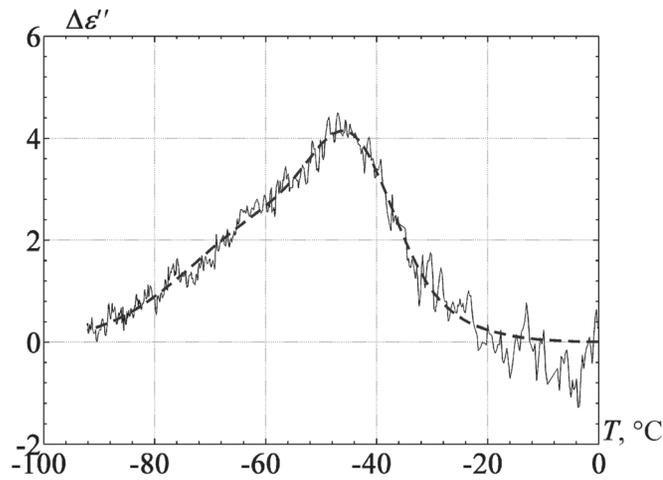


Рис. 5. Разность значений измеренной и расчетной  $\epsilon''$  для воды в порах, близкой по свойствам к объемной воде, и объемной воды (по модели (Meissner, Wentz, 2004)) в зависимости от температуры на частоте 34 ГГц. Плавная кривая – аппроксимация суммой двух гауссовых функций

Однако это значение не достигается для жидкой объемной воды в эксперименте из-за её кристаллизации ниже  $-42^{\circ}\text{C}$ . Тем не менее были выполнены эксперименты при охлаждении воды до  $-39^{\circ}\text{C}$ , а также для случая её нахождения в нанопористых материалах до более низких температур, и было обнаружено предсказанное возрастание теплоёмкости при постоянном давлении и изотермической сжимаемости (Anisimov, 2012) при  $-45^{\circ}\text{C}$ . Возрастание теплоёмкости может быть связано с появлением колебательных степеней свободы молекул воды, что может приводить к существенному росту электромагнитных потерь при относительно слабом изменении  $\epsilon'$ .

Второе слагаемое в формуле (1) можно связать с взаимодействием молекул воды с поверхностью пор. Как отмечалось выше, в работе (Korobeunikov et al., 2005) показано возникновение проводящего слоя толщиной  $h \sim 0,1...1$  нм на контакте двух диэлектриков с большой разностью статических диэлектрических проницаемостей. Его проводимость может возрасти в  $N \sim 10^5$  раз для контраста  $\Delta\epsilon_s \sim 100...1000$ , и влияние этого слоя на  $\epsilon''$  определяется площадью поверхности контакта в единице объёма среды. Возрастание  $\epsilon_s$  при температуре ниже  $-37^{\circ}\text{C}$  обнаружили для переохлаждённой воды в силикатном материале MCM-41 (Fedichev et al., 2011). Этот возможный эффект при появлении проводящих слоёв из-за разности  $\epsilon_s$ , а также потери в материале матрицы учитывали вычитанием из  $\alpha(T)$  значения  $\alpha(-90^{\circ}\text{C})$ .

Приращение  $\Delta\epsilon''$  можно найти, зная удельную проводимость жидкой воды  $\sigma_0$ :  $\Delta\epsilon'' \approx (N\sigma_0) / (\epsilon_0\omega)$ ,  $\sigma_0$  вычисляется из доли объёма, занимаемой проводящим слоем, который определяется  $h$ ,  $S$  – площадью поверхности пор в единице объёма и  $\sigma_B$  – проводимостью воды. Если  $\sigma_B = 10^{-3}...10^{-4}$  (Ом·м) $^{-1}$ ;  $N = 10^5$ ;  $S \sim 100$  м $^2$ , то оценка даёт  $\Delta\epsilon''$  на частоте 10 ГГц  $\sim 10$ , а на частоте 100 ГГц  $\sim 1$ . Таким образом, данным эффектом можно

объяснить некоторое возрастание  $\varepsilon''$  при температурах  $-37\dots-90$  °С. Однако и после коррекции была обнаружена дополнительная область релаксации при температуре  $T_2$ . Эта особенность может быть объяснена новыми результатами по изучению фазовых переходов переохлаждённой воды. В недавних теоретических исследованиях замерзания воды было установлено появление сегнетоэлектрического льда (названного лёд «0»), который может образовываться только из переохлаждённой воды, предшествуя образованию льда Ih или Ic (Russo et al., 2014; Quigley et al., 2014). Этот процесс возможен, согласно данным работам, при температурах ниже  $-23$  °С.

В выполненных экспериментах для увлажнённого SBA-15 возрастание  $\varepsilon''$  наблюдали в области перед замерзанием воды в порах при температурах  $-60\dots-80$  °С. Это позволяет предположить влияние на электромагнитные потери проводимости контактного слоя на поверхности между силикатом и сегнетоэлектрическим льдом «0», который при дальнейшем охлаждении переходит в лёд Ih. Кроме того, при понижении температуры уменьшается проводимость слоя. Из *рис. 4* следует, что переходная область повышенных потерь составляет интервал  $\sim 90$  °С для материала с размерами пор  $\sim 2$  нм.

Из выявленных двух механизмов повышения потерь при температурах ниже  $-20$  °С один определяется поверхностными эффектами, при этом первое слагаемое в (1) связано поглощением в чисто объёмной воде. Следует сделать оговорку, что такая вода не существует сама по себе при температурах ниже  $-42$  °С. При температурах ниже  $-42$  °С воду в порах следует считать неавтономной средой, то есть такой, которая не может существовать без воздействия на неё поверхности раздела. Можно предположить, что, например, и поверхность раздела микрокапельной жидкости в воздушной среде имеет повышенную проводимость, как и поверхность раздела «вода – силикат», при возникновении фазового перехода переохлаждённой воды с появлением льда «0». Для воды в аэрозоле в предельном случае  $T_2 \approx T_1$  и формула (1) переходит в:

$$\Delta\varepsilon'' = (8,5 - 0,044 \cdot f) \cdot \exp\left\{-\left[\frac{(T + 45)}{(11 - 0,1 \cdot f)}\right]^2\right\}. \quad (2)$$

Предполагается, что формула (2) справедлива для переохлаждённой микрокапельной жидкости, существующей в атмосфере до  $-42$  °С, температуры гомогенной нуклеации.

Соответственно, для  $\varepsilon''$ :  $\varepsilon'' = \varepsilon''_M + \Delta\varepsilon''$ .

При практическом применении формулы (1) требуется знание температуры  $T_2$ , при которой начинается образование сегнетоэлектрического льда. Этот процесс определяется материалом пор, их геометрией и характером заполнения порового пространства. В общем случае  $T_2$  может изменяться в интервале от  $-23$  °С до  $-100$  °С при уменьшении размера пор до 1 нм и степени их заполнения. В случае некоторой «идеальной» переохлаждённой воды, для которой не проявляется влияние границы «вода – внешняя среда», для  $\Delta\varepsilon''$  следует взять в (1) только первое слагаемое. Определение таких условий и уточнение второго слагаемого в (1) для всех возможных сред требует дальнейших исследований.

## Выводы

1. Поровая вода в силикатных материалах с наноразмерными порами при определённых условиях может быть близка по свойствам объёмной воде, что позволяет использовать её в качестве модельной среды для экспериментального изучения переохлаждённой объёмной воды.

2. В увлажнённых дисперсных средах при замерзании в них воды возникает текстура, имеющая макроскопически неоднородные электрические свойства. Эти неоднородности существенно изменяют микроволновые свойства материалов из-за эффектов пространственной дисперсии, что не позволяет определить параметры отдельных компонент среды. Для устранения влияния неоднородностей при определении свойств поровой воды использована методика измерений электромагнитных параметров объекта в свободном пространстве и в некоторой полосе частот, что позволяет усреднить диэлектрические параметры по пространству и частотному интервалу. Важным аспектом устранения влияния неоднородностей структуры являются измерения на образцах дисперсного пористого материала с невысокой влажностью, при которой исчезает миграция влаги.

3. Из результатов определения коэффициента затухания и мнимой части относительной диэлектрической проницаемости было установлено, что имеется значительное дополнительное поглощение в поровой воде при температурах  $-30\dots-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  в частотном диапазоне от 11 до 140 ГГц. Тогда как из работы (Meissner, Wentz, 2004) следует – эти величины при температуре  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  близки к нулю, что связывалось с невозможностью существования объёмной жидкой воды при данной температуре. Дополнительное поглощение заметно в интервале температур от  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Наличие микроволнового поглощения в области температур, где жидкая объёмная вода нестабильна (при  $T$  ниже  $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), позволяет предположить появление в пористой среде неавтономной фазы воды, то есть такой, которая не существует, если отсутствует взаимодействие с поверхностью твёрдого гидрофильного материала.

4. Экспериментально обнаруженный экстремум  $\epsilon''$  при  $\sim -45\text{ }^{\circ}\text{C}$  для наноразмерных пористых увлажнённых сред можно объяснить влиянием на свойства воды второй её критической точки (обнаруженной при компьютерном моделировании при температуре  $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении 30 МПа). Из этой точки на фазовой диаграмме выходит линия Видома, которой при давлении 0,1 МПа соответствует температура  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ . На линии Видома ранее были обнаружены сильные флуктуации энтропии и плотности воды. Микроволновые измерения поглощения излучения увлажнённой пористой среды подтверждают существование второй критической точки воды.

5. Для воды в поровом пространстве обнаруживается ещё одна область температур с повышенной мнимой частью относительной диэлектрической проницаемости. Для использованных пористых материалов – силикатов со средним размером пор 2–8 нм и весовой влажностью в несколько процентов эта область в большинстве случаев находится в интервале  $-60\dots-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Дополнительные потери в данной области связываются

с особенностью замерзания воды при её переохлаждении ниже  $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$  – первичным образованием сегнетоэлектрического льда «0» и его последующим превращением в обычный лёд Ih. Высокое значение  $\varepsilon_s$  приводит к возникновению проводимости тонкого поверхностного слоя на границе «лёд “0” – силикат» и возрастанию электромагнитных потерь.

6. Микроволновые свойства переохлаждённой воды представляют практический интерес для расчётов или оценок свойств тех или иных объектов криосферы при радиоспектроскопии и дистанционном зондировании (облачности, аэрозолей, гидрометеоров, мёрзлых покровов). Получены приближенные соотношения для мнимой части относительной диэлектрической проницаемости объемной воды вблизи  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  в виде добавочного члена к формулам для  $\varepsilon''$  работы (Meissner, Wentz, 2004). Требуется дальнейшее исследование влияния порового пространства различных увлажнённых материалов, а также поверхности микрокапельной жидкой воды в газовой среде на их электромагнитные потери.

## Литература

1. Антонов А.С., Батенин В.М., Виноградов А.П. Электрофизические свойства перколяционных систем. М.: Ин-т высок. температур, 1990. 117 с.
2. Бахтина Е.Ю., Ешевский О.Ю., Ильин В.А., Коржавчиков М.А., Фролов А.В. Особенности фазовых переходов в пленках связанной воды на поверхности границ дисперсных систем // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 2. С. 136–142.
3. Бензарь В.К. Техника СВЧ-влажнометрии. Минск: Высшая школа, 1974. 350 с.
4. Бобров П.П., Масленников Н.М., Сологубова Т.А., Эткин В.С. Исследование диэлектрических характеристик почв в области перехода влаги из свободной в связанную на сверхвысоких частотах // ДАН СССР. 1989. Т. 304. № 5. С. 1116–1119.
5. Бордонский Г.С., Крылов С.Д. Структурные превращения переохлаждённой воды в нанопорах по данным о поглощении микроволнового излучения // Журнал физической химии. 2012. Т. 86. № 11. С. 1806–1812.
6. Бордонский Г.С., Орлов А.О., Щегрина К.А. Диэлектрические потери в переохлаждённой поровой воде на частоте 34 ГГц // Известия вузов. Радиофизика. 2016. Т. 59. № 10. С. 906–915.
7. Бордонский Г.С. Диэлектрические потери пресного льда на СВЧ // Радиотехника и электроника. 1995. № 11. С. 1620–1622.
8. Бордонский Г.С., Орлов А.О. Перколяционный механизм зависимости диэлектрической проницаемости мелкодисперсных сред // Исследование Земли из космоса. 2011. № 4. С. 12–18.
9. Бордонский Г.С., Филиппова Т.Г. Влияние перколяции на диэлектрические свойства мерзлых дисперсных сред // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 1. С. 21–26.
10. Виноградов А.П. Электродинамика композитных материалов. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 208 с.
11. Еришов Э.Д. Влагоперенос и криогенные текстуры в дисперсных породах. М.: Изд-во МГУ, 1979. 214 с.
12. Ильин В.А., Слободчикова С.В., Эткин В.С. Лабораторные исследования диэлектрической проницаемости мерзлых песчаных почв // Радиотехника и электроника. 1993. Т. 38. № 6. С. 1036–1041.
13. Каск Н.Е. Перколяция и переход «металл-неметалл» при лазерном испарении конденсированных сред // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60. Вып. 3. С. 204–208.
14. Кутуза Б.Г., Данилычев М.В., Яковлев О.И. Спутниковый мониторинг Земли: Микроволновая радиометрия атмосферы и поверхности. М.: ЛЕНАНД, 2016. 336 с.
15. Орлов А.О. Исследование микроволновых свойств переохлажденной воды в пористых средах на частотах 34 и 94 ГГц // Вестник ЗабГУ. 2016. Т. 22. № 8. С. 14–20.
16. Парфенов В.А., Кирик С.Д. Получение мезоструктурированных силикатных материалов с контролируемыми размерами пор в присутствии цетилдиметиламина // Труды V Ставеровских чтений. Ультрапресные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. Красноярск, 2009. С. 318–322.
17. Хакен Г. Синергетика: Ч. 1, 2. М.: УРСС: ЛЕНАНД, 2015. 880 с.
18. Шарков Е.А. Радиотепловое дистанционное зондирование Земли: физические основы: в 2 т. Т. 1. М.: ИКИ РАН, 2014. 544 с.
19. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1970. 416 с.
20. Angell C.A., Oguni M., Sichina W.J. Heat capacity of water at extremes of supercooling and superheating // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. Iss. 6. P. 998–1002.
21. Anisimov M.A. Cold and supercooled water: a novel supercritical-fluid solvent // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2012. Vol. 6. No. 8. P. 861–867.
22. Bertolini D., Cassettari M., Salvetti G. The dielectric relaxation time of supercooled water // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76. No. 6. P. 3285–3290.
23. Caddedu M.P., Turner D.D. Evaluation of water permittivity models from ground-based observations of cold clouds at frequencies between 23 and 170 GHz // IEEE Trans. Geosc. Rem. Sens. 2011. Vol. 49. No. 8. P. 2999–3008.

24. Castrillon S.R.-V., Giovambattista N., Arsay I.A., Debenedetti P.G. Structure and energetics of thin film water // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. P. 4624–4635.
25. Cerveny S., Mallamace F., Swenson J., Vogel M., Xu L. Confined water as model of supercooled water // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. Iss. 13. P. 7608–7625.
26. Ellison W.J. Permittivity of pure water, at standard atmospheric pressure, over the frequency range 0–25THz and the temperature range 0–100°C // *J. Chem. Phys. Ref. Data*. 2007. Vol. 36. No. 1. P. 1–18.
27. Ellison W.J., English S.J., Lamkaouchi K., Balana A., Obligis E., Deblonde G., Hewison T.J., Bauer P., Kelly G., Eymard L. A comparison of ocean emissivity models using the Advanced Microwave Sounding Unit, the Special Sensor Microwave Imager, the TRMM Microwave Imager, and airborne radiometer observations // *J. Geoph. Res.* 2003. Vol. 108. No. D21. P. 4663–4677.
28. Fedichev P.O., Menshikov L.I., Bordonskiy G.S., Orlov A.O. Experimental evidence of the ferroelectric nature of the  $\lambda$ -point transition in liquid water // *JETP Letters*. 2011. Vol. 94. No. 5. P. 401–405.
29. Franzese G., Stanley H.E. The Widom line of supercooled water // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2007. Vol. 19. P. 205126/16.
30. Hodge I.M., Angell C.A. The relative permittivity of supercooled water // *J. Chem. Phys.* 1978. Vol. 68. No. 4. P. 1363–1367.
31. Komarov V., Wang S., Tang J. Permittivity and measurements. *Encyclopedia of RF and Microwave Engineering*. Edited by K. Chang. 2005. J. Wiley & Sons, Inc. P. 3693–3711.
32. Korobeynikov S.M., Drozhzhin A.P., Furin G.G., Charalambakos V.P., Agoris D.P. Surface conductivity in liquid-solid interface due to image force // *Proceedings of 2002 IEEE 14th International Conference on Dielectric Liquids*. ICDL 2002. P. 270–273.
33. Korobeynikov S.M., Melekhov A.V., Soloveitchik Yu.G., Royak M.E., Agoris D.P., Pyrgioti E. Surface conductivity at the interface between ceramics and transformer oil // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005. V. 38. No. 6. P. 915–921.
34. Limmer D.T., Chandler D. Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores // *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 137. P. 044509/11.
35. Meissner T., Wentz F.J. The complex dielectric constant of pure and sea water from microwave satellite observations // *IEEE Trans. Geosci. Rem. Sens.* 2004. Vol. 42. № 9. P. 1836–1849.
36. Quigley D., Alfè D., Slater B. Communication: On the stability of ice 0, ice i, and Ih // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. Vol. 141. Issue 16. P. 161102.
37. Ronne C., Thrane L., Astrand P.-O., Wallqvist A., Mikkelsen K.V., Keiding S.R. Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107. Issue 14. P. 5319–5331.
38. Rosenkranz P.W. A model for the complex dielectric constant of supercooled liquid water at microwave frequencies // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. 2015. Vol. 53. Issue 3. P. 1387–1393.
39. Russo J., Romano F., Tanaka H. New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water // *Nature Materials*. 2014. Vol. 13. Issue 7. P. 733–739.
40. Schreiber A., Kotelsen I., Findenegy G.H. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. Vol. 3. P. 1185–1195.
41. Stanley H.E., Buldyrev S.V., Franzese G., Havlin S., Mallamace F., Kumar P., Plerou V., Preis T. Correlated randomness and switching phenomena // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2010. Vol. 389. Issue 15. P. 2880–2893.
42. Stogryn P.A., Bull H.T., Rubayi K., Iravanchy S. The microwave permittivity of sea and fresh water // *Tech. Rep.* 1995. GenCorp Aerojet, Azusa, Calif.
43. Widom B. Some Topics in the Theory of Fluids // *J. Chem. Phys.* 1963. Vol. 39. P. 2808–2812.
44. Zelsmann H.R. Temperature dependence of the optical constants for liquid H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in the far IR region // *Journal of Molecular Structure*. 1995. Vol. 350. Issue 2. P. 95–114.

## Attenuation coefficient and dielectric permittivity of supercooled volume water in the temperature range 0...–90 °C at frequencies 11...140 GHz

G.S. Bordonskiy<sup>1</sup>, A.O. Orlov<sup>1</sup>, Yu.B. Khapin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia*  
E-mail: lgc255@mail.ru

<sup>2</sup>*Space Research Institute RAS, Moscow, Russia*  
E-mail: yuhapin@gmail.com

While solving the problems of microwave radiation transferring in atmosphere aerosols, frozen earth covers and other natural and artificial dispersive media, it is essential to know dielectric parameters of supercooled volume water. Microwave properties of water have been well studied at positive temperatures, however, there are few works focused

on supercooled water. Measurements of dielectric permittivity have been taken only at the temperature to  $-18^{\circ}\text{C}$  at maximum frequency of 9.61 GHz. At the same time, there is a need in exact knowledge of electromagnetic water loss at lower temperatures and in a wide frequency range. It is especially required for a millimeter range where one can observe maximum specific attenuation of electromagnetic radiation. The main difficulty in such measurements is getting enough quantity of supercooled volume water for measurements at temperatures from  $-20^{\circ}\text{C}$  to  $-42^{\circ}\text{C}$ . In the present study, we used wet nanoporous silicate materials, i.e. silica gels with average pore diameter 6–9 nm for deep supercooling when measuring dielectric water parameters over a frequency interval of 11...140 GHz. Under certain conditions, it is possible to supercool water to a temperature of  $-90^{\circ}\text{C}$  which would be close to volume water according to its physical characteristics. The measurements made revealed a property unknown before, i.e. presence of some significant redundant losses at the temperatures below  $-30^{\circ}\text{C}$  as compared to the data from well-known models. For mathematical description of an imaginary part of relative dielectric permittivity, an additional summand represented as a sum of two Gaussian functions was introduced. One of them has an extremum close to  $-45^{\circ}\text{C}$ , another one has an extremum at  $-60\dots-80^{\circ}\text{C}$ . Additional attenuation at  $-45^{\circ}\text{C}$  is supposed to be connected with the second critical water point which has been found before when using computer simulation and below this temperature at  $-60\dots-80^{\circ}\text{C}$  determined by the solid matrix properties and ferroelectric ice “0”.

**Keywords:** supercooled water, microwaves, dielectric properties, nanoporous media, second critical point of water, ferroelectric ice “0”

Accepted: 27.01.2017

DOI: 10.21046/2070-7401-2017-14-3-255-270

## References

1. Antonov A.S., Batenin V.M., Vinogradov A.P., *Elektrofizicheskie svoistva perkolyatsionnykh sistem* (Electrophysical properties of percolation systems), Moscow: In-t vysok. temperatur, 1990, 117 p.
2. Bakhtina E. Yu., Eshevskii O. Yu., Il'in V.A., Korzhavchikov M.A., Frolov A.V., Osobennosti fazovykh perekhodov v plenkach svyazannoi vody na poverkhnosti granits dispersnykh sistem (Features of phase transitions in the films of bound water on the surface of dispersed systems borders), *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2001, Vol. 3, No. 2, pp. 136–142.
3. Benzar' V.K., *Tekhnika SVCh-vlagometrii* (Technique microwave moisture metering), Minsk: Vysshaya shkola, 1974, 350 p.
4. Bobrov P.P., Maslennikov N.M., Sologubova T.A., Etkin B.C., Issledovanie dielektricheskikh kharakteristik pochv v oblasti perekhoda vlagi iz svobodnoi v svyazannuyu na sverkhvysokikh chastotakh (Investigation of dielectric properties of soil at microwave frequencies in the transition of water from free to bound), *DAN SSSR*, 1989, Vol. 304, No. 5, pp. 1116–1119.
5. Bordonskii G.S., Krylov S.D., Strukturnye prevrashcheniya pereokhlazhdennoi vody v nanoporakh po dannym o pogloshchenii mikrovolnovogo izlucheniya (Structural transformations of supercooled water in nanopores, studied by microwave radiation), *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2012, Vol. 86, No. 11, pp. 1806–1812.
6. Bordonskii G.C., Orlov A.O., Shchegrina K.A., Dielektricheskie poteri v pereokhlazhdennoi porovoi vode na chastote 34 GGts (Electromagnetic losses of supercooled pore water at 34 GHz), *Izvestiya vuzov. Radiofizika*, 2016, Vol. 59, No. 10, pp. 906–915.
7. Bordonskii G.S., Dielektricheskie poteri presnogo l'da na SVCh (Dielectric loss freshwater ice at microwave frequencies), *Radiotekhnika i elektronika*, 1995, No. 11, pp. 1620–1622.
8. Bordonskii G.S., Orlov A.O., Perkolyatsionnyi mekhanizm zavisimosti dielektricheskoi pronitsaemosti melkodispersnykh sred (Percolation effect of change moisture dependence on dielectric permittivity of dispersed media), *Issledovanie Zemli iz kosmosa*, 2011, No. 4, pp. 12–18.
9. Bordonskii G.S., Filippova T.G., Vliyanie perkolyatsii na dielektricheskie svoistva merzlykh dispersnykh sred (Influence percolation on the dielectric properties of the dispersion medium frozen), *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2002, Vol. 4, No. 1, pp. 21–26.
10. Vinogradov A.P., *Elektrodinamika kompozitnykh materialov* (Electrodynamics of composite materials), Moscow: Editorial URSS, 2001, 208 p.
11. Ershov E.D., *Vlagoperenos i kriogennye tekstury v dispersnykh porodakh* (The moisture transfer and cryogenic textures in dispersed rocks), Moscow: Izd-vo MGU, 1979, 214 p.
12. Il'in V.A., Slobodchikova S.V., Etkin V.S., Laboratornye issledovaniya dielektricheskoi pronitsaemosti merzlykh peschanykh pochv (Laboratory investigations of the dielectric constant of frozen sandy soil), *Radiotekhnika i elektronika*, 1993, Vol. 38, No. 6, pp. 1036–1041.
13. Kask N.E., Perkolyatsiya i perekhod “metall-nemetall” pri lazernom isparenii kondensirovannykh sred (Percolation and transition “metal-nonmetal” during laser evaporation of condensed matter), *Pis'ma v ZhETF*, 1994, Vol. 60, No. 3, pp. 204–208.
14. Kutuzha B.G., Danilychev M.V., Yakovlev O.I., *Sputnikovyi monitoring Zemli: Mikrovolnovaya radiometriya atmosfery i poverkhnosti* (Remote sensing of the Earth: Microwave radiometry of the atmosphere and surface), Moscow: LENAND, 2016, 336 p.
15. Orlov A.O., Issledovanie mikrovolnovykh svoistv pereokhlazhdennoi vody v poristykh sredakh na chastotakh 34 i 94 GGts (Study of microwave properties of supercooled water in porous media at frequencies of 34 and 94 GHz), *Vestnik ZabGU*, 2016, Vol. 22, No. 8, pp. 14–20.
16. Parfenov V.A., Kirik S.D., *Poluchenie mezostrukturirovannykh silikatnykh materialov s kontroliruemymi razmerami por v prisutstvii tsetildimetilamina* (Preparation mesostructured silicate materials with controlled pore sizes in the presence tsetildimetilamina), *Trudy V Staverovskikh chtenii. Ul'trapresnye poroshki, nanostrukturny*,

- materialy: poluchenie, svoystva, primeneniye (Proc. Conf. V Staverovskie Reading. Ultrafresh Powders, Nanostructures Materials: Preparation, Properties and Application), Krasnoyarsk, 2009, pp. 318–322.
17. Khaken G., *Sinergetika* (Synergetics), Moscow: URSS: LENAND, 2015, 880 p.
  18. Sharkov E.A., *Radioteplovoye distantsionnoye zondirovaniye Zemli: fizicheskiye osnovy*: (Passive Microwave Remote Sensing of the Earth: Physical Foundations), Moscow: IKI RAN, 2014, 544 p.
  19. Shklovskii B.I., Efros A.L., *Elektronnyye svoystva legirovannykh poluprovodnikov* (The electronic properties of doped semiconductors), Moscow: Nauka, 1970, 416 p.
  20. Angell C.A., Oguni M., Sichina W.J., Heat capacity of water at extremes of supercooling and superheating, *J. Phys. Chem.*, 1982, Vol. 86, No. 6, pp. 998–1002.
  21. Anisimov M.A., Cold and supercooled water: a novel supercritical-fluid solvent, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2012, Vol. 6, No. 8, pp. 861–867.
  22. Bertolini D., Cassettari M., Salvetti G., The dielectric relaxation time of supercooled water, *J. Chem. Phys.*, 1982, Vol. 76, No. 6, pp. 3285–3290.
  23. Cadeddu M.P., Turner D.D., Evaluation of water permittivity models from ground-based observations of cold clouds at frequencies between 23 and 170 GHz, *IEEE Trans. Geosc. Rem. Sens.*, 2011, Vol. 49, No. 8, pp. 2999–3008.
  24. Castrillon S.R.-V., Giovambattista N., Arsay I.A., Debenedetti P.G., Structure and energetics of thin film water, *J. Phys. Chem. C*, 2011, Vol. 115, pp. 4624–4635.
  25. Cerveny S., Mallamace F., Swenson J., Vogel M., Xu L., Confined water as model of supercooled water, *Chem. Rev.*, 2016, Vol. 116, No. 13, pp. 7608–7625.
  26. Ellison W.J., Permittivity of pure water, at standard atmospheric pressure, over the frequency range 0–25THz and the temperature range 0–100°C, *J. Chem. Phys. Ref. Data*, 2007, Vol. 36, No. 1, pp. 1–18.
  27. Ellison W.J., English S.J., Lamkaouchi K., Balana A., Obligis E., Deblonde G., Hewison T.J., Bauer P., Kelly G., Eymard L., A comparison of ocean emissivity models using the Advanced Microwave Sounding Unit, the Special Sensor Microwave Imager, the TRMM Microwave Imager, and airborne radiometer observations, *J. Geoph. Res.*, 2003, Vol. 108, No. D21, pp. 4663–4677.
  28. Fedichev P.O., Menshikov L.I., Bordonskiy G.S., Orlov A.O., Experimental evidence of the ferroelectric nature of the  $\lambda$ -point transition in liquid water, *JETP Letters*, 2011, Vol. 94, No. 5, pp. 401–405.
  29. Franzese G., Stanley H.E., The Widom line of supercooled water, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, Vol. 19, pp. 205126/16.
  30. Hodge I.M., Angell C.A., The relative permittivity of supercooled water, *J. Chem. Phys.*, 1978, Vol. 68, No. 4, pp. 1363–1367.
  31. Komarov V., Wang S., Tang J., Permittivity and measurements, *Encyclopedia of RF and Microwave Engineering*, K. Chang (ed.), 2005, J. Wiley & Sons, Inc., pp. 3693–3711.
  32. Korobeynikov S.M., Drozhzhin A.P., Furin G.G., Charalambakos V.P., Agoris D.P., Surface conductivity in liquid-solid interface due to image force, *Proceedings of 2002 IEEE 14th International Conference on Dielectric Liquids. ICDL 2002*, pp. 270–273.
  33. Korobeynikov S.M., Melekhov A.V., Soloveitchik Yu.G., Royak M.E., Agoris D.P., Pyrgioti E., Surface conductivity at the interface between ceramics and transformer oil, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, Vol. 38, No. 6, pp. 915–921.
  34. Limmer D.T., Chandler D., Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores, *J. Chem. Phys.*, 2012, Vol. 137, pp. 044509/11.
  35. Meissner T., Wentz F.J., The complex dielectric constant of pure and sea water from microwave satellite observations, *IEEE Trans. Geosci. Rem. Sens.*, 2004, Vol. 42, No. 9, pp. 1836–1849.
  36. Quigley D., Alfè D., Slater B., Communication: On the stability of ice 0, ice i, and Ih, *The Journal of Chemical Physics*, 2014, Vol. 141, Issue 16, p. 161102.
  37. Ronne C., Thrane L., Astrand P.-O., Wallqvist A., Mikkelsen K.V., Keiding S.R., Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation, *J. Chem. Phys.*, 1997, Vol. 107, Issue 14, pp. 5319–5331.
  38. Rosenkranz P.W., A model for the complex dielectric constant of supercooled liquid water at microwave frequencies, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 2015, Vol. 53, Issue 3, pp. 1387–1393.
  39. Russo J., Romano F., Tanaka H., New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water, *Nature Materials*, 2014, Vol. 13, Issue 7, pp. 733–739.
  40. Schreiber A., Kotelsen I., Findeney G.H., Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, Vol. 3, pp. 1185–1195.
  41. Stanley H.E., Buldyrev S.V., Franzese G., Havlin S., Mallamace F., Kumar P., Plerou V., Preis T., Correlated randomness and switching phenomena, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2010, Vol. 389, Issue 15, pp. 2880–2893.
  42. Stogryn P.A., Bull H.T., Rubayi K., Iravanchy S., *The microwave permittivity of sea and fresh water*, Tech. Rep., 1995, GenCorp Aerojet, Azusa, Calif.
  43. Widom B., Some Topics in the Theory of Fluids, *J. Chem. Phys.*, 1963, Vol. 39, pp. 2808–2812.
  44. Zelsmann H.R., Temperature dependence of the optical constants for liquid H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in the far IR region, *Journal of Molecular Structure*, 1995, Vol. 350, No. 2, pp. 95–114.