

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт природных ресурсов, экологии и криологии
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

ГУРУЛЕВ Александр Александрович

**АНОМАЛЬНЫЕ РАДИОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
РАЗЛИЧНЫХ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ ВОДЫ**

1.3.4. Радиопизика

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

научный консультант – доктор физико-
математических наук,
профессор Г.С. Бордонский

Чита – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	8
Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХОЛОДНОЙ ВОДЫ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЛЯ РАЗВИТИЯ ГИДРОЛОГИИ	26
1.1. Физические характеристики переохлажденной и холодной воды	26
1.2. Холодная вода в природных и искусственных средах	39
1.3. Фазовые переходы холодной воды в гидросфере.....	52
1.4. Микроволновые характеристики холодной воды	56
1.5. Химические особенности холодной воды	62
1.6. Направления в развитии гидрологии	66
1.6.1. Изучение электрофизических и термодинамических характеристик холодной воды.....	66
1.6.2. Изучение поведения больших масс воды и льда	66
1.6.3. Развитие спутниковой гидрологии	67
1.7. Выводы и постановка задач	71
Глава 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ	75
2.1. Методики получения переохлажденной воды	77
2.1.1. Охлаждение воды в пористых средах	78
2.1.2. Получение переохлажденной воды при пластической деформации холодных кристаллов льда	80
2.2. Лабораторные исследования	82
2.2.1. Методика измерений относительной комплексной диэлектрической проницаемости холодной воды с использованием увлажненных дисперсных сред в резонаторах при полном их заполнении	82

2.2.2. Методика измерений коэффициентов затухания увлажненных дисперсных сред и холодной воды в широком интервале температур.....	87
2.2.3. Методика обнаружения фазовых переходов в холодной воде по микроволновым измерениям	91
2.3. Натурные измерения	94
2.3.1. Методика исследования проходящего микроволнового излучения через природные увлажненные дисперсные среды при изменении их термодинамической температуры в области отрицательных температур	95
2.3.2. Поляризационные исследования проходящего микроволнового излучения сквозь ледяной покров пресных и соленых водоемов	97
2.3.3. Методика исследований деформаций пресных ледяных покровов с целью поиска волн течений	99
2.3.4. Методика радиометрического обнаружения серебристых облаков в миллиметровом диапазоне	102
2.3.5. Радиолокационные методы исследований состояния пресных ледяных покровов в микроволновом диапазоне	105
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ХОЛОДНОЙ ВОДЫ, УВЛАЖНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД И ЛЬДА	111
3.1. Результаты резонаторных измерений диэлектрической проницаемости объемной воды. Усовершенствованная модель диэлектрической проницаемости холодной воды	112
3.2. Измерения электромагнитных параметров увлажненных дисперсных сред	126
3.2.1. Электромагнитные потери в замерзающем силикагеле	126
3.2.2. Измерение соленых льдов.....	128
3.2.3. Соленые льды вблизи точки эвтектики солей	131

3.2.4. Изучение увлажненного пеностекла при отрицательных температурах	133
3.3. Измерения электромагнитных потерь вблизи 0°C	135
3.4. Обсуждение полученных данных	139
Глава 4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ЖИДКИМИ НЕОДНОРОДНОСТЯМИ В ОБЪЕМЕ ЛЬДА.....	
4.1. Результаты измерений коэффициента отражения электромагнитной волны от ледяных образований в лабораторных условиях.....	141
4.2. Измерение фазы отраженной электромагнитной волны от природного ледяного покрова.....	145
4.3. Обнаружение автоволн локализованного пластического течения в пресном льду	149
4.4. Результаты радиопросвечивания ледяных покровов пресноводных водоемов	159
4.5. Исследования прохождения микроволнового излучения сантиметрового диапазона через дисперсную среду при температурах выше 0 °C	166
ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ХОЛОДНОЙ ВОДЫ	
5.1. Исследования по поиску льда 0	169
5.2. Предполагаемый механизм свечения серебристых облаков.....	174
5.3. Результаты исследований по обнаружению аморфного льда.....	193
5.4. Фазовые переходы в дисперсных средах	198
5.5. Значение знаний фазовых переходов холодной воды для гидрологии.....	216

Глава 6. ХОЛОДНАЯ ВОДА И НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В РАДИОФИЗИКЕ	221
6.1. Использование свойств холодной воды в спутниковой гидрологии...	221
6.2. Структура воды и некоторые направления радиофизических исследований в ее различных фазовых состояниях	227
6.3. Развитие атомной теории структуры воды	230
6.4. Исследование больших масс льда	231
6.5. Новый способ получения глубоко переохлаждённой воды и осуществления криохимических превращений	234
6.6. Итоги и перспективы исследований.....	235
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	238
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	239
СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	246
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	258

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

C_p – теплоемкость при постоянном давлении

C_v – теплоемкость при постоянном объеме

f – частота

f_0 – собственная частота пустого резонатора

$f_{\text{нмр}}$ – частота прямоугольного резонатора

HDL – вода высокой плотности

I – интенсивность излучения

LDL – вода низкой плотности

n – действительная часть коэффициента преломления

P – мощность электромагнитного излучения

r – радиус пор

t – время

T – термодинамическая температура в Кельвинах

T° – термодинамическая температура в градусах Цельсия

T_m – температура таяния

T_W – температура на линии Видома при нормальном атмосферном давлении

T_H – температура гомогенной нуклеации

$T_{\text{я}}$ – радиояркостная температура

V – объем

W – линия Видома

W' – весовая влажность в процентах

α – коэффициент поглощения электромагнитной волны

Δf – разность частот

$\dot{\epsilon}$ – комплексная диэлектрическая проницаемость

ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость

ϵ' – действительная часть относительной комплексной диэлектрической проницаемости

ε'' – мнимая часть относительной комплексной диэлектрической проницаемости

μ – дипольный момент

τ – время релаксации

ω – циклическая частота

ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа относится к исследованию микроволновых свойств холодной воды в температурном интервале $-70...+4$ °С. Полученные результаты будут интересны специалистам, занимающимся дистанционными микроволновыми исследованиями природных объектов, находящихся в данном интервале температур.

Актуальность темы исследования. Развитие радиофизических методов исследования природных объектов невозможно без детального исследования электромагнитных характеристик вещества. Это, в частности, относится и к одной из наиболее важных составляющих многих природных сред – воде, в ее жидком и твердом состояниях. Широкое распространение воды на Земле, а также значимость этого вещества для биосферы определяют актуальность исследования ее радиофизических характеристик. Особо интересно то, что в последние два десятилетия была разработана новая физическая модель воды, основанная на ее микроскопических особенностях. По современным представлениям структура воды определяется существованием двух видов кластеров: низкой и высокой плотности (LDL – low density liquid и HDL – high density liquid), концентрация которых зависит от температуры. Кластеры этих двух видов, взаимодействуя друг с другом на пикосекундных временах, определяют все аномалии воды. Одна из таких аномалий – вторая критическая точка, существующая вблизи температуры -60 °С и давлении 100 МПа. Со второй критической точкой связана линия Видома (Widom-line). Эта линия – область в фазовом пространстве давление-температура, в которой наблюдается рост флуктуации энтропии и плотности воды, что приводит к необычным физико-химическим характеристикам у переохлажденной воды. Например, при нормальном атмосферном давлении и температуре -45 °С (точка на линии Видома) была обнаружена особенность сингулярного характера. При приближении к этой температуре, по данным

измерений, резко возрастают теплоемкость при постоянном давлении, коэффициент объемного расширения и изотермическая сжимаемость. Следует отметить, что можно ожидать и необычные микроволновые характеристики воды в области линии Видома и в интервале температур $+4 \dots -70$ °C. В указанной области температур также наблюдается аномалия плотности воды. Вода в данном интервале температур в настоящей работе названа «холодной» водой.

В настоящее время весьма актуальной является задача разработки единого подхода к исследованию электромагнитных характеристик воды, льда и увлажненных дисперсных сред для анализа радиотепловых и радиолокационных данных, используемых при изучении гидросферы, криосферы, атмосферы и биосферы.

Степень разработанности темы: Начальный этап исследований электромагнитных характеристик воды и льда в микроволновом диапазоне относится к 40-м годам прошлого столетия [Collie et al., 1946; Hasted et al., 1948; Haggis et al., 1952]. Данные исследования приобрели большую актуальность при развитии дистанционных методов измерений [Dicke, 1946], с первыми микроволновыми измерениями земной поверхности и атмосферы на ИСЗ «Космос-243», «Космос-284» [Башаринов и др., 1974; Гурвич, Кутуза, 2010]. В дальнейшем начались более детальные исследования, прежде всего комплексной диэлектрической проницаемости воды и льда в широком диапазоне частот [Александров Д.В., Бобров П.П., Митник Л.М., Романов А.Н., Садовский И.Н., Шарков Е.А., Davidson D.W., Cole R.H., Meissner Th., Wentz F.J., Stogrin A., Bull H.T., Rubayi K., Iravanchy S.]. Были выполнены исследования и переохлажденной воды до температур -20 °C [Nilsson A., Schreck S., Perakis F., Анисимов М.А., Кутуза Б.Г., Stahlberg R., Yoo H., Matsumoto M., Yagasaki T., Tanaka H., Palmer J.C., Poole Peter H., Sciortino F., Debenedetti P.G.], а также проведены эксперименты по изучению свойств пресных и соленых льдов [Fujita et al., 2000; Бордонский, 1995]. Для интерпретации радиофизических свойств воды, в основном, использовалась

модель диэлектрической проницаемости Дебая, причем была показана более высокая точность модели с двумя частотами релаксации [Meissner, Wentz, 2004]. В настоящее время из обобщения экспериментальных данных предложена более широкополосная модель (до терагерцовых частот) для трех частот релаксации и интервала температур от $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Vinh et al., 2023].

Необходимо отметить, что большую сложность для исследователей представили измерения диэлектрической проницаемости глубоко переохлажденной воды, что определяется сложностью получения макрообъемов этого вещества. В связи с этим область температур от $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зарубежной научной литературе называют «no man's land» что можно перевести как «недоступная область» (Cerveny S., Mallamace F., Sellberg J.A.). Для данной области отсутствуют разработанные технологии получения метастабильной объемной воды и, обычно, эксперименты ограничены температурами не ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. После работ [Bertolini et al., 1982], где на частоте 9,8 ГГц были выполнены измерения действительной и мнимой части относительной диэлектрической проницаемости при охлаждении эмульсии воды до $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, определенное продвижение за более чем 30 лет было сделано в работе [Орлов, 2016]. В этой работе для получения переохлажденной воды использованы нанопористые силикатные материалы. В них удалось охладить объемную воду до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и определить ее фактор потерь до частот $\sim 140\text{ ГГц}$. Однако отсутствие полной модели диэлектрической проницаемости глубоко переохлажденной воды и технические сложности не позволили измерить действительную часть относительной диэлектрической проницаемости.

Подход, предложенный в данной диссертационной работе, позволяет подойти к решению проблем микроволновых измерений холодной воды и льда на основе развитых современных представлений о ее структуре на молекулярном уровне. В настоящее время теоретические исследования структуры воды существенно опережают экспериментальные, что не

позволяет выбрать наиболее адекватную электродинамическую модель и, соответственно, предсказывать микроволновые характеристики холодной воды, близкой по свойствам к объемной метастабильной воде. Такая вода с аномальными физическими характеристиками (в интервале $-70...+4$ °C) существует в больших количествах в пористых средах, биологических тканях, в водоемах и других многочисленных природных образованиях.

Основная цель исследования заключалась в развитии общего подхода к изучению электромагнитных свойств воды и льда на основе современных достижений в области физико-химии воды, в которых холодная вода является общим объектом, связывающим электрофизические параметры переохлажденной воды ($-70...0$ °C) и воды вблизи температуры фазового перехода ($0...+4$ °C). При этом вода рассматривается, как образование, состоящее из двух видов кластеров LDL и HDL, находящихся в процессе перестройки на пикосекундных временах. Такой подход позволил выбрать направление исследования радиофизических характеристик переохлажденной воды и льда для более эффективного развития радиотепловых (пассивных) и радиолокационных (активных) методов дистанционного зондирования гидросферы.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

- проанализировать имеющуюся в современной литературе информацию о физических, в том числе микроволновых, свойствах холодной воды и увлажненных дисперсных сред в интервале температур $-70...+4$ °C на частотах $1...300$ ГГц;

- сформулировать единый подход и выработать конкретные направления исследований холодной воды и льда на основе современных знаний их физико-химических особенностей: изучить электромагнитные свойства объекта, в том числе в составе дисперсных сред; исследовать связи физико-химических аномалий сред с их электромагнитными характеристиками; определить реакцию электромагнитных характеристик мерзлых сред на

динамические процессы (деформацию и течение сред, нагревание-охлаждение);

- исследовать микроволновые диэлектрические характеристики холодной воды, близкой по характеристикам к метастабильной объемной воде во всем интервале температур и частот ее существования, а также природных образований, ее содержащих;

- изучить фазовые переходы глубоко переохлажденной воды при температуре -23°C (образование льда 0) и -45°C (температура на линии Видома) и их влияние на электромагнитные характеристики сред;

- разработать методики микроволнового активного и пассивного дистанционного исследования характеристик холодной воды и объектов содержащих ее в их статическом и динамическом состояниях (по волнам пластической деформации);

- исследовать особенности параметров переохлажденной воды вблизи температуры -45°C и нормальном атмосферном давлении (точки на линии Видома) и возможное криохимическое превращение вещества с регистрацией при измерениях методами микроволновой спектроскопии;

- сформулировать новые задачи спутниковой гидрологии на основе результатов исследования микроволновых характеристик холодной воды.

Методология и методы исследований

Исследования базировались на представлениях о физических характеристиках воды и ее аномалиях в области температур $-70...+4^{\circ}\text{C}$, определяемых поведением кластеров воды LDL и HDL. Микроволновые особенности холодной воды представляют особый интерес для развития радиолокации гидросферы Земли. В этой области температур можно также ожидать весьма необычных электромагнитных свойств разнообразных объектов природной среды, как для воды, находящейся в свободном состоянии, так и в поровом пространстве, а также на контактных слоях с другими средами. Термодинамические свойства холодной воды связываются

с ее фазовыми переходами, которые могут проявляться в особенностях радиофизических характеристик объектов гидросферы.

Исследования опирались на микроволновую спектроскопию, как весьма эффективный метод бесконтактных электромагнитных измерений в микроволновом диапазоне в лабораторных условиях, а также на исследования радиометрическими и радарными методами при выполнении полевых работ. Были усовершенствованы методики получения холодной воды. Разработаны установки и методики для выполнения лабораторных и натурных приземных радиометрических измерений в частотном интервале 1...300 ГГц. Выполнялись также электрофизические исследования на низких частотах 10...100 кГц. В натурных условиях были исследованы динамические явления, вызванные пластической деформацией, при которой изменяются микроволновые передаточные и отражательные характеристики ледяных структур. В этом случае в объекте наблюдаются процессы самоорганизации и в его структуре образуются упорядоченные объекты, состоящие из льда и воды.

На базе развиваемого подхода впервые разработан единый метод к исследованию глубоко переохлажденной воды и льда, как особого природного объекта «холодная» вода, представляющего интерес в разнообразных задачах дистанционного зондирования гидросферы.

Объект настоящего исследования – радиофизические характеристики и фазовые состояния холодной воды при дистанционном зондировании. Исследована диэлектрическая проницаемость на частотах 1...300 ГГц, фазовые переходы воды в области $-70...+4$ °С при давлении 0,1 МПа и их связь с радиофизическими аномалиями холодной воды. Разработаны и проанализированы методики изучения микроволновых характеристик ряда объектов природной среды (облачные образования, увлажненные пористые среды, растительные покровы, природные ледяные образования, искусственные сорбенты) и поставлены новые задачи дистанционного зондирования.

Научная новизна:

1. Впервые выделен физически обоснованный особый объект гидросферы – холодная вода (объемная вода при температурах $-70...+4\text{ }^{\circ}\text{C}$), определяющая многие особенности электромагнитных характеристик природных образований в гидросфере.

2. Изучены электромагнитные характеристики холодной воды, близкой по своим свойствам к объемной метастабильной воде; усовершенствована двухчастотная модель Дебая диэлектрической проницаемости, основанной на характеристике холодной воды; получены новые данные о зависимости действительной и мнимой части относительной диэлектрической проницаемости от частоты ($1...300\text{ ГГц}$) и температуры ($-70...+4\text{ }^{\circ}\text{C}$); существенно уточнены данные для температур ниже $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точность значений мнимой части диэлектрической проницаемости повышена в несколько раз).

3. Предложены новые методики микроволновых измерений характеристик искусственных образцов и природных объектов, содержащих в своем составе холодную воду: измерения диэлектрических характеристик холодной воды в дисперсной среде в резонаторах повышенного размера для усреднения локальных вариаций характеристик среды; измерения микроволнового свечения мезосферных облаков; определение возможного схода горных ледников по начальным признакам течения льда методом активной локации; методика изучения состояния воды в древесной растительности при ее просвечивании в условиях переменных температур.

4. На основании предложенной в работе методики микроволновых исследований сегнетоэлектрических дисперсных сред, впервые экспериментально обнаружена, в области температур холодной воды, новая метастабильная кристаллическая модификация льда – лед 0. Лед 0, согласно теоретическим исследованиям, образуется только из переохлажденной воды при температурах ниже $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Russo et al., 2014] и существует в многочисленных образованиях гидросферы. В экспериментах показано, что

поверхностные слои льда 0 на диэлектрических частицах, в том числе из гексагонального льда Ih, обладают плазмонными свойствами из-за образования нанометровых контактных слоев с высокой электропроводностью. Плазмонные резонансы поверхностных мод создают сильное поглощение и рассеяние излучений до частот микроволнового диапазона, что может найти применение при исследовании атмосферных ледяных частиц и конденсированной воды при низких температурах. Высказана гипотеза, что данный эффект определяет свечение серебристых мезосферных облаков на частотах ниже плазменной частоты носителей заряда в контактных слоях. В экспериментах обнаружено увеличение радиояркостной температуры на 5 К при появлении серебристых облаков на частотах от 20 ГГц до 125 ГГц.

5. Открыты автоволны пластического течения во льду при механических воздействиях на среду с использованием новой методики микроволновой спектроскопии. Она основана на измерениях экстинкции вблизи частоты 13 ГГц и в полосе частот $\sim 0,5$ ГГц. Волны течения представляют собой чередование кристаллического и аморфного состояния (т.е. твердого и жидкого), что можно использовать для дистанционной регистрации механических подвижек больших масс льда, в том числе в начальной стадии «ползучести» ледников.

6. Впервые с использованием микроволновых измерений показано существование второй критической точки воды по проявлению вариаций экстинкции на линии Видома при температуре -45 °С и давлении 0,1 МПа. Микроволновое подтверждение существования линии Видома указывает на существование второй критической точки воды, где имеет место предсказанное в физико-химии сосуществование двух видов воды LDL – низкой и HDL – высокой плотности. Микроволновая методика измерений может быть использована для уточнения положения второй критической точки воды в фазовом пространстве давление-температура.

7. Сформулированы новые задачи дистанционного зондирования на основе особенностей характеристик холодной воды: необходимость исследования плазмонных эффектов, существенно изменяющих электромагнитные характеристики дисперсных сред; определение начальной стадии (подготовки) схода горных ледников по возникновению медленных волн пластической деформации, наиболее сильно рассеивающих микроволновое излучение вблизи 13 ГГц; подход к измерению диэлектрической проницаемости холодной воды при глубоком переохлаждении в терагерцовом диапазоне и обоснование необходимости развития исследований микроволновых аномалий, радиометрии и спектроскопии дисперсных сред, содержащих холодную воду.

8. Экспериментально исследована возможность ускорения криохимических реакций с участием воды вблизи -45°C и ее регистрация по микроволновой экстинкции на примере возникновения вариаций проходящей мощности излучения в водных растворах йодистого калия, перекиси водорода и других веществ, помещенных в пористую среду.

Предмет защиты. Совокупность полученных результатов можно квалифицировать как научное достижение, связанное с решением **крупной научной задачи**, направленной на дистанционные радиофизические исследования гидросферы и связанной с ней другими оболочками Земли: криосферой, атмосферой, биосферой и литосферой – для восстановления параметров объектов, содержащих холодную воду. В настоящее время отсутствует единый подход к решению данной проблемы, начиная с неполных данных о значениях диэлектрической проницаемости глубоко переохлажденной воды в микроволновом диапазоне. Выполненное исследование представляет собой существенный вклад в мировую науку как в области теории, а также в области получения новых сведений о радиофизических характеристиках гидрологических объектов, так и для практики развития дистанционных измерений.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Холодная объемная вода обладает не только аномальными термодинамическими, но также и особыми электрофизическими, в том числе микроволновыми свойствами, что обосновывает ее выделение в особый объект гидросферы. Исследованные микроволновые характеристики холодной воды, в том числе находящейся в дисперсных средах, позволяют сформулировать новые задачи и осуществить дистанционное измерение параметров различных объектов земных оболочек, содержащих воду, при температурах $-70...+4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Уточненная электродинамическая модель Дебая комплексной относительной диэлектрической проницаемости холодной воды, основанная на современных представлениях о микроскопическом строении воды в виде кластеров легкой (LDL – low density liquid) и тяжелой (HDL – high density liquid) воды, охватывает области температур до значения $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в диапазоне $1...300\text{ ГГц}$ с двумя частотами релаксации. Модель и усовершенствованная методика резонаторных измерений с использованием высших типов колебаний резонатора позволили повысить точность значений диэлектрической проницаемости холодной воды в несколько раз при температурах ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с существующими моделями.

3. Ранее неизвестный фазовый переход холодной воды и существование второй критической точки, определенные с использованием радиофизических измерений, а именно: 1) образование метастабильного сегнетоэлектрического льда 0, при температурах ниже $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2) микроволновые аномалии воды вблизи $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $0,1\text{ МПа}$ (на линии Видома) – локусе повышенных флуктуаций энтропии и плотности воды, определяемые ее второй критической точкой сосуществования двух жидкостей LDL и HDL. Фазовые превращения изменяют электрофизические характеристики мерзлых сред, что позволяет исследовать их электрическую структуру методами микроволновой спектроскопии.

4. Впервые обнаруженное динамическое явление – автоволны пластического течения в пресном льду с характерной длиной волны порядка

одного сантиметра при температурной деформации льда в лабораторных и натуральных условиях по рассеянию поляризованного излучения вблизи 13 ГГц в полосе частот 0,5 ГГц.

5. Новые методики спутниковой гидрологии и спектроскопии холодной воды в различных фазовых состояниях (жидком, твердом, в дисперсных средах) на основе регистрации рассеяния излучения на структурах из льда 0 и волн течения в облачных образованиях, ледниках, ледяных покровах: способ регистрации катастрофических явлений (подготовка схода горных ледников); методика изучения аномальных рассеяний излучения облачной атмосферы – мезосферных серебристых облаков из-за резонанса поверхностных плазмонных мод), определяемых малыми ледяными частицами со льдом 0; методика радарного определения деформации ледяных покровов, вызванной механическими воздействиями, по рассеянию излучения волнами течения; методика диэлектрической спектроскопии дисперсных сред при образовании структур с сегнетоэлектрическим льдом 0 и возникновении плазмонных резонансов.

Достоверность полученных результатов подтверждается соответствием современным теоретическим общефизическим представлениям о воде, достаточным объемом и воспроизводимостью экспериментальных данных, результатами лабораторных и полевых экспериментальных исследований, выполненных с применением современных методов анализа, использованием стандартных и специальных методик измерений микроволновых диэлектрических характеристик вещества, совпадением результатов с работами других исследователей, а также использованием современного аттестованного измерительного оборудования.

Научная и практическая значимость

Основные теоретические и практические результаты диссертации были получены в рамках выполнения государственных заданий с 2006 г. по настоящее время по темам СО РАН, ФАНО РФ, Министерства науки и

высшего образования РФ и включены в 17 годовых научно-технических отчетов лаборатории геофизики криогенеза ИПРЭК СО РАН.

Теоретическая значимость работы. Расширены представления о воде, как особом объекте гидрофизики, на основе современных физико-химических теорий структуры и показана необходимость исследования ее радиофизических и термодинамических характеристик.

1. Предложен общий подход к рассмотрению радиофизических характеристик воды в интервале температур $-70...+4$ °С и впервые введено физически обоснованное понятие «холодная вода». Данное понятие использовано для объяснения аномальных электромагнитных характеристик различных образований гидросферы и фазовых переходов воды. Выделенный интервал температур холодной воды соответствует аномалии плотности, которая уменьшается при понижении температуры в этом интервале.

2. Уточнена теория электродинамической релаксации Дебая с двумя частотами релаксации для холодной воды на основе современных представлений о ее структуре, состоящей из кластеров LDL (низкой) и HDL (высокой) плотности. Предложена и обоснована методика микроволновых измерений диэлектрической проницаемости холодной воды для частот от 1 ГГц до 300 ГГц.

3. Впервые рассмотрена линия Видома в формировании аномалий радиофизических характеристик дисперсных сред. Показано, что в земных оболочках в области линии Видома возможно ускорение криохимических превращений, которые могут регистрироваться при микроволновой спектроскопии. Данный подход открывает широкие возможности использования радиоспектроскопии для исследования критических явлений и физико-химических превращений в разнообразных природных объектах в области температур вблизи линии Видома (например, при -45 °С для давления 0,1 МПа).

4. Рассмотрена электромагнитная модель ледяных частиц, содержащих сегнетоэлектрический лед 0, и показано возникновение в них резонанса

поверхностных плазмонных мод, сильно влияющего на экстинцию электромагнитных излучений. Эффект возникает на частотах ниже плазменной частоты в тонких проводящих слоях на границе льда 0 с другими диэлектриками, включая лед Ih. Предложена гипотеза свечения серебристых мезосферных облаков на основе механизма плазмонного резонанса в ледяных частицах, покрытых льдом 0, при температурах ниже $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Плазмонный резонанс в ледяных структурах на частотах видимого, ИК и микроволнового диапазонов открывает возможность совершенствования электромагнитных моделей объектов холодной атмосферы при температурах в области «no man's land».

5. Выполнено теоретическое рассмотрение медленных волн пластического течения со скоростью $10^{-5}\dots 10^{-4}$ м/с и длиной волны ~ 1 см в пресном льду, которые создают дифракционные решетки, наиболее сильно рассеивающие микроволновое излучение вблизи 13 ГГц.

6. Исследование создало теоретический базис для развития моделей, необходимых для решения задач переноса излучений через объекты гидросферы, криосферы и атмосферы, содержащих холодную воду, на частотах $1\dots 300$ ГГц, а также развития модели Дебая в терагерцовой области спектра при низких температурах.

Практическая значимость. Теоретические результаты и полученные новые экспериментальные данные определяют практическую значимость исследования.

Новые экспериментальные данные.

1. Открыта новая метастабильная кристаллическая модификация льда – лед 0, являющийся сегнетоэлектриком, который образуется при температуре ниже $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при давлении 0,1 МПа).

2. Измерена диэлектрическая проницаемость воды, впервые определенная при температурах ниже $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ для частотного интервала $1\dots 300$ ГГц.

3. Показано существование линии Видома по микроволновым характеристикам воды, находящейся в нанопористых силикатных материалах и имеющая свойства объемной воды вблизи температуры -45°C при давлении 0,1 МПа.

4. Обнаружены волны пластического течения, создающие в пресном льду дифракционные решетки. Постоянная решетки равна ~ 1 см. Волны течения сильно рассеивают электромагнитные излучений на частотах сантиметрового диапазона с экстремумом вблизи 13 ГГц.

5. Обнаружено отражение теплового излучения Солнца на частотах от 20 ГГц до 125 ГГц от серебристых мезосферных облаков. Измеренное возрастание радиояркости серебристых облаков составило приблизительно 5 К на всех частотах. Высказана гипотеза об их свечении, которое определяется резонансом поверхностных плазмонных мод на малых ледяных частицах из льда 0. Гипотеза подтверждена лабораторными измерениями, при осаждении паров воды на холодные подложки при температуре ниже -23°C .

Практическая значимость исследования следующая:

- введено понятие о новом объекте «холодная вода» – области, где можно ожидать проявлений особых электромагнитных характеристик увлажненных дисперсных сред, что имеет место эвристическую ценность для развития дистанционного зондирования и спектроскопии природных и искусственных сред;

- экспериментальные данные и полученные аналитические зависимости могут использоваться для расчетов микроволновых характеристик различных объектов, содержащих холодную воду, что существенно улучшает результаты электродинамических моделей объектов (облачные образования, аэрозоли, снежные и ледяные покровы, растительность, инженерные сооружения);

- открытие метастабильного сегнетоэлектрического льда 0, достаточно устойчивого в природной среде, позволяет существенно продвинуться в

понимании процессов фазовых превращений при низких температурах; это знание необходимо при решении задач распространения электромагнитных волн от радиочастотного до видимого диапазона в холодных природных образованиях;

- возможность использования методов микроволновой спектроскопии для изучения фазовых превращений с участием воды, а также критических явлений вблизи линии Видома, на которой возможно ускорение криохимических превращений; это представляется важным для различных сфер деятельности в биологии, медицине, сельском хозяйстве, в хозяйственной деятельности в районах Арктики и Субарктики;

- плазмонный резонанс в дисперсной природной среде при фазовом переходе воды в лед 0 позволяет предложить новые методики дистанционного зондирования мезосферы и стратосферы; данный эффект может использоваться и при дистанционных измерениях разнообразных объектов в условиях резко континентального климата, например, при определении структурообразования холодных приземных туманов и промышленных аэрозолей;

- мониторинг волн пластического течения при спутниковой радиолокации позволит регистрировать подготовку горных ледников к образованию ледяных лавин и предупреждать о катастрофических явлениях, связанных с движением больших масс льда;

- новые данные об аномальных электромагнитных характеристиках льда и холодной воды могут использоваться при микроволновом зондировании Антарктиды, Луны, холодных планет Солнечной системы и их спутников, а также других космических объектов: комет, астероидов, пылевых образований;

- результаты исследований приняты к внедрению на предприятиях Сибирской угольной компании, в учебных курсах Забайкальского государственного университета;

- получен патент на изобретение.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях, семинарах и симпозиумах: International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics/Atmospheric Physics (2007, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2023); Международная открытая конференция "Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса" (Москва, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024); Третья Всероссийская научная конференция с международным участием «Геологическая эволюция и взаимодействия воды с горными породами» (Чита, 2018); Международный симпозиум "Изменения климата и окружающей среды Центральной Азии" «Забайкалье в геополитике России» (Чита, 2003); Международная научно-практическая конференция «Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов» (Чита, 2014, 2015, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023); Всероссийская научная конференция. «Распространение радиоволн» (Иркутск, 2014); Международная научно-практическая конференция «Экологическая и техносферная безопасность горнопромышленных регионов» (Екатеринбург, 2016); Всероссийская конференция с международным участием "Эволюция биосферы и техногенез" VI Всероссийского симпозиума с международным участием "Минералогия и геохимия ландшафта горно-рудных территорий" и XIII Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана "Рациональное природопользование", "Современное минералообразование", посвященных 35-летию ИПрЭК СО РАН (Чита, 2016); Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы радиофизики» (Томск, 2008).

Личный вклад автора

- проведен анализ современного состояния решения задач распространения микроволнового излучения в объектах гидрологии, выработан подход к их решению для целей радиозондирования; впервые

выделен особый объект гидросферы «холодная» вода, для которой на основе физико-химических аномалий начато изучение радиофизических характеристик;

- предложены методики исследования микроволновых характеристик холодной воды и льда в интервале температур $-70...+4$ °С и выполнены экспериментальные исследования с обработкой полученных данных для частотного интервала $1...300$ ГГц;

- экспериментально показано существование новой кристаллической модификации метастабильного льда 0 , образующегося при температурах ниже -23 °С; методика доказательства его существования основана на резонансе плазмонных поверхностных колебаний в наноструктурированных островковых пленках;

- высказана гипотеза о физическом механизме свечения серебристых мезосферных облаков, определяемом резонансом поверхностных плазмонных мод на малых ледяных частицах, покрытых льдом 0 , и выполнены радиометрические измерения отраженного от них излучения Солнца на частотах $20...125$ ГГц, подтвердивших гипотезу;

- выполнено исследование волн пластического течения и предложен метод его регистрации по измерениям экстинкции и отражения излучения; при зондировании льда вблизи частоты 13 ГГц установлено существование автоволн пластического течения;;

- предложено использование результатов изучения характеристик холодной воды в объектах геосфер для дистанционной регистрации их состояния и параметров – подготовки схода горных ледников, наблюдений «серебристых» облаков, состояния растительных покровов в зимнее время, криохимических превращений вблизи линии Видома, аномалий экстинкции излучения и ряда других результатов для решения задач микроволнового дистанционного зондирования.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация соответствует формуле специальности «1.3.4. Радиофизика» и относится к области исследования, указанной в паспорте специальности под номером 5 в части «Разработка новых методов и принципов активной и пассивной дистанционной диагностики окружающей среды, основанных на современных методах решения обратных задач. Создание систем дистанционного мониторинга геосферы, гидросферы, ионосферы, магнитосферы и атмосферы».

Публикации

Основные результаты диссертации представлены в 82 работах, проиндексированных в РИНЦ: 81 статьи в изданиях из перечня ВАК, 1 – в других рецензируемых периодических научных изданиях. Среди указанных публикаций на момент завершения диссертации 33 проиндексированы в системе Web of Science (WoS), 48 – в Scopus. Индекс Хирша автора: в РИНЦ – 11, в WoS – 4, в Scopus – 4. Общее число цитирований работ автора в системе РИНЦ – 453.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 285 страницах машинописного текста, включает 123 рисунка, 4 таблицы, список литературы из 343 наименований.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность своему научному консультанту, профессору Георгию Степановичу Бордонскому, который привлек мое внимание к тематике исследования микроволновых свойств увлажненных дисперсных сред и пресного льда, в результате чего была представлена к защите настоящая диссертация. Автор благодарит коллектив лаборатории геофизики криогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, которые активно помогали в осуществлении полевых исследований в зимний период времени.

Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХОЛОДНОЙ ВОДЫ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЛЯ РАЗВИТИЯ ГИДРОЛОГИИ

В данной главе приводится аналитический обзор состояния изученности физико-химических характеристик холодной воды и их влияния на развитие гидрологии, в частности на спутниковую гидрологию. Приведен обзор результатов исследования характеристик холодной воды в переохлажденных дисперсных природных и искусственных средах.

1.1. Физические характеристики переохлажденной и холодной воды

Как известно, чистая вода кристаллизуется при нормальном атмосферном давлении при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Зацепина, 1998]. Однако при медленном понижении температуры и отсутствии внешних воздействий она может находиться в метастабильном состоянии до температуры $\sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$. В холодных конвективных облаках наблюдали температуру переохлаждения капелек воды до $-37,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Rosenfeld, Woodley, 2000]. Поэтому естественной точкой отсчета при исследованиях является $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (давление $0,1\text{ МПа}$), ниже которой воду называют *переохлажденной*, находящейся в метастабильном состоянии. Для чистой объемной воды ее кристаллизация происходит за счет флуктуационного образования зародышей кристаллов льда (обычно льда Ih). Такая кристаллизация носит название гомогенной. При понижении температуры вероятность образования кристаллов увеличивается и резко возрастает ниже $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$. По этой причине область температур от $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ носит название «no man's land», что можно перевести как «недоступная область» [Stanley et al. 2010; Limmer, Chandler, 2011]. Ниже $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет место стеклование воды, при котором время релаксации микроскопических структур воды и их параметров достигает 100 с .

Если вода содержится в порах, ее температура замерзания понижается из-за взаимодействия со стенками пор. В этом случае вода находится в

равновесном состоянии, хотя и при температуре ниже 0 °С. В зависимости от материала стенок пор и их размеров часть воды, прилегающая к поверхности, будет в связанном состоянии, а часть ее может иметь структуру, близкую к структуре объемной воды.

Интерес к изучению переохлажденной воды возник после открытия наиболее яркой аномалии сингулярной точки или λ -точки [Вода и водные растворы..., 1985; Mallamace et al. 2020]. Эксперименты по измерению теплоемкости при постоянном давлении, коэффициентов изотермической сжимаемости и объемного расширения при аппроксимации в область более низкой температуры выявили их резкое возрастание при приближении к -45 °С – рис. 1.1.; 1.2.; 1.3.

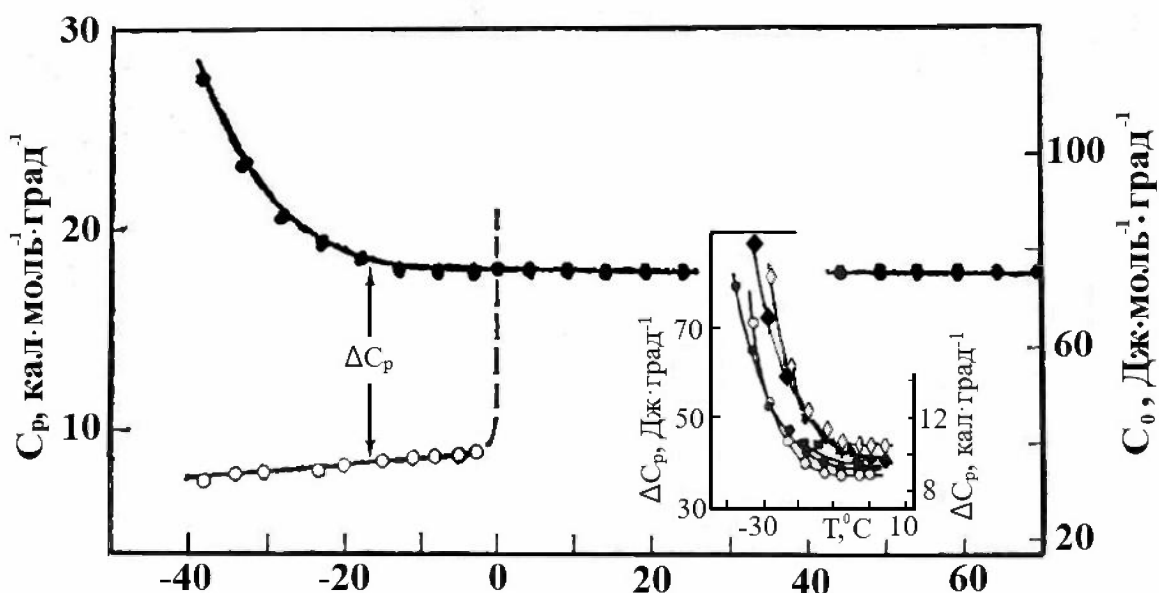


Рисунок. 1.1. Температурная зависимость значений теплоемкости воды в области переохлаждения, полученная на образцах эмульсии воды. На вставке зависимости разности между значениями теплоемкости льда и переохлажденной воды и льда окиси дейтерия от температуры, полученные методом дрейфовой калориметрии (○ – эмульгированная вода; ◇ – эмульгированная окись дейтерия) и дифференциальной сканирующей калориметрии (● – эмульгированная вода; ◆ – эмульгированная окись дейтерия; ■ – объемная вода) [Вода и водные растворы..., 1985]

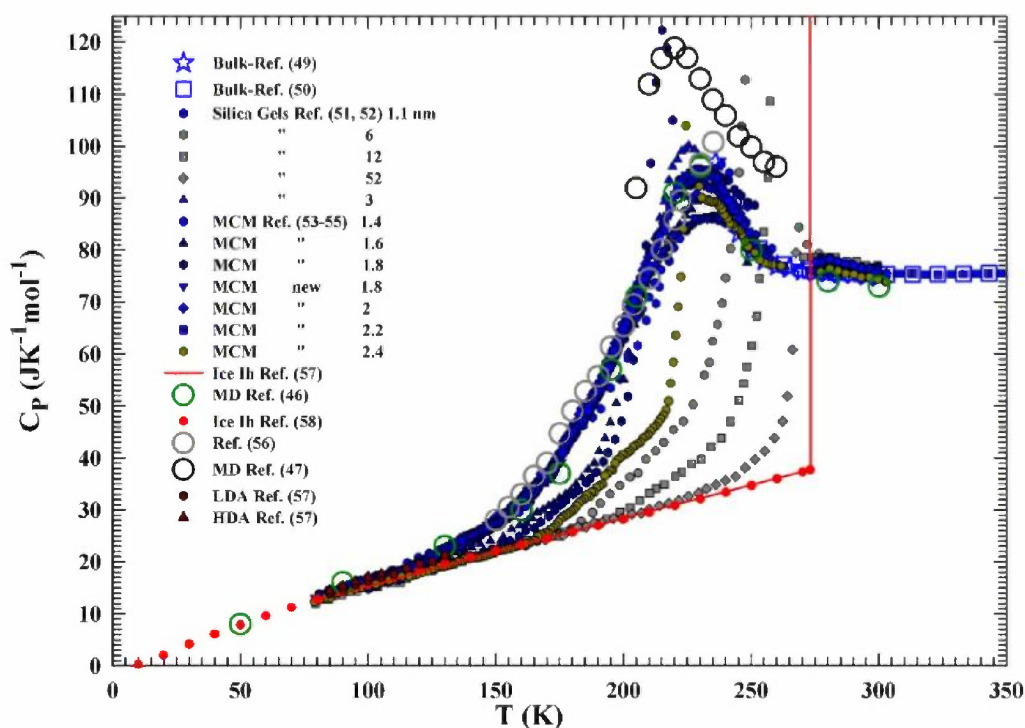


Рисунок. 1.2. Приращение теплоемкости по сравнению со льдом Ih [Mallamace et al. 2020]

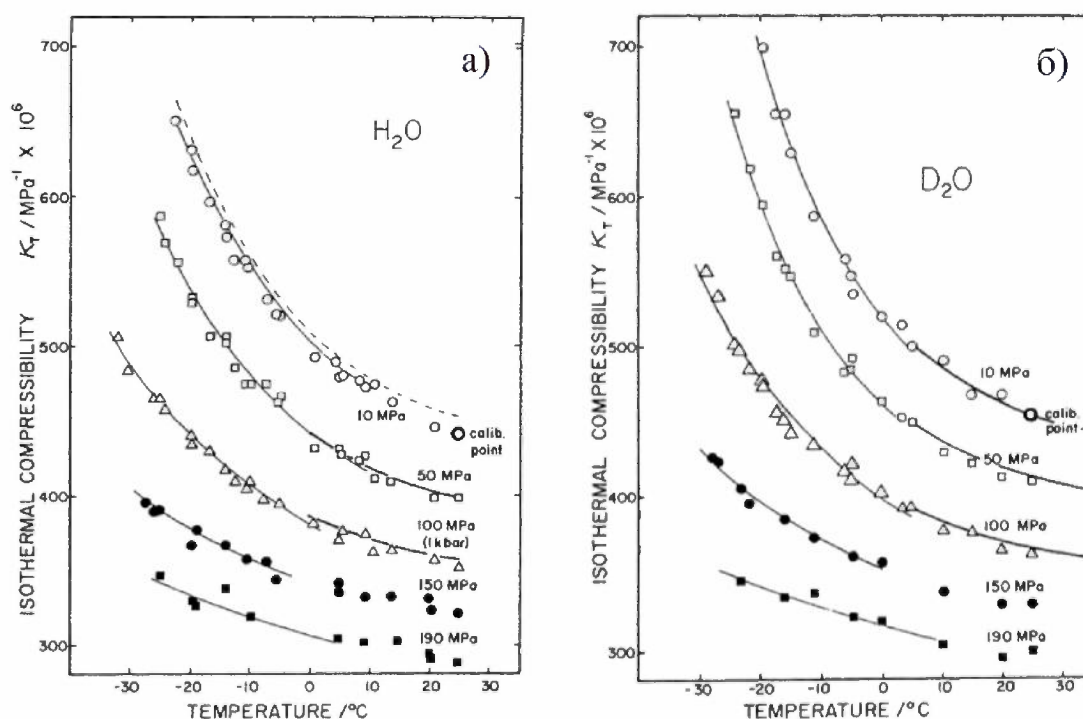


Рисунок. 1.3. Изотермическая сжимаемость переохлажденных H_2O (а) и D_2O (б) по данным исследования капиллярным методом. Толстыми линиями обозначены данные в стабильной области. Штриховая линия в случае H_2O – кривая значений при давлении в 1 атм. экстраполированных по данным из стабильной области. Тонкие линии через низкотемпературные точки – теоретические зависимости

Другие результаты по измерениям скорости звука в воде и расчеты теплоемкости при постоянных объеме и давлении приведены на рис. 1.4.–1.5. [Angell et al., 1982; Archer, Carter, 2000; Holten et al., 2011].

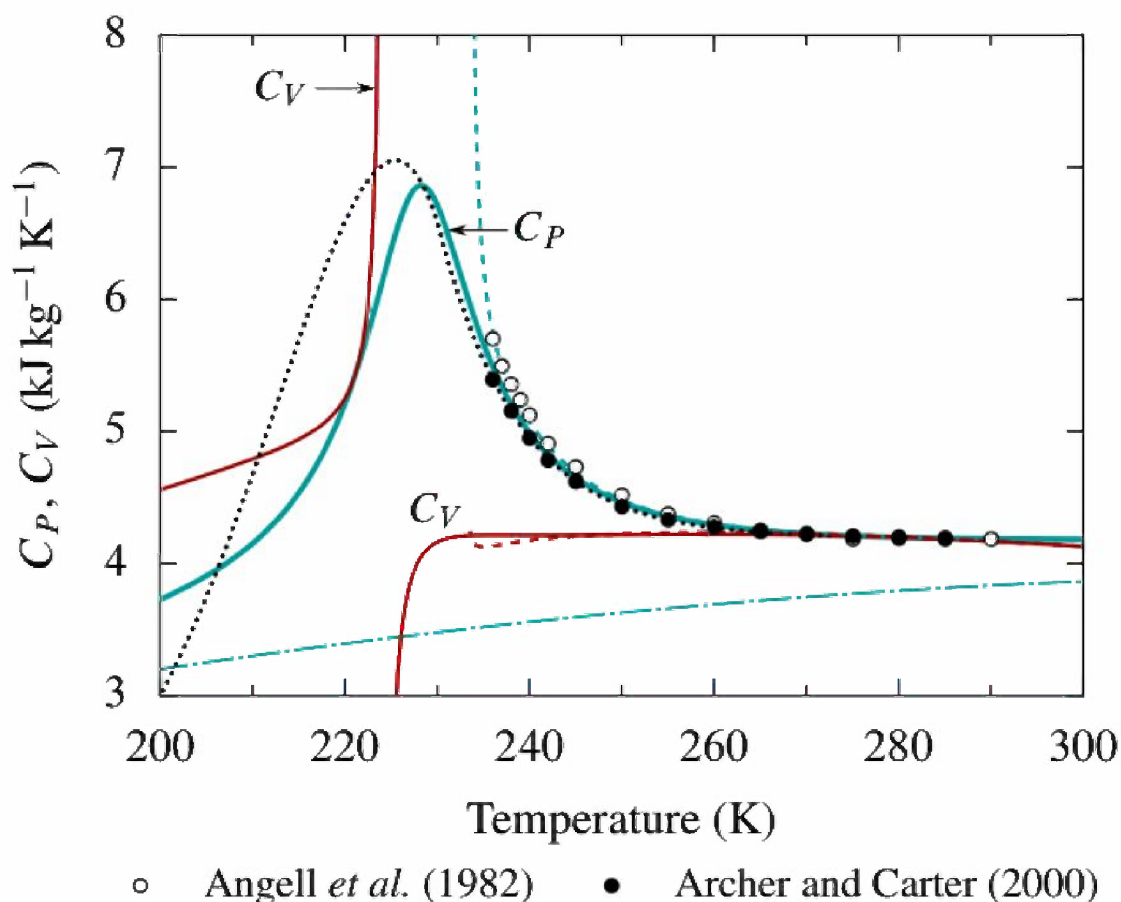


Рисунок 1.4. Теплоёмкость при постоянных: давлении C_p и объёме C_v в функции температуры вблизи давления 1 бар. Сплошная и штриховая линии – расчёты; символы – экспериментальные данные [Angell et al., 1982; Archer, Carter, 2000]

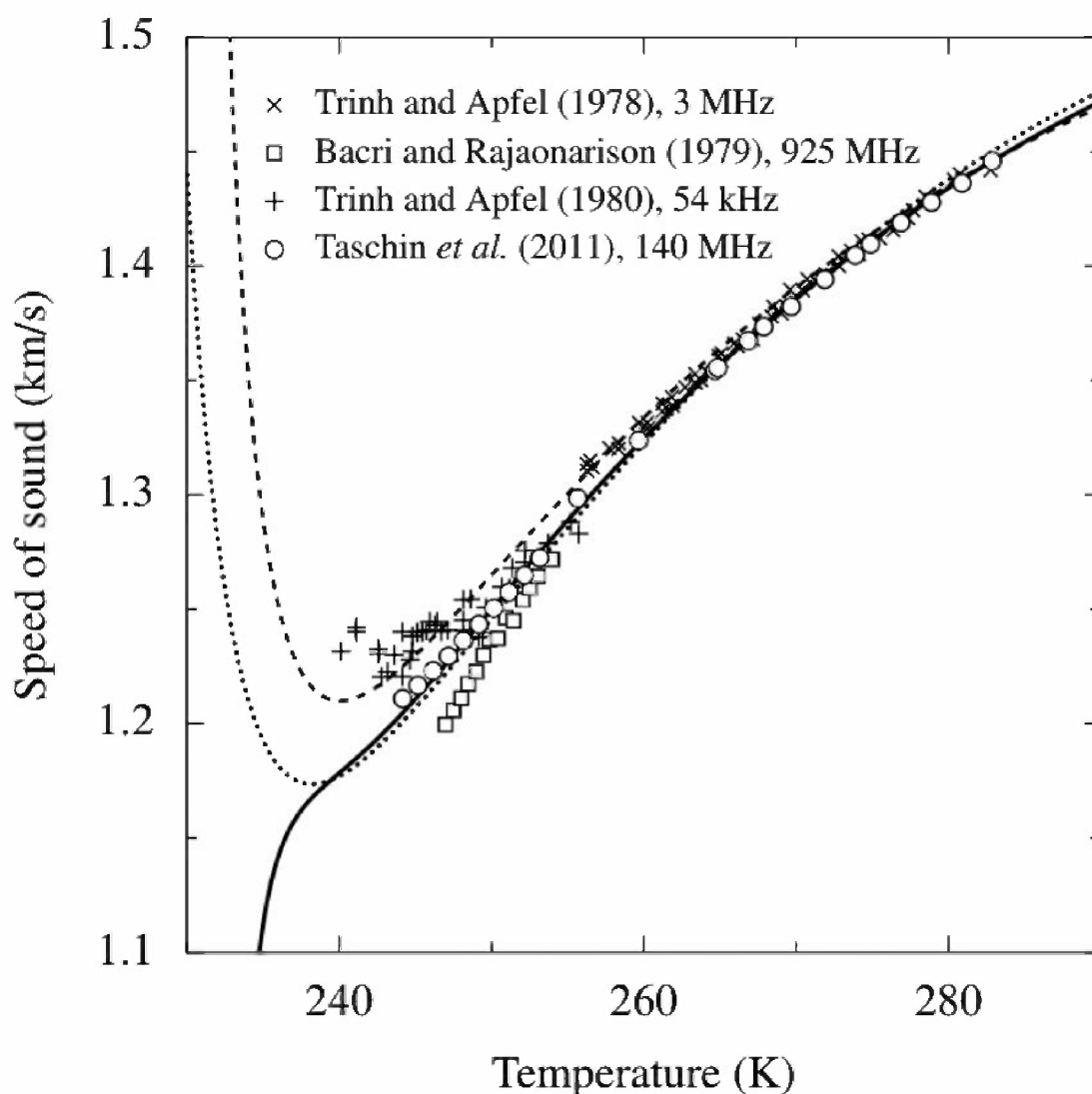


Рисунок 1.5. Скорость звука в переохлаждённой воде при давлении 1 бар. Сплошная кривая и штриховые кривые – результаты расчётов по различным моделям. Символами представлены результаты измерений на различных частотах [Holten et al., 2011]

Вода имеет и ряд других аномальных характеристик и одна из них уменьшение плотности при понижении температуры в интервале $+4 \dots -70$ °C [Mallamace et al., 2007] – рис. 1.6.

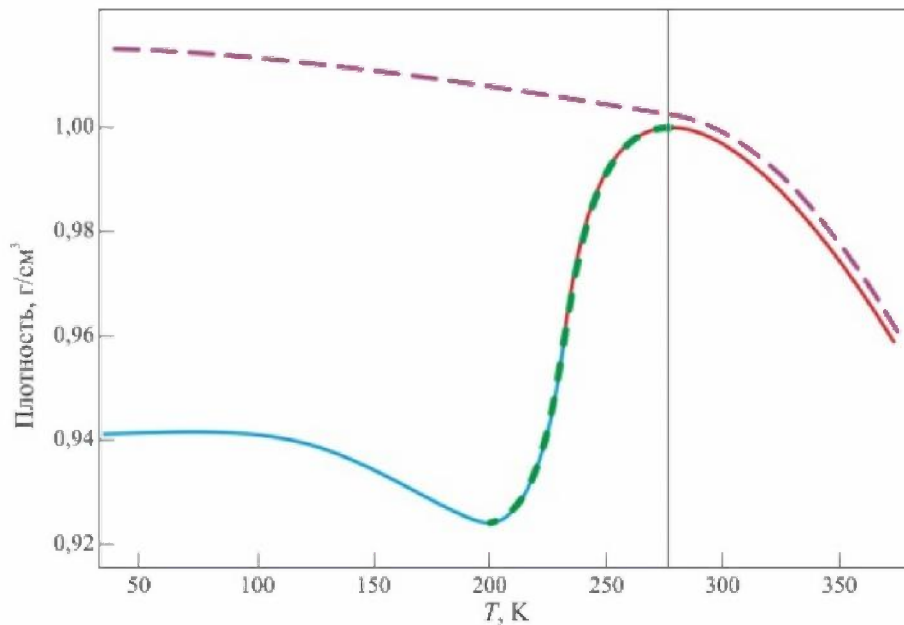


Рисунок 1.6. Зависимость плотности воды от температуры. Пунктирная линия – зависимость плотности обычной жидкости от температуры; сплошная – для воды. Выделен интервал зеленой пунктирной линией для аномального состояния воды от +4 °С до –70 °С. Адаптировано из [Mallamace et al., 2007]

Данная особенность связана и с аномалией объемного расширения. Для воды при температуре ниже +4 °С коэффициент объемного расширения принимает отрицательные значения. Его зависимость от температуры показана на рис. 1.7. [Kell, 1975].

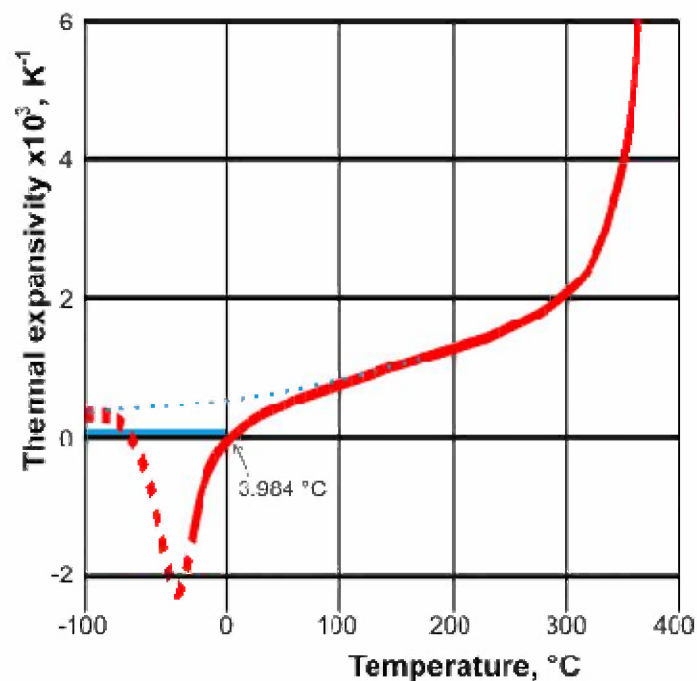


Рисунок 1.7. Зависимость коэффициента теплового расширения воды от температуры

По этой причине воду ниже $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно выделить в некоторый класс жидкости, обладающей особыми физическими свойствами. Так в обзоре [Chaplin, 2020] и статье [Анисимов, 2012] эту воду называют холодной водой, выделяя ее на основе особенности зависимости плотности от температурного интервала. Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные об особенностях физико-химических свойств воды в интервале $0\ldots-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ или ее аномальных характеристиках. Вместе с тем, из общих соображений можно их ожидать, но требуется выполнение специальных исследований для данного интервала температур. В нашей работе будет обращено внимание на характеристики воды ниже $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая специально выделена как «холодная» вода. Будет также использован термин «переохлажденная» вода при температурах ниже ее замерзания в соответствии со сложившейся традицией.

Как известно, вода обладает полиморфизмом и полиаморфизмом [Chaplin, 2020]. Формы аморфной воды представлены на диаграмме состояния – рис. 1.8. Из рис. 1.8 следует, что при нормальном атмосферном давлении и температуре ниже 0°C жидкая вода может находиться в метастабильном состоянии до температуры $\sim -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Вода и водные растворы..., 1985]. Капельки диаметром 10 мкм замерзают при $-39\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (за время наблюдения 1–100 с).

В области температур от $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$ может существовать глубоко переохлаждённая ультравязкая вода, а ниже – стеклообразная вода низкой плотности (LDA) или аморфный лед. Давление изменяет температуру фазовых переходов, понижая её. Минимально достижимая температура переохлаждённой воды равна $-92\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении 200 МПа. При отрицательном давлении температура фазового перехода лёд–вода возрастает – рис. 1.9 [Debenedetti, 1996]. Полученное в эксперименте максимальное значение составляет $6,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ при -90 МПа .

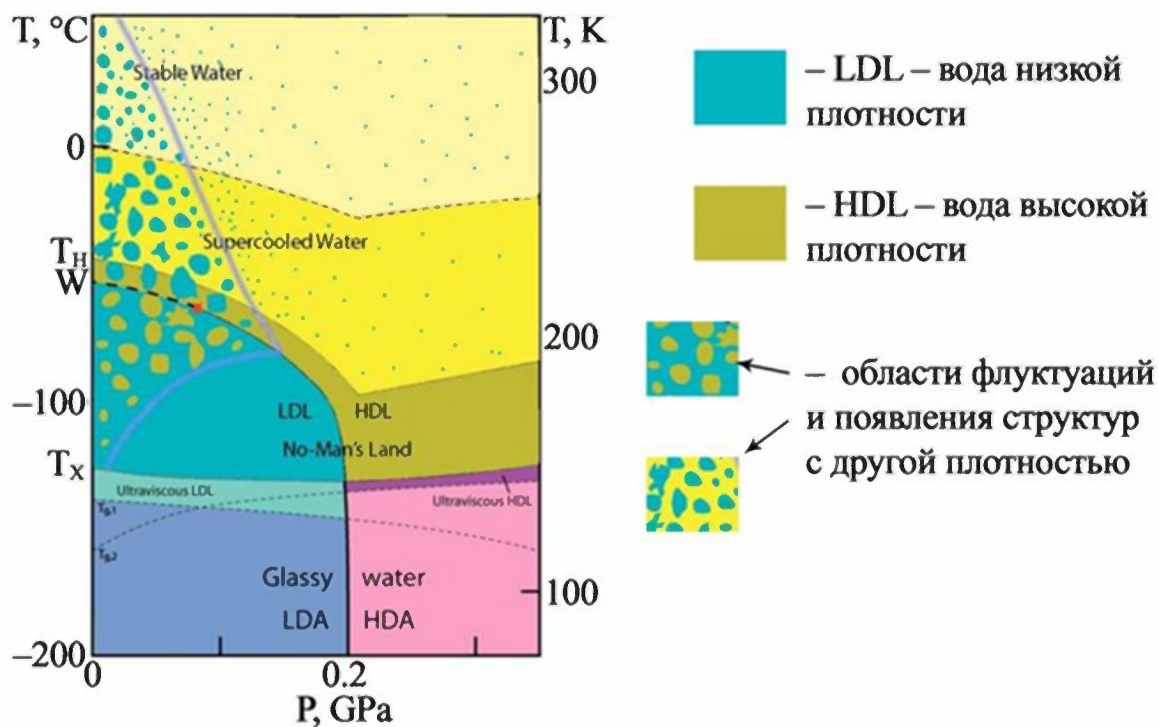


Рисунок 1.8. Фазовая диаграмма жидкой воды. T_H – значение температуры гомогенной нуклеации, T_X – температура стеклования, W – линия Видома [Perakis F. et. al., 2017]

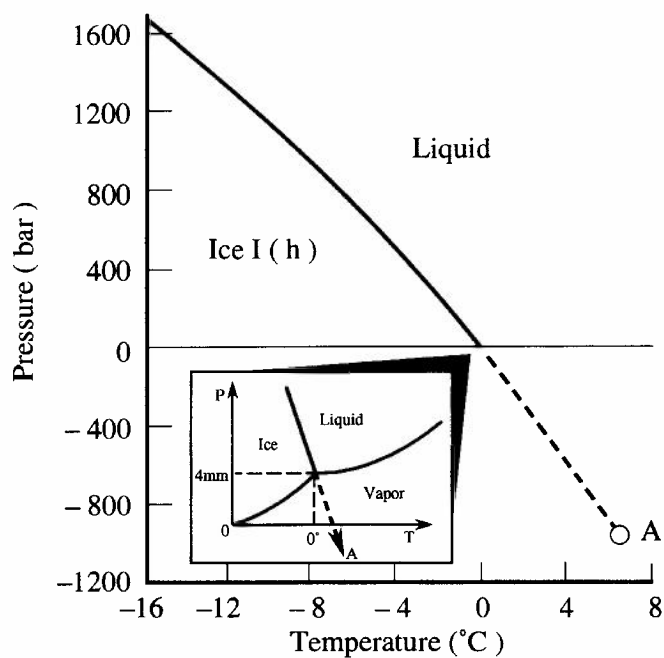


Рисунок 1.9. Кривая таяния льда, включая отрицательные давления. Точка А соответствует максимуму температуры, наблюдавшемуся в эксперименте для включений, содержащих лёд в метастабильном равновесии с жидкой водой. [Roedder, 1967; цитир. по Debenedetti, 1996]

Переохлаждение воды до температуры ниже $0,6$ от T_m (T_m – температура фазового перехода лёд–вода) приводит к её стеклованию. Переход наблюдается вблизи $-137\text{ }^{\circ}\text{C}$. Считается, что это фазовый переход второго рода. При нем происходит изменение свойств, и среда при понижении температуры приобретает некоторые свойства кристаллических сред. Вместе с тем, при понижении температуры скорость гомогенной нуклеации растет и для исключения кристаллизации требуется охлаждение со скоростью $10^6 - 10^{10}\text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$. Нижний предел такой скорости охлаждения оказался экспериментально достижимым [Вода и водные..., с. 25, 1985]. Кроме использования методов быстрого охлаждения было установлено, что воду в порах с размерами $1...2\text{ нм}$ можно достаточно легко переохладить до температур, при которых начинается стеклование.

Плотность воды при охлаждении уменьшается и приближается к плотности льда вблизи -45°C – рис. 1.10. (что также следует из рис. 1.3. и рис. 1.4.) Интересно отметить, что в (Angell, 1982) при этой температуре отмечены аномалии свойств воды и было высказано предположение о существовании сингулярной точки (λ -точки). Физические свойства воды в ней претерпевают резкие изменения, характерные для критического состояния [Mishima, Stanley, 1998].

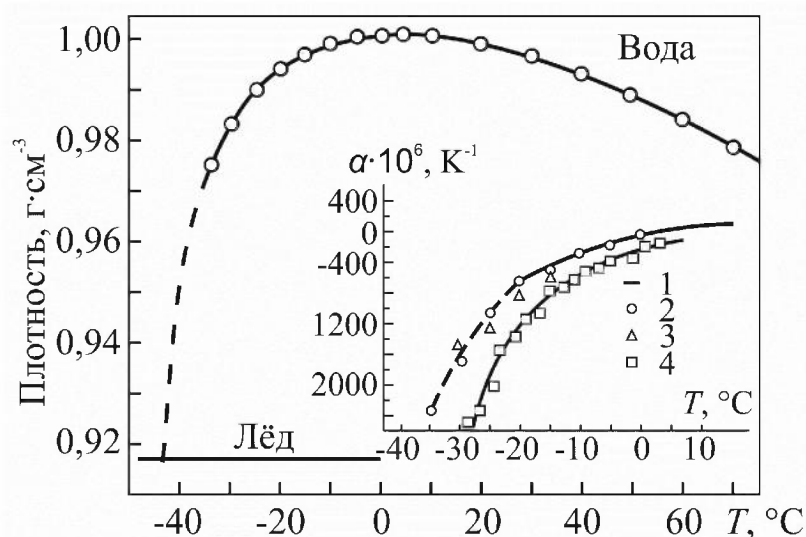


Рисунок 1.10. Зависимость плотности воды от температуры при давлении $0,1\text{ МПа}$ [Вода и водные..., 1985]

В работе [Anisimov, 2012] λ -точка объясняется существованием так называемой линии Видома (Widom-line). Эта линия на фазовой диаграмме воды исходит из второй критической точки перехода вода-вода (Widom, 1963) – рисунок 1.11.

Концепция второй критической точки воды была высказана для объяснения аномалий воды, обнаруженных для холодной воды. По результатам теоретических исследований различных авторов эта точка имеет параметры $T = -53\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление $p = 30\text{ МПа} \dots 100\text{ МПа}$ [Anisimov, 2012; Chaplin, 2020]. Полагают, что при этих параметрах возникает фазовый переход между двумя видами воды [Limmer, Chandler, 2013]. До недавнего времени считалось, что еще недостаточно экспериментальных данных для подтверждения существования линии Видома и, следовательно, второй критической точки воды. Сложность проведения экспериментов определяется, как отмечено выше, быстрой кристаллизацией метастабильной объемной воды при температурах ниже $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако недавно были выполнены новые уникальные эксперименты с охлаждением капель воды микронных размеров при их испарении в вакууме. В этом случае удалось охладить объемную воду до $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Sellberg et al., 2014; Kim et al., 2017].

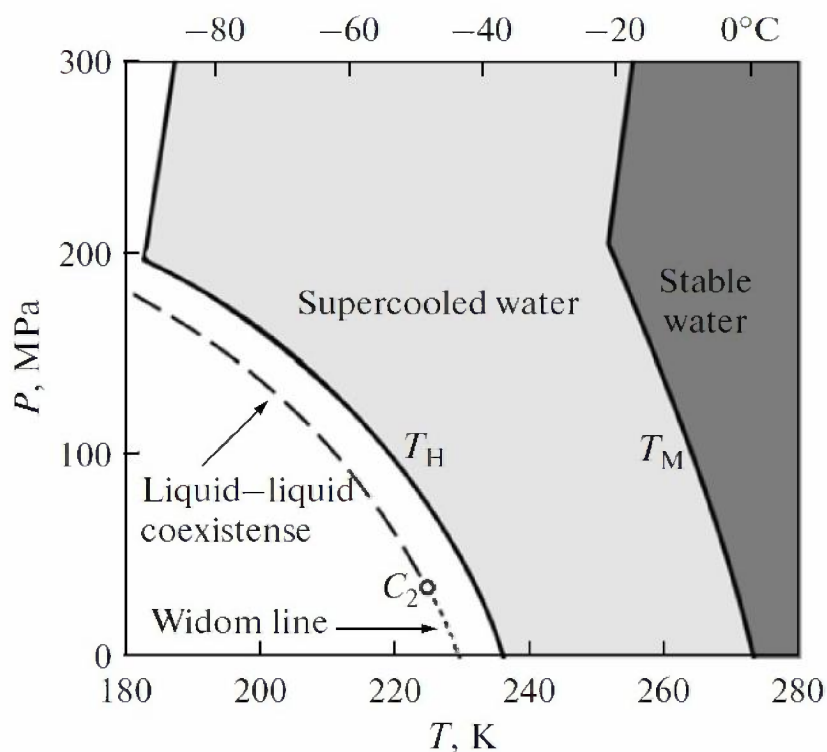


Рисунок 1.11. Фазовая диаграмма холодной воды: T_M – линия плавления, T_H – линия гомогенного зародышеобразования льда. Продолжением кривой сосуществования двух видов жидкости в однофазную область является линия максимальных флуктуаций, известная как линия Видома [Anisimov, 2012]

Схема эксперимента приведена на рис. 1.12. В нем для определения структуры воды (по фактору структурного рассеяния и дифракционной картине) использовали импульсный рентгеновский лазер фемтосекундной длительности. В другой работе [Gou, 2018] в аналогичном эксперименте применяли метод комбинационного рассеяния для изучения характеристик холодной воды.

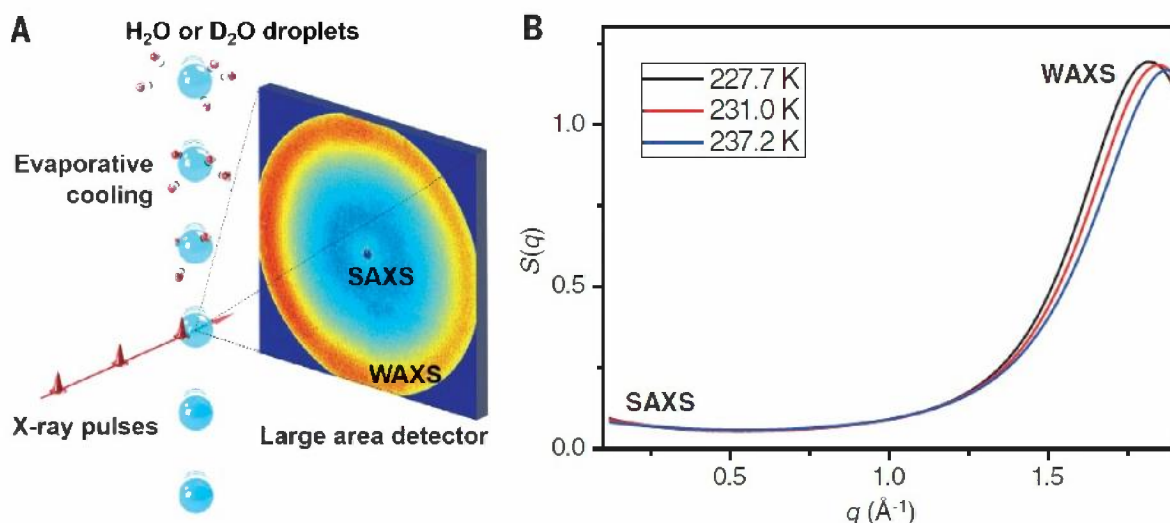


Рисунок 1.12. Однократное рентгеновское рассеяние переохлажденной H_2O и D_2O в условиях испарительного охлаждения на установке PAL-XFEL.

(А) Принципиальная схема экспериментальной установки. Непрерывный ряд капель, каждый с одинаковым диаметром ~ 14 мкм, генерировался дозатором капель в вакууме, а картины рассеяния создавались рентгеновскими импульсами с энергией фотонов 5,5 кэВ.

Различные точки температуры измерялись с помощью изменения расстояния между дозатором и точкой измерения.

(В) Температурно-зависимый структурный фактор рассеяния H_2O . Широкий динамический диапазон детектора (MX225-HS, Rayonix) позволяет одновременно измерять области SAXS и WAXS для каждого рентгеновского снимка. Данные для разных температур (227,7 К, 231,0 К и 237,2 К) приведены в качестве примеров [Kim et al., 2017]

В новых экспериментах была впервые получена объемная вода в области «no man's land». Хотя время ее существования составляла значение порядка единиц миллисекунд, но этого было достаточно, чтобы убедительно показать существование линии Видома и, следовательно, второй критической точки воды.

Электрофизические характеристики. Наиболее исследованной является диэлектрическая проницаемость на низкой частоте [Petrenko, Whitworth, 1999]. Имеются результаты измерений диэлектрической проницаемости на отдельных частотах в микроволновом диапазоне [Bertolini et al., 1982; Zelsmann, 1995; Ronne, 1997], а также в работах [Орлов, 2017; Бордонский,

Орлов, 2019], где измерен коэффициент затухания воды в широком интервале частот от 11 ГГц до 180 ГГц.

Статическая диэлектрическая проницаемость (ϵ_s) для льда Ih и переохлажденной чистой воды приведена на рисунке 1.13.

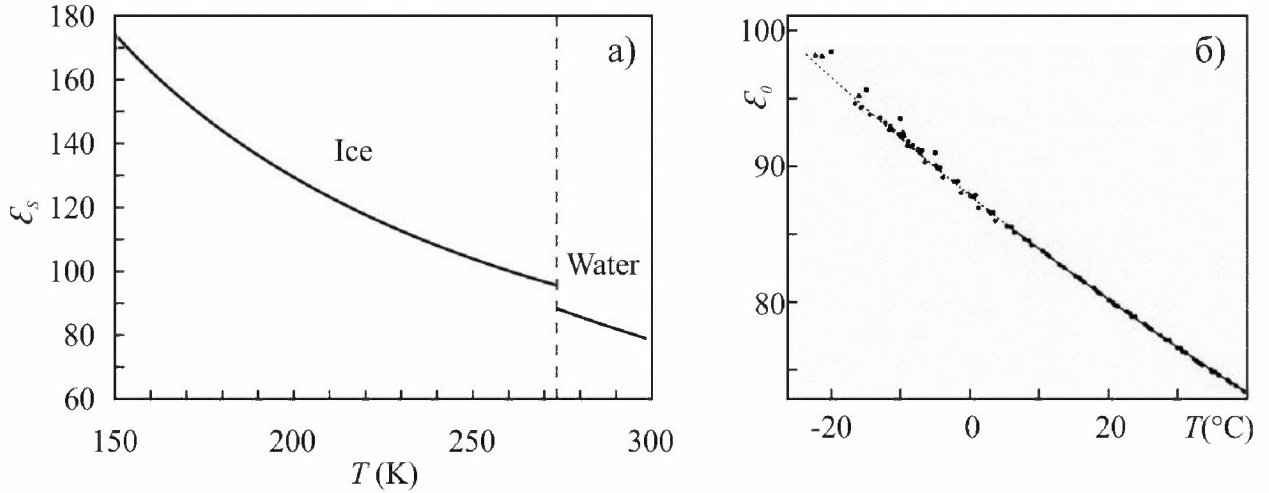


Рисунок 1.13. а) Статическая диэлектрическая проницаемость льда Ih и жидкой воды [Petrenko et al., 1999]; б) ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость (близкая к ϵ_s) на частоте 27,5 МГц по измерениям [Bertolini et al., 1982]

Из графиков рис. 1.13. следует, что имеются данные для ϵ_s до температуры -120 °C в случае льда и до -20 °C для воды. Так как механизм поляризации льда связан с движением дефектов Бьеррума [Petrenko et al., 1999] и значения ϵ_s жидкой воды и льда близкие, можно ожидать, что и до -120 °C ϵ_s двух фазовых состояний достаточно близки.

Для низких температур можно использовать модели ϵ_s для жидкой воды, например, модель Онсагера-Дюпои [Вода и водные растворы..., 1985], согласно которой

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \frac{4\pi}{3} G \left(\frac{N}{V} \right) \frac{\bar{\mu}^2}{k_B T}, \quad (1.1)$$

где $G = \lim_{V \rightarrow \infty} \langle \sum_{j \in V} \bar{\mu}_i \bar{\mu}_j \rangle \bar{\mu}^{-2}$; N – число молекул, V – объем; ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость; μ – дипольный момент молекулы жидкости; T – температура в градусах Кельвина.

Из формулы следует, что ϵ_s при $\epsilon_s \gg \epsilon_\infty$, возрастает с понижением температуры как $1/T$. Аналогичная зависимость представлена в работе

[Рыжкин, 2016]. Однако среда проходит стадию стеклования, поэтому при температурах ниже $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ требуется другая формула для ε_s .

1.2. Холодная вода в природных и искусственных средах

Холодная вода в гидросфере является довольно распространенным веществом и знание ее физико-химических свойств представляется чрезвычайно важным в гидрологии. Это также необходимо и в спутниковой гидрологии, которая изучает водные объекты не только при высоких, но и при низких температурах. Особенно данный вопрос является актуальным для территорий, находящихся в Арктической и Субарктической зонах, что хорошо видно на рис. 1.14, где приведена карта распределения среднегодовой температуры на планете Земля.

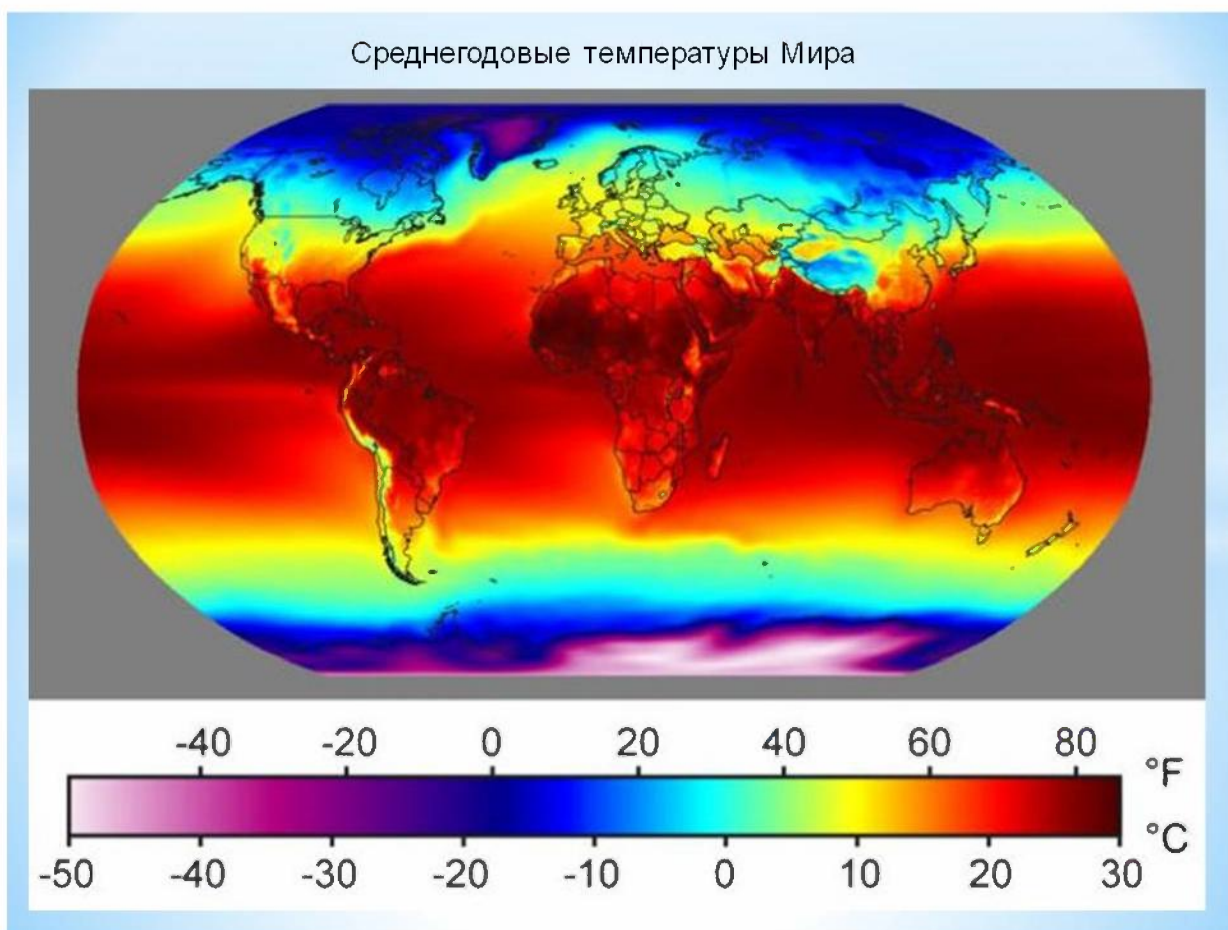


Рис. 1.14. Среднегодовая температура воздуха на планете Земля

В природной среде имеет место переохлаждение воды и её растворов в биологических тканях, почвах и горных породах, в атмосферных водных аэрозолях.

А. Биологические ткани

Вода важнейший компонент биосферы. Характерный интервал температур на нашей планете находится в области $-40...+50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вблизи центра этого интервала при атмосферном давлении находится точка замерзания воды. При понижении температуры ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ исследованы реакции растительности на замораживание. На рис. 1.15 приведены термограммы небольших срезов стеблей древесных растений с использованием дифференциального термического анализа (ДТА).

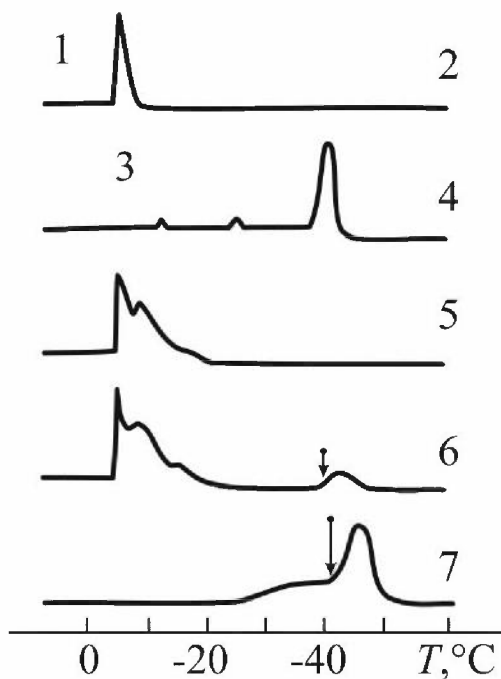


Рисунок 1.15. Термограммы ДТА, снятые при замораживании различных растительных тканей в полностью закалённом состоянии: 1 – объемная вода в черенке яблони; 2 – область гетерогенной нуклеации; 3 – капля в виде эмульсии; 4 – гомогенная нуклеация; 5 – стебель дёрна кроваво-красного; 6 – стебель яблони; 7 – стебель гикори; стрелками указаны самые низкие температуры, при которых ткани выживали [Вода и водные растворы..., 1985]

В черенке яблони изотерма регистрируется при очень небольшом переохлаждении ткани (1), следовательно, замерзание происходит по

механизму гетерогенной нуклеации. Однако ткань выживает, если дерево находилось в акклиматизированном к холоду состоянии. При дальнейшем охлаждении наблюдается изотерма вблизи $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, связанная с замерзанием воды в лучевых клетках ксилемы (4, 6, 7). Стрелками показано самая низкая температура, от которой ткань может быть восстановлена. Таким образом, сделан вывод, что выживаемость растений связана с переохлаждённой водой в живых клетках ксилемы.

В отличие от растений животные плохо приспособлены к экстремальным окружающим условиям. Температура вод Арктики и Антарктики практически постоянна ($-1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), она ниже точки замерзания крови ($-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Считается, что у холонокровных организмов развиты антифризные механизмы, определяемые добавками в крови, подавляющими нуклеацию.

Б. Облака

Наибольшее переохлаждение в природе наблюдается в облаках. Попадающие в атмосферу пылевые частицы вызывают конденсацию на них паров воды. Облака среднего яруса формируются на высотах 2...7 км, высокие облака – 5...13 км. Высокие облака имеют наименьшую температуру. Размеры капель 5...200 мкм. Характерная температура начала замерзания капель $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Считается, что температура переохлаждения капель может достигать $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Согласно работе [Rosenfeld et al., 2000] с использованием более точных методов измерений, была зарегистрирована наинизшая температура капель $-37,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Данные о существовании переохлаждённой капельной воды важны, например, для климатических моделей, где рассматривается перенос излучения в атмосфере. Распространение излучения существенно различается в жидком аэрозоле и в кристаллических облаках.

Особый интерес атмосферные явления представляют в случае полярных стратосферных облаков. Поверхность частиц в них может влиять на деструкцию озона в конце зимы и начале весны [Farman et al., 1985].

Частицы в облаках могут быть двух типов «тип 1» состоит из азотной кислоты и воды и формируются между -78°C и -84°C (точка замерзания). Частицы «типа 2» состоят из льда и формируются ниже -84°C . Процессы подавления озонового слоя более активны в Антарктике, в Арктике стратосфера менее холодная.

На частицах льда в стратосфере происходят каталитические процессы распада неорганических соединений хлора с выделением свободного хлора и окиси хлора, которые, вступая в реакцию с озоном, приводят к исчезновению озонных слоёв. Стратосферные холодные облака также преобразуют окислы азота в стабильную азотную кислоту. Замёрзшие частицы состоят из гидратов этой кислоты. Процессы в переохлаждённых облаках в стратосфере ещё изучены недостаточно [Dubowski, 2004; Duft et al., 2019].

В. Криогенные горные породы, вода в порах

В природных условиях горные породы, почвы и грунты всегда содержат некоторое количество жидкой воды. При их охлаждении ниже 0°C часть воды переходит в твёрдое состояние, а часть – в переохлаждённое состояние, особенно в порах небольшого размера [Фролов, 2005; Ершов, 1995]. В качестве примера на рисунке 1.16 представлено содержание незамерзшей воды (в весовых процентах, W') от температуры в грунтах различного состава.

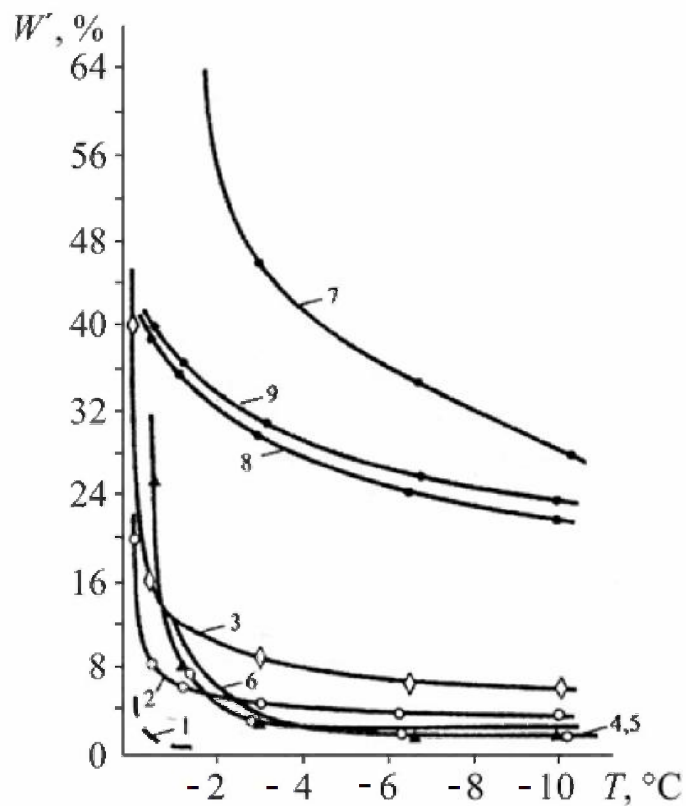


Рисунок 1.16. Зависимость содержания незамёрзшей воды от температуры в грунтах различного состава [Методы геокриологических исследований, 2005]: 1 – песок; 2 – супесь; 3 – суглинок тяжёлый полиминеральный; 4 – Na-каолин; 5 – Ca-каолин; 6 – Fe-каолин; 7 – Na-бентонит; 8 – Ca-бентонит; 9 – Fe-бентонит

Из графиков рис. 1.16 видно, что незамёрзшая вода находится в значительных количествах в грунтах различного состава при охлаждении до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такое состояние определяется, прежде всего, толщиной плёнок воды. Этот вывод следует из рис. 1.17, где приведены толщины незамёрзшей плёнки воды в глинах в зависимости от температуры.

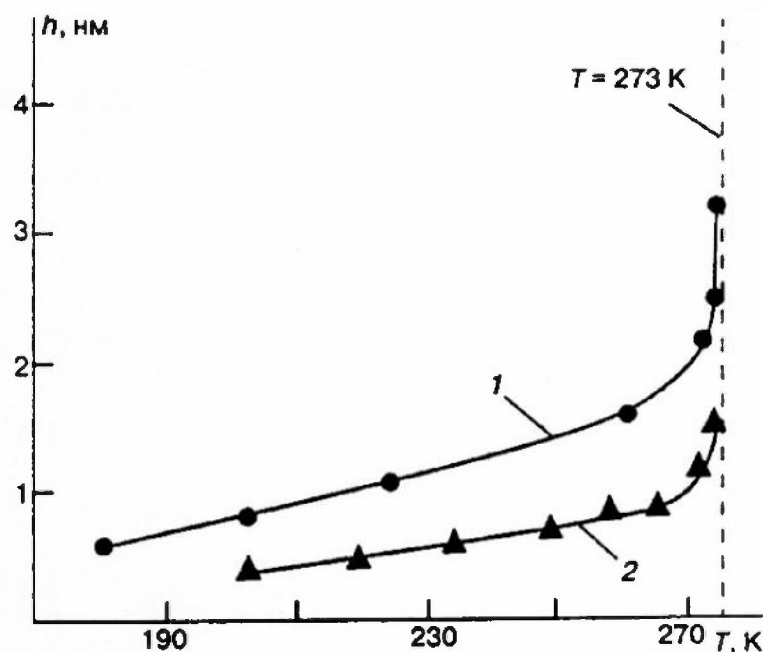


Рисунок 1.17. Толщина плёнки (h) незамёрзшей воды в глинах в зависимости от температуры (T): 1 – каолинитовая глина, 2 – монтмориллонитовая глина [Щукин, 1988]

Величину W' можно аналитически представить:

$$W' = m|T(^{\circ}\text{C})|^n \quad (1.2)$$

Однако коэффициенты m и n определяются видом грунта. Причём содержание незамёрзшей воды при понижении температуры существенно зависит от удельной поверхности (или содержания глинистого материала γ в грунте):

$$W' = \alpha \cdot \gamma, \quad (1.3)$$

где α – зависит от температуры.

Приближенные формулы (1.2) и (1.3) не учитывают химическую активность поверхности частиц и особенности их пор.

Мерзлотоведами установлено, что на поверхности частиц при контакте с жидкостью образуется адсорбат, адсорбционный монослой – слой прочно связанных молекул, а далее граничная фаза, отличающаяся по своим свойствам от объёмной (свободной) воды.

В работе [Дерягин, 1987] даётся классификация поверхностных сил: 1 – электрические и молекулярные силы (ионная, ван-дерваальсова); 2 – силы расклинивающего давления (дополнительные по сравнению с объёмной

фазой в тонкой жидкой прослойке между ограничивающими поверхностями); 3 – структурные силы (связанные с перестройкой структуры жидкости в тонком капилляре или поре).

Для воды в ограниченных скоплениях выделяются три вида дополнительный упорядоченности [Антонченко, 1986]: пространственная – локальные изменения плотности; ориентационная – расположение молекул преимущественно в плоскостях, параллельных ограничивающей поверхности; энергетическая – водородные связи более сильные внутри слоя, чем между слоями. Поэтому при охлаждении такой дисперсной среды температура замерзания воды понижается. Причём, в отличие от объёмной воды, которая при температурах ниже нуля может находиться в метастабильном состоянии, адсорбированная вода находится в равновесном состоянии, то есть может длительное время существовать в контакте со льдом при весьма низких температурах.

Следует отметить, что в настоящее время термины «слабосвязанная», «прочносвязанная», «рыхлосвязанная» вода, а также «плёночная», «плёночно-стыковая», «подвешенная» и «плёночно-капиллярная» считаются устаревшими, так как они не отражают физический смысл или механизмы формирования влаги. Более правильными считаются термины: «категории связанной воды» или «фазы жидкой воды» в грунте [Фролов, 2005]. Таким образом, воду в тонких прослойках и вблизи поверхности твёрдых тел следует рассматривать как иную жидкую фазу по сравнению с её существованием в свободном объёме. Несмотря на большое число исследований свойств воды в горных породах, пока нет достаточно полных данных об особенностях свойств связанной и незамерзшей воды. Например, нет достоверного ответа о характере перехода между граничной и объёмной фазами воды [Фролов, 2005]. Однако к достижениям последних лет можно отнести понимание сложности свойств граничных фаз незамерзшей воды, связанному с характером изменения сетки водородных связей [Фролов, 2005].

Особенность поровой воды определяется возникновением двойного электрического слоя вблизи твёрдой фазы криогенной породы, существенным образом влияющего на свойства объекта (например, в возникновении дополнительной электрической проводимости и расклинивающего давления). Образование двойного электрического слоя может происходить путём адсорбции ионов из раствора поверхностью твёрдого тела, а также при диссоциации молекул твёрдого тела. Поскольку в мёрзлой породе появляется новая твёрдая фаза – лёд, то возникают различные дополнительные поверхности раздела: лёд – минеральные частицы, лёд – газ, лёд – лёд. В результате свойства объекта такого вида могут существенно варьироваться.

В качестве примера на рис. 1.18 приведена зависимость действительной части относительной диэлектрической проницаемости ϵ' мёрзлых пород на частоте 1 МГц от весовой влажности W' . Графики рис. 1.18 показывают изменение свойств среды при изменении температуры.

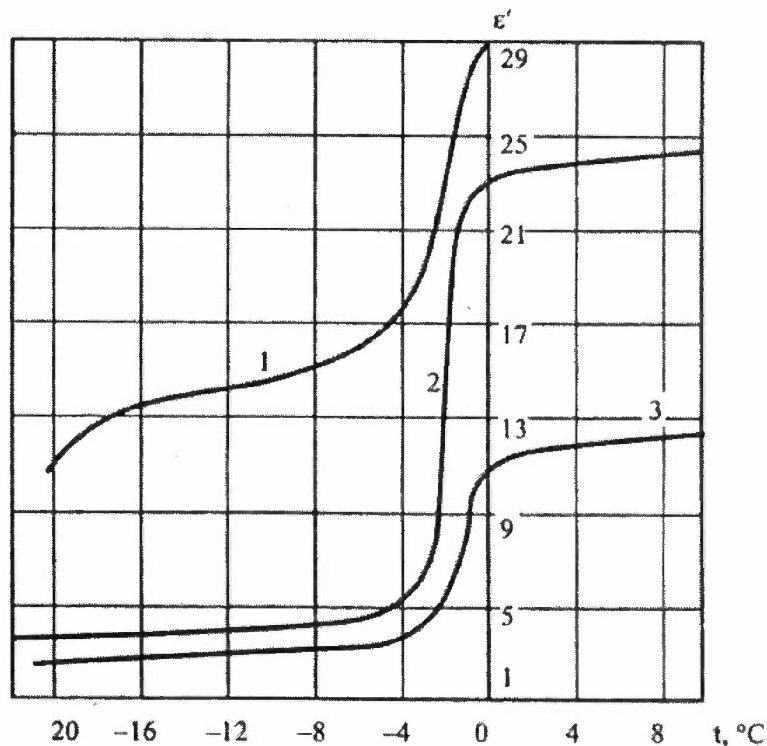


Рисунок 1.18. Температурная зависимость ϵ' мёрзлых пород ($f=10^6$ Гц): 1 – глина юрская ($W' = 35,5\%$); 2, 3 – песок мелкозернистый с влажностью 9 и 3% соответственно

[Достовалов, 1947]

Изменение свойств воды изучают с использованием разнообразных методов определения состояния: ЯМР – ядерный магнитный резонанс, ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия, ДТА – дифференциальный термический анализ, рентгеноструктурные и нейтронографические исследования, диэлектрическая спектроскопия и другие. Например, используя разновидность электрических измерений по температурному градиенту времени релаксации τ : $grad_T \lg \tau$, определяют фазовые переходы – рис. 1.19.

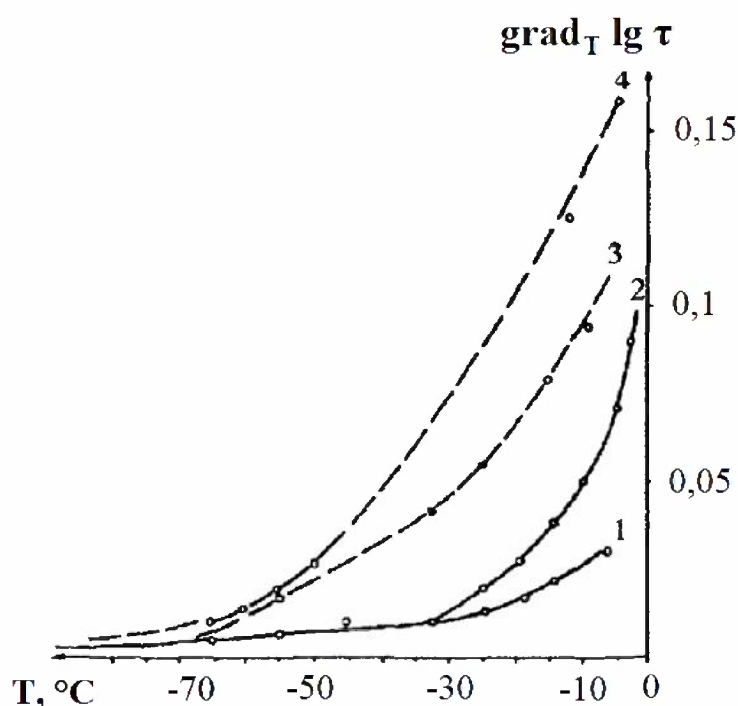


Рисунок 1.19. Кривые температурного градиента для различных пород: 1 – поликристаллический лёд (из водопроводной воды); 2 – песок; 3 – каолин; 4 – суглинок [Фролов, 2005]

Из рисунка 1.19 следует, что температура завершения фазовых переходов для мёрзлого песка ~ -30 °C, а для каолина ~ -70 °C. Сами переходы растянуты по температуре. Отмечается перспективность методов, основанных на электромагнитных измерениях [Фролов, 2005].

В настоящее время возрос интерес к исследованию холодных планет Солнечной системы. Для них характерно наличие не только водного льда I_h , но также льдов из углекислоты и других веществ. Наличие твёрдой

углекислоты и её фазовое превращение, например, на Марсе приводит к многообразным проявлениям электрических свойств конденсированных многокомпонентных сред, что позволяет дистанционно по спектрам поглощения и излучения получить информацию о процессах на данной планете [Fayoll et al., 2011]. То же относится к другим планетам, их спутникам и малым космическим телам.

Температура -45°C в [Angell, 1982] для воды при атмосферном давлении представлена λ -точкой, поэтому предпринимались попытки достижения λ -точки и исследования свойств воды в её окрестности. Например, в [Fedichev et al., 2012] вблизи данной температуры предсказывалось возникновение сегнетоэлектрического упорядочения молекул воды. Эксперимент с использованием диэлектрической низкочастотной спектроскопии, в отмеченной работе, подтвердил наличие скачка диэлектрической проницаемости. В этом эксперименте вода переохлаждалась в цилиндрических порах мезопористого силиката SBA-15 с диаметром пор порядка единиц нм. Их особенность в том, что они в данном материале имеют вид упорядоченных цилиндров с малым разбросом размеров. Некоторые исследователи, однако, считают, что свойства поровой воды существенно отличаются от свойств объёмной воды (для объёмной воды понимается такое её состояние, когда поверхностная энергия не оказывает влияния на свойства исследуемой жидкости). При этом существенное влияние оказывают размер, форма и химические особенности пор.

Г. Холодная и переохлажденная вода в пористых средах

Вода и ее растворы легко переохлаждается в пористых средах, особенно при размерах пор 1...100 нм, а также в тонких пленках где она может существовать в равновесном состоянии. В последние годы в связи с появлением новых наноструктурированных материалов: нанотрубок, силикатных сорбентов с регулярным расположением каналов: MCM-41, SBA-15 и SBA-16 и других, на основе которых были созданы эффективные

сорбенты, электронные и другие устройства, проведён ряд исследований поведения воды в узких порах таких материалов [Ponomarenko et al., 2010; Меньшиков и др., 2017].

Важным свойством воды в порах является глубокое переохлаждение до температур, $-120...-38\text{ }^{\circ}\text{C}$, при которых объёмная вода в жидком виде не существует [Cervený, 2007] (область температур, называемая “no man’s land”).

Установлено, что на характеристики воды в нанопорах сильное влияние оказывают стенки пор, их геометрия и химические особенности. Характерной особенностью замерзания жидкой воды в лёд для поровой воды является понижение температуры фазового перехода при уменьшении диаметра пор. То же для температуры таяния. Эти температуры не совпадают, а наблюдается гистерезис. На рис. 1.20 представлена зависимость понижения точки таяния в сравнении с $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ΔT_m для гидрофильных стенок силикатных материалов – силикагелей, при полном заполнении пор водой. Сдвиг температуры на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствует диаметру пор 100 нм , для пор диаметром $2,5\text{ нм}$ понижение температуры таяния льда равно $23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

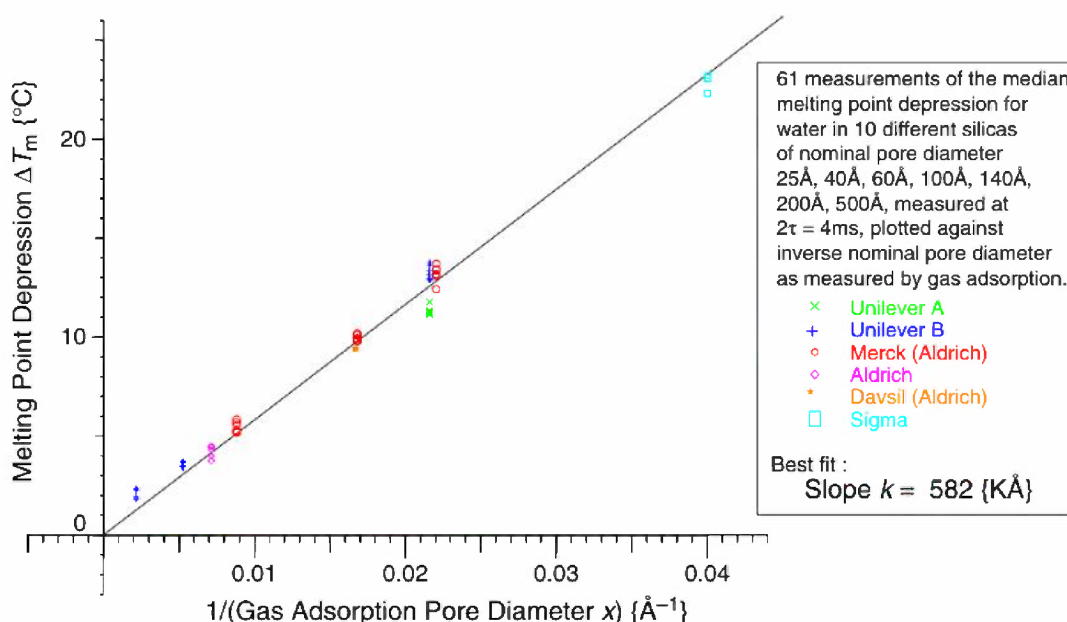


Рисунок 1.20. Зависимость понижения точки таяния льда в различных силикагелях с диаметром пор от $2,5\text{ нм}$ до 50 нм [Webber et.al., 2004]. По горизонтальной оси отложен обратный диаметр $1/x$, где x в ангстремах

Эффект понижения температуры в случае замерзания и перехода воды в лед зависит от степени заполнения пор и числа монослоёв в плёнке воды. Например, в полностью заполненных порах диаметром 5 нм вода может переохлаждаться до $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в наполовину заполненных переохлаждение возможно до $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для тех же пор с монослоем воды (2,5 % заполнения) фазового перехода не наблюдали до 77 К.

Вода в порах в определенной степени сохраняет физические свойства объемной воды. На рис. 1.21 приведены данные измерений (точки) и расчетов коэффициента теплового расширения воды в порах. Она качественно совпадает с зависимостью, приведенной на рис. 1.7.

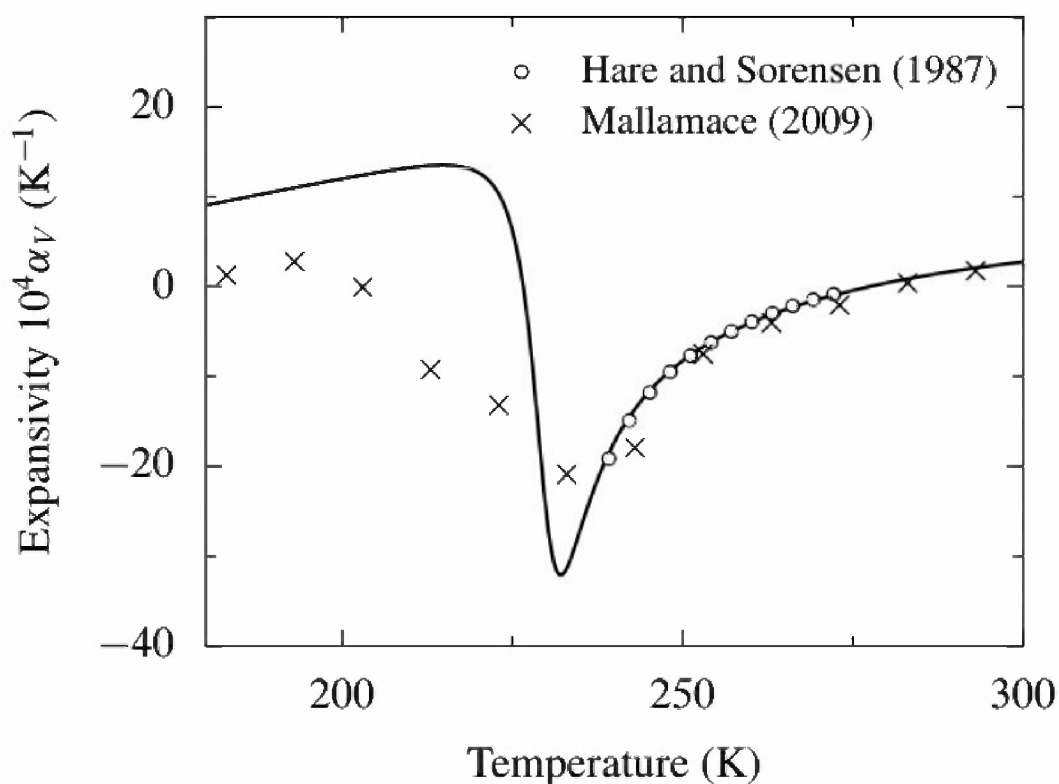


Рисунок 1.21. Коэффициент теплового расширения воды в порах – x; сплошная линия расчёты; o – результаты измерений для объёмной воды [Holten et al., 2011]

Однако, если размер пор становится меньше 2 нм, начинает сказываться эффект стесненных условий, который приводит к образованию кристаллических структур. Эти структуры сохраняются до высоких значений положительных температур. В работе [Takaiwa, 2008] расчетным путем

исследовано состояние воды в порах однослойных углеродных нанотрубок диаметром от 0,9 нм до 1,7 нм. Была установлена возможность образования 9 фаз льда в интервале температур от $-113\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+17\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зависимости от диаметра цилиндрических нанотрубок.

В работе [Kastelowitz et.al., 2010] исследована зависимость температуры фазового перехода пленки воды, заключенной между двумя гидрофобными пластинами от толщины прослойки. Использован метод молекулярной динамики. Для возникшего льда из двух слоев молекул оказалось, что температура фазового перехода существенно превысила температуру фазового перехода объемной воды. Расчеты дали значение 310 K ($37\text{ }^{\circ}\text{C}$).

На рис. 1.22 представлена расчётная фазовая диаграмма и экспериментальные точки для пор в виде длинных цилиндров.

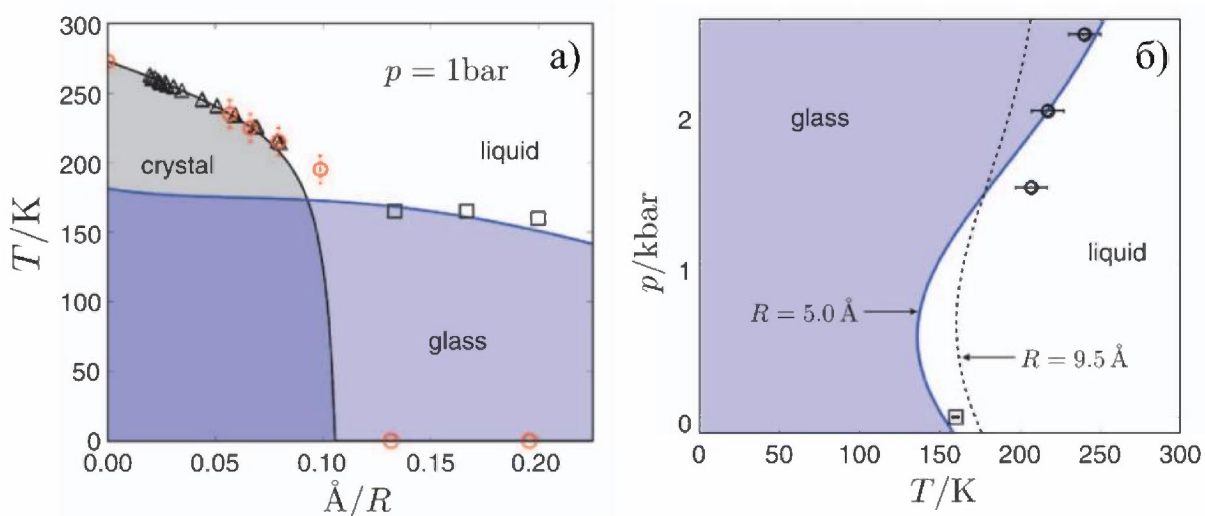


Рисунок 1.22. Фазовая диаграмма переохлажденной воды в порах. а) температуры таяния и стеклования от радиуса цилиндрических пор R при давлении 1 бар; б) фазовая диаграмма для двух фиксированных радиусов 0,5 нм и 0,95 нм; общий диаметр составил (включая слой прочно-связанной воды) $\sim 1,5$ нм и 2,4 нм. Значки – экспериментальные точки [Limmer et al., 2012]

Из диаграммы рис. 1.22 следует, что при диаметре пор $2R \sim 2$ нм кристаллизация не происходит, то есть неупорядоченность материала стенок пор подавляет переход в кристаллическое состояние. Вывод: вода в объеме пор с радиусом до 1,0 нм никогда не замерзает.

1.3. Фазовые переходы холодной воды в гидросфере

Жидкая вода, охлажденная ниже температуры плавления, термодинамически менее стабильна, чем лед, но обычно остается жидкой (в метастабильном состоянии) на несколько градусов ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Cavagna, 2009] и затем образует твердый гексагональный лед при встряхивании или после, казалось бы, случайных периодов времени. Простые молекулы обычно легко кристаллизуются. Чистая вода является исключением из этого обобщения. Если она очень чистая и охлаждается очень быстро (или осторожно без вибрации), то может переохлаждаться до минимальной температуры около $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$. Охлаждение до более низких температур возможно в случае высоких давлений. При быстром охлаждении испарением в вакууме получена температура $\sim -46\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Nilsson et.al., 2016; Kim et.al., 2017; Gallo, 2019]. Примерно при этой температуре ($\sim -45\text{ }^{\circ}\text{C}$) плотность переохлажденной воды равна плотности гексагонального льда.

Наиболее известным фазовым переходом воды является ее превращение в лед Ih при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $0,1\text{ МПа}$. При росте давления температура замерзания падает и достигает $-92\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении 200 МПа . При низких давлениях возможно также, кроме гексагонального льда, образование кубического льда Ic. Этот лед образуется при конденсации паров воды. Он был обнаружен в атмосфере в виде мелких кристалликов при температурах ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. При последующем их опускании в нижние слои атмосферы лед Ic переходит в гексагональный лед. При быстром охлаждении воды (со скоростью порядка 10^6 К/сек) образуется аморфный лед. Известны три вида аморфного льда. Это лёд низкой плотности (LDA), лед высокой плотности (HDA) и аморфный лед очень высокой плотности (VHDA).

Впервые аморфный лед обнаружили при быстрым осаждением водяного пара на переохлажденную металлическую пластинку в 1935 году [Burton et. al., 1935]. По современным представлениям стабильный аморфный лед существует в разных состояниях только при температуре ниже температуры

стеклования воды $-137\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Elsaesser, 2010]. Если переохлажденная вода превращается в твердую фазу в замкнутом пространстве, то образуется аморфный лед и при более высоких температурах, что показано в работе [Силонов, Чубаров, 2011], где удалось зафиксировать аморфный лед низкой плотности (LDA) при атмосферном давлении. В работе [Силонов, Чубаров, 2015] с использованием рентгеноструктурного анализа было показано, что аморфный лед при атмосферном давлении сосуществует с гексагональным льдом Ih и он является метастабильным. Это наблюдение объясняется, по-видимому, возникновением сильных механических напряжений в образце льда и его пластической деформацией, при которой происходит разрыв части водородных связей.

Так как аморфный лед является метастабильным, то он переходит в стабильный лед Ih или Ic. Также с таянием аморфных льдов связана одна из нерешённых проблем, а именно на фазовой диаграмме состояния льда граница между аморфными льдами низкой и высокой плотностей распространяется и в область жидкой фазы.

В работе [Russo et al., 2014] сообщалось о теоретическом открытии новой модификации льда, названного лед 0. Этот лед является переходной формой, предшествующей образованию льда Ih. Лед 0 образуется в области нормального атмосферного давления из переохлажденной воды при температурах ниже $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, поэтому его сложно наблюдать для макроскопических масс. Интерес к данной модификации связан с тем, что лед 0 может образовываться в земных условиях, следовательно, он интересен для задач гидрологии. Результаты моделирования образования льда 0 приведены на рис. 1.23 [Gallo et al., 2016].

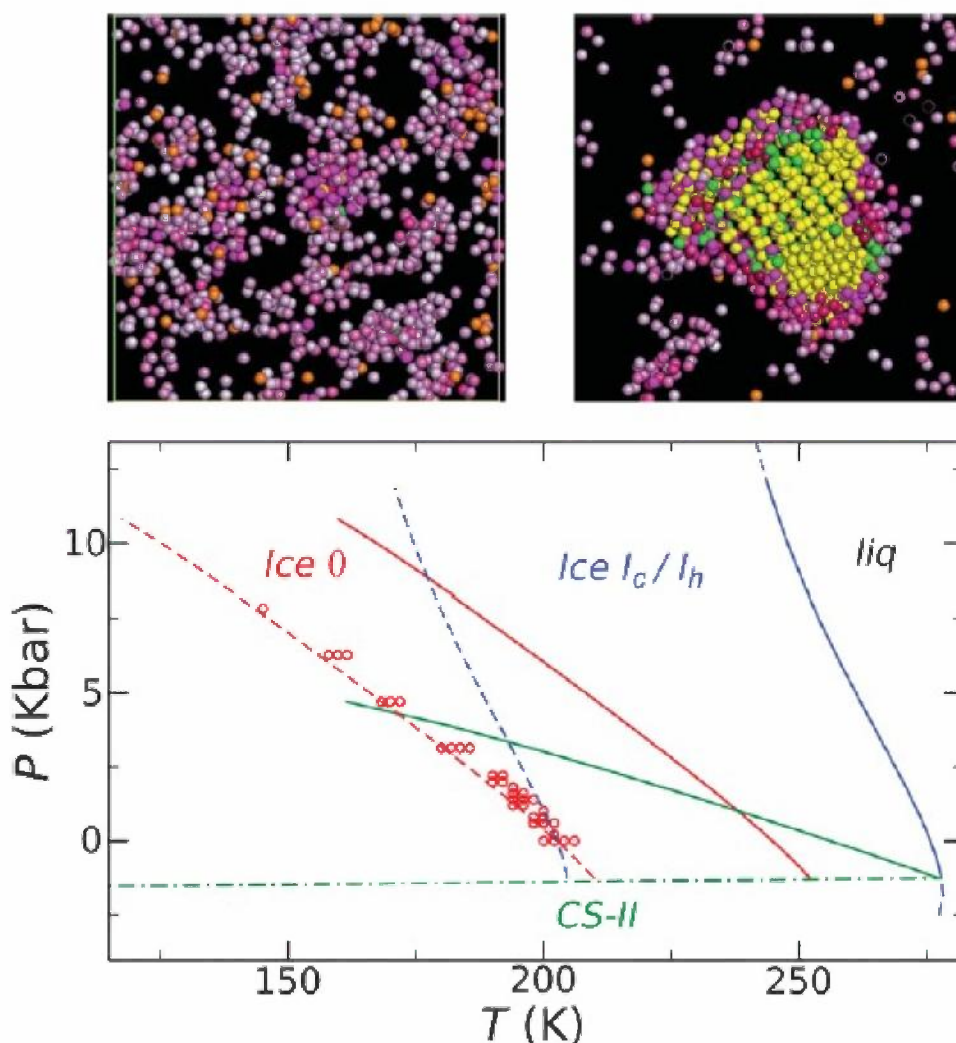


Рисунок 1.23. (Вверху) Снимок двух конфигураций с рождением небольшого кристаллического ядра (слева) и сечения ядра критического размера (справа). Цветовой код - желтый для льда Ic, зеленый - для льда Ih и пурпурный - для льда 0.

(Внизу) Фазовая диаграмма P - T воды. Непрерывные линии указывают на сосуществование между жидкой фазой и различными кристаллическими структурами: лед Ih/Ic (синий), лед 0 (красный) и клатрат CS-II (зеленый). Пунктирные линии показывают постоянные разности химических потенциалов между жидкостью и льдом Ih/Ic ($\beta\Delta\mu = -0,721$, синим цветом) и жидкостью и льдом 0 ($\beta\Delta\mu = -0,365$, красным цветом). Зеленая пунктирная линия - это линия сосуществования Ic/CS-II. Красные кружки указывают точки состояния, в которых при моделировании наблюдается гомогенное зародышеобразование

Локально благоприятные состояния стабилизируются пятичленными кольцами молекул, связанных водородными связями, которые действуют как источник разрушения кристаллизации льда. Этот динамический путь

отражает переход кристаллизации, в котором метастабильная кристаллическая фаза может играть важную роль. В частности, имеются доказательства того, что новая метастабильная фаза, лед 0, будучи структурно подобной, переохлажденному расплаву, может существовать в качестве промежуточной стадии во время кристаллизации. Вода сначала трансформируется в маленькие ядра этой фазы, которые затем превращаются в стабильные кристаллические фазы. Согласно данному сценарию, гомогенное зародышеобразование будет затем контролироваться термодинамическими свойствами льда 0.

Как отмечалось в разделе 1.2 фазовые переходы холодной воды в порах малых размеров (менее 2 нм) имеют свои особенности. Вода в зависимости от размеров пор может находиться в кристаллическом (точнее упорядоченном) состоянии в виде колец с разным числом молекул до положительных температур. В работе [Бордонский, Орлов, 2019] исследованы фазовые переходы воды в цеолите, имеющем широкое распределение размеров пор от 0,2 нм до 2 нм. Как и для случая углеродных нанотрубок, было обнаружено семейство кольцевых структур при изменении размеров пор – рис. 1.24.

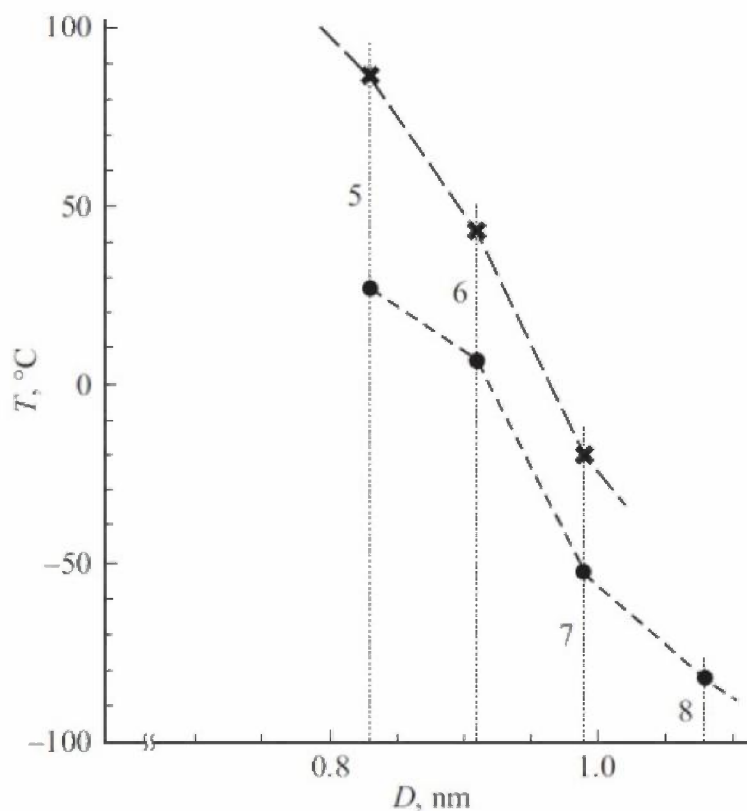


Рисунок 1.24. Связь температур полигональных структур, при которых происходит их плавление, с размерами пор. Кружки – результаты, представленные в работе [Maniwa et al., 2005] для углеродных нанотрубок фиксированного диаметра. Крестики – предполагаемые значения связи обнаруженных температур фазовых переходов в цеолите с размером пор. Пунктирными линиями и цифрами около них отмечено число молекул в полигонах в области фазового перехода от ледяных структур к жидкости.

1.4. Микроволновые характеристики холодной воды

Диэлектрическая проницаемость – ее действительная и мнимая части ε' и ε'' воды используются для решения задач по переносу излучения в обводненных средах, особенно в атмосферных образованиях [Башаринов, Кутуза, 1968, Liebe et al., 1993; Mitnik et al., 1994; Романов, 2004; Ellison, 2007; Cadeddu, Turner, 2011; Matzler et al., 2010; Sharkov, 2003]. В пределах ошибок измерений с хорошим приближением диэлектрическую дисперсию воды описывают уравнения Дебая. Однако из-за более сложной структуры воды (чем однородные сферические частицы) предполагаются области

дисперсии с несколькими частотами релаксации. В общем случае комплексная диэлектрическая проницаемость определяется соотношением [Фрелих, 1960]:

$$\dot{\varepsilon} - \varepsilon_{\infty} = \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)d\tau}{1+i\omega\tau} - i \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad (1.4)$$

где $g(\tau)$ – функция распределения времен релаксации, характеризующая вклады диполей с временами релаксации от τ до $\tau + d\tau$ и амплитуду дисперсии, равную $\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}$, ω – угловая частота поля, ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума, σ – проводимость среды. В случае дискретной $g(\tau)$ уравнение (1.4) переходит в следующее уравнение:

$$\dot{\varepsilon} - \varepsilon_{\infty} = \varepsilon' + i\varepsilon'' - \varepsilon_{\infty} = \sum_{i=1}^n \frac{\varepsilon_{si} - \varepsilon_{\infty}i}{1+i\omega\tau_i} - i \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad (1.5)$$

В обзоре [Садовский, 2014] рассмотрены существующие модели диэлектрических характеристик воды, однако область температур ниже 0 °C практически не обсуждается.

В этом обзоре отмечено, что в последнее десятилетие большую популярность набрала двухчастотная модель Дебая (для чистой воды) [Stogryn et al., 1995; Meissner, Wentz, 2004]

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_L}{1+i\omega\tau_1} + \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_{\infty}}{1+i\omega\tau_2}, \quad (1.6)$$

Здесь τ_1 и τ_2 – времена релаксации, ε_L – диэлектрическая проницаемость на промежуточной (вспомогательной) частоте. Эта модель наилучшим образом объяснила данные спутниковых измерений, полученных, в частности, с помощью системы SSM/I (Special Sensor Microwave Imager). Следует отметить отсутствие физического обоснования двухчастотной модели Дебая. По этой причине зарубежные авторы, например, [Meissner, Wentz, 2004] фиксируют проблему.

Можно отметить, что диэлектрическая проницаемость воды изучена достаточно хорошо при $T \geq 0$ °C. Однако до недавнего времени данные о диэлектрических параметрах переохлаждённой воды в микроволновом

диапазоне, то есть при $T^{\circ} < 0$, базировались на ограниченном числе экспериментальных результатов, которые получены на нескольких частотах: [Bertolini et al., 1982], – на частоте 9,61 ГГц до температуры -18°C ; [Zelmann, 1995 – на частотах 600...16000 ГГц при температуре $-5,6^{\circ}\text{C}$; [Ronne, 1997] – в интервале частот 100...2000 ГГц при температуре -2°C . Имеются результаты измерений ε' и для более широкого интервала температур до -35°C , но на относительно низких частотах 0,05...33 МГц [Hodge, 1978].

Результаты работы [Bertolini et al., 1982] представлены на рис. 1.25. Графики построены по табличным данным из цитируемой статьи. Эту работу следует признать уникальной, так как за прошедшие годы с момента её выполнения только в [Бордонский, Орлов, 2019] получены новые данные и только для ε'' . В новой работе представлены аналитические зависимости ε'' в широком интервале температур от -20°C до -90°C и частотном интервале 11...180 ГГц.

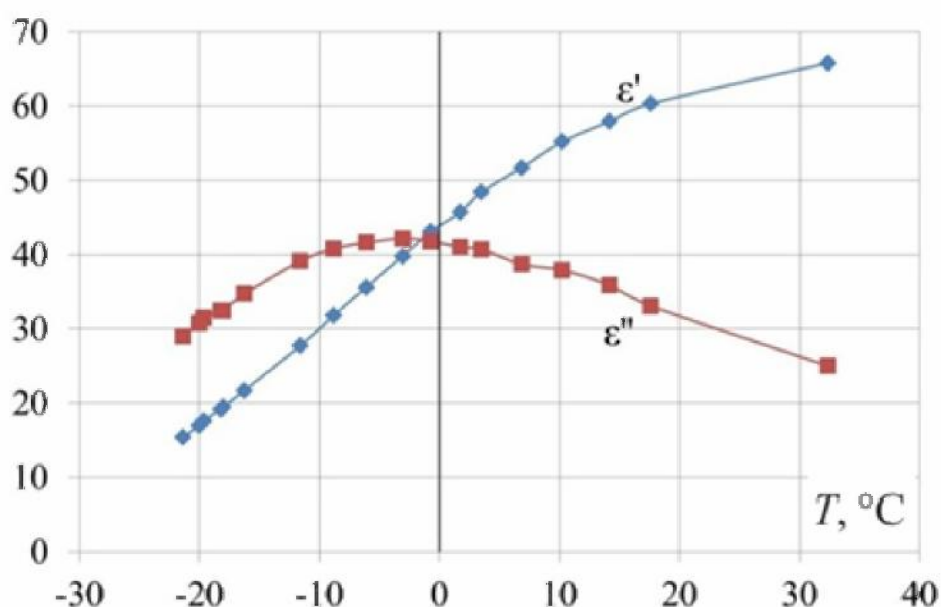


Рисунок 1.25 Результаты измерений ε' и ε'' переохлаждённой воды (по табличным данным) из работы [Bertolini et al., 1982] на частоте 9,61 ГГц

Фактор потерь в [Бордонский, Орлов, 2019] был представлен в виде:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_M + \Delta\varepsilon'', (\varepsilon''_M = 0 \text{ для } T^{\circ} \leq -45^{\circ}\text{C}), \quad (1.7)$$

где ε_M'' взят из работы [Meissner, Wentz, 2004] для температур выше -45°C . В данной формуле $\Delta\varepsilon''$ соответствует значениям $(\varepsilon_e'' - \varepsilon_M'')$, здесь ε_e'' – значения фактора потерь, найденные из измерений коэффициента затухания поровой воды по мощности при отрицательных температурах. Было установлено, что $\Delta\varepsilon''$ аппроксимируется суммой двух гауссовских функций, что отражает особенности процесса релаксации диполей воды в этой области температур:

$$\Delta\varepsilon'' = \Delta\varepsilon_1'' + \Delta\varepsilon_2'' = a_1 \exp\left[-\left(\frac{T^\circ - T_{c_1}^\circ}{c_1}\right)^2\right] - a_2 \exp\left[-\left(\frac{T^\circ - T_{c_2}^\circ}{c_2}\right)^2\right], \quad (1.8)$$

где T° – в градусах Цельсия.

$$\begin{aligned} a_1 &= 10,91e^{-0,1267f} + 2,672e^{-4,777 \times 10^{-3}f}; \\ c_1 &= 1,066 \times 10^{-6}f^3 - 6,52 \times 10^{-4}f^2 + 0,1293f + 7,779; \\ a_2 &= 4,16e^{-0,0101f}; \\ c_2 &= 2,873 \times 10^{-6}f^3 - 6,945 \times 10^{-5}f^2 - 7,64f + 15,4. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Графики зависимостей ε'' приведены на рис. 1.26. В цитируемых работах для получения глубоко переохлажденной воды использовались силикатные сорбенты с низким значением влажности для устранения влияния неоднородностей среды (из-за возникновения проводящих кластеров).

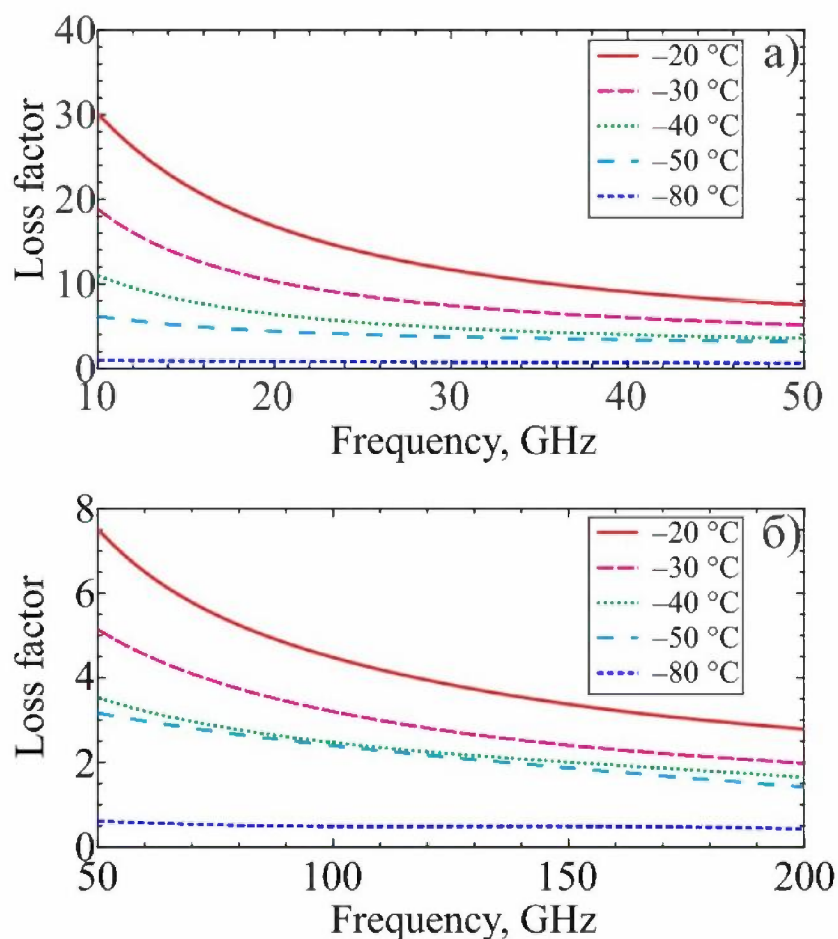


Рисунок 1.26. Фактор потерь переохлажденной воды на частотах
а) 10...50 ГГц б) 50...200 ГГц [Bordonskiy, Orlov, 2019]

При нахождении ε'' из прямых измерений коэффициента затухания [Бордонский, Орлов, 2019] была использована априорная информация о значениях ε' из работы [Meissner, Wentz, 2004].

Отсутствие экспериментальных данных по ε' не позволяет повысить точность измерения ε'' из измерений затухания во влажной среде. На рис. 1.27 для примера представлены температурные зависимости ε' для разных моделей для частоты 9,61 ГГц. Из них только результаты работы [Meissner, Wentz, 2004] основаны на экспериментальных данных.

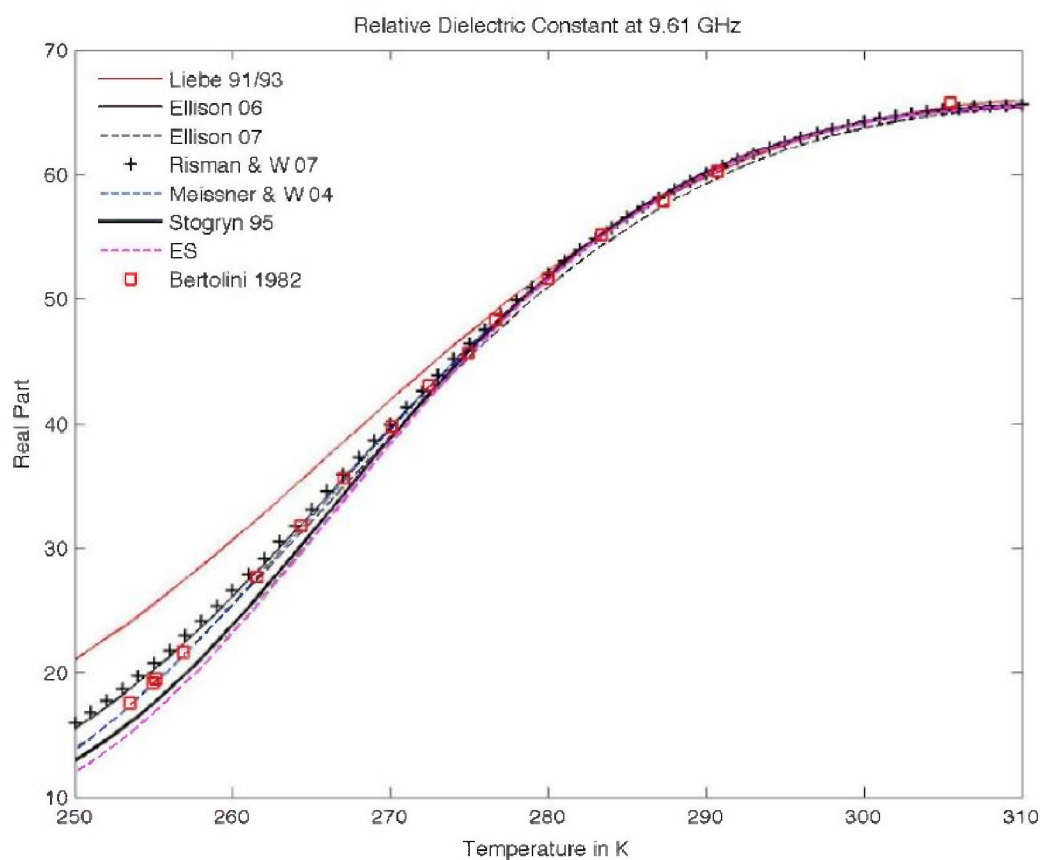


Рисунок 1.27. Зависимости действительной части относительной диэлектрической проницаемости воды на 9,61 ГГц для разных моделей [Matzler, 2010]

Из рис. 1.27 видно, что для 250 К различие значений ε' достигает отношения 1,7. Еще хуже дело обстоит для более низких температур и частот миллиметрового диапазона. На рис. 1.28 представлены результаты сравнения ε' для температур 0...–90 °С и различных моделей диэлектрической проницаемости [Бордонский и др., 2019].

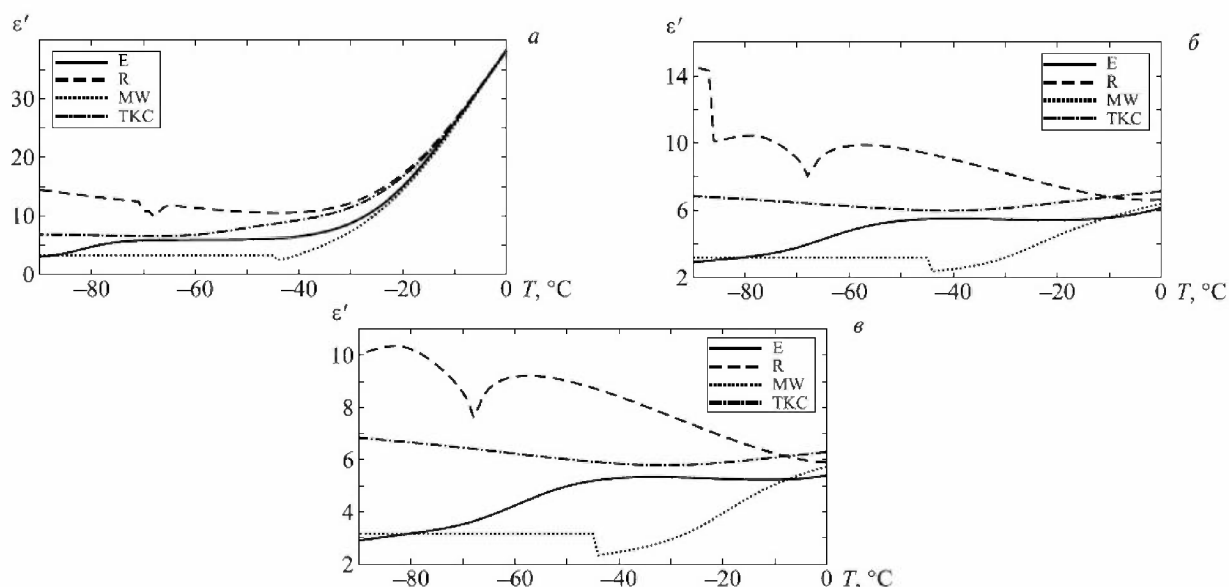


Рисунок 1.28. а – Значения действительной части относительной диэлектрической проницаемости для различных моделей переохлажденной воды на частоте 11 ГГц; б – на частоте 90 ГГц; в – на частоте 140 ГГц. Для модели [Meissner, Wentz, 2004] при $T < -45\text{ °C}$ использовано значение 3.16.

Обозначения графиков: MW – [Meissner, Wentz, 2004]; TKC – [Turner et al., 2016]; BOKh – [Бордонский и др., 2017]; E – [Ellison, 2007]; R – [Rosenkranz, 2015]

Очевидно неудовлетворительное совпадение результатов при описании различными моделями ϵ' при температурах ниже -10 °C .

1.5. Химические особенности холодной воды

Не вызывает сомнения, что все аномальные свойства воды связаны с особенностями структуры ее молекул и, прежде всего, характером водородных связей. В наибольшей степени аномалии воды проявляются для холодной воды. В работах последних лет было достигнуто понимание этого феномена [Gallo et al., 2016]. На основании экспериментальных данных по рассеянию рентгеновских лучей, измерений оптического эффекта Керра и ряда других экспериментов была подтверждена модель жидкой воды как «смеси» двух различных конкурирующих состояний: воды LDL (жидкости низкой плотности) и HDL (жидкости высокой плотности). Причем жидкость

остается однородной при любой температуре и давлении. Конкуренция между двумя структурами приводит к изменению плотности воды. На рис. 1.29 представлены результаты моделирования концентрации LDL в зависимости от температуры [Holten et al., 2013].

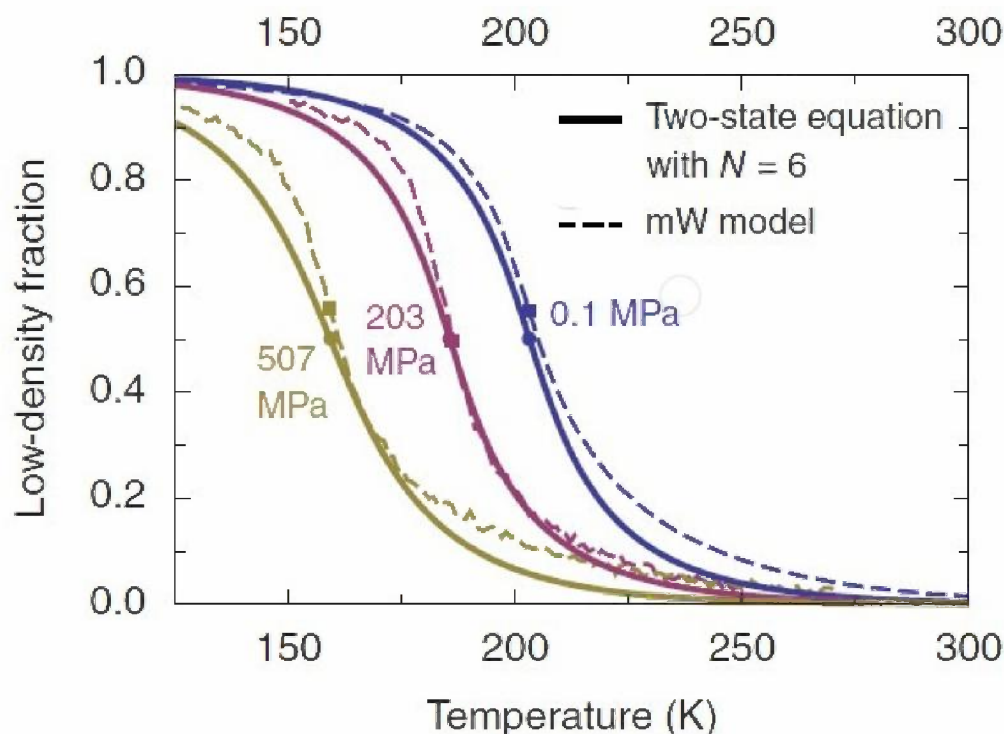


Рисунок 1.29. Зависимость концентрации LDL от температуры [Holten et al., 2013]

Давление изменяет концентрации LDL и HDL и приводит к изменению плотности воды, как это следует из рис. 1.29. При этом происходит сдвиг положения второй критической точки воды «С» в фазовом пространстве давление-температура – рис. 1.30. Из рис. 1.30 также следует, что при давлении 0,1 МПа можно ожидать наиболее выраженные аномалии воды в области температур 170...250 К (–100...–20 °С), где в жидкости одновременно возможны высокие концентрации двух структур воды.

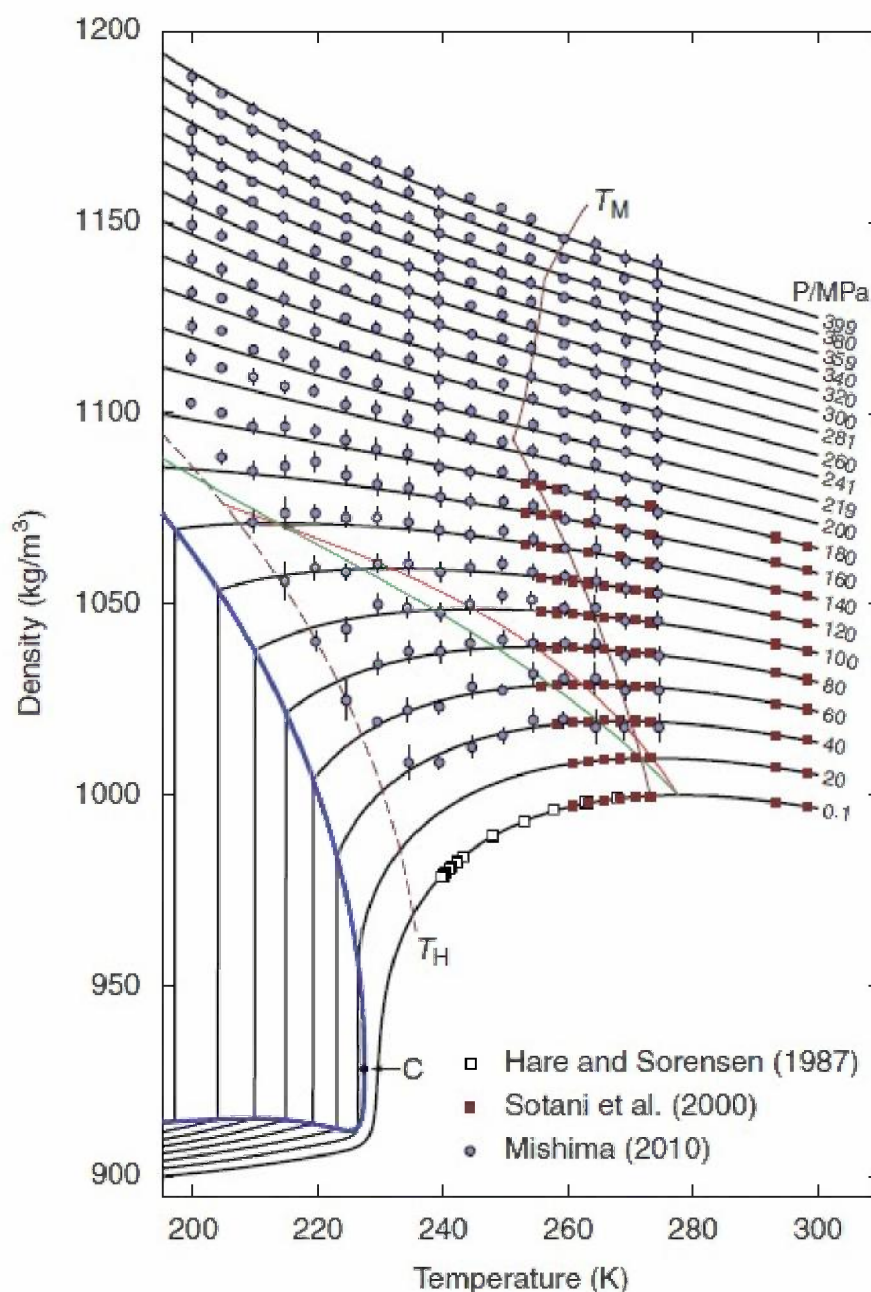


Рисунок 1.30. Плотность холодной воды как функция температуры вдоль изобар. Символы представляют экспериментальные данные [Mishima, 2010; Hare, Sorensen, 1987; Sotani et al., 2000]. Черные кривые – это предсказания модели с двумя состояниями [Holten, Anisimov, 2012]. ТМ (темно-красный) обозначает температуру плавления, а ТН обозначает температуру гомогенной нуклеации. Толстая синяя линия – это предсказанная кривая равновесия жидкость-жидкость с критической точкой С. Красная линия – это линия максимальной плотности, а зеленая линия – это линия постоянного значения фракции LDL, равной примерно 0,12

Известно, что скорость термически активированных химических реакций изменяется с температурой по закону Аррениуса [Штиллер, 2000].

Для большинства реакций скорость понижается в 2–4 раза при уменьшении температуры веществ на 10 °С. Однако аномалии параметров воды могут влиять на формулу Аррениуса из-за особых температурных точек воды (например, λ -точки). Действительно, приблизительно вблизи температуры равенства концентраций двух компонент жидкой воды (рис. 1.29.) расположена линия Видома. На данной линии наблюдаются повышенные флуктуации энтропии и плотности воды [Анисимов, 2012] и, следовательно, флуктуации энергии молекул. Эффект может привести к ускорению химических реакций с участием холодной воды. Однако в настоящее время отсутствуют какие-либо оценки такой возможности. Это определяется тем, что ниже температуры $-37\ldots-40$ °С происходит быстрая кристаллизация объемной воды, что затрудняет эксперименты. Тем не менее, можно ожидать ускорения реакций с участием жидкой воды в особых условиях: в поровом пространстве, при температурах $-45\ldots-100$ °С и давлениях 0,1...500 МПа, т.е. на линии Видома.

Перенос воды при ее круговороте через атмосферу сопровождается как тепловыми процессами (фазовые переходы), так и химическими изменениями. В воде растворяются твердые аэрозольные частицы, на капельках и кристаллах протекают разнообразные химические превращения. Известно подавление образования озона, из-за влияния фреонов [Osterman et al., 1997]. Такие реакции протекают на поверхности ледяных кристаллов при низких температурах в стратосфере (~ -70 °С). При этом известно, что до -70 °С на поверхности ледяных частиц имеется квазижидкий слой, обладающий особыми свойствами [Копосов, Тягунин, 2012].

Выпадающие осадки, без которых невозможна сельскохозяйственная деятельность, таким образом, обладают особыми химическими свойствами из-за физико-химических процессов, протекающих в верхних холодных слоях тропосферы, стратосферы и в мезосфере.

1.6. Направления в развитии гидрологии

1.6.1. Изучение электрофизических и термодинамических характеристик холодной воды

Потребности измерений параметров водных объектов ставят задачу исследования электрофизических характеристик воды. В связи с развитием радиолокационных методов исследований [Верба и др., 2010; Щукин, Булкин, 2011; Gorrab et al., 2015; Тихонов и др., 2017; Lavrova, Mityagina, 2017; Alekseeva et al., 2019] можно выделить задачу определения частотных особенностей диэлектрических характеристик воды. Особенно это относится к холодной воде, микроволновые свойства которой исследованы недостаточно. Плохо изучена действительная часть относительной диэлектрической проницаемости. Фактически не исследована область температур от 0 °С до +4 °С, хотя электрофизические характеристики воды при этих температурах представляют значительный интерес для гидрологии.

1.6.2. Изучение поведения больших масс воды и льда

Быстрые климатические изменения приводят к таянию огромных запасов льда в ледниках и в вечной мерзлоте. При этих процессах происходят фазовые превращения воды, при которых значительные массы поверхностных вод имеют температуры от –70 °С до +4 °С. Часть воды содержится в пористых природных средах: почвах и грунтах, растительных покровах, а также в атмосферных аэрозолях. Однако самые значительные массы жидкой воды, обладающей аномальными характеристиками при атмосферном давлении, находятся при температурах от +4 °С до 0 °С (пресная вода). Для соленой морской воды этот интервал сдвинут в область –1,6...+2,4 °С.

В начале 2000-х годов на оз. Байкал на спутниковых изображениях ледяного покрова были обнаружены кольцевые структуры диаметром до 10 км [Родионова, 2019; Бордонский, Крылов, 2014; Гранин и др., 2015] – рис. 1.31. Они образуются в конце зимнего периода. По последним данным кольца появляются в присутствии подледных водоворотов [Kouraev et al., 2016].

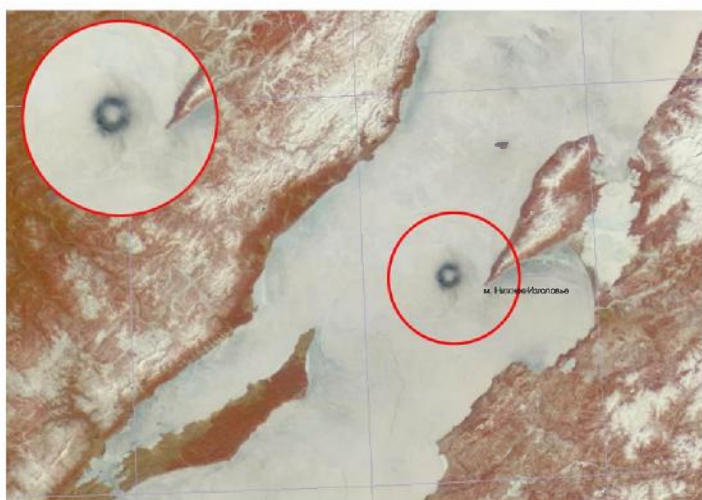


Рисунок 1.31. Кольцевые структуры на оз. Байкал. 20 апреля 2009. Южная оконечность Байкала. Космоснимок спутника Landsat-7, сенсор ETM+

Однако причина их появления не ясна. Можно предположить, что при возникновении вихревых течений в конце зимнего периода определенную роль играют значения сдвиговой вязкости [Базарон и др., 1999] и других параметров жидкой воды в аномальной области температур. Возникновение весеннего градиента температур, возможно, определяет запуск структурирования в воде в виде вихрей. О наблюдениях возникновения в воде отрицательной дифференциальной вязкости и гидродинамической неустойчивости сообщалось ранее в работах [Старр, 1971]. Причины ее возникновения не изучены.

1.6.3. Развитие спутниковой гидрологии

В настоящее время в связи с развитием аэрокосмических исследований бурно развиваются дистанционные методы исследований в гидрологии.

Огромные площади океанов, морей, рек, континентальных водоемов, ледников, атмосферных образований невозможно изучать без оперативных методов спутниковой гидрологии.

Еще в работе [Калинин и др., 1977] описана перспективность исследований гидросферы в решении практических задач. Причем широкое использование электромагнитного излучения в дистанционном зондировании гидросферы позволяет решать широкий спектр задач. Так Г.П. Калинин с соавторами выдвинул следующие положения: 1) спутниковая информация открывает возможности формулирования и измерения новых параметров, непосредственно отражающих критические моменты взаимодействия различных оболочек геосферы в процессе водообмена, которые не могли быть измерены традиционными методами; 2) на основе спутниковой информации возможно создание новой системы представлений, описывающей процессы глобального водообмена, которая реально приблизит науку к пониманию сущности и причин взаимодействия компонентов водообмена и создаст основу для их прогнозирования.

В настоящее время в околоземном космическом пространстве с целью дистанционного зондирования земных объектов находятся около 2 тысяч действующих спутников, которые выдают огромное количество информации (более 1 терабайта информации в день) о свойствах и характеристиках природных сред. По этой причине следует активно развивать обработку данных и моделирование электромагнитных свойств природных объектов для развития спутниковой гидрологии.

В качестве примера ниже приведены результаты исследований различных гидрологических объектов.

Ледники и ледяные покровы. Исследованию больших масс ледников с использованием активных и пассивных дистанционных методов в микроволновом диапазоне посвящено большое количество работ [Johansson et al., 2018; Йоханнессен и др., 2007; Тихонов и др., 2017; Глазовский, Мачерет,

2014; Comiso et al., 2017]. В результате этих исследований были получены уникальные результаты.

Так как космический аппарат на орбите необходимо периодически заменять, а также из-за дрейфа приборов и атмосферных полей, требуется тщательная калибровка для того, чтобы получить длинный временной ряд данных. Примером является определение изменения площади ледяного покрова в Арктике. Так на рис. 1.32 приведен пример состыковки изображений для Северного Ледовитого океана для спутника SMMR Nimbus-7 предыдущего F17 и последующего F18 сенсора микроволнового диапазона на частоте 19 ГГц.

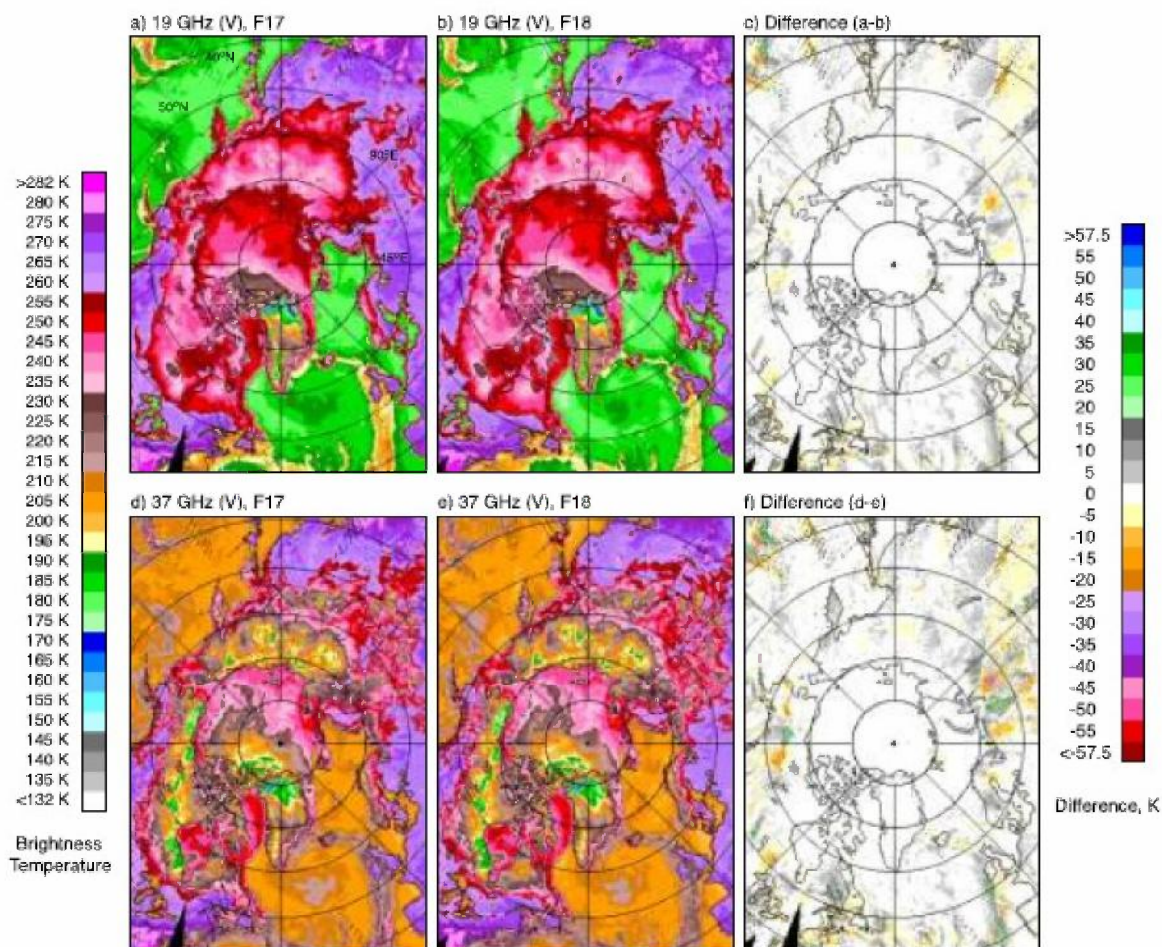


Рисунок 1.32. Пример сравнения цветов яркости с цветовой кодировкой на частотах 19 ГГц (V) и 37 ГГц (V) от датчиков F17 (а и d) и F18 (b и e) и разницы F17 - F18 (c и f) 1 апреля 2016. Спутник SMMR Nimbus-7 [Comiso et al., 2017]

В результате этой процедуры получены временные ряды с 1987 года и по настоящее время изменения площади ледяного покрова в Арктике, с использованием микроволнового диапазона. Причем, данный диапазон позволяет осуществлять исследования не только в светлое время года, когда есть солнечная подсветка, но и в полярную ночь, что хорошо видно из результатов, представленных на рис. 1.33. Из графиков следует, что площадь ледяного покрова в Арктике постоянно уменьшается.

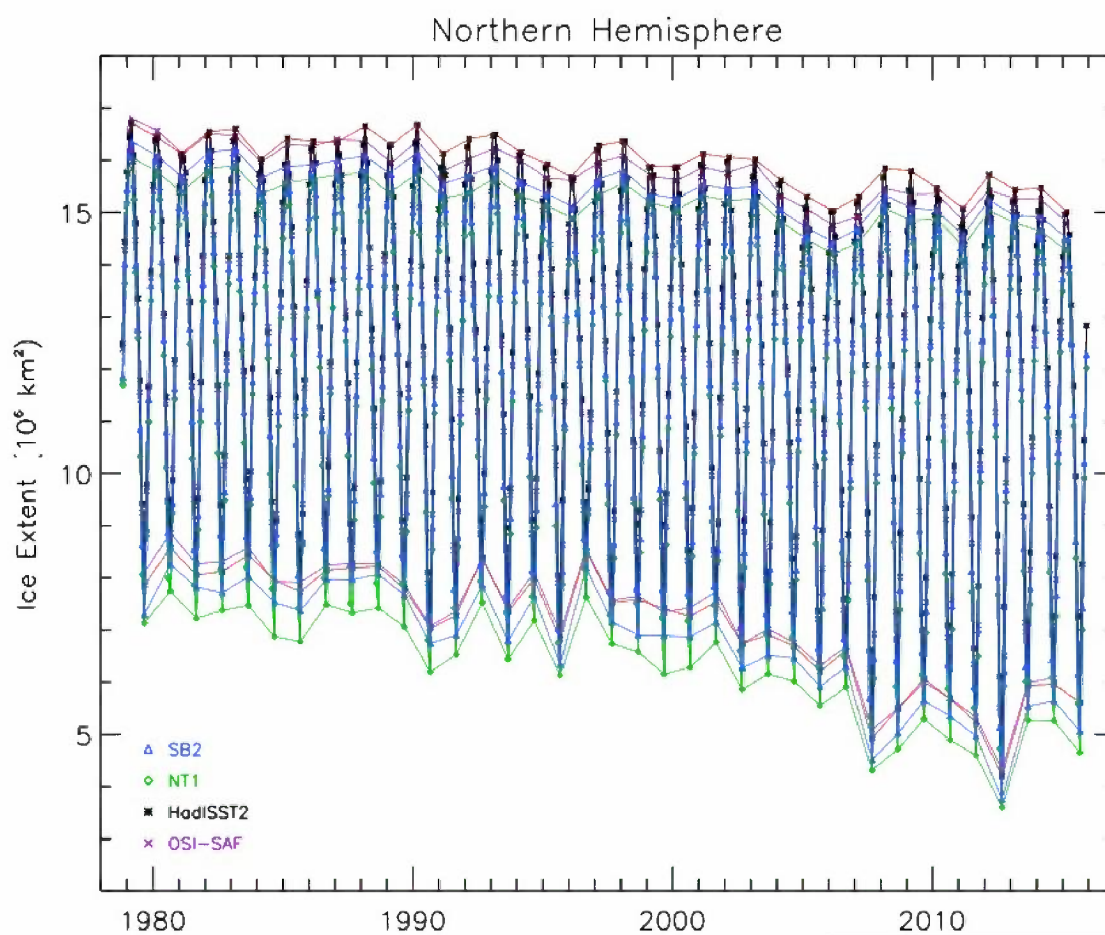


Рисунок 1.33. Среднемесячная протяженность морского льда за период с ноября 1978 г. по декабрь 2015 г. в Арктике, полученная с использованием данных SB2, NT1, HadISST2 и OSI-SAF. Линии, соединяющие максимальные и минимальные значения, также показаны [Comiso et al., 2017]

Интересные процессы происходят в Гренландском ледяном щите. На нем в результате фазового перехода лед–вода на леднике образуются озера, которые в результате протаивания ледяного покрова могут исчезнуть в

течении нескольких часов, что хорошо фиксируется в микроволновом диапазоне при активной радиолокации [Глазовский, Мачерет, 2014].

Водные объекты. Эффективно изучаются с использованием спутниковых измерений внутренние водоемы (озера, болота, водохранилища и реки). В качестве примера приведем изучение паводковых ситуаций на крупных и мелких реках. Так с использованием микроволнового диапазона при большом количестве осадков можно определить время, когда наступает пиковая ситуация и земная поверхность перестанет впитывать в себя влагу, что приводит к разливу рек [Данзиев и др., 2016]. При этом разливы рек фиксируются с искусственных спутников Земли, что позволяет оперативно решить задачу по предотвращению чрезвычайных ситуаций, связанных с наводнениями. Другой пример – во время освобождения рек ото льда могут происходить заторы, которые фиксируются с использованием дистанционных методов зондирования из космоса.

Для морских поверхностей также широко используются спутниковые данные. К известным задачам можно отнести обнаружение внутренних волн в морях и океанах [Лаврова и др., 2009], загрязнение поверхности нефтепродуктами [Феоктистов и др., 2006], определение скорости и направления ветра над поверхностью океана [Митягина и др., 2004], определение биооптических характеристик морей [Копелевич, 2006] и т.д.

Таким образом, даже из выше приведенных примеров следует, что спутниковая гидрология активно развивается. Но для более полного понимания процессов, происходящих как в водных объектах, так и в увлажненных пористых средах с помощью спутниковых методов, необходимо исследование электромагнитных свойств холодной воды.

1.7. Выводы и постановка задач

1. Выполненный обзор поведения холодной воды и ее электрофизических характеристик показывает интенсивность научных работ

в области теоретических и экспериментальных исследований переохлажденной воды (т.е. при температуре ниже температуры фазового перехода). Кроме того, рассмотрение наиболее интересной аномалии – падение плотности воды при понижении ее температуры, показывает, что эффект распространяется из области небольших положительных температур на интервал $-70...+4$ °C. С этой особенностью связаны и другие аномалии воды: теплоемкости при постоянном давлении, коэффициентов изотермической сжимаемости и объемного расширения, которые определяются тонкими изменениями структуры водородных связей. К ним относятся длина связей, т.е. расстояние между атомами, деформация углов связей, топологический индекс, т.е. число соседних молекул, с которым могут образовываться связи и структура кластеров.

Мы считаем целесообразным выделить особый объект в гидросфере – холодную воду. Данное выделение позволяет с общих позиций указать на необходимость детального исследования поведения воды в интервале температур $-70...+4$ °C. Это имеет эвристическое значение, т.к., например, для многих применений область от 0 °C до +4 °C ранее не рассматривали как имеющую особые аномалии свойств воды. В данном направлении требуется проведение более углубленных исследований.

2. Успехи компьютерных методов в области изучения холодной воды весьма впечатляющие. Имеются успехи и в экспериментальных исследованиях: это рентгеноструктурные исследования, оптические, диэлектрическая спектроскопия, калориметрические измерения, ядерно-физические методы и ряд других.

Особую значимость показали микроволновые методы дистанционного зондирования, для развития которых необходимы знания об особенностях электрофизических характеристиках и термодинамических параметров холодной воды, как в свободном состоянии, так и в порах разнообразных природных сред. Данная потребность ставит определенные задачи исследования.

Часть из них определяется динамическим состоянием изучаемых объектов гидросферы, которые находятся в непрерывном взаимодействии с другими геосферами. Потоки излучения Солнца приводят к фазовым переходам воды, изменению ее температуры. Механические воздействия влияют на микроволновые характеристики объектов из-за изменения давления в среде и возникновения в ней волновых движений. Механическая и электрическая неустойчивости могут порождать электромагнитную активность среды, т.е. в ней могут возникать электромагнитные излучения (или усиление внешних излучений). Это определяется тем, что молекулы воды обладают электрическим дипольным моментом.

Таким образом, можно поставить следующие конкретные задачи исследования:

- проанализировать имеющуюся в современной литературе информацию о физических, в том числе микроволновых свойствах холодной воды и увлажненных дисперсных сред в интервале температур $-70 \dots +4$ °C;
- сформулировать единый подход и выработать конкретные направления исследований холодной воды и льда;
- исследовать микроволновые диэлектрические характеристики холодной воды, близкой по характеристикам к метастабильной объемной воде;
- изучить фазовые переходы глубоко переохлажденной воды и их влияние на электромагнитные характеристики сред;
- разработать методики дистанционного исследования характеристик холодной воды;
- исследовать особенности параметров переохлажденной воды вблизи температуры -45 °C и нормальном атмосферном давлении (точки на линии Видома);

- сформулировать новые задачи спутниковой гидрологии на основе исследования микроволновых характеристик холодной воды и предложить их технические реализации.

Глава 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящее время существуют разнообразные методы исследования структурных характеристик воды. Среди структурных исследований можно отметить нейтронографию, которая благодаря дифракционным взаимодействиям пучков нейтронов с ядрами атомов водорода позволяет определять структурные особенности объекта. Другой метод – метод дифракции рентгеновских лучей, имеющий разновидности XAS (абсорбционный метод), SAXS (малоугловое рассеяние рентгеновских лучей), XES (эмиссионные измерения) [Илюшин, Орешко, 2017]. Также используются ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния. Можно отметить группу термодинамических методов – калориметрию, термометрию, термогравиметрию [Уэндландт, 1978]. Эти методы в сочетании с температурными измерениями и измерениями при различных давлениях позволяют получить разнообразную информацию о фазовом состоянии воды.

Особая группа методов связана с измерениями электрофизических характеристик: диэлектрическая спектроскопия, импедансная спектроскопия, микроволновая спектроскопия. Микроволновая спектроскопия занимает особое место в связи с широким применением дистанционного зондирования для решения многочисленных задач исследования природной среды, в том числе для гидрологии [Калинин и др., 1977].

Вода обладает уникальными электромагнитными характеристиками. Ее статическая диэлектрическая проницаемость достигает значений ~ 80 , и возрастает для холодной воды до 100 при температуре $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Bertolini et al., 1982; Petrenko, Whitworth, 1999]. Диэлектрическая проницаемость, ее действительная и мнимая части на сверхвысоких частотах сильно зависят от частоты, что открывает возможности дешифрирования параметров сред при спектроскопических измерениях. Важной особенностью диэлектрических

характеристик воды является и резкий скачок ε' и ε'' при замерзании воды. Эти особенности делают изучение микроволновых свойств воды важными для практических применений в гидрологии. Следует также отметить, что микроволновая спектроскопия позволяет исследовать воду непосредственно в природной среде и на больших расстояниях от измерительной аппаратуры, включая удаленные объекты Солнечной системы. Примером является открытие мазерного излучения водяным паром спутника Сатурна Энцеладом [Pogrebenko et al., 2009].

В данной главе описана методика и техника экспериментального исследования электрофизических свойств холодной и переохлажденной воды, использованных в нашем исследовании. Приведено описание измерительных установок, которые позволили исследовать данный объект как в лабораторных условиях, так и в натурных условиях для природных объектов, находящихся при отрицательных температурах. При проведении исследований известные методики были существенно дополнены. Также были предложены новые методики.

Общее направление совершенствования методик экспериментального исследования связано со следующими задачами: 1) использовать модификации активных (радарных) и пассивных методов измерений; 2) расширить спектральный диапазон частот от гигагерц до терагерц (~ 200 ГГц); 3) измерять не только амплитуды зондирующих волн, но и сдвиги фаз, т.е. модуль и фазу комплексного коэффициента отражения. Для термодинамических аспектов методик исследования характеристик воды: 1) разработать особые методические подходы путем выбора режимов нагревания и охлаждения образцов для выявления нелинейных свойств сред; 2) разработать новые методики получения холодной воды, особенно в области «no man's land».

2.1. Методики получения переохлажденной воды

Одной из наиболее сложных проблем в изучении холодной воды является ее получение в переохлажденном виде, т.е. в области температур ниже 0°C . Особенно это касается температур ниже -10°C . Для выполнения экспериментов требуется вода, близкая по своим характеристикам к объемной метастабильной воде. Ее количество в макроскопических объектах необходимо для выполнения исследований на время проведения измерений. До температуры -20°C в ряде экспериментальных работ использовали микроэмульсии воды в масле [Huang et al., 2018]. Наибольшие трудности возникали при достижении так называемой области «no man's land»: $-37\ldots -120^{\circ}\text{C}$ [Franzese, Stanley, 2007]. Наилучшие результаты достигнуты в работах [Kim et al., 2017], где в вакууме создавались капли воды микронных размеров, которые при испарении в течении миллисекунд охлаждались до -46°C . Изучение структуры таких капель проводили при помощи импульсного рентгеновского лазера фемтосекундной длительности.

Кроме того, известен способ получения переохлажденной воды при растворении в ней солей. В этом случае достигается температура эвтектики и несколько ниже ее. Считается, что структура воды в растворах близка к структуре чистой воды, а влияние ионов эквивалентно повышению давления в средах [Archer, Carter, 2000]. Однако этот метод не нашел широкого использования для изучения переохлажденной воды, так как остаются вопросы о соответствии ее характеристик чистой переохлажденной воде.

В наших экспериментах были использованы два метода. Один из них был известен ранее, он связан с получением переохлаждения в пористых телах с пора́ми нанометровых размеров [Limmer, Chandler, 2012]. Второй метод впервые был использован в настоящем исследовании и он основан на создании в кристаллах льда Ih пластической деформации при скольжении частей по базисным плоскостям гексагональных кристаллов. Известно, что вдоль базисных плоскостей деформация облегчена [Petrenko, Whitworth,

1999; Hobbs, 1974]. Это связано с меньшим числом водородных связей между базисными плоскостями в решетке, в результате чего разрыв связей облегчен. При таком процессе возникают слои с размерами ~ 10 нм с разорванными водородными связями и структура среды в них теряет пространственную периодичность.

2.1.1. Охлаждение воды в пористых средах

Установлено, что в мелкодисперсной среде содержится достаточно большое количество незамерзшей воды. Эта вода в мерзлотоведении считается равновесной, так как может неопределенно долгое время находится в жидком состоянии [Фролов, 2005]. Данное состояние определяется взаимодействием со стенками пор, в результате которого структура воды искажается и не может достичь тетраэдральности кристалла льда.

Вместе с тем, в работах [Castrillon et al., 2009; Solveyra et al., 2011; Меньшиков и др., 2017] было показано, что в порах силикатных сорбентов (например, КСКГ, SBA-15, MCM-41) только первый-второй слои воды имеют отличающиеся свойства от объемной воды. Остальные слои по своим характеристикам близки к объемной метастабильной воде. Эта уникальная особенность силикатных сорбентов была использована для измерений ε' и ε'' переохлажденной воды.

Известно, что в силикатных сорбентах наблюдается понижение температуры фазового перехода (T_C) в соответствии с формулой Гиббса-Томсона на значение $\Delta T_C = c/(r - r_0)$, где $c = 62$ град·нм, r – радиус поры в нм, $r_0 \approx 0,38$ нм [Solveyra et al., 2011]. В случае пор радиусом 3 нм ΔT_C составляет ≈ 24 °C. При неполном заполнении пор возникает дополнительное переохлаждение по сравнению с ΔT_C приблизительно на 10...15 °C [Gallo et al., 2016]. Кроме того, при процессе охлаждения-нагревания имеет место

гистерезис температуры замерзания-таяние, при котором температура замерзания ниже, чем найденная из формулы ΔT_c . Гистерезис может превышать 10 °C и определяется значением влажности среды, размерами пор и скоростью охлаждения [Gallo et al., 2016; Webber, 2010]. Таким путем можно достичь значений температуры замерзания ~ -60 °C и ниже при скорости охлаждения менее 10 °C/час. Эффект достигается подавлением гомогенного зародышеобразования, которое возникает с поверхности раздела сред.

Кроме того, как было установлено в настоящей работе, в тех случаях, если кристаллизация начинается при температурах -23 °C, то в увлажненной среде могут образовываться не льды I_h или I_c , а их промежуточная модификация: лед 0 [Quigley et al., 2014; Russo et al., 2014]. Такая модификация льда предсказана теоретически при компьютерном моделировании на крупных кластерах воды в сотни молекул. Как будет показано в разделе 5.1, лед 0 действительно образуется при температурах ниже -23 °C и особенно выявляется при микроволновых измерениях при температурах ниже -60 °C. Это интересное свойство связано с тем, что в случае контакта сред с существенно различными значениями ϵ_s возникает тонкий слой высокой проводимости (на 5-6 порядков больше чем у контактирующих сред [Korobeunikov et al., 2005]). Его появление приводит к заметному возрастанию $\dot{\epsilon}$ среды, особенно для сред с большой удельной поверхностью порового пространства. Возможно, по данной причине в литературе отсутствуют подробные сведения об экспериментах над влажными средами по изучению в них объемной воды в микроволновом диапазоне (из-за трудно объяснимых результатов). Исключение составляют работы группы проф. В.А. Ильина по исследованию замерзания увлажненных дисперсных сред [Бахтина и др., 2001], в котором были обнаружены и анализировались трудно объяснимые аномалии характеристик образцов.

Из формулы Гиббса-Томсона следует, что уменьшение радиуса пор до 1 нм и ниже может существенно понизить температуру замерзания воды. Однако в этом случае из-за влияния геометрии стенок структура объемной жидкости нарушается и, наоборот, температура замерзания воды повышается. Такой эффект наблюдали в работе [Бордонский, Орлов, 2019] при изучении увлажненного цеолита с размерами пор 0,5...2 нм.

Поэтому в случае пор с размерами менее 2 нм (радиус 1 нм) не удастся получить воду, близкую по характеристикам к объемной воде, хотя возможно переохлаждение до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и меньших температур.

Таким образом, наиболее удобными для проведения исследований являются силикатные материалы с размерами пор 6...8 нм с малым увлажнением и при медленном понижении температуры. В каждом конкретном случае эти параметры могут варьироваться. Для случая использования силикагеля марки КСКГ значения следующие: средний размер пор 8 нм, увлажнение 3...4 % (весовая влажность), скорость изменения температуры $\leq 10\text{ }^{\circ}\text{C/час}$.

2.1.2 Получение переохлажденной воды при пластической деформации холодных кристаллов льда

Возможность глубокого охлаждения воды в нанопористых силикатных сорбентах обсуждена выше. Недостаток способа заключается в трудностях его использования для температур ниже $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определенные затруднения возникают и при температурах ниже $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ (возможно появление сегнетоэлектрического льда 0). Поэтому необходим поиск иных способов получения переохлажденной воды. Ниже представлена методика осуществления такого способа получения глубоко переохлажденной воды, который может быть совмещен с микроволновой спектроскопией.

Из наших исследований разнообразных ледяных объектов в области температур $-10...0\text{ }^{\circ}\text{C}$ был сделан вывод о возникновении в них

пластического течения при механических напряжениях, что приводит к аморфизации льда. Аморфизацию льда при давлении наблюдали в [Mishima et al., 1985]. Тот же эффект наблюдается в случае, если лед находится в замкнутом прочными стенками объеме [Бордонский, Крылов, 2017; Silonov, Chubarov, 2016].

При аморфизации льда в нем образуются слои с разорванными водородными связями, напоминающие жидкость. Таким способом возможно получение состояния близкого к объемной воде при любых температурах и давлениях, соответствующих состоянию кристалла. При этом встает вопрос о близости физических характеристик аморфной фракции - холодной метастабильной воде. Однако, в любом случае, в предлагаемом способе появляется возможность исследовать некоторые состояния, близкие к состоянию глубоко переохлажденной воды. Тем более, что возможно достижение температур в области «no man's land» и получение жидкого состояния до -120°C . Методика позволяет, в принципе, достичь предсказанной второй критической точки воды при температуре -53°C и давлении ~ 100 МПа. В настоящее время какие-либо удачные измерения в этой области отсутствуют. Отметим, что имеются разные результаты расчетов, особенно, для значения критического давления, которое оценивается в пределах 30...100 МПа (Анисимов, 2012; Саурин, 2015). Пластическую деформацию льда легче всего осуществить сдвиговыми усилиями вдоль базисной оси кристаллов льда Ih . Один из вариантов – создание в объеме материала градиента температуры, т.е. термических напряжений при быстром локальном нагревании или охлаждении образцов поликристаллического льда. Такой процесс легче всего осуществить для образцов с преимущественной пространственной ориентацией кристаллов, слагающих образец.

2.2. Лабораторные исследования

Изучение микроволновых характеристик холодной и переохлажденной воды проводились в лабораторных условиях. Изучались электрофизические свойства воды при охлаждении до -196°C и различной степени увлажненности дисперсных сред. В качестве дисперсных сред использовались, как разнообразные природные материалы, так и искусственные пористые силикатные материалы.

2.2.1. Методика измерений относительной комплексной диэлектрической проницаемости холодной воды с использованием увлажненных дисперсных сред в резонаторах при полном их заполнении

Широкое распространение для изучения микроволновых характеристик сред получил резонаторный метод [Лебедев, 1970; Брандт, 1963; Matzler, Wegmuller, 1987]. Для этих целей используют резонаторы различных типов колебаний, а также различные способы их заполнения. Резонаторные методы характеризуются высокой чувствительностью, что позволяет измерять параметры при малых концентрациях исследуемого вещества

В настоящей работе для получения глубоко переохлажденной воды использовали слабо увлажненные силикатные материалы, поэтому необходимо было разработать методику определения диэлектрической проницаемости воды, находящейся в замкнутом пространстве наноразмерных пор. При этом оказалось, что известные методики резонаторных измерений диэлектрических характеристик смесей диэлектриков практически были непригодными для нахождения параметров воды при отрицательных температурах.

В процессе наших исследований выявлена особенность увлажнённых дисперсных сред образовывать макроскопические неоднородности из-за миграции жидкости при градиенте температуры и при замерзании свободной воды между гранулам. Этот эффект приводит к искажению резонансных

кривых и существенному снижению точности измерений. В [Bordonskii et al., 2019] его устраняли при измерениях ε'' , располагая образцы больших размеров в свободном пространстве, что приводило к уменьшению влияния неоднородностей среды и вызванной ими пространственной дисперсии.

Аналогичный подход реализован в настоящей работе при резонаторных измерениях. Используются резонаторы с более высокими номерами типов колебаний и, следовательно, его объёма. Такая методика позволяет выполнить усреднение по относительно большему числу неоднородностей. Кроме того, выполняли усреднение данных в полосе частот $\sim 1\%$ от средней частоты.

При исследованиях использованы проходные прямоугольные резонаторы, подключаемые к волноводным линиям передач с волнами типа H_{10} . Резонансные частоты прямоугольного резонатора для среды без потерь представляются следующей формулой [Лебедев, 1970]:

$$f_{mnp} = \left(c \sqrt{\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} + \frac{p^2}{l^2}} \right) / (2\sqrt{\varepsilon'}), \quad (2.1)$$

где $m, n, p = 0, 1, 2, \dots, a, b, l$ – размеры резонатора вдоль декартовых осей координат (x, y, z) , c – скорость электромагнитных волн в вакууме. Для волн типа H_{10} в прямоугольном волноводе и распространения излучения вдоль оси z используют резонаторы с типом колебаний H_{10p} , где $p=1, 2, 3, \dots$. В предлагаемой методике необходимо использовать типы колебаний для $p>1$, т.е. H_{102}, H_{103} и т.д. Для этого случая $m = 1, n = 0$ и $p = 2, 3, \dots$

Соответствующие резонансные частоты:

$$f_{10p} = \left(c \sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{p^2}{l^2}} \right) / (2\sqrt{\varepsilon'}), \quad (2.2)$$

Из (2.2.) для определённого типа колебаний по измерениям резонансных частот пустого (f_0) и заполненного резонатора находится ε'_c увлажнённой среды:

$$\varepsilon'_c = \left(\frac{f_0}{f_{10p}} \right)^2, \quad (2.3)$$

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

$$\varepsilon'_c = \left(\frac{f_0}{f_{10p}}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{4Q_c^2}\right), \quad (2.4)$$

здесь Q_c – добротность резонатора со средой. Для $Q_c \geq 10$, которую наблюдали в эксперименте, ошибка определения ε'_c меньше 0,25 %. Поэтому величину ε'_c для увлажнённой среды, заполняющей резонатор, находили из формулы (2.3).

Для нахождения диэлектрических параметров воды использовали рефракционную модель для смеси различных диэлектриков (Birchak et.al., 1974), согласно которой:

$$\sqrt{\dot{\varepsilon}_c} = \sqrt{\dot{\varepsilon}_m} \cdot V_m + (1 - V_m) \cdot \sqrt{\dot{\varepsilon}_B}, \quad (2.5)$$

где $\dot{\varepsilon}_B$ – относится к объёмной воде в порах, $\dot{\varepsilon}_m$ – относится к структуре, состоящей из твёрдой матрицы, связанной воды, пустого пространства в порах и между гранулами материала, V_m – относительный объём среды, исключая жидкую объёмную воду.

Уравнение (2.5) содержит комплексные переменные, а также неизвестное значение V_m и $\dot{\varepsilon}_m$. Для решения уравнения (2.5) введена дополнительная информация. На основании [Limmer, Chandler, 2012] предполагается, что при температуре -90°C свободная вода вымерзает. Поскольку её масса составляет $\sim 1\%$ от массы всего вещества, а диэлектрическая проницаемость образовавшегося льда близка к значению ε силикатного материала, то находим $\dot{\varepsilon}_m$ из измерений резонансной частоты при -90°C с погрешностью порядка одного процента. Действительную часть $\dot{\varepsilon}_m$ находим из ее равенства $(f_0/f_{p\max})^2$, где $f_{p\max}$ – резонансная частота вблизи -90°C . Мнимая часть: $\varepsilon''_m = \varepsilon'_m(\Delta f_{p\max}/f_{p\max})$. Здесь: ε''_m – эффективный фактор потерь, который учитывает потери в сухой среде, стенках волновода и потери из-за связи с волноводами.

Для нахождения V_m была использована априорная информация о значениях диэлектрической проницаемости воды при -18°C из работы [Meissner, Wentz, 2004].

Из (2.5.) следует:

$$V_m = \frac{(\sqrt{\varepsilon_c} - \sqrt{\varepsilon_B(-18)})}{(\sqrt{\varepsilon_m} - \sqrt{\varepsilon_B(-18)})}, \quad (2.6)$$

ε_c – находится из измерений при температуре -18°C . Действительная часть ε'_c определяется из (2.3.). ε''_c находим из измерений добротности резонатора. Подставляя значение ε''_c для -18°C в (2.6.) вычисляем V_m и $(1 - V_m)$.

Добротность Q_c определяется суммой двух величин

$$\frac{1}{Q_c} = \frac{1}{Q_a} + (tg\delta)_B, \quad (2.7)$$

где $Q_c = f_{10p}/\Delta f_{10p}$, Δf_{10p} – ширина резонансной кривой на уровне пропускания половины мощности, $(tg\delta)_B = \varepsilon''_B/\varepsilon'_B$ относится к потерям в объемной воде, Q_a – добротность, определяемая потерями в стенках резонатора, связью с волноводами и сухим сорбентом. $Q_a = f_{p\max}/\Delta f_{p\max}$, определяемая из измерений при -90°C . Из (2.7.) получаем:

$$\varepsilon''_c = \varepsilon'_c \left(\frac{1}{Q_c} - \frac{1}{Q_a} \right). \quad (2.8)$$

Подставляя необходимые величины в (2.5) находим ε_B .

Процедура измерений. Схема установки приведена на рис. 2.1. Микроволновые параметры резонатора измеряли с использованием анализатора частотных характеристик фирмы «Микран». Время сканирования по всему спектру от 6 ГГц до 18 ГГц составляло 2 с, число измеренных точек в полосе частот – 5000. Полученные данные подвергались обработке, при которой проводили сглаживание зависимостей, аппроксимации резонансных кривых колоколообразными функциями, определение резонансных частот и ширины резонансов. Температуру исследуемой среды измеряли с помощью термопары, установленной в отверстие широкой стенки резонатора. Точность определения температуры $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

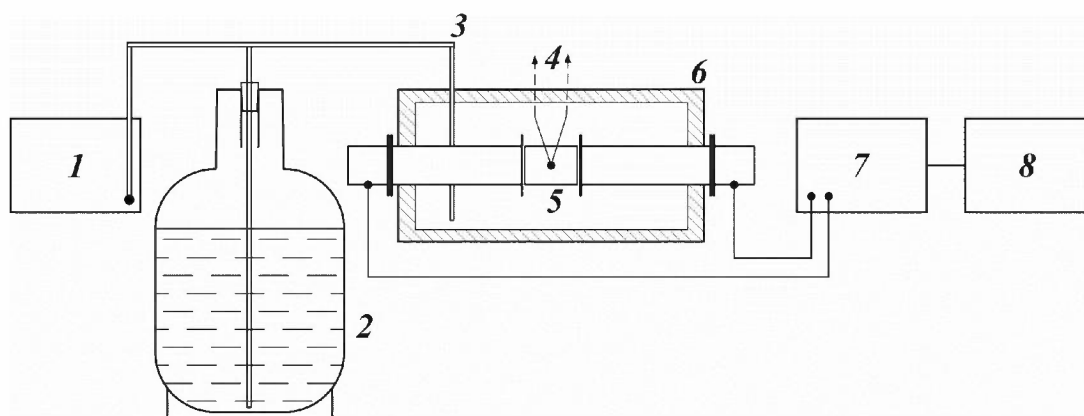


Рисунок 2.1. Блок-схема установки по измерению действительной и мнимой частей комплексной относительной диэлектрической проницаемости дисперсных сред в резонаторе при охлаждении исследуемых образцов до температуры кипения жидкого азота. 1 – устройство для подачи жидкого азота в камеру, 2 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 3 – система теплоизолированных трубок, 4 – термопара, 5 – прямоугольный резонатор, 6 – термостат, 7 – векторный анализатор цепей Р4М-18, 8 – персональный компьютер

Резонатор, заполненный образцом, помещался между двумя коаксиально-волновыми переходами (КВП). Связь резонатора с волноводным трактом осуществлялась через щели в тонких диафрагмах. Щели располагались в плоскости магнитного поля волны в волноводе. Один из КВП подключался к генератору посредством коаксиального кабеля. Охлаждение образца осуществлялось с помощью паров азота.

Вид резонансной кривой показан на рис. 2.2. Измерялись такие характеристики резонансной кривой образца, как резонансная частота f_{max} , нижняя f_L и верхняя f_H частоты по уровню 0,5 от максимума (уровень –3 дБ).

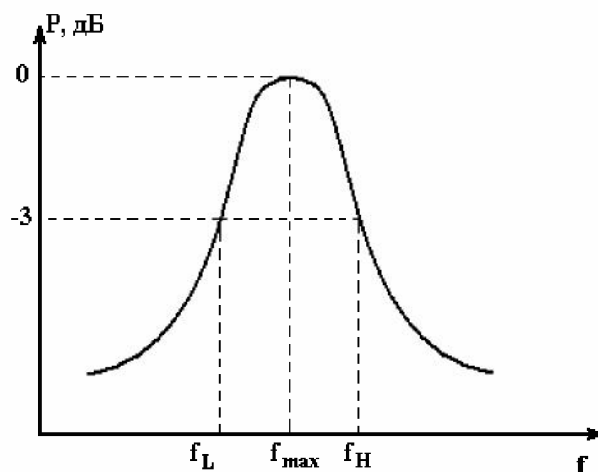


Рисунок 2.2. Вид резонансной кривой

В некоторых экспериментах температурные измерения проводились с использованием климатической камеры Espec SU-261, которая позволяла охладить резонатор со средой до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для получения более низкой температуры и полного замерзания объёмной воды камеру при достижении $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ отключали, и резонатор охлаждали жидким азотом с последующим медленным его нагреванием. В этих изменениях наблюдался гистерезис характеристик резонатора (f_{10p} и Δf_{10p}). При использованном режиме охлаждения $\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ и пористых силикатных сорбентов с радиусом пор 3–4 нм при их влажности 4 % наблюдаемый гистерезис характеристик резонатора в области температур $-30\ldots-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ составлял $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это позволило считать, что переохлаждение воды в порах без её кристаллизации достигало $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2.2. Методика измерений коэффициентов затухания увлажнённых дисперсных сред и холодной воды в широком интервале температур

Для измерения коэффициентов затухания в широком интервале температур в микроволновом диапазоне применяли методику измерений с использованием усреднения по образцу. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.3, а ее фотография на рисунке 2.4. Для

согласования импедансов в тракте использовались пенопластовые вставки усеченного вида. Температуру образца дисперсной среды изменяли подачей паров азота, которые подавались в термостат, где и располагался волновод.

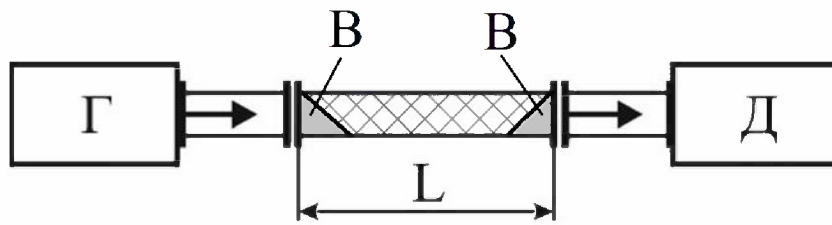


Рисунок 2.3. Блок-схема установки в методике измерения на проход. Используется достаточно длинный волновод с образцом: $L \gg \lambda$. Г – генератор электромагнитного излучения, Д – детектор, В – пенопластовые вставки



Рисунок 2.4. Установка для исследования холодной и переохлажденной воды в нанопорах до температур кипения жидкого азота

Длину L подбирают таким образом, чтобы усреднение было достаточным для устранения отклонений коэффициента затухания, вызванных неоднородностями, то есть $L \gg \lambda$. Это необходимо выполнять по той причине, что при образовании мерзлой структуры, увлажнение среды становится неоднородным. Например, в центре волновода наблюдали накопление воды и ее концентрация была больше, чем у стенок волноводов, в три раза.

Коэффициент затухания электромагнитной волны при отсутствии рассеяния (то есть коэффициент поглощения (α)) можно определить по изменению интенсивности излучения (I) при его распространении вдоль оси z [Борен, Хафмен, 1986]

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{4\pi}{\lambda_0} \kappa Z\right) = I_0 \exp(-\alpha Z), \quad (2.9)$$

где I_0 – начальное значение интенсивности, κ – мнимая часть коэффициента преломления.

$$\alpha = \frac{\varepsilon'' \omega}{cn}, \quad (2.10)$$

где c – скорость света, ω – угловая частота, n – действительная часть коэффициента преломления ($\dot{n}$), $\dot{n} = \sqrt{\dot{\varepsilon}} = n + i\kappa$.

Из (2.9.) получим

$$\alpha = \frac{(\ln \frac{I_0}{I})}{Z} \quad (2.11)$$

Так как $\varepsilon' = n^2 - \kappa^2$, $\varepsilon'' = 2n\kappa$ и $\kappa = \left\{0.5 \left[+(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)^{1/2} - \varepsilon'\right]\right\}^{1/2}$,

$n = \left\{0.5 \left[(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)^{1/2} + \varepsilon'\right]\right\}^{1/2}$, то из (2.10.)

$$\alpha = 2\omega\kappa/c \quad (2.12)$$

Для малых ε'' и κ (2.10.) переходит в

$$\alpha = \left(2\varepsilon'' \omega / c\sqrt{\varepsilon'}\right) \operatorname{tg} \delta, \text{ где } \operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.13)$$

Формулу (2.11.) можно использовать в методике измерения α по схеме – (рис. 2.3.)

Другой способ исследований коэффициента затуханий дисперсной среды представлен на рис. 2.5. В этом способе измерения с использованием шумовых излучений проводятся в свободном пространстве, что позволяет усреднять сигналы как по частоте, так и по площади образца. Варианты схемы достаточно часто используются для измерений электромагнитных

свойств сред [Bordonski, Krylov, 1998; Matzler, Wegmuller, 1987]. Данная методика измерений представляется предпочтительной для устранения эффектов пространственной дисперсии. Предполагается, что неоднородности среды не приводят к заметному обратному рассеянию излучения. Формула (2.11) для схемы измерений рис. 2.5 видоизменяется на

$$\alpha = \left(\cos\theta \cdot \ln I_0/I \right) / 2d, \quad (2.14)$$

где θ угол преломления излучения в среде, определяется из закона Снеллиуса и известного коэффициента преломления увлажненной среды $\dot{n}$. Детали методики представлены в работе [Орлов, 2017]

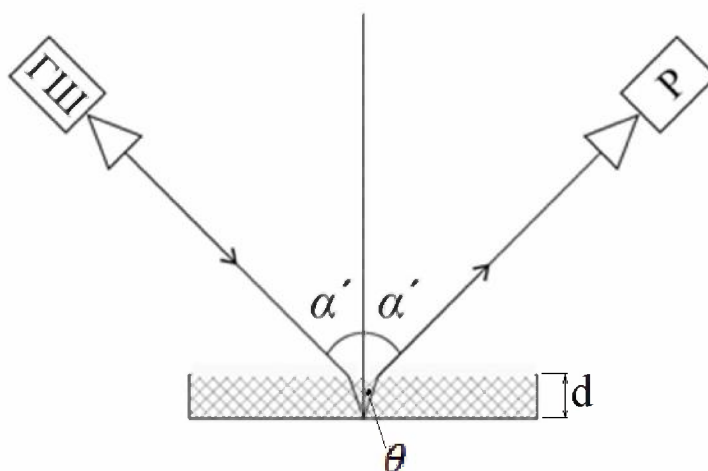


Рисунок 2.5. Схема измерений диэлектрических свойств увлажнённых сред с использованием генераторов шума (ГШ) и радиометра (Р) с полосой Δf в свободном пространстве, α' – угол наблюдения, d – толщина слоя

Кроме генератора шума в некоторых случаях использовался генератор на диоде Ганна. В этом случае среду в кювете с отражающим дном помещали в термокамеру фирмы Espres. Температуру изменяли по заданному закону.

2.2.3. Методика обнаружения фазовых переходов в холодной воде по микроволновым измерениям

Для обнаружения фазовых переходов в холодной воде были исследованы как увлажненные пористые тела, так и лед, изъятый из природной среды. Совершенствование методик измерений связано с инструментальными способами обработки зондирующих сигналов. Для этого необходимо было: 1) расширить спектральный диапазон от единиц гигагерц до частот терагерцового диапазона ~ 200 ГГц (так как погонное затухание существенно изменяется с частотой); 2) измерять не только интенсивность прошедшего излучения, но и сдвиг фазы волны (φ), а также комплексный коэффициент отражения, то есть его модуль и фазу; 3) выбирать определенные режимы нагрева и охлаждения образцов для выявления нелинейных свойств среды. Схемы измерительных установок, реализующие отмеченные усовершенствования, представлены на рис. 2.6 а, б.

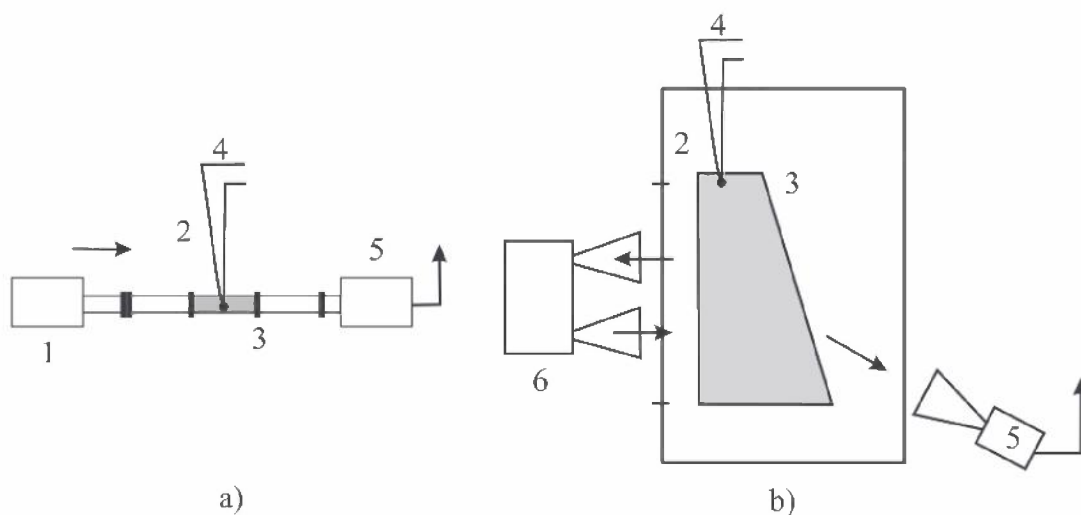


Рисунок 2.6. Блок-схемы установок для микроволновой спектроскопии переохлажденной воды в дисперсных средах и монолитных образцах льда, подвергающихся пластической деформации: а) измерения поглощения; б) измерения параметров отраженных и проходящих сигналов. 1 – генератор микроволнового излучения; 2 – программируемая климатическая камера; 3 – образец; 4 – термопара для измерения температуры образца; 5 – приемник излучения; 6 – векторный анализатор сигналов

В установке схема на рис. 2.6 а) измеряется проходящая мощность излучения через увлажненную нанопористую среду или лед в зависимости от температуры и ее скорости изменения. Образец (сыпучий или твердый) размещается в волноводной секции. Генератор (1) и приемник (5) могут иметь частоты от 1 до 300 ГГц. Программируемая климатическая камера (2) имеет диапазон регулировки температуры от +150 °С до –65 °С (использовалась камера Еспес SU-261). При циклическом изменении температуры появляется возможность изучения гистерезисных явлений, связанных с фазовыми превращениями воды в пористых средах, а также компонентов в образцах, обладающей текучестью. По схеме рис. 2.6 б) выполняются измерения твердых пористых и монолитных образцов. В этом случае образец имеет форму усеченной неравнобедренной призмы для устранения интерференции сигнала, излучаемого векторным анализатором, при отражении от противоположных граней. В данной методике кроме модуля амплитуды отраженного и прошедшего через образец зондирующего излучения определяется и сдвиг фаз между падающей и отраженной волнами. Измерения температуры образцов выполняются с помощью термопары (4).

Фазовый переход в образце, на рис. 2.6 а, можно определить при равномерном изменении температуры в охлаждающей камере по времени, то есть из производной dT/dt . При возникновении фазового перехода фиксируется скачок производной или изменение значения углов наклона ее графиков.

Кроме того, в волноводных секциях выполнялись измерения по схеме приведенной на рис. 2.7. Особенность установки заключается в том, что для проведения микроволновых измерений в схеме в качестве источника излучения использованы микроволновые генераторы шума (ГШ_{1,2}), а в качестве детектора излучения – микроволновый модуляционный радиометр. Для устранения влияния тепловых шумов образца на регистрируемый сигнал

его модуляция осуществлялась при помощи модуляторов (M_1) и (M_2), установленных на выходе генераторов шума, переключаемых последовательно. При включении M_1 измеряли проходящую мощность и затухание излучения в образце. При включении M_2 определяли коэффициент отражения. Для вычисления значений затухания и коэффициента отражения проводили калибровку установки. Для этого убирали образец из волновода для определения начального уровня сигнала $\Gamma\text{Ш}_1$, а далее устанавливали короткозамыкающую пластину на втором выходе циркулятора для определения начального уровня сигнала $\Gamma\text{Ш}_2$. Использование широкополосных сигналов с полосой $\sim 10\%$ от средней частоты позволяет ослабить возможные интерференционные явления при отражении излучения от концов образца, помещенного в волновод [Sharkov, 2003].

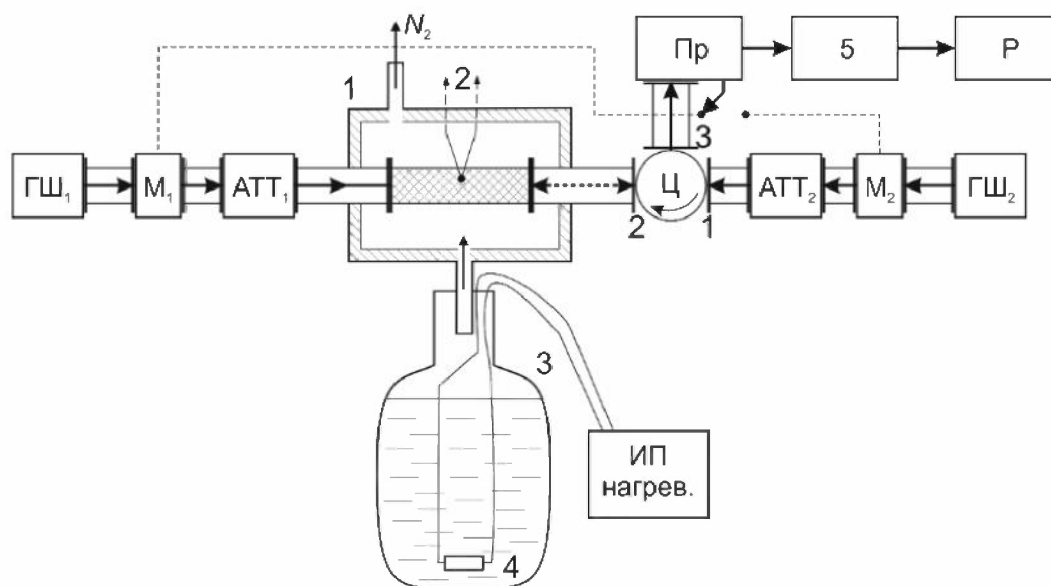


Рисунок 2.7. Блок-схема измерительной установки: $\Gamma\text{Ш}_{1,2}$ – источники шумового микроволнового излучения; $M_{1,2}$ – модуляторы; $\text{АТТ}_{1,2}$ – аттенуаторы для регулировки сигналов; Ц — трехплечный циркулятор; ИП – источник питания для нагрева резистора-испарителя; Пр – приемник микроволнового излучения; Р – регистратор; 1 – термокамера с образцом, помещенным в волновод, охлажденным парами холодного азота; 2 – термопара; 3 – сосуд Дьюара; 4 – резистор-испаритель; 5 – система сбора информации фирмы Agilent

При таких измерениях также ослабляется влияние неоднородностей среды при ее замерзании (эффекты пространственной дисперсии, наиболее выраженные при монохроматических измерениях).

Средняя частота, используемая в установке, составляла 12,2 ГГц, полоса частот 1 ГГц. Для устранения интерференционных явлений кроме расширения полосы при измерениях использовали достаточно длинный образец ≥ 10 см. Способ охлаждения путем подачи холодного газа при испарении азота в данном варианте позволил осуществить дифференциальный термический анализ (ДТА) и калориметрические измерения по приращениям температуры среды. Это достигалось равномерной подачей газа при неизменных тепловых свойствах установки и температуры в лабораторном помещении.

2.3. Натурные измерения

Измерение на природных средах осуществилось в натурных условиях без их разрушений. Практически все измерения выполнялись при отрицательных температурах, что создает трудность в выполнении измерений на природных объектах. В качестве природных объектов были выбраны: ледяные покровы водоемов, расположенных в Забайкальском крае и оз. Байкал; лесные массивы, произрастающие в Ивано-Арахлейском заказнике; мезосферные облака, которые визуальнo фиксируются в вечерний период времени в г. Чита и близлежащих районах к городу. Все данные объекты являются дисперсными средами, содержащими в различных концентрациях холодную и переохлажденную воду.

2.3.1. Методика исследования проходящего микроволнового излучения через природные увлажненные дисперсные среды при изменении их термодинамической температуры в области отрицательных температур

Для проведения радиопросвечивания при исследовании ледяных покровов использована схема установки, которая применялась в [Бордонский и др, 2006] – рис. 2.8.

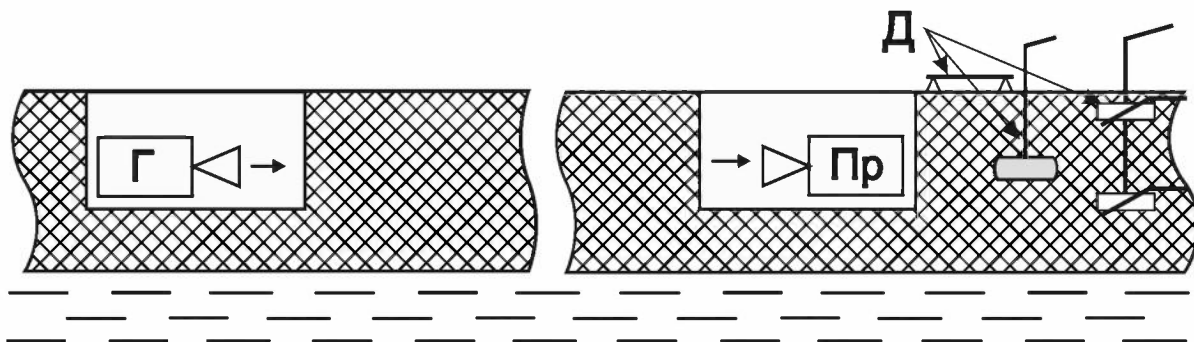


Рисунок 2.8. Схема расположения аппаратуры для радиопросвечивания ледяного покрова.

Г – СВЧ-генератор, Пр – приемник излучения, Д – датчики деформации льда и температуры

Установку располагали на льду озер Забайкалья. Измерения выполнялись в середине зимы и марте-апреле, перед началом разрушения льда. Толщина льда в это время достигала 120...130 см. Генератор и приемник располагали на глубине 40...50 см. Продолжительность измерений в разных экспериментах составляла от 2 суток до 2...3 недель. Среднее значение толщины снежного покрова в период измерений 5...20 см. Расстояние между передатчиком и приемником выбирали в пределах 35...45 м для частоты 13,5 ГГц; около 10 м для частоты 34 ГГц, что определяется чувствительностью приемников и мощностью генераторов. Для указанных расстояний мощности генераторов составляли 10...50 мВт. Приемники – супергетеродины с преобразователем частоты на входе, их собственные шумовые температуры порядка нескольких тысяч Кельвинов.

Для измерений деформаций использовали индуктивный преобразователь, а именно, радиочастотный дифференциальный измеритель

деформации [Бордонский, Рябова, 2015]. Принцип работы измерителя основан на применении дифференциальной схемы измерения высокочастотного напряжения при перемещении ферритового сердечника в катушке индуктивности относительно ее центральной части. Это позволило получить высокую стабильность измерителя, а также обеспечивало высокую его чувствительность (около 1 мкВ). Опорные точки, между которыми осуществлялись измерения, жестко фиксировались в ледяном покрове на диэлектрических стержнях, для исключения их сдвига при подтаивании под действием солнечной радиации.

Поскольку микроволновое излучение проходило расстояние в несколько десятков метров, а используемые методы измерения характеризовали локальные деформации ледяного покрова, то в эксперименте искали некоторые общие особенности поведения льда, оказывающие влияние на электромагнитные свойства среды. Также измеряли температуру воздуха, верхней части ледяного покрова и на глубине 40 см.

Запись всех сигналов осуществляли при помощи системы сбора информации «Agilent».

Другая методика исследования проходящего излучения специально разработана для измерения электрофизических свойств древесной растительности. Схема эксперимента, проведенного в лесном массиве, показана на рис. 2.9. Измеряли изменение затухания древесины веток и хвои в зависимости от температуры в течение нескольких суток.

Эксперимент проводился на частоте 5 ГГц. Он заключался в следующем. Генератор (G) создавал электромагнитное излучение, распространяющееся сквозь ветки насаждения сосны обыкновенной. На расстоянии ~ 40 метров от генератора располагали приемник излучения (Rec). Расстояние от приборов до земной поверхности 4 метра. Излучение и прием осуществляли на одинаковых линейных поляризациях. Траекторию луча микроволнового излучения подбирали таким образом, чтобы она проходила через ветки сосен и не попадала на стволы деревьев. При измерениях в Забайкальском крае

удалось обнаружить гистерезис электромагнитных потерь. Из-за резко континентального климата местности возникали значительные суточные вариации температуры воздуха, перепады ее значения могли превышать 20 °С, а за несколько суток наблюдения ~30 °С.

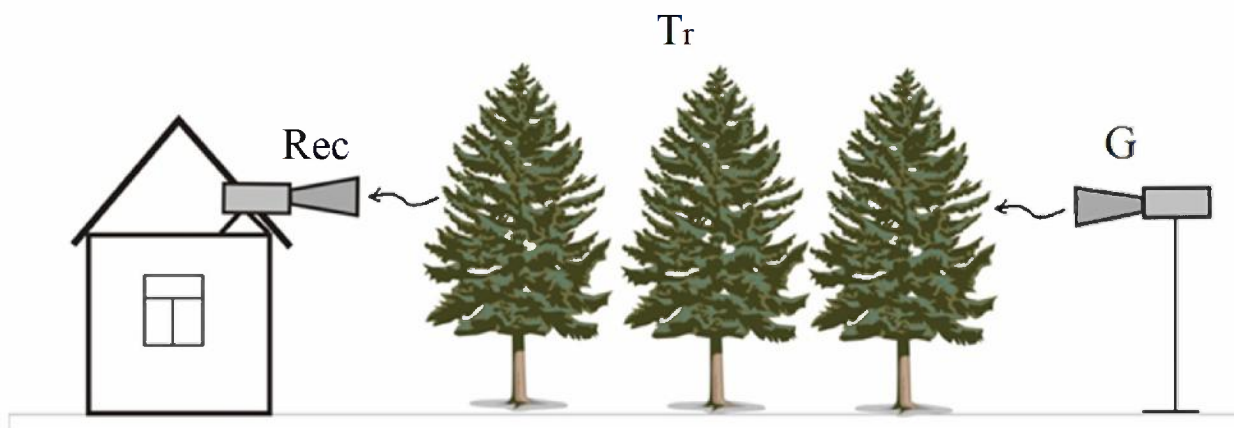


Рисунок 2.9. Схема измерений фактора потерь в хвое в натуральных условиях. G – генератор излучения, Tr – сосновые деревья, Rec – приемник излучения

Как было сказано выше, все эксперименты по радиопросвечиванию мерзлых дисперсных сред носили длительный характер, а не являлись разовыми, что позволило получить новые результаты об электромагнитных свойствах структурных элементов древесной растительности.

2.3.2. Поляризационные исследования проходящего микроволнового излучения сквозь ледяной покров пресных и соленых водоемов

Ледяной покров содержит в своем составе жидкие включения, которые имеют особые параметры и сильно влияют на микроволновые характеристики объекта. При микроволновой спектроскопии ледяного покрова имеется возможность изучать жидкие включения при отрицательной температуре и, следовательно, характеристики холодной воды. Поэтому был разработан специальный метод радиоспектроскопии данного природного объекта.

При радиопросвечивании пресного ледяного покрова использованы различные виды поляризаций. Считается, что для описания характеристик плоской монохроматической электромагнитной волны практически достаточно четырех линейных поляризаций (вертикальная, горизонтальная и поляризаций, повернутых на угол $\pm 45^\circ$ от вертикали), если не различать левую или правую круговые поляризации. Этого достаточно для получения трех параметров Стокса. Первый параметр Стокса представляется суммой интенсивности излучения на двух ортогональных поляризациях, второй – их разностью, третий – разностью поляризаций, повернутых на угол $\pm 45^\circ$. В этом случае диаграмма принимаемой мощности излучения в плоскости фронта волны при повороте приемного диполя в случае линейно поляризованного излучения будет иметь вид восьмерки в зависимости от угла поворота. В измерениях при радиопросвечивании использовали излучение не только с линейно поляризованной электромагнитной волны, но и излучение с круговой поляризацией.

Для выявления анизотропии структуры льда измерения проводили также на большем числе линейных поляризаций. Прием излучений при этом осуществлялся на двенадцати линейных поляризациях, через 15° . Переключение поляризаций осуществлялось с использованием фарадеевского вращателя поляризации, который устанавливался в тракт радиометрического приемника, и функционировал в автоматическом режиме. Поляризационные измерения дают более обширную информацию о процессах, происходящих в исследуемом объекте.

Измерения выполнялись не только на пресных водоемах, но и на содовом озере Доронинское, расположенном в Улетовском районе Забайкальского края. Этот водоем имеет исходную минерализацию вод около 35 г/л [Борзенко, 2019].

2.3.3. Методика исследований деформаций пресных ледяных покровов с целью поиска волн течений

Нелинейные явления в образованиях из воды позволяют исследовать ее структурные особенности. Одно из известных нелинейных свойств кристаллов льда – возникновение отрицательной дифференциальной вязкости [Petrenko, Whitworth, 1999]. Под действием механических напряжений кристаллы льда подвергаются пластической деформации в результате чего в них образуются слои с разорванными водородными связями. Эти слои близки по характеристикам жидкой воде. Кроме того, при механических напряжениях во льду возникают неустойчивости, которые могут приводить к образованию диссипативных структур [Пригожин, 1960]. В настоящем исследовании был предпринят поиск особых структур – волн течения, которые были недавно обнаружены для кристаллов металлов [Зуев, 2011].

Волны течения нами исследовались по дифракции микроволнового излучения на периодических структурах. При измерениях микроволновых коэффициентов отражения измеряли интенсивность и фазу коэффициента отражения микроволнового излучения с использованием векторного анализатора частотных характеристик Р4М-18. Схема эксперимента представлена на рис. 2.10. Одновременно выполняли радиометрические измерения на различных длинах волн и измерение температуры льда на разных глубинах. При исследовании ставилась задача обнаружения волн локализованной пластичности, которые могут представлять из себя дифракционную решётку. Если параметры решётки совпадают с длиной волны монохроматического излучения, то ожидаются резкие изменения фазы и интенсивности при отражении волн от ледяного покрова. Пластическая деформация в объекте могла возникнуть при изменениях температуры воздуха в течение суток.

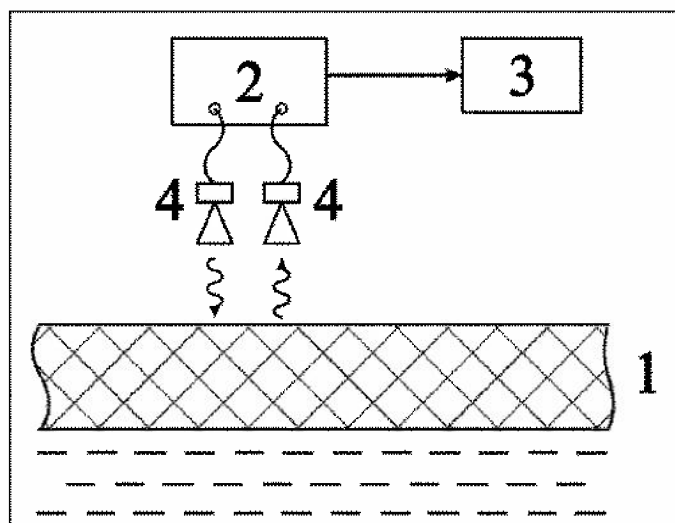


Рисунок 2.10. Схема измерений коэффициента отражения ото льда пресного водоёма: 1 – ледяной покров, 2 – измеритель Р4М-18, 3 – система сбора информации, 4 – рупорные антенны (приемная и излучающая)

Измерения проводили непрерывно в течение 6–8 часов в утреннее и дневное время, когда наблюдалось существенное изменение температуры воздуха. Измерения были выполнены на частотах 8,5...14 ГГц. Фотография установки представлена на рис. 2.11.

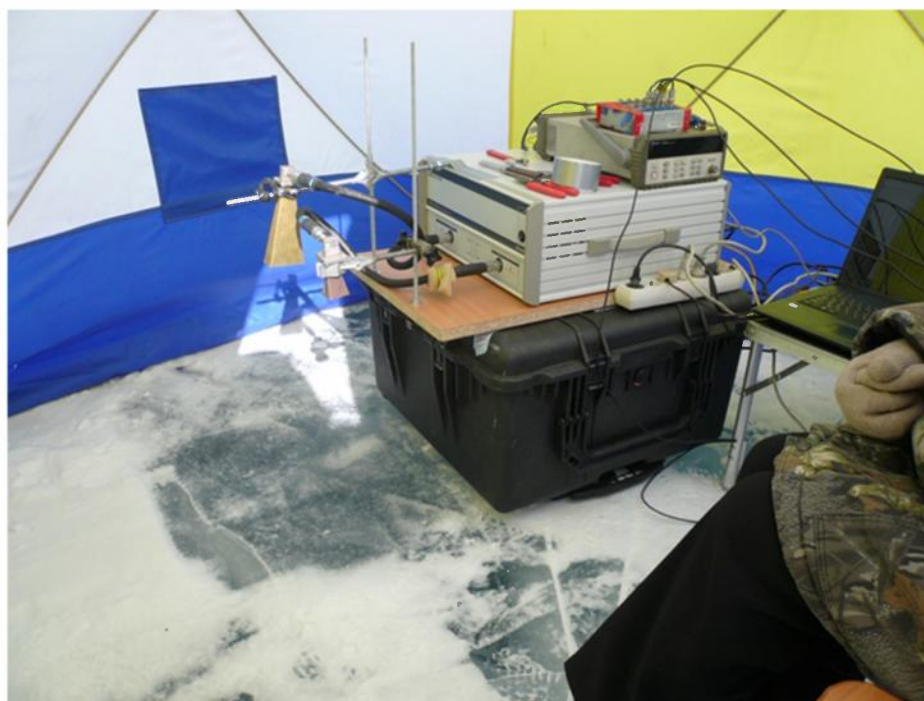


Рисунок 2.11. Фото установки для измерений коэффициента отражения с использованием векторного анализатора

Также исследовали возникновение текучести льда созданием импульсного давления, превышающего предел текучести монолитного поликристаллического льда. Значение предела текучести составляет порядка 10 бар [Petrenko, 1999]. Такое давление можно получить, инициируя взрыв небольшого порохового заряда. Схема эксперимента представлена на рис. 2.12.

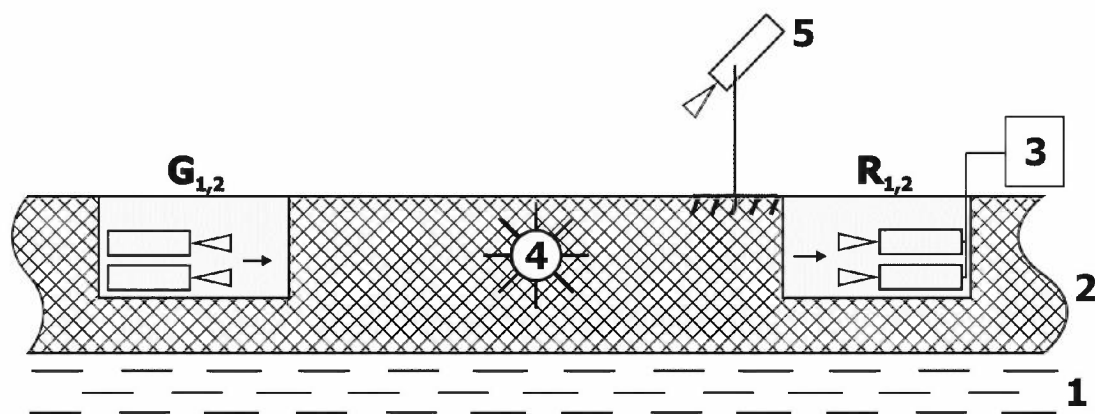


Рисунок 2.12. Схема измерительной установки для исследования свойств льда, подвергнутого импульсному давлению, достигающему 300 бар. $G_{1,2}$ – генераторы, 4 – область взрыва порохового заряда, $R_{1,2}$ – приемники излучения (радиометры), 1 – вода озера, 2 – ледяной покров, 3 – система записи, 5 – радиометр на длину волны 3 см для выполнения радиометрических измерений

В выполненном эксперименте в лед (2) вмораживали пороховой заряд (4) массой 4...8 грамм. Через область (4) пропускали излучение от двух генераторов $G_{1,2}$, например, на частотах 13,7 ГГц и 34 ГГц. Дополнительно над областью (4) устанавливали СВЧ-радиометр (5) на волну 3 см для регистрации особенностей структуры льда до взрыва и после него. Радиометр позволял регистрировать изменение сигнала с временным разрешением $\sim 0,01$ с, а приемники излучения регистрировали импульсы с длительностью порядка 1 мс.

Расстояние между генератором и приемником выбирали равным нескольким метрам. Измерения проводили на горизонтальной поляризации,

для которой вектор электрического поля электромагнитной волны совпадал с расположением базисной плоскости кристаллов ледяного покрова.

В работе [Фомин, 1985] аналогичным образом изучали распространение звуковой волны через область взрыва во льду. Оцененное давление в среде, равной 10 диаметрам заряда, составляло 340 бар. Если фронт давления распространяется со скоростью звука, то за время 0,1 мс наблюдаемая область достигнет размеров $\sim 0,3$ м. При температуре льда $-2\dots-3$ °С (что имело место в эксперименте) это давление приведет к кратковременному таянию льда, без поглощения тепловой энергии, что будет длиться $\sim 0,1$ мс, и далее пойдет обратный процесс – фазовый переход жидкой воды в лед. Поскольку на разрыв водородных связей будет затрачена механическая энергия, то при замерзании она может выделяться как в виде тепла, так и, возможно, частично через когерентное электромагнитное излучение, которое можно наблюдать по усилению внешнего излучения, проходящего через область замерзающей воды.

2.3.4. Методика радиометрического обнаружения серебристых облаков в миллиметровом диапазоне

Холодная вода широко распространена в земной атмосфере. В жидких каплях микронного размера ее наблюдали до $-37,5$ °С [Rosenfeld, Woodley, 2000]. Поэтому имеется возможность изучения холодной воды в атмосферных образованиях: облачности, тумане. На рис. 2.13 представлено среднее значение температуры воздуха в атмосфере Земли по высоте. Оно достигает -76 °С в верхней части мезосферы. Однако она может понижаться и до -120 °С.

Вода в тропосфере и стратосфере может изучаться дистанционными методами с использованием микроволновой радиометрии [Кутуза, 1986]. Однако работы по исследованию мезосферы данным методом не известны. С этой целью была разработана методика изучения мезосферных облаков по

отраженному от них радиотепловому излучению Солнца и земных покровов. Методика основана на особых радиофизических характеристиках ледяных частиц облаков мезосферы.

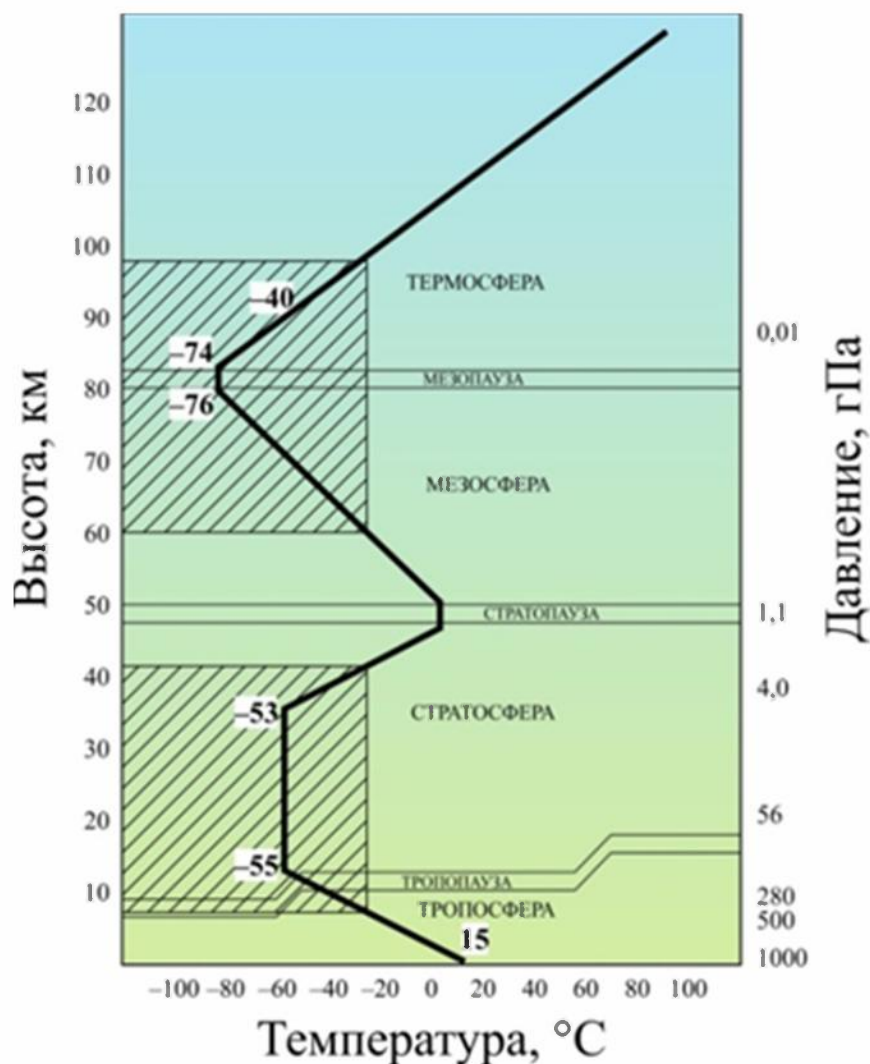


Рисунок 2.13. Распределение среднего значения температур по высоте [Беспалов и др., 2011]

В стационаре (село Преображенка Забайкальского края) Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (ИПРЭК СО РАН) исследовали мезосферные облака на высотах 80...87 км методом микроволновой радиометрии. Предполагалось, что мезосферные облака состоят из отдельных частиц — пылевых частиц, покрытых льдом 0, недавно открытой кристаллической модификации льда. У стратосферных облаков обнаружено не только свечение в видимом диапазоне, но и заметное отражение радиолокационных сигналов, что наиболее вероятно только для

случая металлических частиц [Ролдугин и др., 2018; Борен, Хафмен, 1986]. У диэлектриков, в том числе облаков из разряженных ледяных частиц радиолокационное отражение отсутствует. Вместе с тем, у льда 0, как сегнетоэлектрика, на границе с диэлектриком возникает слой с высокой проводимостью, что делает его схожим с металлом. Исходя из этих представлений, можно ожидать отражение микроволнового излучения Солнца от «серебристых» мезосферных облаков и подтвердить это предположение. Схема установки приведена на рис. 2.14.

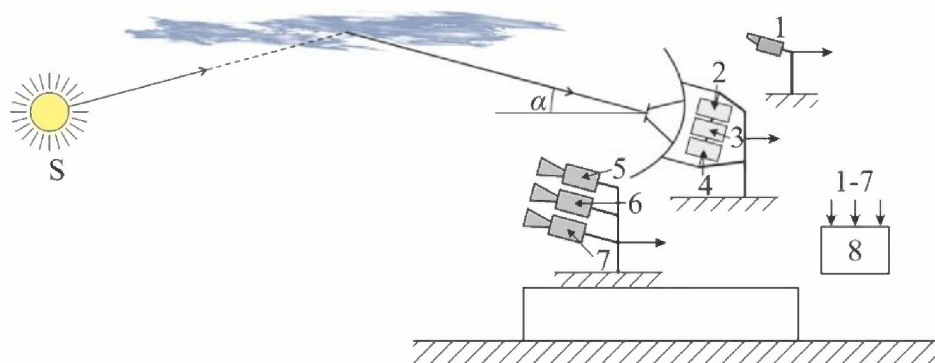


Рисунок 2.14. Схема наблюдений отражённого от «серебристых» облаков микроволнового излучения Солнца после его захода. 1 – оптическая камера, 2-7 – микроволновые радиометры на частоты от 125 ГГц до 20 ГГц, 8 – система сбора и записи данных

На рисунках 2.15, 2.16 приведены фотографии установки.



Рисунок 2.15. Фотографии установки для наблюдений отражённого от «серебристых» облаков микроволнового излучения Солнца после его захода. Три радиометра на одной антенне (от 20 ГГц до 94 ГГц)



Рисунок 2.16. Фотография установки для наблюдений отражённого от «серебристых» облаков микроволнового излучения Солнца после его захода (общий вид всех радиометров). Стационар ИПРЭК СО РАН (с. Преображенка, Забайкальский край)

Измерения мезосферных облаков осуществилось в весенний и летний периоды времени.

2.3.5. Радиолокационные методы исследований состояния пресных ледяных покровов в микроволновом диапазоне

Известны радарные и радиометрические методы исследований поверхности Земли. Однако их разрешающая способность, особенно для радиометров не всегда соответствуют требованиям информативности изображений. Для повышения разрешения аппаратуру можно располагать на наземных или приземных носителях (автомобили, бесплотные летательные аппараты и т.п.). Данный подход был использован при изучении ледяных покровов.

В ледяной покров при его становлении происходит захват различных примесей в виде водной растительности, газовых пузырей и т.д. На поверхности таких образований в ледяном покрове появляются пленки воды, которые имеют отрицательную температуру. В результате ледяной покров,

имеющий такие неоднородности, обладает отличительными отражательными и излучающими характеристиками, что определяется при радиометрических и радарных измерениях. Была разработана методика измерений с использованием автомобиля высокой проходимости. На автомобиль устанавливается аппаратура, которая регистрирует собственное радиотепловое излучение ледяного покрова в сантиметровом и миллиметровом диапазонах. Дополнительно устанавливается радарная система и регистрируется мощность обратного рассеяния излучения генератора на частоте, отличной от частоты, на которой происходит прием радиотеплового излучения. Фотография установки приведена на рис. 2.17.



Рисунок 2.17. Фотография радиофизического комплекса, установленного на автомобиль «Нива»

Невысокий сухой снежный покров для сантиметрового диапазона является прозрачным, поэтому радарный метод позволяет исследовать неоднородности по всей толщине покрова для пресного льда.

Калибровка радиометров осуществлялась следующим образом: автомобиль с комплексом радиометров устанавливался на исследуемый ледяной покров; антенны радиометров ориентировались под определенным углом. При калибровке выбирали определенное местоположение автомобиля,

которое должно оставаться неизменным. В зоне главных лепестков радиометров на лед помещались металлические листы. При отражении нисходящего радиотеплового излучения от металлической поверхности проводилось измерение радиояркостной температуры неба.

Полученная антенная температура неба определяется

$$T_{a.неба} = T_{гл.неба} + T_{\phi} + T_{ма}, \quad (2.15)$$

где $T_{гл.неба}$ – температура излучения в главном лепестке для неба, которая равна радиояркостной температуре излучения неба, T_{ϕ} – температура по боковым лепесткам антенны, $T_{ма}$ – температура излучения, определяемая потерями в антенне и входном тракте. В зимних условиях Забайкалья излучение неба можно считать в сантиметровом диапазоне равным 4...6 К в безоблачную погоду, т.к. относительная влажность воздуха практически всегда меньше 50 % в зимний период времени.

После измерения антенной температуры, соответствующей излучению неба, металлические листы убирались. Предварительно отмечался контур по периметру листов. Во льду выдалбливалась калибровочная яма, которая затем заполнялась водой из водоема. Глубина ямы 20...40 см. Скин-слой воды при температуре +3 °С в сантиметровом диапазоне составляет значение около 1 мм. При полном заполнении ямы водой измерялась антенная температура от излучения, которая определяется как

$$T_{a.воды} = T_{гл.воды} + T_{\phi} + T_{ма}, \quad (2.16)$$

где $T_{гл.воды}$ – температура главного лепестка для воды, которая, соответственно равна радиояркостной температуре поверхностного слоя пресной воды ($T_{воды}$). Данную температуру можно вычислить, зная угол наблюдения, поляризацию и термодинамическую температуру воды [Митник, 1978].

С учетом того что, геометрическая форма, а, соответственно, и площади металлического листа, и поверхности воды в калибровочной яме равны, оказываются равными фоновые температуры (T_{ϕ}) при измерении неба и радиотеплового излучения воды. Также при калибровке радиометров

термодинамическая температура антенны и тракта не меняются, поэтому T_{ma} остается постоянной.

Из этих соображений можно найти температуру ледяного покрова, которая будет определяться по формуле

$$T_{\text{льда}} = \frac{T_{a.\text{воды}} - T_{a.\text{неба}}}{U_{\text{воды}} - U_{\text{неба}}} \cdot (U_{\text{льда}} - U_{\text{воды}}) + T_{\text{воды}}, \quad (2.17)$$

где выходные напряжения с СВЧ-радиометров соответственно равны $U_{\text{воды}}$ – при измерении воды; $U_{\text{льда}}$ – при измерении ледяного покрова; $U_{\text{неба}}$ – при измерении отраженного сигнала неба от металлических листов.

Высота расположения радиометров от поверхности ледяного покрова составляла 220 см. Тогда расстояние от измеряемой поверхности ледяного покрова до антенн радиометров для углов 30° , 45° , 60° будут равны 250 см, 310 см, 440 см соответственно.

Для определения погрешности калибровки были осуществлены измерения с разными площадями измеряемой поверхности. На длине волны 5,6 см при уменьшении площади металлической поверхности до $2,15 \text{ м}^2$ (при уменьшении площади в 6 раз) радиояркая температура ледяного покрова изменилась на 0,9 К. При сдвиге положения автомобиля относительно калибровочного места в пределах нескольких сантиметров значение радиояркой температуры ледяного покрова не менялось.

При изменении высоты положения радиометров ± 50 см над калибровочной поверхностью, значение радиояркой температуры не менялось в пределах флуктуационной чувствительности радиометров. Калибровку в активном (радарном) режиме не осуществляли, поэтому измерения проводили только в относительных единицах.

Местоположение автомобиля с аппаратурой определяли с помощью системы GPS, что позволяло находить его координаты. По записям строились трассовые записи радиояркой температуры и обратного

рассеяния по акватории водоема, а также радиоизображения участков ледяного покрова с использованием специальных программных средств.

Выводы

1. Радиофизические методы исследования характеристик холодной воды в различных ее состояниях являются весьма важным направлением, особенно для дистанционных измерений параметров удаленных объектов.

2. В настоящей работе выполнено совершенствование методик и техники экспериментального исследования воды в различных фазовых состояниях для лабораторных и натурных измерений в интервале температур от $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ и частотного интервала $1\ldots 300\text{ ГГц}$.

3. Разработаны новые методики радиофизических измерений:

- измерения характеристик сред при циклических изменениях температуры, что позволяет выявлять ее нелинейность, особенно вблизи фазовых переходов и критических состояний;

- использование эффекта плазмонного резонанса для обнаружения малых количеств сегнетоэлектрических льдов при их взаимодействиях на контакте с другими диэлектриками, включая льды I_h и I_c ;

- измерение воды в области температур «no man's land» при создании в образцах пластического течения, представляющего волны, содержащие жидкую воду; такие волны создаются путем неравномерного нагревания образцов льда;

- уточнена методика получения глубоко переохлажденной воды в порах нанометрового размера при проведении радиофизических измерений с использованием резонаторов повышенного размера для усреднения характеристик исследуемой среды.

4. Разработана методика измерений микроволновых свечений холодных облаков (например, серебристые мезосферные облака) при отражении от них радиотеплового излучения из-за конденсации на поверхности малых диэлектрических частиц сегнетоэлектрического льда 0. Для частиц

неправильной формы возникает широкополосное рассеяние, определяемое резонансом плазмонных мод в сверхтонком поверхностном слое от оптических до нулевых частот.

5. Разработанная методика радиопросвечивания пресного ледяного покрова позволила наблюдать появление в нем волн пластической деформации с характерной длиной волны ~ 1 см. Показано, что волны течения создают отражение микроволнового излучения, которое может использоваться для обнаружения механических напряжений в ледяных образованиях.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ХОЛОДНОЙ ВОДЫ, УВЛАЖНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД И ЛЬДА

Для решения многочисленных задач спутниковой гидрологии по определению характеристик объектов криосферы необходимо, прежде всего, знание электромагнитных характеристик холодной воды. На частотах микроволнового диапазона относительная магнитная проницаемость мерзлых структур и воды практически равна единице. Сильной дисперсией обладает относительная диэлектрическая проницаемость воды.

До настоящего времени ϵ ниже $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ экспериментально не определена. Исключение составляют работы [Орлов, 2017; Бордонский, Орлов, 2019], где измерены мнимые части относительной диэлектрической проницаемости воды до $-70\ldots-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в интервале частот $10\ldots180\text{ ГГц}$ [Бордонский и др., 2017]. Однако в этих работах не определены действительные части диэлектрической проницаемости. Поэтому в настоящем исследовании ставилась задача получения новой информации о микроволновой ϵ , то есть определения ϵ' , а также ϵ'' .

Кроме нахождения ϵ холодной воды представляет интерес определение диэлектрических параметров увлажненных дисперсных сред. В таких средах граничные слои воды и материала частиц или матрицы пористой среды изменяют электрофизические характеристики из-за различных механизмов их взаимодействия. При этом в средах могут возникать двойные электрические слои, изменяется структура воды, растворяются материалы твердых частиц и т.п. Необходимо также учитывать фазовые превращения воды, которые могут иметь особенности при глубоком ее охлаждении при взаимодействии с материалом дисперсных сред.

Особое место занимает вопрос о переходных областях, где вода превращается из жидкости в твердое состояние и обратно. Очевидно, что

большое практическое значение имеют процессы, порождаемые внешними воздействиями. К ним можно отнести механические воздействия, в том числе вызванные изменением температуры; влияние солнечной радиации на электрофизические свойства, в том числе в зависимости от геометрии частей системы. Поэтому большой интерес представляет изучение ледяных структур вблизи температур фазовых переходов воды при внешних воздействиях, которые могут приводить к кратковременному таянию льда и возникновению переходного его состояния (предплавление). Такие состояния характерны для природной среды и знание их электромагнитных особенностей может быть важным при разработке новых методов дистанционного зондирования холодных областей планеты.

3.1. Результаты резонаторных измерений диэлектрической проницаемости объемной воды. Усовершенствованная модель диэлектрической проницаемости холодной воды

Важная задача исследования – усовершенствование существующих моделей диэлектрических характеристик, особенно в области существования холодной воды, и получения аналитических зависимостей для ϵ' и ϵ'' в интервале температур $+4\ldots-70$ °C на частотах от 1 ГГц до 300 ГГц. Как отмечалось выше измерения ϵ' для температур ниже -18 °C ранее не выполнялись.

Однако были разработаны модели с двумя частотами релаксации, которые хорошо соответствовали экспериментальным данным для положительных температур. Целесообразно было осуществить усовершенствование имеющихся моделей, расширив их область на глубоко переохлажденную воду. При усовершенствовании модели необходимо было опираться на существующие представления об аномалиях и структурных особенностях холодной воды. Поэтому за основу была взята модель [Meisner, Wents, 2004], которая обозначена как модель MW.

Приведем некоторые важные моменты усовершенствования модели MW, которые заключаются в следующем:

1. Физическое обоснование модели

Важный аспект модели – существование двух частот релаксации диполей воды. Можно предположить, что две частоты молекул воды связаны с наличием двух ее кластеров LDL и HDL. Молекула воды, находящаяся в каждом из кластеров, испытывает специфическое воздействие их структуры, что и приводит к двум частям релаксации. Концентрации кластеров зависят от температуры, что и приводит к изменению параметров в формуле для диэлектрической проницаемости. В модель [Meisner, Wents, 2004] была введена температура ($-45\text{ }^{\circ}\text{C}$), при которой частоты релаксации обращались в нуль. Однако это не так. Жидкая вода может замерзать при температуре $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, ниже которой происходит стеклование воды, т.е. ее фазовое превращение с понижением времен релаксации до 100 с (и ниже). Поэтому в усовершенствованную модель введена область температур ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, для которой отсутствуют измерения частот релаксации объемной воды. Были найдены необходимые параметры в двухчастотной модели Дебая при измерениях от $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Измерения

Методика резонаторных измерений приведена в разделе 2.2.1. Как было показано, при разработке методики учитывалось, что резонансные кривые сильно искажены из-за неоднородности среды при ее замораживании. Этот эффект особенно проявляется для резонаторов с минимальным объемом, например, полуволновых резонаторов. Для устранения искажений резонансной кривой выполнены измерения параметров резонатора на более высоких номерах резонансов, что позволяет увеличить его объем и выполнить усреднение ε' по большему объему. Пример появления искажений резонансной кривой представлен на рис. 3.1, где для случая полуволнового резонатора сравниваются результаты измерений для увлажненного чистого песка и силикагеля при температуре $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

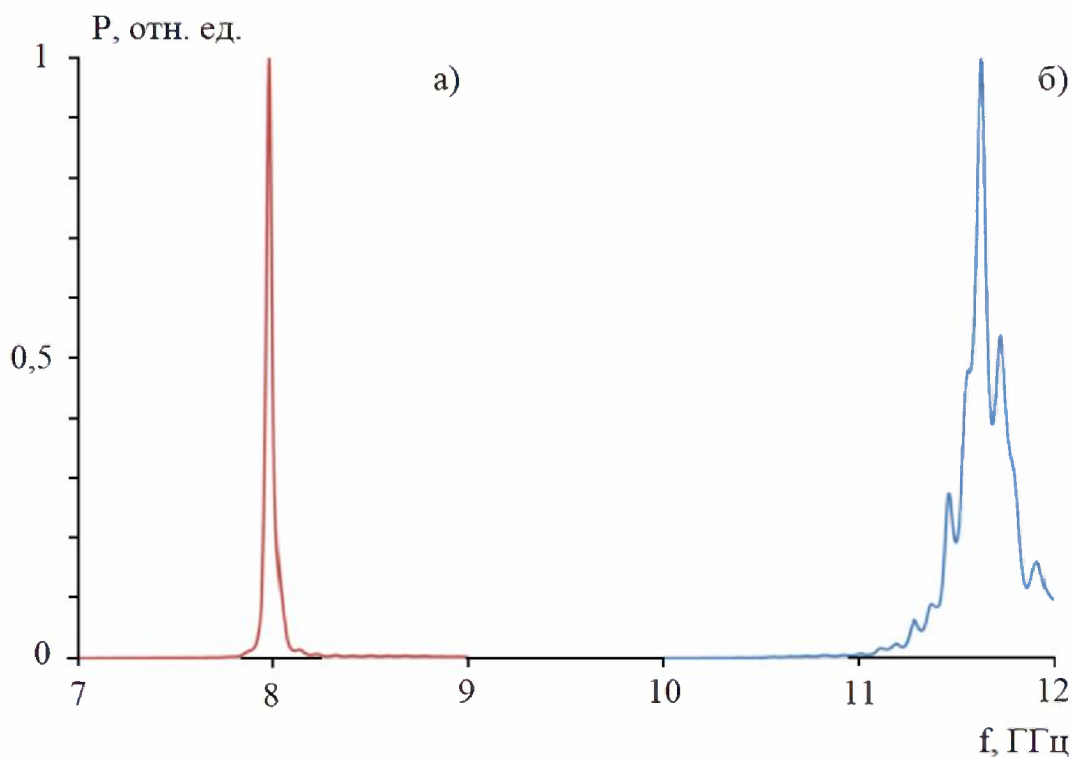


Рисунок 3.1. Резонансные кривые полностью заполненного средой резонатора: а) песком с весовой влажностью 16 %; б) силикагелем Acros с влажностью 6 %. Собственная частота пустого резонатора 15,46 ГГц. P – мощность проходящего сигнала, нормированная на единицу

Для таких условий жидкая вода в песке, практически, выморожена. Однако общая площадь поверхности песчаных гранул приблизительно на два порядка меньше, чем площадь поверхности используемого силикагеля. Данная особенность связана с наличием в силикагеле пор нанометрового размера, в которых вода не замерзает при глубоком охлаждении. Поэтому для песка отсутствовало появление заметных неоднородностей его электрической структуры. Полученные резонансные кривые показывают возникновение существенных искажений резонансной кривой увлажненного силикагеля при $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$, что определяется проводимостью поверхностных пленок и возникновением текстуры, то есть неоднородностей, сравнимых с длиной волны.

Идея новых измерений ε' и ε'' заключалась в использовании резонатора увеличенного размера для выполнения усреднения при измерениях по

большому объему исследуемой среды. Одновременное измерение параметров двух резонансных кривых позволило найти две частоты релаксации и уточнить коэффициенты в формуле для ε , а также для частот релаксации при низких температурах. Это сделано специально вблизи частот 7,6 ГГц и 9,7 ГГц. Их выбор связан с экспериментальной работой [Bertolini et al., 1982], где на частоте 9,6 ГГц было достигнуто переохлаждение воды до -18°C . Данные из этой работы, представленные в [Meissner, Wentz, 2004], использовались для коррекции наших измерений при определении объемной концентрации переохлажденной воды.

3. Результаты экспериментов

В эксперименте использовался силикагель КСКГ (производства Гонконг) со средним размером пор 8 нм и силикагели Acros (производства Бельгия) со средним размером пор 6 нм и 9 нм. Измерения с прямоугольным резонатором были выполнены одновременно на двух частотах для типов колебаний H_{102} и H_{103} . Для КСКГ с весовой влажностью 4 % резонансы для типов колебаний H_{102} и H_{103} находились вблизи частот 7,6 ГГц и 9,7 ГГц.

При обработке данных выполнена их аппроксимация аналитическими зависимостями в соответствии с работой [Meissner, Wentz, 2004]. Формулы, представленные для двухчастотной дебаевской модели релаксации, для диэлектрической проницаемости чистой объемной воды имеют вид:

$$\varepsilon(T^\circ) = \frac{\varepsilon_s(T^\circ) - \varepsilon_1(T^\circ)}{1 + if/f_1(T^\circ)} + \frac{\varepsilon_1(T^\circ) - \varepsilon_\infty(T^\circ)}{1 + if/f_2(T^\circ, S)} + \varepsilon_\infty(T^\circ), \quad (3.1.)$$

где ε_1 – промежуточная константа диэлектрической проницаемости, f – частота, ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, f_1 и f_2 – первая и вторая частоты релаксации. Для ε_s , ε_1 , ε_∞ , f_1 , f_2 имеются следующие формулы (Meissner, Wentz, 2004):

$$\begin{aligned} \varepsilon_s(T^\circ) &= \frac{3,70886 \cdot 10^4 - 8,2168 \cdot 10^1 T^\circ}{4,21854 \cdot 10^2 + T^\circ} \\ \varepsilon_1(T^\circ) &= \alpha_0 + \alpha_1 T^\circ + \alpha_2 T^{\circ 2} \\ f_1(T^\circ) &= \frac{A + T^\circ}{\alpha_3 + \alpha_4 T^\circ + \alpha_5 T^{\circ 2}} \end{aligned} \quad (3.2.)$$

$$\varepsilon_{\infty}(T^{\circ}) = \alpha_6 + \alpha_7 T^{\circ}$$

$$f_2(T^{\circ}) = \frac{A + T^{\circ}}{\alpha_8 + \alpha_9 T^{\circ} + \alpha_{10} T^{\circ 2}},$$

где f – в ГГц, T° – в градусах Цельсия.

С целью их использования в области отрицательных температур, были уточнены зависимости двух частот релаксации $f_{1,2}(T^{\circ})$ с применением современной физической модели воды. В [Meissner, Wentz, 2004] в соответствии с предположением о влиянии линии Видома воды при температуре -45°C [Widom, 1963; Holten et al., 2012] параметр A был выбран равным 45. Это связывалось с тем, что T° представлялась в градусах Цельсия, и при температуре -45°C частоты релаксации $f_{1,2}$ обращались в нуль. Однако в наших измерениях наблюдался электромагнитный отклик как при -45°C , так и при более низких температурах. Поэтому основываясь на представлении, что для холодной воды происходит ее стеклование при температуре около -130°C [Holten et al., 2012], параметр A был выбран равным 130. После коррекции коэффициентов в формулах (3.2) для получения соответствия ε' и ε'' с экспериментом при температурах ниже 0°C найдены следующие их значения:

Таблица 3.1. – Значение коэффициентов в формулах (3.2.)

i	α_i	i	α_i
0	5,6500	6	3,6143
1	$1,6960 \times 10^{-2}$	7	$2,8841 \times 10^{-2}$
2	$-1,4810 \times 10^{-4}$	8	$3,9208 \times 10^{-1}$
3	$1,4627 \times 10$	9	$-3,2094 \times 10^{-3}$
4	$-4,2926 \times 10^{-1}$	10	$7,6578 \times 10^{-4}$
5	$7,5714 \times 10^{-3}$	A	130

4. Сравнение моделей

На рис. 3.2. приведены зависимости ε' и ε'' от температуры для частоты 9,7 ГГц. Для сравнения представлены результаты расчётов с использованием

формул [Meissner, Wentz, 2004]. При температуре ниже $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ в [Meissner, Wentz, 2004] значения ε'' не определены, поэтому они принимались равными нулю.

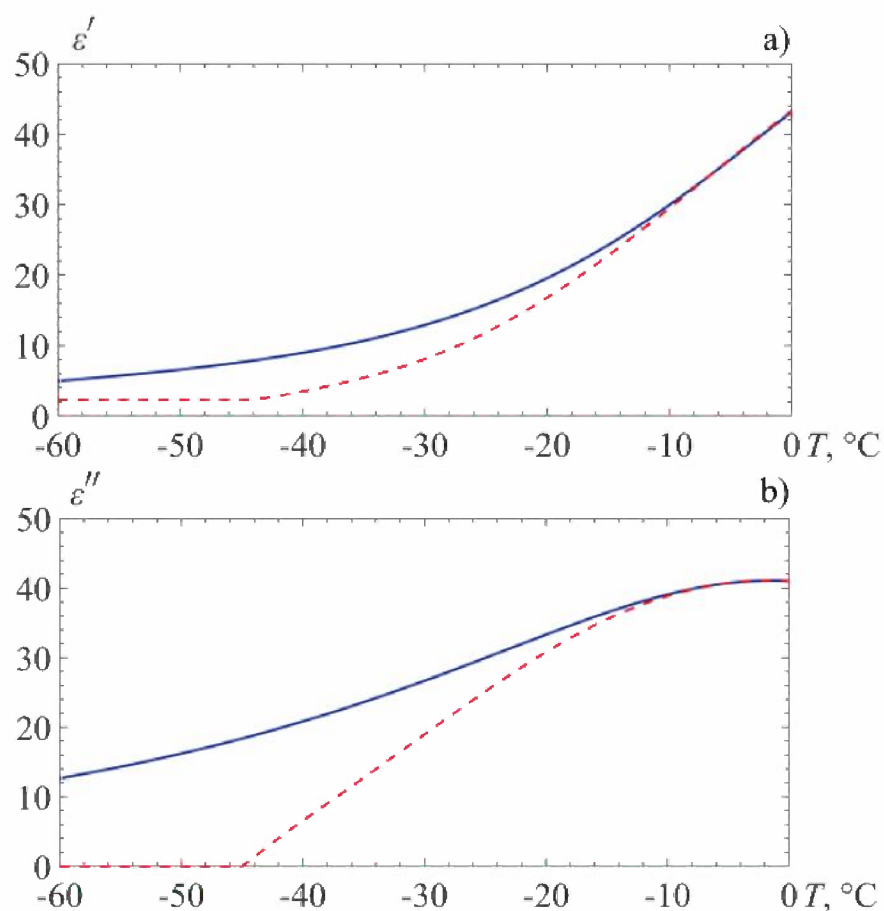


Рисунок 3.2. Зависимости: а) $\varepsilon'(T)$ и б) $\varepsilon''(T)$ для объёмной воды, построенные на основе измерений в резонаторе вблизи частоты 9,7 ГГц. Штриховая линия – результаты расчетов по формулам (Meissner, Wentz, 2004)

Частотные зависимости ε' и ε'' для разных температур приведены на рис. 3.3, 3.4.

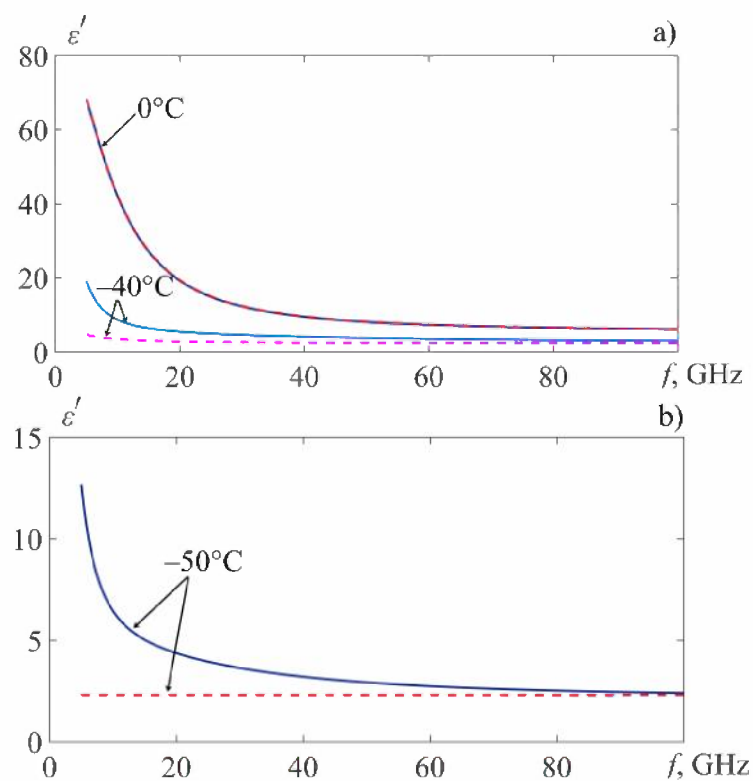


Рисунок 3.3. а, б. Частотные зависимости ϵ' объёмной воды при различных температурах. Штриховая линия – расчёты по формулам [Meissner, Wentz, 2004]. При 0°C две кривые совпадают

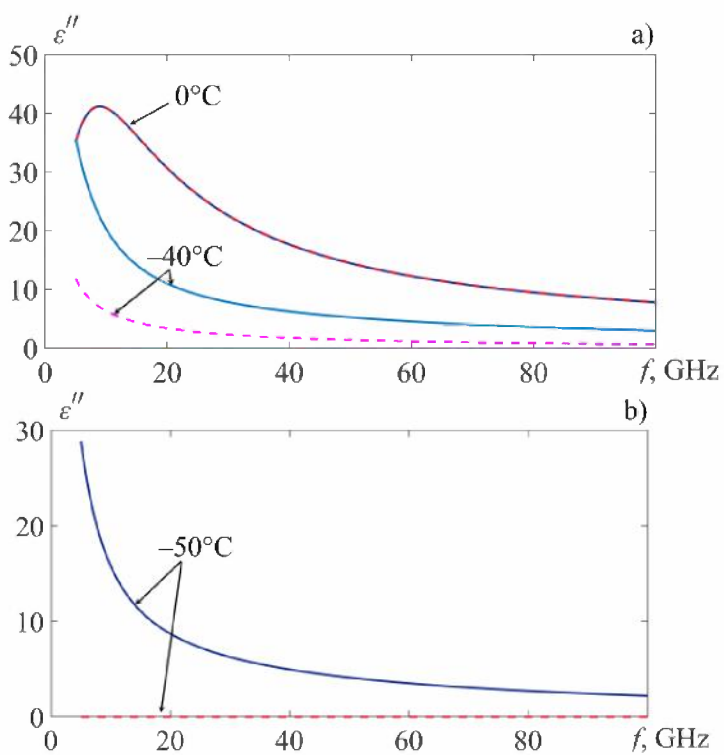


Рисунок 3.4. Частотные зависимости ϵ'' объёмной воды при различных температурах. Штриховая линия – расчёты по формулам [Meissner, Wentz, 2004]. При 0°C две кривые совпадают

5. Анализ данных

Полученные из эксперимента значения ε' использовались для коррекции результатов ε'' на существенно более высоких частотах миллиметрового диапазона по измерениям коэффициента затухания, представленных в [Bordonskiy, Orlov, 2019] (в этой работе ε' не измерялась). На рис. 3.5 приведены температурные зависимости ε'' из работы [Bordonskiy, Orlov, 2019] для частоты 125 ГГц и результаты коррекции. Следует отметить, что полученные результаты после коррекции удовлетворительно совпадали в области температур $-60 \dots 5^\circ\text{C}$ и до частоты 125 ГГц.

Можно предположить справедливость формул (3.2.) с коэффициентами в таблице 3.1 для холодной воды и до 300 ГГц. Это следует из недавно опубликованной работы по измерениям диэлектрических характеристик воды в терагерцовом диапазоне [Vinh et al., 2023]. В данной работе на основе измерений диэлектрических характеристиках воды показано, что двух процессов, происходящих в жидкой воде, для температур от -5°C и до $+95^\circ\text{C}$ недостаточно для ее описания на терагерцовых частотах..

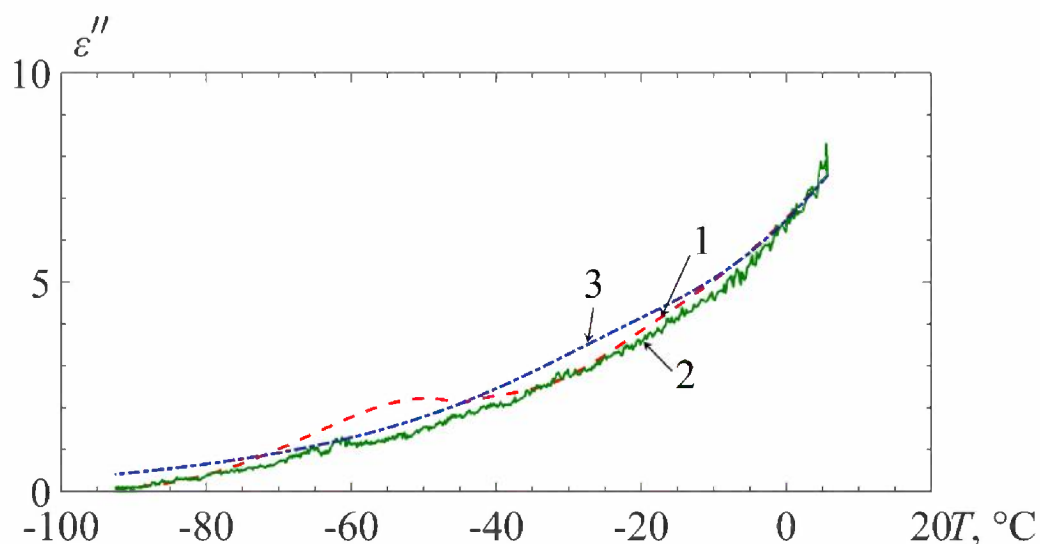


Рисунок 3.5. Сравнение ε'' объемной воды на частоте 125 ГГц: 1 – зависимость на основании экспериментов по измерению коэффициента затухания увлажненного сорбента [Bordonskiy, Orlov, 2019] (штриховая линия), 2 – коррекция экспериментальных результатов [Bordonskiy, Orlov, 2019] с использованием новых данных для ε' настоящей работы, 3 – расчёты по формулам (3.1, 3.2.) с обновленными коэффициентами

Для того, чтобы охватить частоты от одного гигагерца до терагерцового диапазона, необходимо использовать три времени релаксации. Тогда, формула, описывающая поведения диэлектрической проницаемости воды в зависимости от частоты будет следующая:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_1}{1 + i2\pi\nu\tau_1} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{1 + i2\pi\nu\tau_2} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{1 + i2\pi\nu\tau_3}, \quad (3.3)$$

где $(\varepsilon_s - \varepsilon_1)$, $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$, $(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)$ диэлектрические вклады отдельных релаксационных процессов с соответствующими временами релаксации τ_1 , τ_2 и τ_3 . Время релаксации воды τ_1 связано с медленной дебаевской релаксацией молекул воды. Два более быстрых процесса имеют постоянные времена τ_2 и τ_3 . Также в модели приводятся значения данных величин, например, при температуре воды $+20^\circ\text{C}$ они равны $\tau_1 = 9,52 \pm 0,05$ пс, $\tau_2 = 1,14 \pm 0,07$ пс и $\tau_3 = 170 \pm 18$ фс, что соответствует частотам релаксации $16,72 \pm 0,08$ ГГц; $139,61 \pm 8,61$ ГГц и $936 \pm 99,5$ ГГц.

На рис. 3.6 показаны вклады трех релаксационных процессов в значение мнимой и действительной частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости воды по модели с тремя частотами релаксации.

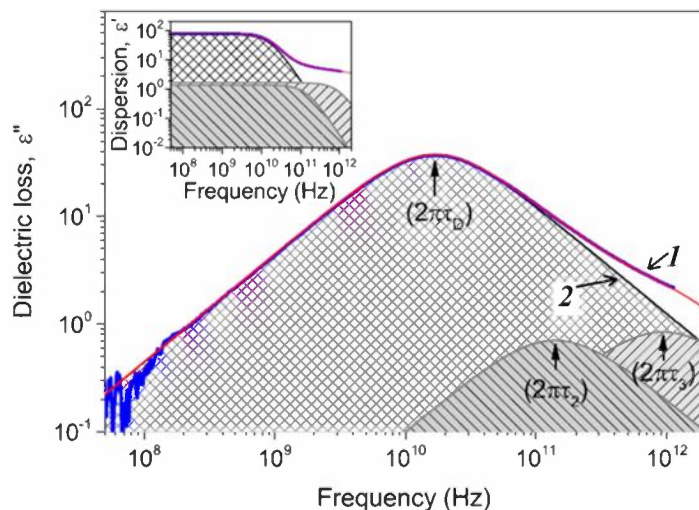


Рисунок 3.6. Мнимая и действительная части относительной комплексной диэлектрической проницаемости чистой воды при температуре $+20^\circ\text{C}$ [Vinh et al., 2023]. Сплошная верхняя линия (1) характеризует суммарную релаксацию трех процессов; (2) – для процессов с τ_1 и τ_2

Как видно из приведенного графика, вклад слагаемого с третьей частотой релаксации на частотах ниже 500 ГГц невелик и им можно пренебречь. По этой причине на частотах ниже 300 ГГц возможно использование двухчастотной модели диэлектрической проницаемости для воды без примесей.

На рис. 3.7 приведены данные для мнимой и действительной частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости чистой объемной воды в зависимости от частоты и при различных температурах по двухчастотной модели с учетом поправок взятых из таблицы 3.1 (модель BGO). Полученные значения имеют хорошее совпадение с данными, найденными из трехчастотной модели релаксации воды [Vinh et al., 2023] (модель VDHCS), где были определены значения ε' и ε'' только до температур -5°C , для которых эта модель справедлива.

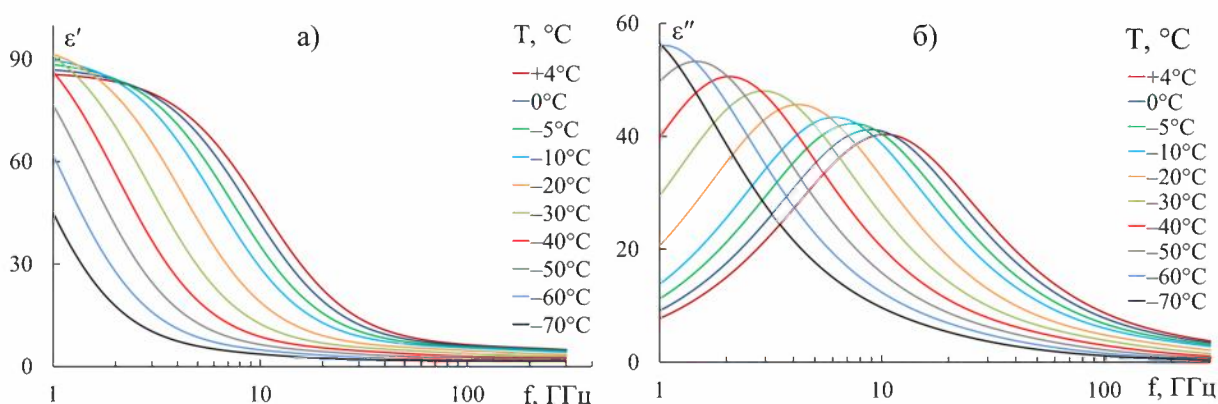


Рисунок 3.7. Зависимости а) действительной (ε') и б) мнимой (ε'') частей комплексной относительной диэлектрической проницаемости для чистой воды от частоты при различных температурах.

На рис. 3.8 приведены зависимости ε' и ε'' от частоты и температуры, вычисленные по модели (VDHCS). Расхождение в значениях ε' и ε'' , полученных по двухчастотной модели (BGO), и по модели (MW), как показывает сравнение, не превышает 0,6%.

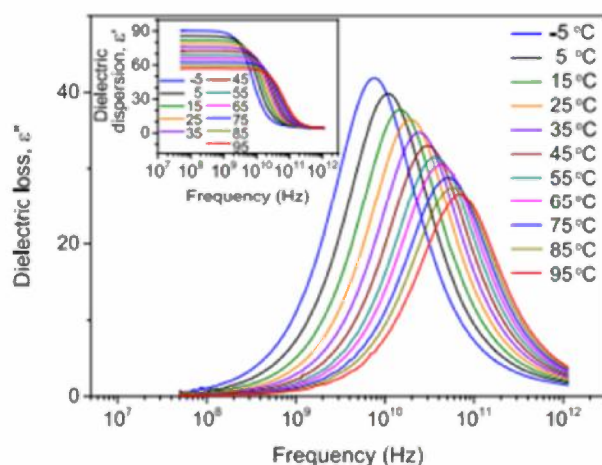


Рисунок 3.8. Комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ' и ϵ'' для чистой воды в зависимости от частоты при различных температурах (модель VDHCS)

На рис. 3.9 приведены графики отношения ϵ' , полученные по модели BGO, к данным, полученным из модели MW для температуры -5 °C ($c_1 = \frac{\epsilon'_{[BGO]}}{\epsilon'_{[MW]}}$), а также и для ϵ'' ($c_2 = \frac{\epsilon''_{[BGO]}}{\epsilon''_{[MW]}}$).

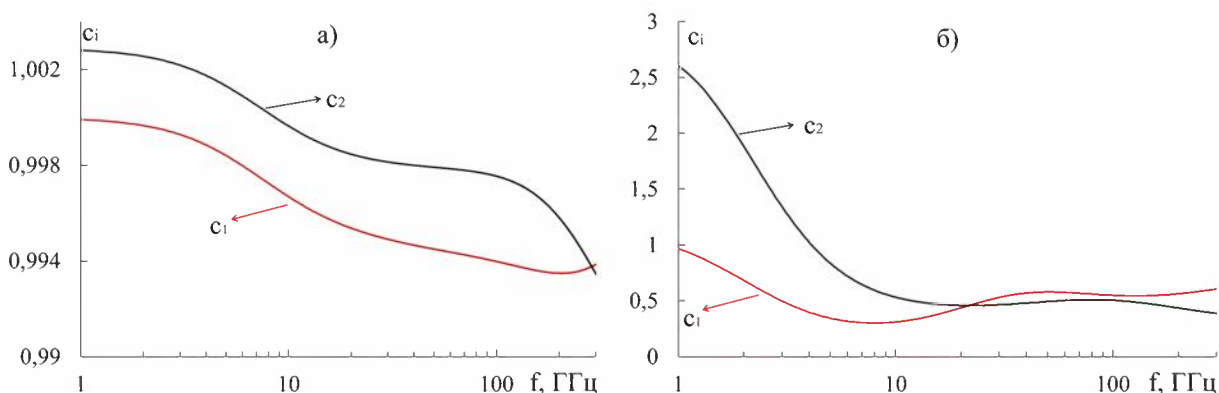


Рисунок 3.9. Отношение для действительных (c_1) и для мнимых (c_2) частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости при температурах: а) -5 °C ; б) -40 °C , рассчитанных по моделям BGO и MW

Как видно из рис. 3.9, на частотах до 300 ГГц погрешность значений немного возрастает (до 2%) при температурах -5 °C . При понижении температуры воды значения диэлектрической проницаемости начинают существенно разниться и при температурах -40 °C отличие достигает более 100%. Это связано с тем, что температура в экспериментальных данных, на которые опирались в работе [Meissner, Wentz, 2004] достигала всего -18 °C , а

в работе [Бордонский и др., 2022] были получены экспериментальные данные до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, за счет охлаждения воды в увлажненных нанопористых силикатных материалах. По этой причине модель BGO, описанная в работе [Бордонский и др., 2022], является более пригодной в микроволновом диапазоне, особенно для глубоко переохлажденной воды.

В формуле (3.1) имеется две частоты релаксации. Рассмотрим вклад каждого слагаемого в данной формуле. На рис. 3.10 приведены графики значений мнимой и действительной частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости воды для частот 10 ГГц и 200 ГГц в зависимости от температуры.

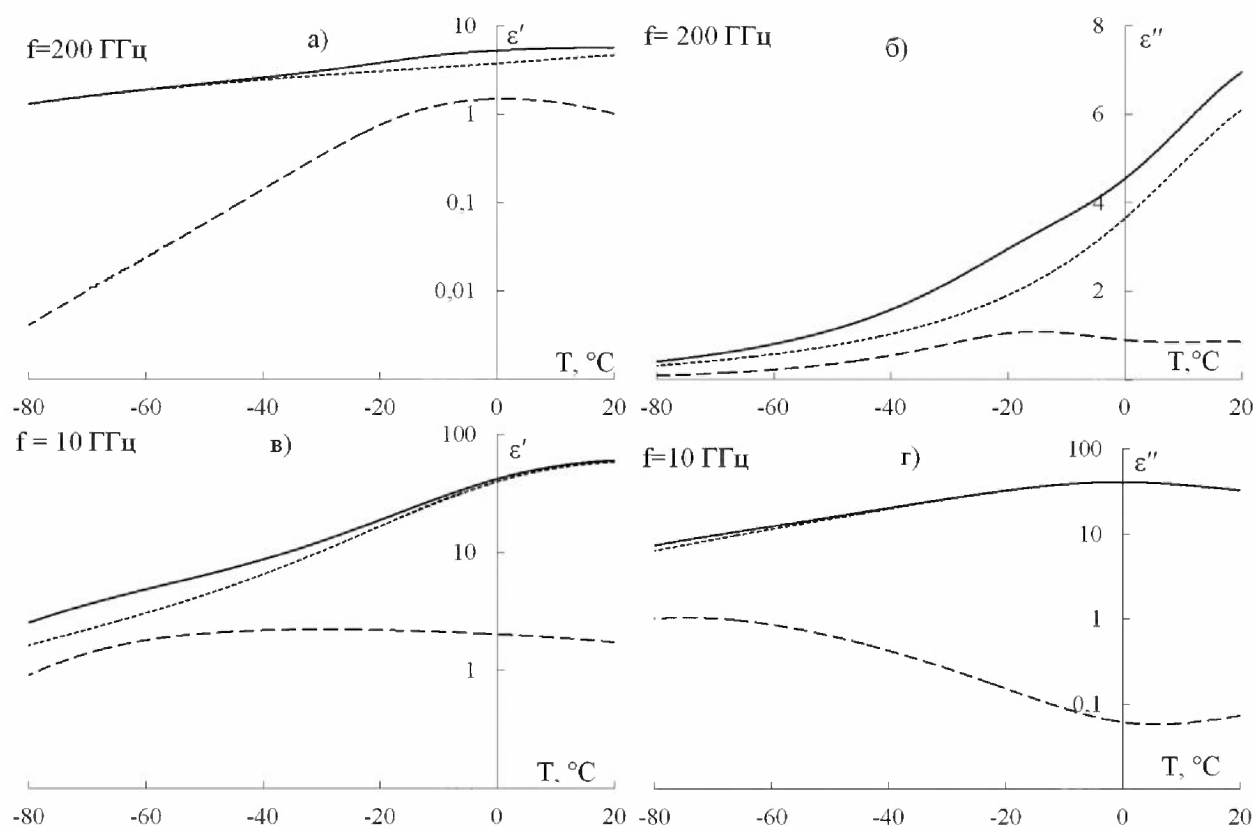


Рисунок 3.10. Вклад слагаемых для ϵ' и ϵ'' , определяемых по формуле для частот 10 ГГц и 200 ГГц от температуры. а) – ϵ' для частоты 200 ГГц; б) – ϵ'' для частоты 200 ГГц; в) – ϵ' для частоты 10 ГГц; г) – ϵ'' для частоты 10 ГГц; (модель BGO)

Сплошной линией отмечено само значение, мелкой точечной линией отмечена сумма двух слагаемых $\epsilon_{\infty}(T) + \frac{\epsilon_s(T) - \epsilon_1(T)}{1 + if/f_1(T)}$, пунктирной линией

отмечено слагаемое с частотой релаксации f_2 : $\left(\frac{\varepsilon_1(T) - \varepsilon_\infty(T)}{1 + if/f_2(T)}\right)$. Как видно из графиков, вклад слагаемого с f_2 существенен для более низких температурах.

Зависимости для различных частот и вклады каждого слагаемого в формулах для диэлектрической проницаемости от частоты показаны на рис. 3.11.

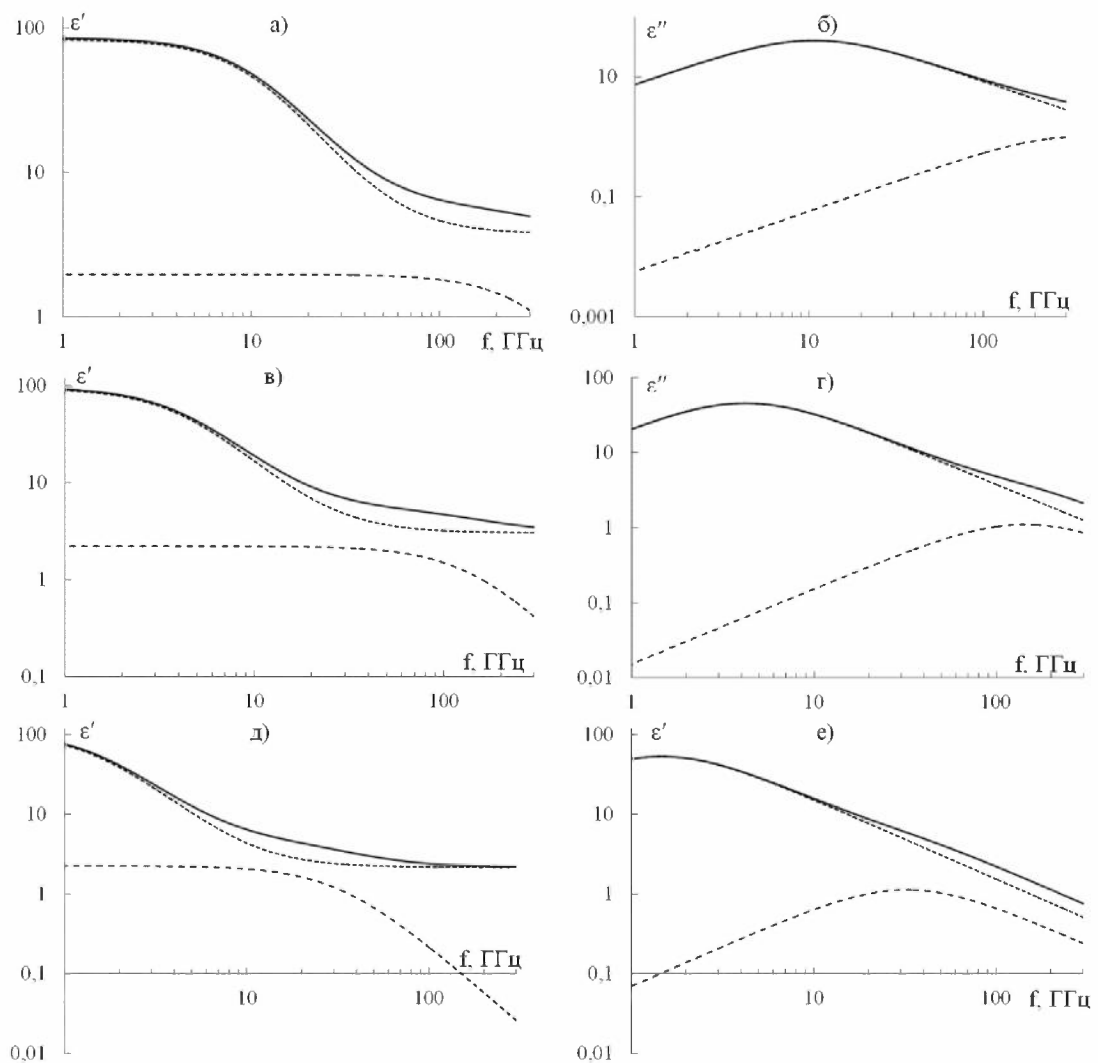


Рисунок 3.11. Вклад слагаемых для ε' и ε'' , определяемых по формуле (2) для температур +5 °C, -20 °C и -50 °C. а) ε' для температуры +5 °C; б) ε'' для температуры +5 °C; в) ε' для температуры -20 °C; г) ε'' для температуры -20 °C; д) ε' для температуры -50 °C; е) ε'' для температуры -50 °C; (модель BGO)

Как видно из приведенных графиков, вклад третьего слагаемого для ε'' с повышением частоты увеличивается, что не наблюдается для ε' .

Таким образом, полученные зависимости мнимой и действительной частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости чистой воды показывают возможность использования формулы (3.1) с коэффициентами (Таблица 3.1) (модель BGO). Следует отметить существенную роль слагаемого в формуле (3.1) с частотой релаксации f_2 при повышении частоты в модели BGO. Данный факт связан с наличием в воде кластеров двух жидкостей с разными плотностями LDL и HDL. Как показано выше при отрицательной температуре начинает преобладать вода низкой плотности, что и приводит к увеличению вклада слагаемого со второй частотой релаксации в формуле (3.1).

В работе [Vinh et al., 2023] (модель VDHCS) показано, что использование микроволновой спектроскопии до частот ~ 1000 ГГц и температурах выше -5 °C позволяет наблюдать динамические процессы, включая коллективную ориентационную динамику, режим одиночной молекулы воды и структурную перестройку в результате разрыва и деформирования водородных связей. Результаты предоставляют прямые доказательства динамики воды, связанной с двумя жидкими формами в различных локальных средах, что соответствует принятым в настоящей работе физическим основам структуры воды. Однако для получения формул расчета ϵ' и ϵ'' на частотах приблизительно выше 500 ГГц необходимо ввести третью частоту релаксации, которая относится к одиночным молекулам воды, при больших положительных температурах из-за уменьшения концентрации кластеров LDL.

Для развития представленной модели следует учитывать при исследовании холодной воды, что в особых температурных точках могут наблюдаться различные релаксационные процессы особой природы. Например, при температуре 0 °C, наблюдаются фазовый переход из жидкого состояния в кристаллическое с образованием льда Ih. При -23 °C наблюдается переход из переохлажденного состояния воды в недавно открытый лед 0. Кроме того, при температуре -45 °C при нормальном

атмосферном давлении существуют повышенные флуктуации энтропии и плотности, что может приводить к аномальному поведению диэлектрических характеристик холодной воды вблизи этой температуры и некоторому изменению ϵ . Однако такие изменения, прежде всего, могут быть связаны с физико-химическими превращениями в среде. Более детально описание аномальных свойств холодной воды приведено в работе [Гурулев, Бордонский, 2024].

3.2. Измерения электромагнитных параметров увлажненных дисперсных сред

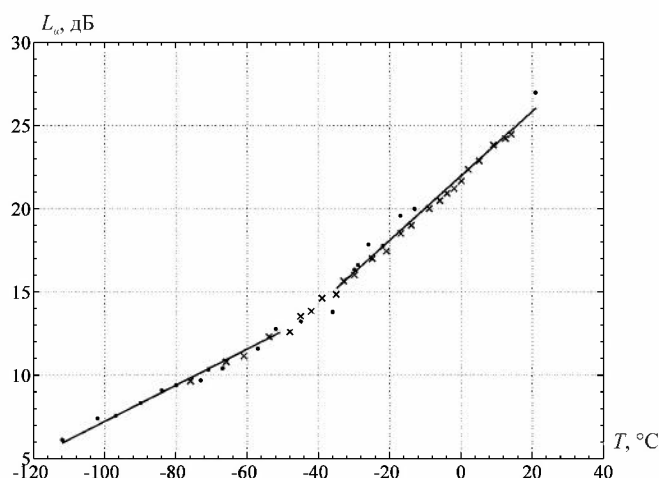
Холодная вода практически всегда присутствует в охлажденных дисперсных природных средах. Поэтому были выполнены измерения микроволновых параметров таких сред для изучения их температурных зависимостей. Исследовались потери проходящей мощности через сорбенты. Изучались характеристики композитных криогелей, свойства которых достаточно быстро изменяются при циклическом изменении температуры. Такие материалы применяются при строительных работах в условиях с холодным климатом. Рассматривался соленый лед, содержащий жидкие солевые включения, которые не замерзают до температуры $-40 \dots -50$ °C. В некоторых случаях дополнительно измеряли коэффициент отражения по мощности от образца в волноводе. Исследовались микроволновые характеристики пеностекла при низких температурах.

3.2.1. Электромагнитные потери в замерзающем силикагеле

Эксперименты проводили по схеме, представленной в разделе 2.2.2. (рис. 2.6.). Ход затухания на проход в длинных волноводах при понижении температуры имеет монотонный вид. Была выявлена особенность температурного хода затухания при его представлении в

полулогарифмическом масштабе ($L = 10 \lg P_0 / P_{\text{вых}}$, где L – потери в дБ, P_0 – мощность на входе волновода с образцом, $P_{\text{вых}}$ – мощность на его выходе). Для подавления эффектов пространственной дисперсии при измерениях использовали генератор шума, а измерения проходящей мощности выполняли радиометром с полосой пропускания $\sim 10\%$ от центральной. На графиках L от T наблюдаются изломы – рис. 3.12, 3.13.

Данная особенность определяется фазовыми переходами воды, а также перколяционным эффектом, т.е. уменьшением потерь при исчезновении сквозной проводимости. Замерзание основной массы воды происходит для данного сорбента при температуре ниже $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.



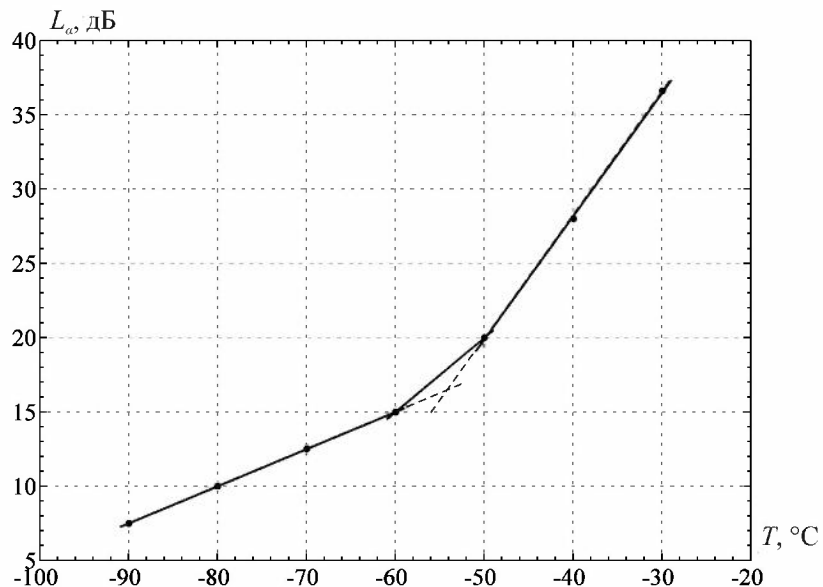


Рисунок 3.13. Зависимость потерь мощности в децибелах при прохождении шумового излучения через волновод прямоугольного сечения $23 \times 10 \text{ мм}^2$ на частоте 12,2 ГГц. Силикагель фирмы Acros (диаметр пор – 6 нм). Весовая влажность 12,1 %.
Длина волновода 18,3 см

3.2.2. Измерение соленых льдов

Соленый лед – своеобразная дисперсная среда, имеющая широкое распространение. В ней происходит трансформация вещества при фазовых переходах, механохимических явлениях, под действием солнечной радиации и при других воздействиях.

Считается, что диэлектрические свойства соленого льда хорошо изучены, особенно ниже температуры эвтектики солей. Полагают, что микроволновые свойства при низких температурах не изменяются, т.к. среда состоит из твердых кристаллов льда и гидрата соли, распределенных в макроскопическом объеме льда. При замерзании соленых внутренних водоемов (примером может служить оз. Доронинское, расположенное в Восточном Забайкалье) или морей формирование льда происходит из относительно концентрированного солевого раствора с минерализацией исходных вод порядка нескольких десятков грамм на килограмм.

Получившийся поликристаллический соленый лед с ячейками незамерзшего рассола в объеме, как между зернами льда, так и в межплоскостных пространствах кристаллов при понижении температуры ниже эвтектической для данного вида солей может проявить необычные физические свойства.

В работе [Фатеев, 2010] сделан вывод о том, что соленый лед ниже температуры эвтектики обладает более сложной структурой, чем простая хаотическая смесь микрокристаллов льда и криогидрата. Кроме того, в настоящее время установлено, что на поверхности кристаллов химически чистого льда образуется квазижидкая пленка, существующая до температуры $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Xing et al., 2001], а не до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, как считалось раньше. В случае смеси кристаллов льда и кристаллогидрата соли, можно ожидать, что на их контакте и при температурах ниже $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ существуют жидкие пленки растворов соли нанометровых толщин. Их параметры в настоящее время практически не изучены. Поэтому исследование электромагнитных свойств при глубоком охлаждении эвтектических смесей может выявить новые физико-химические свойства.

Методика измерений: использовалась диэлектрическая спектроскопия образцов льда, помещенных в волновод, на частотах 5,2 ГГц, 10 ГГц, 15,5 ГГц, 22 ГГц, 35 ГГц. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2.7.

Соленость исследуемых образцов льда составляла 3...10 г/кг льда. В лабораторных условиях изготавливались образцы с содержанием хлорида натрия. Также были исследованы образцы льда, извлеченные из ледяного покрова оз. Доронинское в зимний период 2012-2013 года. Состав льда содового озера отличается от морского льда [Борзенко, 2009]. Вода этого озера хлоридно-карбонатная натриевая, но общая минерализация исходных вод озера в последние годы близка к морской воде и составляет 35 г/кг [Щегрина, 2012]. Диапазон исследуемых температур 0... $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Охлаждение образцов достигалось с помощью паров жидкого азота. Полный цикл охлаждения и нагревания образца до исходной температуры

составлял около 4-х часов. По затуханию мощности проходящего сквозь образцы излучения оценивались диэлектрические характеристики соленого льда и выявлялись особенности микроволновых свойств льда с солевыми включениями.

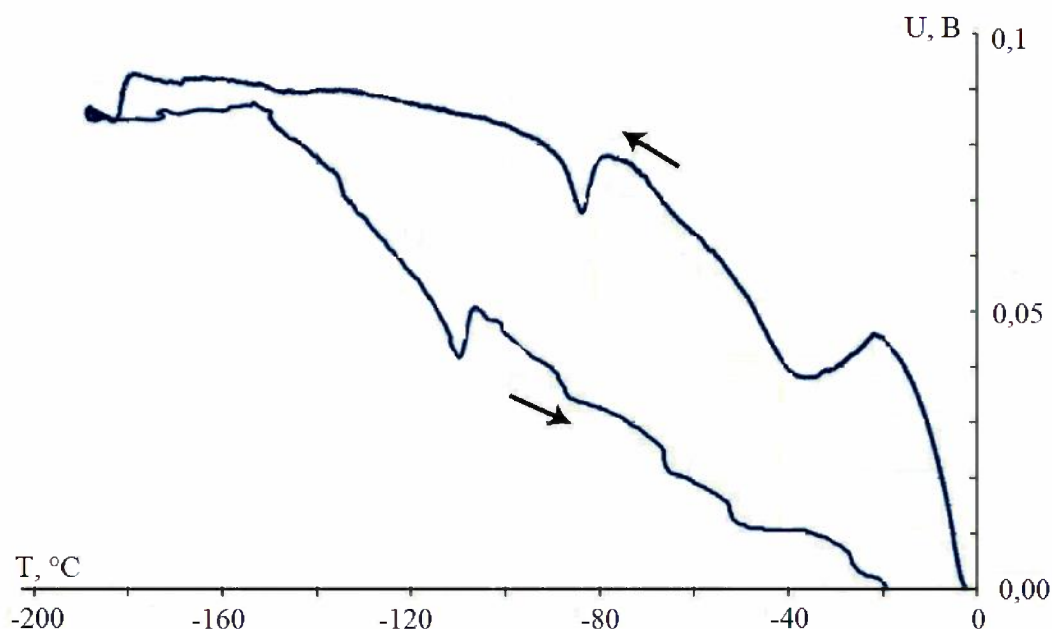


Рисунок 3.14. Зависимость мощности проходящего излучения от температуры образца льда из ледяного покрова оз. Доронинское в цикле нагревание-охлаждение. Частота 15,5 ГГц. Соленость образца $S=7$ г/кг. Дата измерений 15 января 2013 г. Стрелками указано направление процесса изменения температуры. Мощность – в относительных единицах (напряжение на выходе измерителя)

На частоте 15,5 ГГц выявлен гистерезис мощности проходящего излучения в цикле процесса нагревания и охлаждения (рис. 3.14). Стоит отметить, что скорость изменения температуры была постоянной и составляла около $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в минуту. При охлаждении наблюдается общее монотонное уменьшение затухания с локальным его возрастанием при температурах $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$. После отключения охладителя при нагревании образца аналогичное уменьшение затухания обнаружилось при температуре $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Возможно, что наблюдаемый гистерезис определяется неоднородным распределением температуры и ее отличием при охлаждении и нагревании. Данные особенности микроволновых свойств соленого льда

могут свидетельствовать об изменении фазового состояния переохлажденной жидкости в капиллярах образцов, а также о квазижидких пленках на границах поликристаллов, которые могут оказывать существенное влияние на проводимость льда.

3.2.3. Соленые льды вблизи точки эвтектики солей

Наиболее заметные аномалии электромагнитных характеристик связаны с областью температур вблизи эвтектических точек.

На рис. 3.15 приведены результаты измерений отраженной от образца расположенного на дне металлической кюветы, мощности излучения (по схеме рис. 2.5) на частоте 34 ГГц при замерзании раствора хлористого натрия.

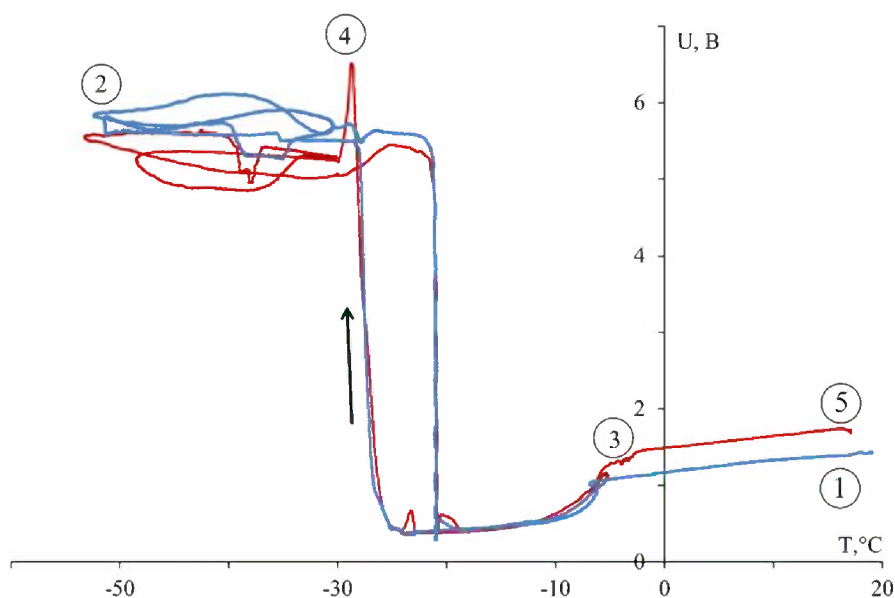


Рисунок 3.15. Изменение мощности, отраженной от среды в металлической кювете с раствором хлористого натрия с концентрацией соли 100 г/л при циклическом замораживании - нагревании образца в зависимости от температуры. Выходное напряжение детектора излучения представлено в вольтах, что пропорционально уровню регистрируемой мощности сигнала

На рис. 3.15 цифрами отмечена последовательность эксперимента во времени. Эксперимент длился около суток. Начало эксперимента «1», завершение «5». Наблюдался гистерезис фактора потерь при фазовых

превращениях раствора. Необычным является выброс (в точке «4») мощности излучения при вторичном замораживании раствора, когда его нагрели после первого цикла замораживания до температуры -5°C (точка «2»). Согласно уровню отраженного сигнала в точке «3» наблюдали образование жидкости, однако при последующем охлаждении в точке «4», где происходило образование эвтектической смеси произошло «просветление» среды. Этот эффект можно объяснить «памятью» талой воды, когда в ней после таяния льда при -5°C оставалось некоторое количество кристаллических зародышей. При вторичном охлаждении происходила гетерогенная нуклеация (а не гомогенная), что привело к более интенсивному образованию числа кристаллов. При замерзании и их росте в стесненном состоянии возникали сильные механические напряжения, приводящие к «просветлению» сред.

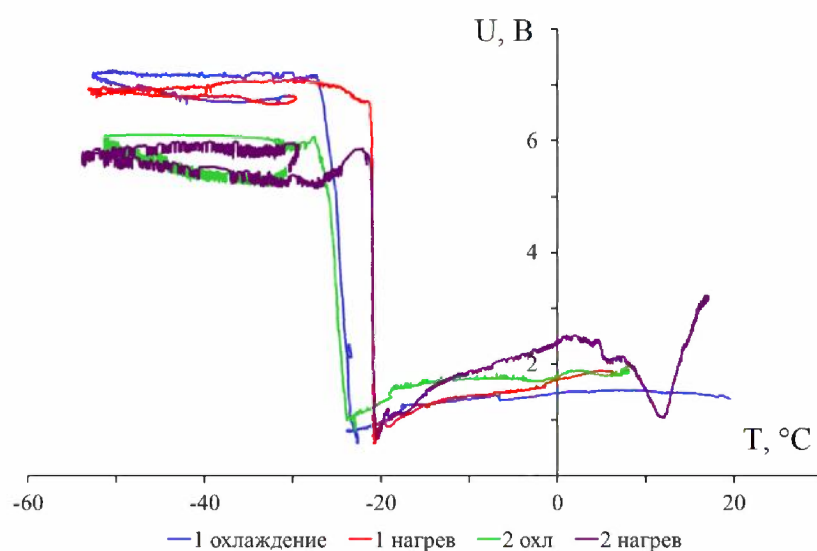


Рисунок 3.16. Изменение отраженной мощности от металлической кюветы с раствором хлористого натрия с концентрацией соли 100 г/л при циклическом замораживании нагревании образца в зависимости от температуры

На рис. 3.16 обнаружена другая особенность замерзания раствора хлористого натрия при циклическом охлаждении–нагревании раствора. В области температур ниже температуры эвтектики наблюдали существенную разницу электромагнитных потерь в разных последовательных циклах охлаждения-нагревания. Данный результат можно объяснить образованием

сегнетоэлектрического льда 0 с повышенной проводимостью на границах этого льда со льдом Ih (или слоем остаточной прочно связанной воды) и возрастанием фактора потерь.

3.2.4. Изучение увлажненного пеностекла при отрицательных температурах

Изменение количества воды в различных грунтах в процессе замерзания довольно хорошо изучено, в отличие от процесса замерзания воды в пеностекле.

Проведение экспериментов осуществлялось на двух образцах пеностекла – первый с относительно мелкими порами, размером до 0,1 мм, второй с более крупными порами, размером до 1 мм, а также на образцах песка и глины. Данные параметров по пеностеклу приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Параметры образцов из пеностекла

Образец	Пеностекло с порами, размером до 0,1 мм	Пеностекло с порами, размером до 1 мм
Плотность, кг/м ³	450	200
Водопоглощение по массе, %	5	15
Водопоглощение по объему, %	2,25	3
Влажность по массе образцов при испытаниях, %	4	13

Первоначально для испытаний были выбраны 2 частоты 10 ГГц и 34 ГГц с длиной волны 3 см и 8 мм соответственно. Такой диапазон частот обусловлен тем, что одной из задач исследования был подбор оптимальной частоты для определения влажности, так как на различных частотах по-разному сказывается влияние размеров пор и количества незамерзшей воды.

После проведения исследования установлено, что измерения на частоте 34 ГГц производить нецелесообразно, так как при использованных влажностях материала затухание сигнала настолько сильное, что при малых

значениях отрицательных температур увидеть картину фазовых превращений воды невозможно. Поэтому в дальнейшем все работы проводились на частоте 10 ГГц с длиной волны 3 см. Большие длины волн также не применялись из-за необходимости увеличения размера образца, и, следовательно, теплоты, которую необходимо от него отвести, а также из-за влияния неравномерности замерзания.

Перед замораживанием образцов было определено количество влаги в грунте и пеностекле. Микроволновые измерения содержания воды в пеностекле выполнены по методике, представленной на рис. 2.3. Толщина слоя незамерзшей воды (d) может быть определена из потерь сигнала (L) в образце по формуле: $L = \alpha d$, $L = I_0/I$, α – коэффициент затухания. $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda_0} \varepsilon$ (формула 2.9.); $\varepsilon = \sqrt{0,5[(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2) - \varepsilon']}$ (формула 2.11.). Из измерений L и значения α определяем d : $d = L/I_0\alpha$. ε' и ε'' находим из формулы (3.1.). И d , значения объема образца и сечения волновода определяем массу воды и ее объемное содержание. Результаты микроволновых измерений сопоставлены с измерением влажности весовым способом и представлены на рис. 3.17. Погрешность измерений составила не более 10 %.

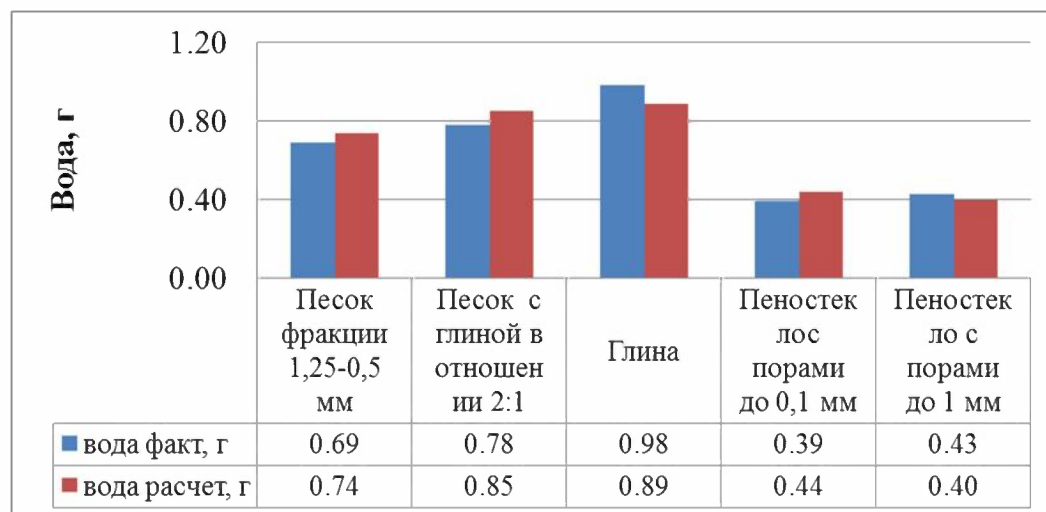


Рисунок 3.17. Результаты измерений содержания воды расчетным по данным микроволновых измерений и весовым способами

Графики изменения мощности сигнала СВЧ, проходящего через образец пеностекла с размерами пор до 1 мм и весовой влажностью 13 %, показывающие изменения количества объемной воды в образце приведены на рис. 3.18.

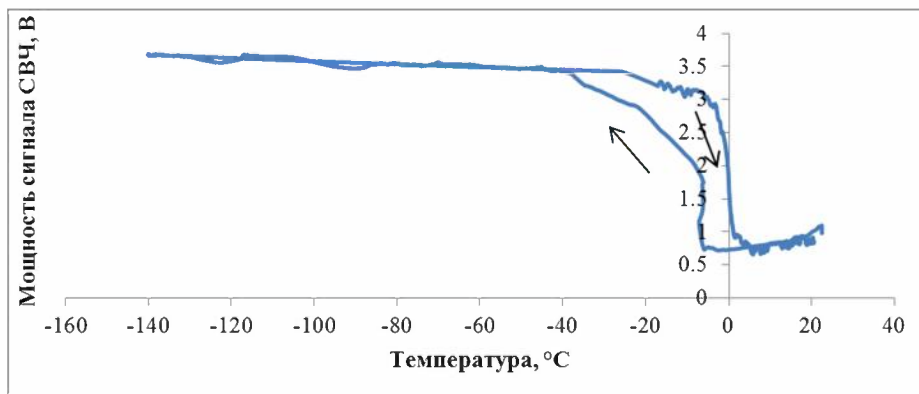


Рисунок 3.18. Изменение мощности сигнала СВЧ, проходящего через образец пеностекла с размерами пор до 1 мм. Значение мощности в единицах напряжения на выходе измерительной установки

Из графиков следует существование небольшого количества незамерзшей воды до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. При охлаждении наблюдали резкое возрастание мощности при температуре $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такое переохлаждение указывает на наличие не только крупных, но и тонкой структуры пор с размерами порядка нескольких мкм, а также порядка 10 нм.

3.3. Измерения электромагнитных потерь вблизи $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

Данные измерения представляют особый интерес, так как при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зависимости от предыстории образца часть молекул воды находится в упорядоченном состоянии (лед), а часть в состоянии, близком к жидкой воде. Свойства такого льда обычно не исследуются из-за сложности выделения двух вкладов.

При измерениях блоков льда в лабораторных условиях было обнаружено увеличение мощности проходящего излучения через увлажненный лед вблизи температуры фазового перехода лед-вода, вызванного деформациями

среды (рис. 3.19.). В некоторых случаях по имеющимся экспериментальным данным максимальное уменьшение потерь при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствует полному «просветлению» среды, т.е. отсутствию погонного затухания. Эффект оказывается наибольшим при совпадении базисных плоскостей с ориентацией вектора электрического поля волны.

Механизм просветления, как представляется, связан с существованием отрицательной дифференциальной вязкости, известной для кристаллов льда. В свою очередь, она приводит к отрицательной дифференциальной проводимости «квазизжидких» пленок, по которым происходит скольжение частей кристаллов. Величина эффекта, возможно, зависит от характера и скорости пластической деформации. Особые свойства льда состоят в том, что течение среды существует при любых наблюдаемых в природе температурах и механических напряжениях. Поэтому изменение электромагнитных потерь необходимо учитывать при изучении распространения радиоизлучений в природных мерзлых объектах в широком интервале температур. Причем при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ затухание может уменьшаться, хотя, исходя из обычных представлений, появление областей с разорванными водородными связями должно приводить к его росту.

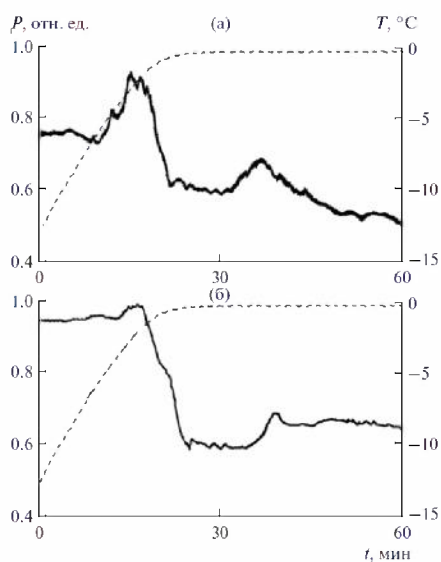


Рисунок 3.19. Зависимость мощности излучения P (сплошная линия), проходящего через блок льда, от времени при нагревании и температуры T (штриховая) на частотах 34 ГГц (а) и 90 ГГц (б)

Уменьшение диэлектрических потерь также наблюдается и в резонаторных измерениях при исследованиях льда. По мере нагревания образца льда в резонаторе происходит уменьшение амплитуды резонансной кривой, что показано на рис. 3.20. Однако при приближении к температуре фазового перехода наблюдается некоторое ее увеличение (приблизительно при $T = -0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

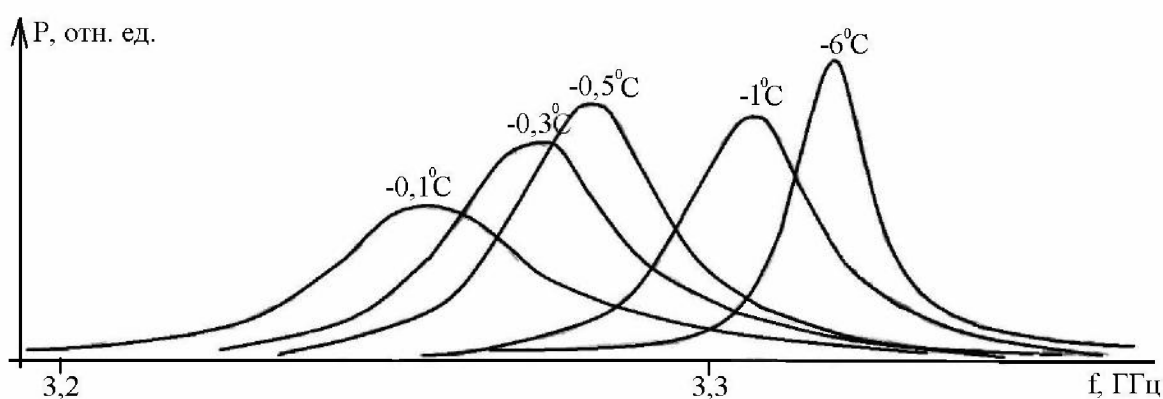


Рисунок 3.20. Изменение вида резонансной кривой для льда при его нагревании от $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рис. 3.21 приведены результаты поведения действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости льда в резонаторе. Как видно из графика, вблизи температуры фазового перехода, перед непосредственным разрушением льда происходит сначала возрастание, а потом резкое уменьшение мнимой части относительной комплексной диэлектрической проницаемости. Однако при нагревании действительная часть относительной комплексной диэлектрической проницаемости льда монотонно увеличивается, а при охлаждении льда уменьшается, что видно из приведенного графика.

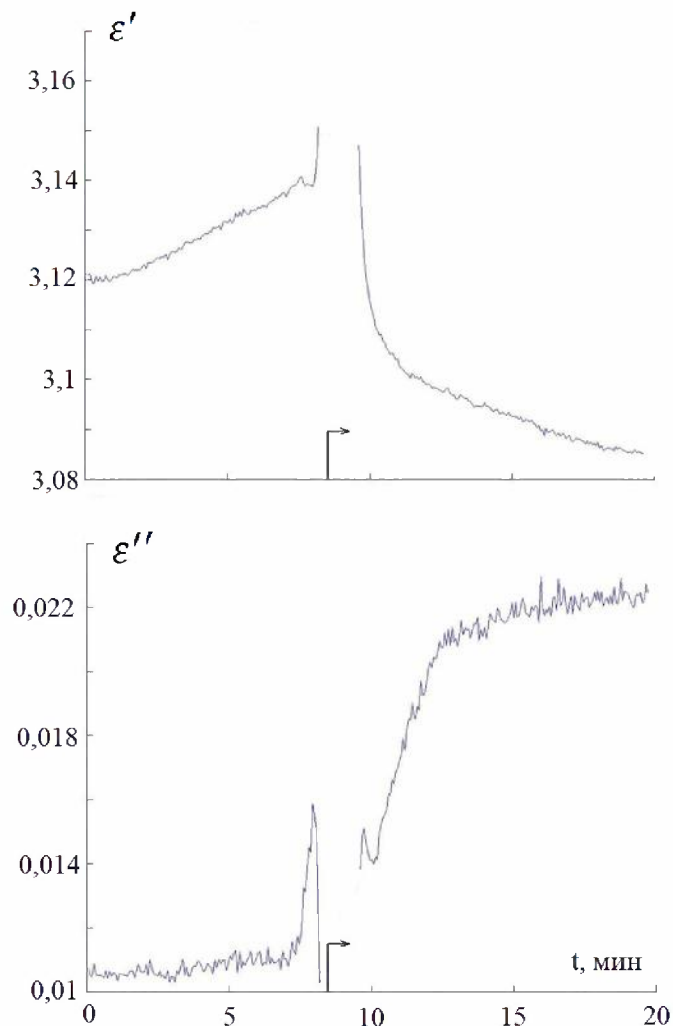


Рисунок 3.21. Изменение действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости льда во времени при его нагревании и охлаждении (начало охлаждения отмечено стрелкой)

Отношение полуширин, нижней по частоте к верхней по частоте, резонансной кривой на уровне 3 дБ, для лоренцового вида кривой должно быть близким к единице. Однако наблюдаются отклонения измеренного отношения от единицы и в некоторых температурных точках отклонение достигает 20 % от средней величины. Причем измеренные вариации больше при охлаждении образца льда.

Такое поведение резонансной кривой может быть обусловлено появлением жидкой фазы в исследуемом образце льда при его нагревании, и ее особыми свойствами. Не исключено также влияние внутренних механических напряжений во льду с возникновением отрицательного

давления, особенно вблизи $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, где имеет место сильное изменение плотности среды, вызванное фазовым переходом. В этом случае происходит кратковременное повышение температуры плавления.

3.4. Обсуждение полученных данных

Рассмотрение результатов исследования электромагнитных параметров холодной воды и увлажненных дисперсных сред позволяет понять необходимость выделения холодной воды в интервале температур от $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ в специальную область исследования.

Наиболее интересные результаты:

1. В природных дисперсных средах и облачных образованиях вода, близкая по свойствам к объемной метастабильной воде может существовать до $-60\dots-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. в области структурной аномалии, где температурный коэффициент объемного расширения жидкой воды имеет отрицательный знак (с повышением температуры объем уменьшается). Диэлектрические характеристики воды в этом диапазоне температур имеют важное значение для дистанционного зондирования и систем связи.

2. Предложена усовершенствованная модель диэлектрической проницаемости объемной пресной воды для температур от $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ и частотного интервала $1\dots300\text{ ГГц}$ на основе модели Дебая с двумя частотами релаксации. Модель основана на современном представлении воды в виде смеси двух кластеров LDL (легкой) и HDL (тяжелой) воды. Их концентрация зависит от температуры, а взаимодействие на пикосекундных временах определяет аномальные свойства воды.

3. В области температур $-46\dots-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается проявление второй критической точки воды (при давлениях $0,1\dots100\text{ МПа}$), через линию Видома, исходящую из этой точки. Высокое давление может возникать в замкнутых порах при вариациях температуры и физико-химических

превращениях воды и их растворов. Эти эффекты должны быть наиболее выражены в полярных и субполярных регионах планеты.

4. Вода при 0 °C обладает аномальными свойствами, которые были зарегистрированы микроволновыми измерениями при нагревании льда до 0 °C. Одна из возможных причин заключается в уменьшении объема среды при переходе в талое состояние, что приводит к возникновению отрицательного давления.

5. Вода в области 0...+4 °C практически не исследована, однако в этой области температур можно также ожидать необычных свойств, например, отрицательной дифференциальной вязкости или аномалий сдвиговой вязкости при сверхмедленных движениях (возможно во всем аномальном участке температур -70...+4 °C).

6. Имеются вопросы о динамических характеристиках воды, которая может структурироваться при тех или иных видах движений (вихревые движения, кавитации), и их связи с электромагнитными характеристиками.

7. Плохо исследовано электромагнитное поведение воды в порах сверхмалых размеров (менее 2 нм), в которых вода структурируется в кольцеобразные структуры. Однако этот вопрос не относится к воде, близкой по свойствам к объемной воде.

8. Очевидно, что все особенности электромагнитного поведения воды определяются ее структурными характеристиками. Требуется изучение, как макроскопических характеристик воды, так и ее микроскопических характеристик (структуры LDL и HDL и их взаимодействия).

9. В последующих разделах диссертации будут даваться ответы на некоторые из поставленных вопросов, расширяющие знание о ее аномальных свойствах.

Глава 4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С ЖИДКИМИ НЕОДНОРОДНОСТЯМИ В ОБЪЕМЕ ЛЬДА

В монографии [Френкель, 1945] высказана идея о близости жидкостей и кристаллов вдали от критической точки. В случае воды, температура криосферных образований находятся вблизи перехода кристалл-жидкость, поэтому при возникновении в среде механических движений и как следствие возникновение неоднородностей и нарушений структуры может происходить локальное преобладание жидкого или твердого состояний. Как известно, эти состояния у воды обладают существенно отличающимися электромагнитными параметрами, особенно диэлектрической проницаемости и электропроводности [Chaplin, 2020]. Данная особенность позволяет найти уникальные электромагнитные характеристики, позволяющие развить новые методики исследования структуры объектов, содержащих воду и лед.

4.1. Результаты измерений коэффициента отражения электромагнитной волны от ледяных образований в лабораторных условиях

Исходя из предположения о взаимосвязи жидкого и кристаллического состояний были выполнены измерения коэффициента отражения микроволнового излучения от плоской границы раздела воздух-пресный лед. Создание жидких структур осуществлялось путем быстрого нагревания блока льда с температурой $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ при его нахождении в лабораторном помещении с температурой воздуха $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$. При нагревании блока в нем возникали сильные механические напряжения из-за градиента температуры от поверхности к центру блока. Методика измерений приведена в Главе 2 (рис. 2.6 б).

Блоки льда для исследований изымали из ледяного покрова неглубоких пресных озёр. Для этих объектов кристаллическая структура имеет преимущественное направление главной оптической оси кристаллов

перпендикулярно поверхностям ледяного покрова [Petrenko, Whitworth, 1999]. В таких образцах облегчена пластическая деформация вдоль базисных плоскостей, и она возникает при небольших градиентах температуры в среде. Размеры отдельных кристаллов имели значение порядка 0,1...1 см. Блоки льда в виде усечённой пирамиды имели размеры в несколько десятков сантиметров. Грань блока, приближенная к векторному анализатору, была ориентирована перпендикулярно осям антенн, в то время как удалённая грань (рис. 2.6 б) имела наклон к этим осям. При данной геометрии образца исчезала интерференция между сигналами, отражёнными от двух граней блока льда. Измерения были выполнены на частотах 12...13,5 ГГц и проведены при сканировании в данном интервале частот за время 5 с. Температуру образца измеряли термопарой, установленной на глубину ~ 1 см от поверхности. В экспериментах определялась интенсивность и фаза отражённого излучения в зависимости от температуры и времени нагревания образца льда. При анализе результатов из массива данных выбраны результаты для 50 частот с интервалом между ними 0,1 ГГц.

Выполненные исследования выявили частотную зависимость параметров излучения, отражённого от блока льда. Результаты измерений для частоты 13 ГГц, на которой были обнаружены выраженные флуктуации характеристик отражённого сигнала в виде отдельных точек, приведены на рисунке 4.1. Наибольшие флуктуации наблюдались в области температур $-5...-0$ °С. При первых признаках таяния флуктуации в виде отдельных выбросов сигнала существенно ослаблялись.

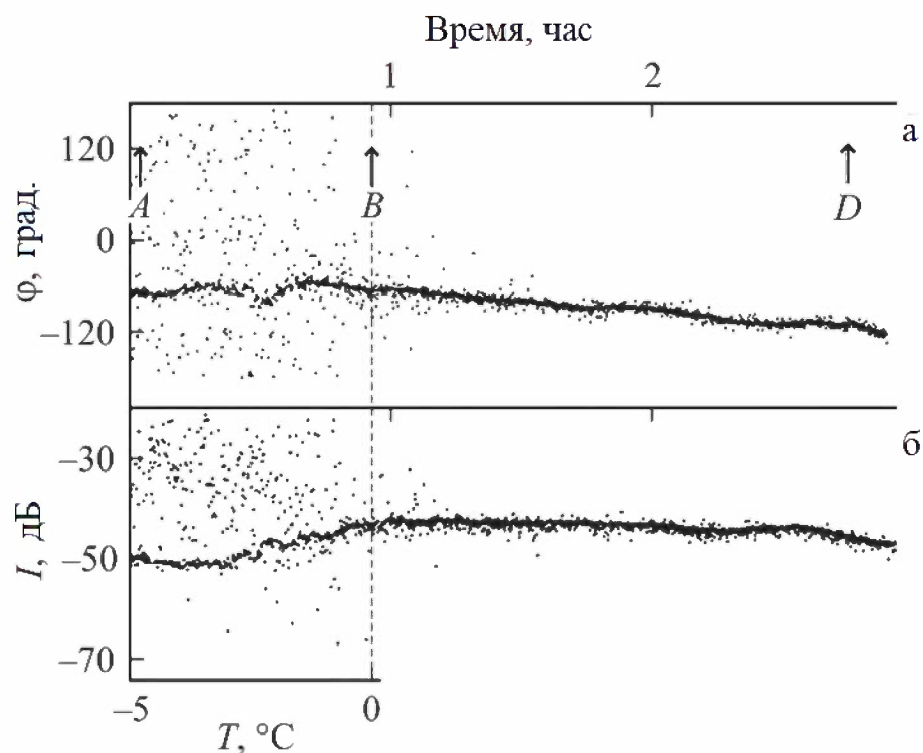


Рисунок 4.1. Зависимости фазы отражённого излучения (а) и интенсивности (б) на частоте 13 ГГц от времени нагревания блока льда. В точке «А» (по шкале времени) температура поверхностного слоя льда составляла $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, она плавно возрастала до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в точке «В»; от точки «В» до «D» температура не изменялась. Размеры блока незначительно уменьшились из-за его таяния

Были рассчитаны значения стандартного отклонения фазы (S_{φ}) и интенсивности (S_I) в зависимости от температуры льда, усредненные в интервале $\sim 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (т.к. температура изменялась во времени). Частотный ход этих величин для различных температур от $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ представлен на рисунке 4.2.

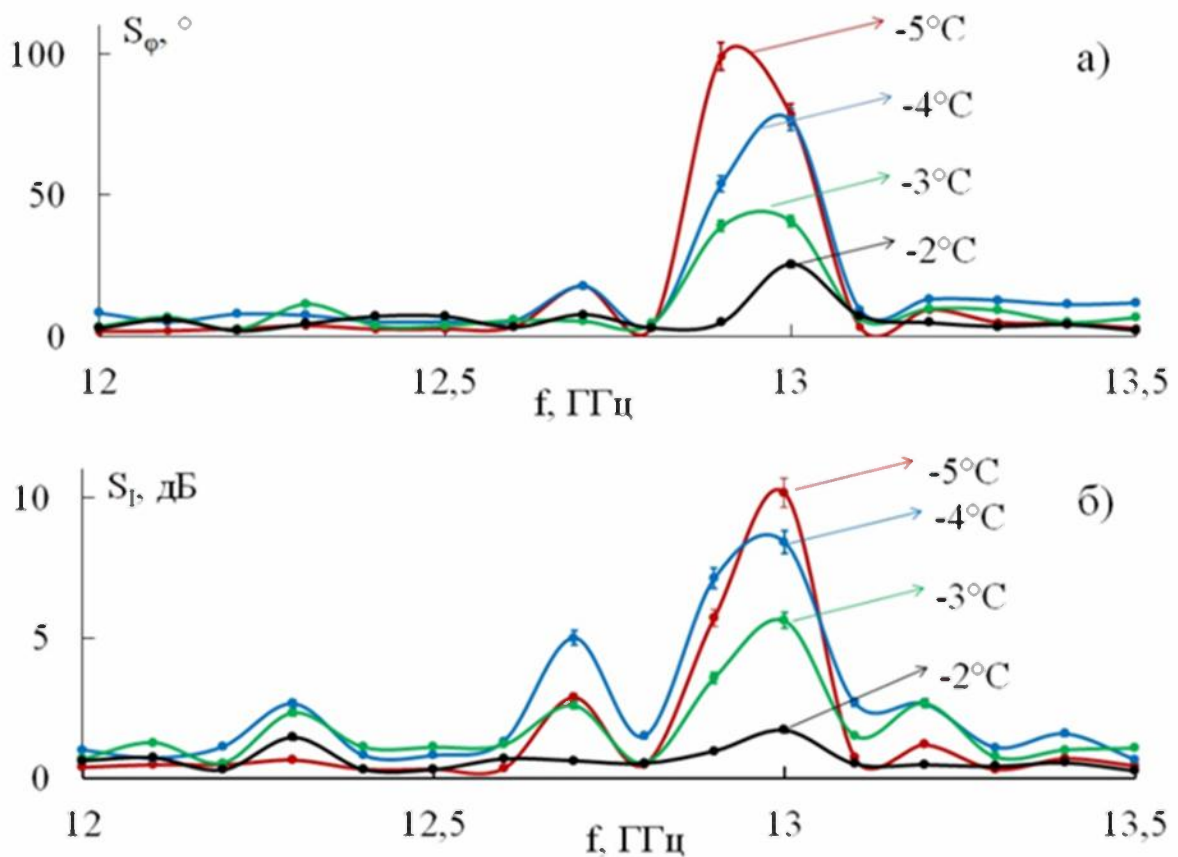


Рисунок 4.2. Зависимости значений: а) – стандартного отклонения фазы и б) – интенсивности в зависимости от частоты при различных температурах льда

В выполненном эксперименте обнаружена выраженная селективность флуктуаций характеристик отражённого сигнала в зависимости от частоты при нагревании блока льда до 0°C . Флуктуации существенно отличались от гауссовских. Эксперимент показал, что на частоте 13 ГГц (длина волны излучения во льду 1,35 см) и в полосе частот $\sim 0,3$ ГГц наблюдается аномалия характеристик отражённого излучения от блока льда при его пластической деформации, вызванной нагреванием и градиентом температуры. Эффект обнаружен приблизительно для половины измеренных точек в области частот, для которых наблюдали возрастание флуктуаций интенсивности отражённого монохроматического излучения и его фазы. При этом фаза отражённой волны могла принимать любое значение в диапазоне $\pm 180^{\circ}$, в некоторые интервалы времени, в процессе измерения вблизи 13 ГГц. Поведение флуктуаций амплитуды на данной частоте было следующим: при

уровне отражённого сигнала ~ -50 дБ наблюдали асимметрию приращений, при которой сигнал, в основном, возрастал от 0 до +20 дБ.

Такое поведение микроволновых характеристик можно объяснить возникновением в поликристаллическом образце импульсов рассеянного излучения при хаотическом распределении в объёме блока льда возникающих рассеивателей. Так как сильное рассеяние исчезало при достижении температуры $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда механизм пластичности изменялся и деформация блока происходила из-за скольжения по прослойкам воды (а не по базисным плоскостям кристаллов), то обратное рассеяние микроволнового излучения естественно связать с пластической деформацией кристаллов льда. При течении области среды представляют собой чередующиеся пассивные и активные слои. Чередующаяся по электромагнитным характеристикам структура с точки зрения электродинамики соответствует возникновению в объёме образца дифракционных решёток, которые рассеивают внешнее излучение. Из-за их нестационарности интенсивность рассеяния и фаза рассеянного излучения испытывают флуктуации.

4.2. Измерение фазы отраженной электромагнитной волны от природного ледяного покрова

Определенный интерес представляют исследования процесса образования жидкого состояния в природных ледяных структурах. В качестве такого объекта были выбраны пресные ледяные покровы ультрапресных озер, подвергающиеся суточным тепловым деформациям. Такое явление наблюдается для горных озер для регионов с резко континентальным климатом, где изменения дневных и ночных температур воздуха могут достигать $20\ldots 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Были выполнены измерения фазы и модуля коэффициента отражения на ледяном покрове пресного водохранилища, расположенного в предгорьях Яблонового хребта (Забайкальский край), вблизи пос. Колочный, где

наблюдается резкое изменение дневных и ночных температур. Измерения выполнены в сантиметровом диапазоне на частотах от 8,5 ГГц до 13,5 ГГц с использованием векторного измерителя частотных характеристик.

Даты измерений: отдельные дни от 16.03.2018 до 20.03.2018, когда температура верхнего слоя льда изменялась приблизительно на 10 °С за 6 часов измерений. Толщина льда в этот период времени составляла 1,2 м, минерализация льда порядка единиц мг/кг. Для выполнения исследований удаляли снежный покров. К векторному анализатору подключали две рупорные антенны, их оси ориентировали перпендикулярно поверхности ледяного покрова, а сами антенны располагались на высоте около 0,7 м от границы поверхности льда.

Основные результаты. Фаза коэффициента отражения монотонно изменялась, например, 20.02.2018, приблизительно до 100° при изменении температуры верхнего слоя льда от –8 °С до –3 °С. При дальнейшем нагревании до –1 °С наблюдали изменение знака приращения фазы. Эти изменения можно связать с ростом концентрации жидких включений, особенно на границах ледяного покрова. При измерениях 16.03.2018 были выявлены флуктуации фазы в интервале 12...13,5 ГГц, которые резко возрастали при увеличении частоты зондирующего сигнала. Хаотические изменения фазы коэффициента отражения наблюдались на частоте 13,5 ГГц. Этот эффект может быть связан не только с началом таяния нижней границы ледяного покрова, но и с образованием неоднородностей среды, вызванных пластической деформацией.

Результаты экспериментов по измерению отражения микроволнового излучения для мощности и фазы приведены на рис. 4.3, 4.4.

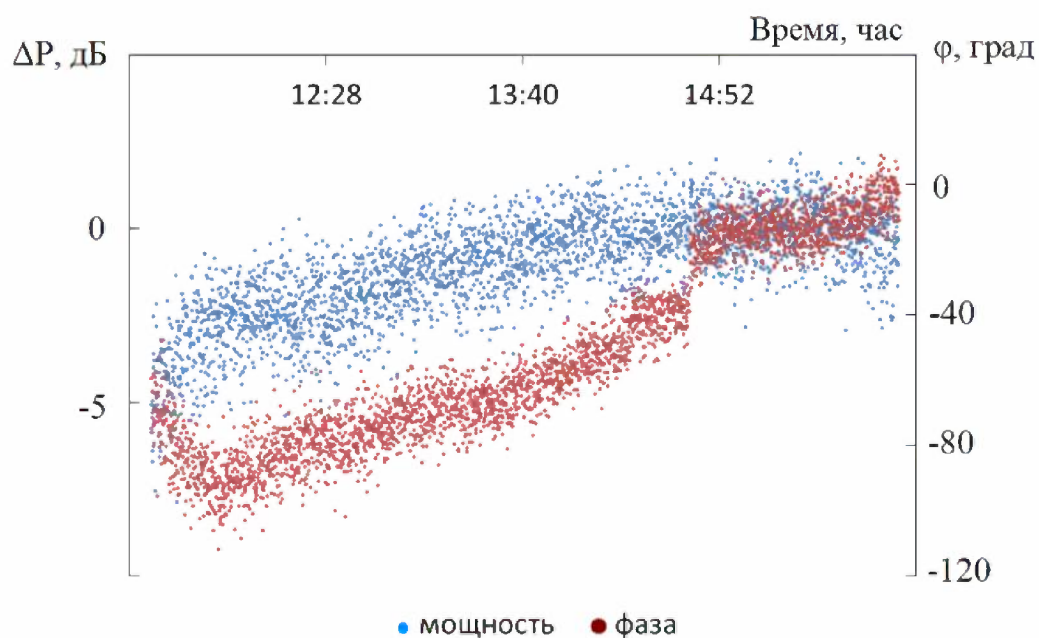


Рисунок 4.3. Результаты измерений мощности и фазы отраженного излучения от пресного ледяного покрова в зависимости от времени (16 марта 2018 г.). Частота 12 ГГц

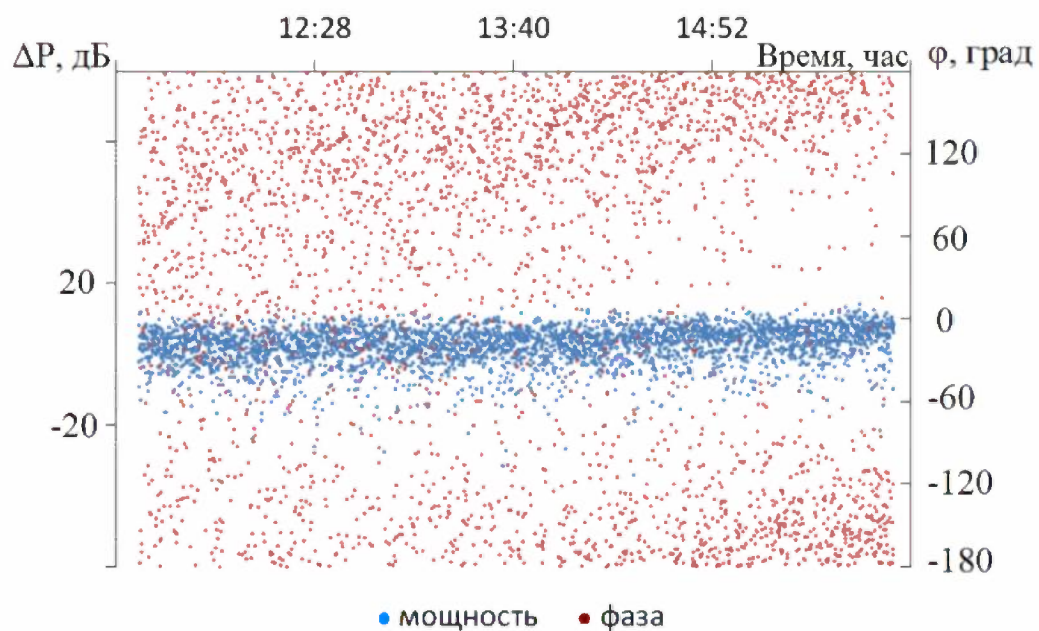


Рисунок 4.4. Результаты измерений мощности и фазы отраженного излучения от пресного ледяного покрова (16 марта 2018 г.) в зависимости от времени. Частота 13,5 ГГц

На рис. 4.5 приведены средние значения флуктуации мощности и фазы отраженного микроволнового излучения.

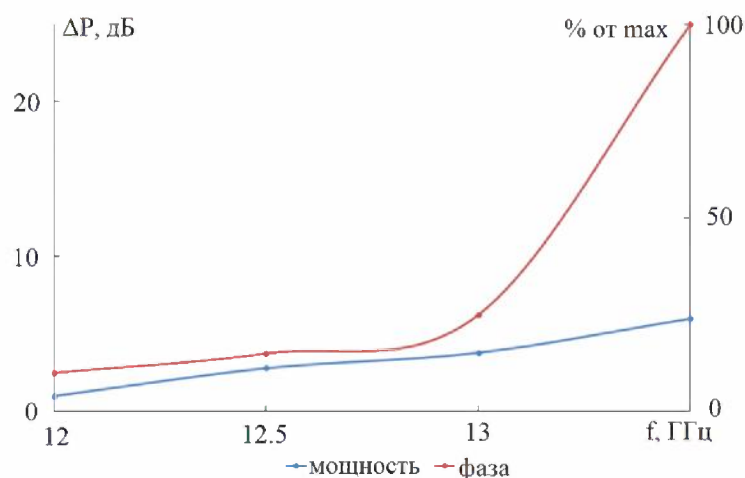


Рисунок 4.5. Средние значения флуктуаций фазы и мощности отраженного излучения от частоты для ледяного покрова

При измерениях для более низких температур флуктуации фазы не имеют больших значений. Так при неизменных температурах ледяного покрова значение фазы в течение суток практически не изменяется, а при повышении температуры начинаются вариации фазы отраженного электромагнитного излучения. Временная зависимость мощности отраженного электромагнитного излучения от пресного ледяного покрова при его толщине 136 см на некоторых частотах в 2020 году на том же водоеме показана на рис. 4.6. Стоит отметить, что значительные изменения фазы наблюдались в относительно небольшом частотном интервале вблизи 13 ГГц.

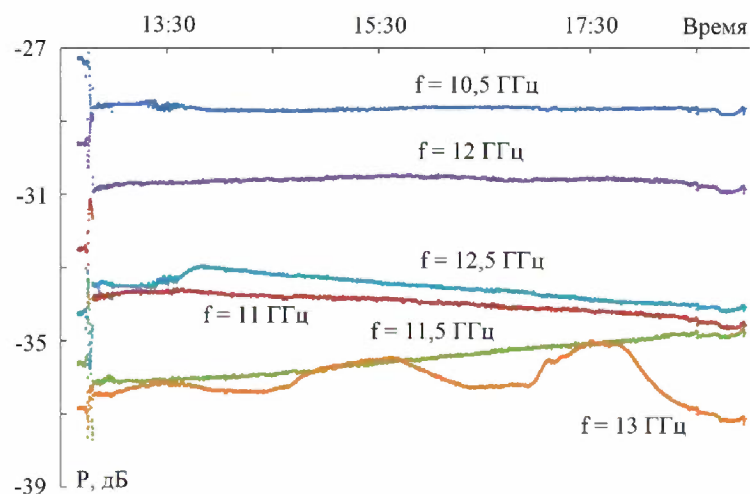


Рисунок 4.6. Изменение интенсивности отраженного электромагнитного излучения от пресного ледяного покрова. 09 марта 2020 год. Время местное

Изменения интенсивности отраженного сигнала совпали с появлением деформации ледяного покрова. Так на рис. 4.7. приведены записи деформации верхнего слоя ледяного покрова.

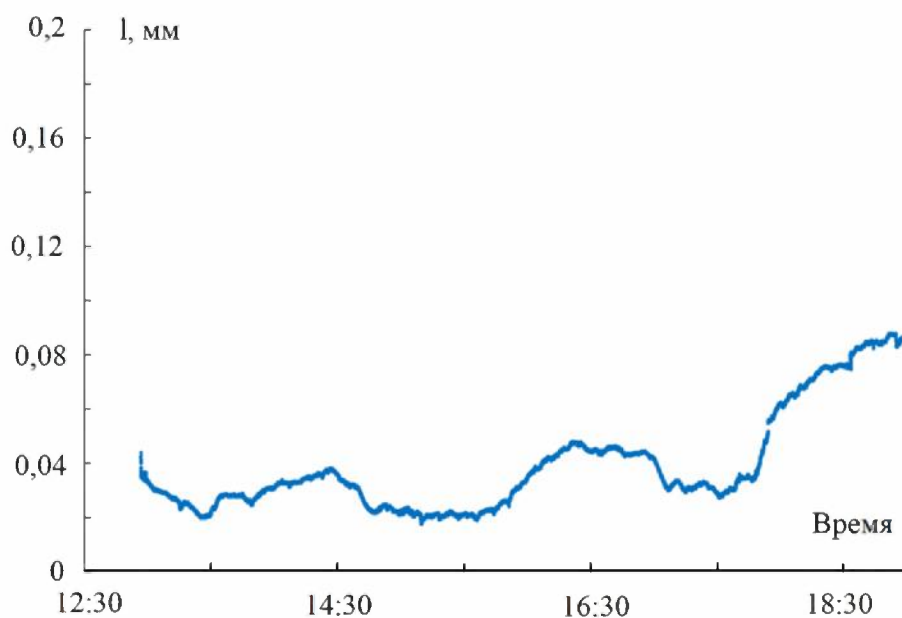


Рисунок 4.7. Деформации верхнего слоя ледяного покрова на длине ~ 1 метра (в относительных единицах). 09 марта 2020 год. Водоем, недалеко от пос. Колочный, Забайкальский край. Время местное.

4.3. Обнаружение автоволн локализованного пластического течения в пресном льду

При лабораторных измерениях коэффициента отражения от блока льда было выявлено наличие резкого возрастания флуктуаций на частоте 13 ГГц при быстром нагревании блока – рис. 4.2. При сдвиге частоты на $\pm 0,5$ ГГц флуктуации исчезали. То же в натурных условиях (вблизи 13,5 ГГц) – рис. 4.3 и 4.4. Общий вывод исследования заключается в том, что микроволновые характеристики ледяных образований (ледников, ледяных покровов, мерзлых грунтов и других объектов) изменяются вблизи фазовых переходов воды не только из-за таяния (перемерзания), но и при динамических явлениях в случае возникновения пластической деформации.

Причем после анализа данных установлено, что изменение микроволновых характеристик льда наблюдается при медленной пластической его деформации (ползучести).

Обнаруженное явление представляет большой интерес, так как течению под действием вариации температуры, сил гравитации и других внешних воздействий подвергаются любые мерзлотные природные образования: ледники, ледяные покровы, мерзлые грунты и т.д. Следовательно, возможна регистрация пластического течения ледяных объектов методами дистанционного зондирования. Ранее многочисленные аномалии, которые не удавалось объяснить, отмечены в монографии [Bogorodsky et al., 1985]. Однако до недавнего времени причина этих микроволновых особенностей льда не была ясна. Это связано с тем, что характеристики чистого пресного льда были хорошо исследованы в лаборатории и для них аномалии отсутствовали [Matzler, 2006; Fujita et al., 2000]. Поэтому особенности, которые иногда наблюдали, большинство специалистов относили к таянию льда или наличию в ледяных объектах разнообразных примесей и включений [Мачерет, 2006]. С другой стороны, хорошо известно, что при распространении электромагнитных волн в средах наблюдается рассеяние на неоднородностях [Борен, Хафмен, 1986]. Рассеяние в ледниковых покровах наблюдали в первых спутниковых экспериментах по микроволновой радиометрии [Ulaby et al., 1982; Sharkov, 2003]. Оно было объяснено наличием во льдах газовых включений. Рассеяние особенно эффективно, если размер включений сравним с длиной волны излучения. В случае чистого льда без неоднородностей рассеяние отсутствует.

Большой неожиданностью стало появление новой теории пластического течения, из которой следует, что этот процесс происходит локально с образованием автоволн пластического течения. Эффект был исследован в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) [Zuev, Barannikova, 2010; Зуев, 2017; Зуев, 2019]. Оказалось, что в кристаллических телах при пластической деформации на макроуровне возникают автоволны

локализованной пластичности с характерными длинами волн от 0,5 см до 2 см. Скорость их распространения мала $\sim 10^{-5} \dots 10^{-6}$ м/с, они представляют собой чередование областей с практически недеформированной кристаллической структурой и активных областей, в которых развивается пластическая деформация. В цитируемых работах автоволны течения были экспериментально обнаружены при помощи оптических методов спекл-фотографии на поверхности образцов из металлов при их пластической деформации [Zuev et al., 2010].

Появление новых представлений о пластичности кристаллических тел и образовании в них периодических структур открывает возможности определения внутренних динамических неоднородностей объектов криосферы, вызванных быстроизменяющимися внешними воздействиями. Цель настоящей работы заключалась в экспериментальном подтверждении существования автоволн пластической деформации в образцах, состоящих из поликристаллического пресного льда с использованием метода микроволновой спектроскопии.

Пластическая деформация кристаллических тел на любой стадии деформации приводит к ее локализации и появлению автоволн течения [Zuev, Barannikova, 2010; Зуев, 2017; Зуев, 2019]. При этом чередование областей упругой деформации кристалла и пластического течения представляет из себя фрагменты дифракционных решеток для электромагнитных волн. Дифракционная решетка образуется изменением коэффициента преломления для двух состояний льда. В случае льда появляется уникальная возможность регистрации в нем волн течения в микроволновом диапазоне.

На рис. 4.8. представлена упрощенная схема автоволны локализованной пластичности с двумя состояниями среды: деформируемых и недеформируемых полос (при растяжении тонкой пластины – рис. 4.8 а). Реальная картина существенно более сложная, ее можно представить в виде хаотически распределенных в пространстве дифракционных решеток с

изменяющимися во времени параметрами. В качестве примера на рис. 4.8 б приведена картина мгновенного распределения локализации, полученная из эксперимента [Зуев, 2019].

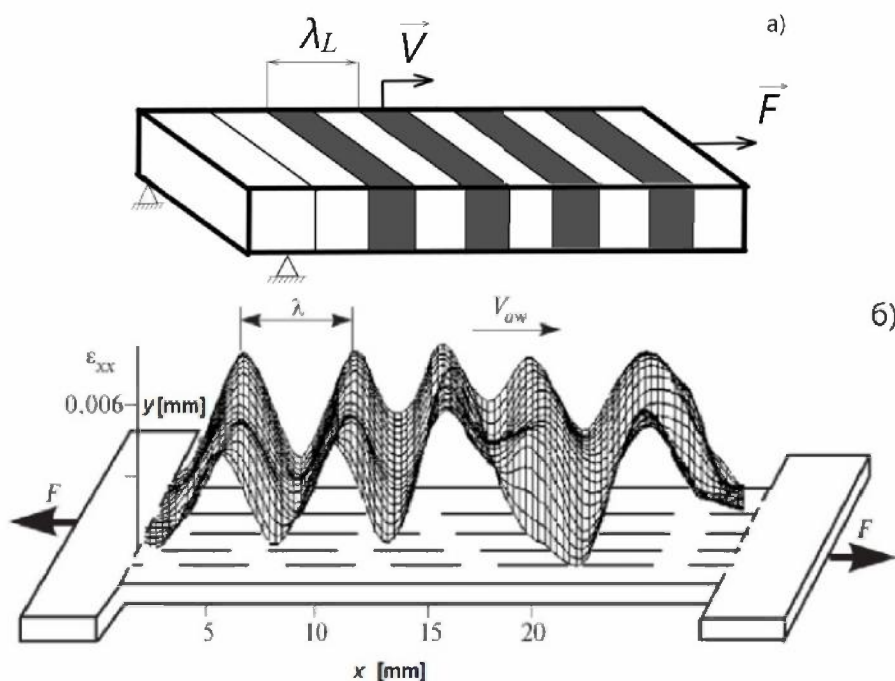


Рисунок 4.8. а) Тонкая пластина, выделенная из объема кристаллического тела с чередованием областей отсутствия пластического течения (светлые полосы) и подвергающейся пластическому течению (темные полосы). λ_L – длина волны, V – скорость распространения волны течения, F – растягивающая сила. б) Пример локализации пластического течения на стадии линейного деформированного упрочнения в монокристалле железа [Зуев, 2019]. ϵ_{xx} – компонента тензора пластической деформации

Для доказательства существования автоволн пластической деформации дополнительно к экспериментам по изучению коэффициента отражения выполнен натурный эксперимент по микроволновой радиометрии ледяного покрова на различных частотах. В этом случае регистрируется собственное тепловое излучение, мощность которого измеряется в значениях радиояркостной температуры.

Измерения выполнялись на ультрапресном оз. Арахлей в Забайкальском крае, расположенном в горном районе на отрогах Яблонового хребта. Размеры озера $5 \times 10 \text{ км}^2$, его глубина достигает 20 м. Минерализация вод озера Арахлей 120 мг/л. Измерения проводились в феврале–марте 2019.

Снежный покров $\sim 2 \dots 15$ см, температура воздуха в дневное время $0 \dots -10$ °С, в ночное $-25 \dots -20$ °С. Аппаратуру размещали на расстоянии ~ 100 м от берега на западном берегу. Схема расположения аппаратуры представлена на рисунок 4.9.

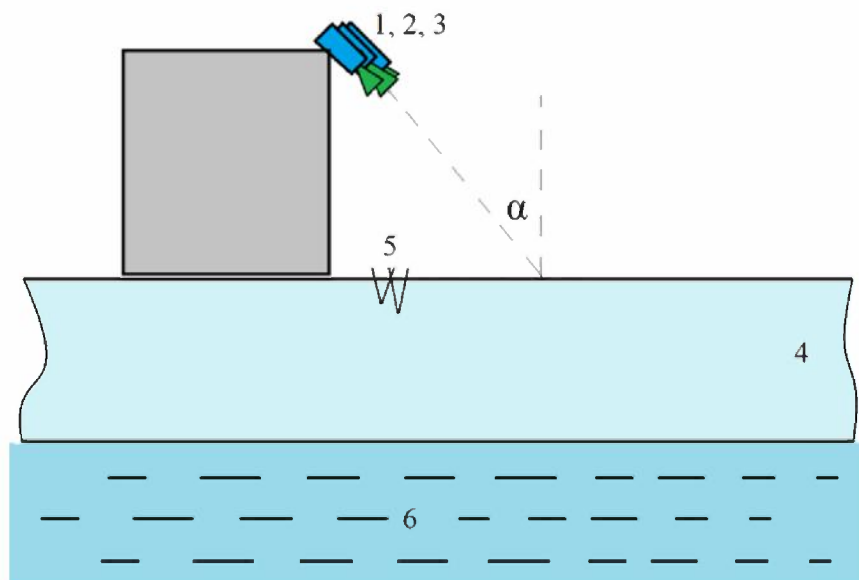


Рисунок 4.9. Схема расположения аппаратуры для радиометрии ледяного покрова: 1, 2, 3 – микроволновые радиометры на частоты 10 ГГц, 22 ГГц, 34 ГГц; 4 – ледяной покров; 5 – датчики температуры; α – угол наблюдения; 6 – пресное озеро

Микроволновые радиометры на частоты 10 ГГц, 21 ГГц и 34 ГГц с полосой пропускания $\sim 1,0 \dots 2$ ГГц устанавливали вблизи поверхности на ледяной покров на высоте ~ 2 м, при угле наблюдения 45° . Поляризация принимаемого излучения – горизонтальная. Толщина льда во время наблюдений составила 1,2 м. Эксперименты длились несколько суток. В дни когда наблюдали аномалии микроволновых характеристик (28.02.–01.03.2019 г.) температура воздуха изменялась в течении суток в интервале $-20 \dots 0$ °С.

Результаты измерений разности термодинамической температуры (ΔT) во льду по вертикали и измерениям на двух глубинах от поверхности льда 4 см и 10 см ($\Delta T = T(4\text{см}) - T(10\text{см})$) представлены на рис. 4.10 а. На рис. 4.10 б, приведены результаты измерений радиояростной температуры на частотах 21 ГГц и 34 ГГц.

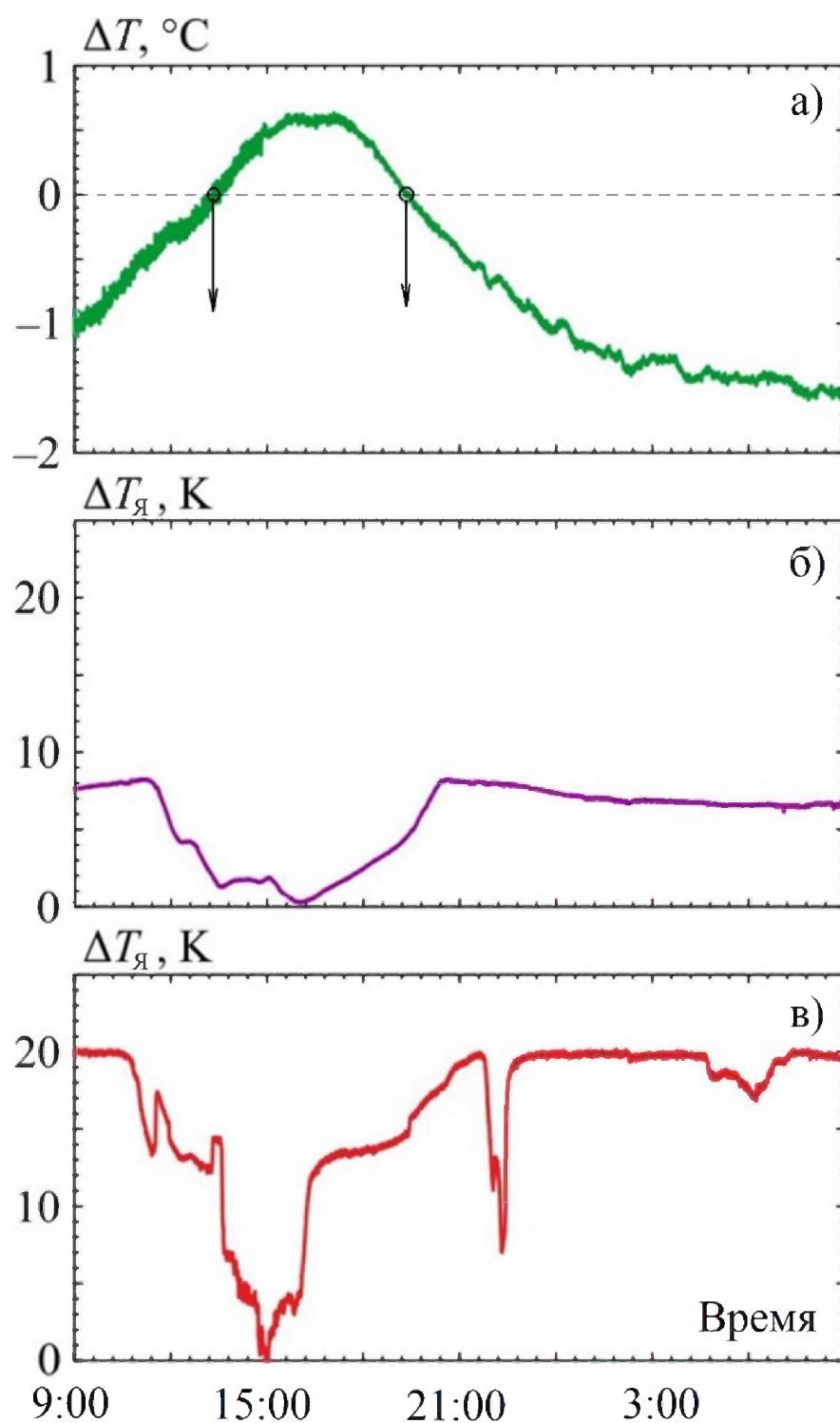


Рисунок 4.10. Результаты измерений: а) разность температур на двух глубинах в зависимости от времени, 28.02.2019–01.03.2019 (Время местное); б) приращение радиояростной температуры на частоте 21 ГГц; в) то же на частоте 34 ГГц. Стрелками отмечены изменения направлений вектора градиента температуры в верхнем слое ледяного покрова

Рис. 4.10 а характеризует значение и направление вертикального градиента температуры. Смена знака ΔT указывает на изменение направления вектора градиента температуры в верхнем слое ледяного покрова. Особенность графиков – совпадение экстремумов разности ΔT и минимумов мощности радиотеплового излучения на частотах 21 ГГц и 34 ГГц вблизи 15:30 местного времени. Продолжительность аномалий составляла более 6 часов. В радиометрическом канале на волне 3 см существенных изменений радиотеплового излучения не наблюдали.

В случае возникновения волн течения ожидали аномалий сигналов для электромагнитных излучений с длинами волн во льду в интервале 0,5...2 см, в соответствии с [Зуев, 2019]. Для этих данных длина волны в свободном пространстве (λ_0) должна находиться в интервале 0,8...3,4 см. Длина волны электромагнитного излучения в свободном пространстве связана ее длиной во льду λ_L : $\lambda_L = \lambda_0 / \sqrt{\epsilon'}$, где ϵ' – действительная часть относительной диэлектрической проницаемости пресного льда равная $\approx 3,15$ (т.е. λ_L должна находиться в интервале 0,5...2 см). Параметры кристаллов льда отличаются от кристаллов металлов, поэтому возможен некоторый сдвиг эффективных частот рассеяния, что наблюдали в эксперименте для отсутствия эффекта на λ_0 , равной 3 см.

Весьма интересными оказались радиолокационные изображения озера Шакшинское со спутника Sentinel-1В на частоте 5,4 ГГц в январе 2017 г., когда изменение ночных и дневных температур достигали максимального значения (рисунок 4.11). На рисунке 4.12 приведены результаты измерений пространственного распределения коэффициента обратного рассеяния на частоте 5,4 ГГц на VV поляризациях (излучение и прием на вертикальной поляризации).

Как видно из рисунка 4.12, 22 января 2017 года, когда суточные приращения температуры приземного воздуха достигали максимального значения, и наблюдалась минимальная его температура, на ледяном покрове

проявились области с повышенным значением коэффициента обратного рассеяния. Среднее значение различий коэффициента обратного рассеяния между снимками (исключая небольшую прибрежную область) составляет $\sim 3 \dots 5$ дБ. В другие дни, по имеющимся изображениям за три месяца, этого эффекта не наблюдалось. Данное наблюдение является важным доказательством возникновения автоволн пластического течения в пресном ледяном покрове, которые возникли за счет термических напряжений, при больших колебаниях суточных температур.

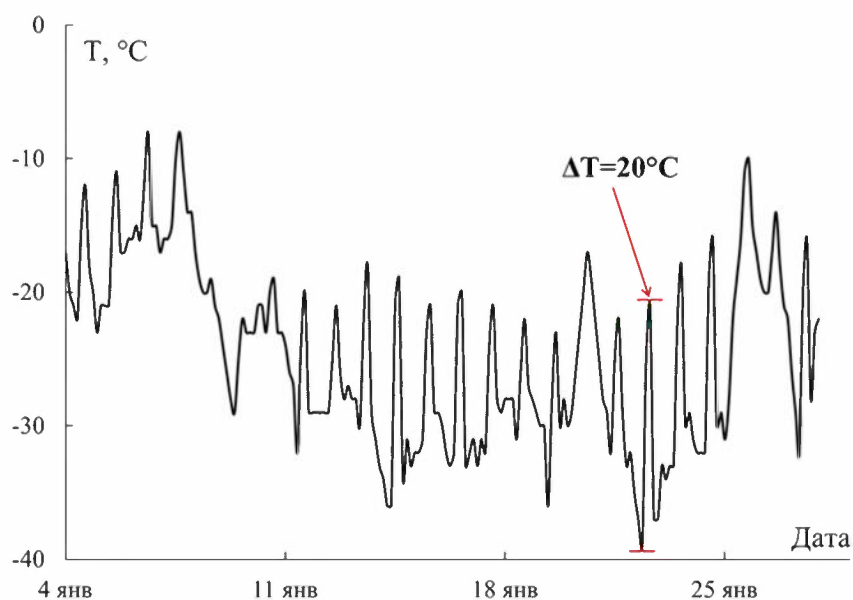


Рисунок 4.11. Изменение температуры воздуха в январе 2017 г., г. Чита (метеостанция пос. Кадала)

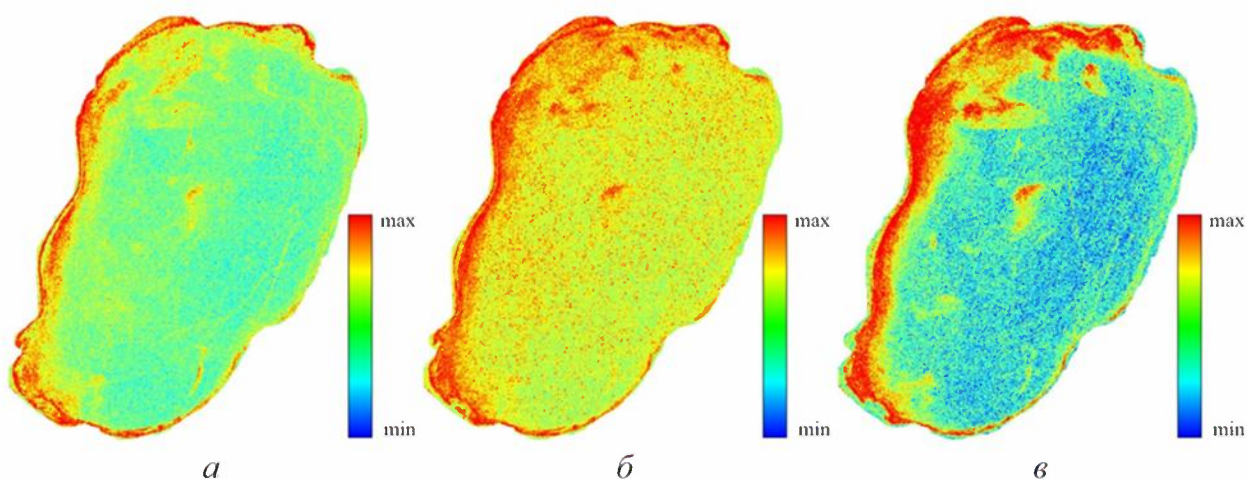


Рисунок 4.12. Радиолокационное изображение оз. Шакшинское. Спутник Sentinel-1B, поляризации VV. а) 17 декабря 2016 г., б) 22 января 2017 г., в) 27 февраля 2017 г.

Кроме того, на снимках хорошо прослеживаются области с повышенным значением коэффициента обратного рассеяния. Это береговая зона и центральное яркое пятно. В работе [Бордонский и др., 2014] описана причина данного явления. В центральной части озера было зарегистрировано повышенное содержание газовых включений в ледяном покрове, соизмеримых с длиной волны, а в береговой области это связано с захватом высшей водной растительности в лед во время его образования и роста.

Автоволны пластического течения были обнаружены также прямыми измерениями. Такие работы проводились нами со специально разработанным электромагнитным датчиком для устранения погрешностей, определяемых контактными флуктуациями датчиков сигнала. Первоначально опорные точки датчика устанавливали на расстоянии 1 м, однако деформаций в виде волн не удавалось зарегистрировать. Возможно, это было связано с тем, что на таком расстоянии образовалось ~ 100 волновых изменений среды, которые при сложении нивелировали продольные изменения длины датчика из-за волн течения. В дальнейшем в эксперименте использовали опорные точки на расстоянии около 1,5 см. Измеритель деформации был расположен в небольшом углублении от поверхности ледяного покрова вблизи берега озера и ориентирован перпендикулярно к береговой линии по направлению запад-восток. Чувствительность измерителя составляла ~ 1 мкм.

Результаты нового эксперимента представлены на рисунке 4.13. Они были выполнены в период значительных колебаний суточной температуры с изменением направления вектора градиента температуры в верхнем слое покрова толщиной до 15 см. Представлено состояние сжатия области льда, где был установлен измеритель деформации. За 2 часа измерений сжатие составило $\sim 0,1$ % от начального расстояния между опорными точками. Как следует из рисунка 4.13, в некоторые интервалы времени обнаруживаются изменения деформации со средним периодом ~ 9 минут. С течением времени за интервал порядка десятков минут сигнал либо исчезает, либо в некоторых пределах изменяется его форма.

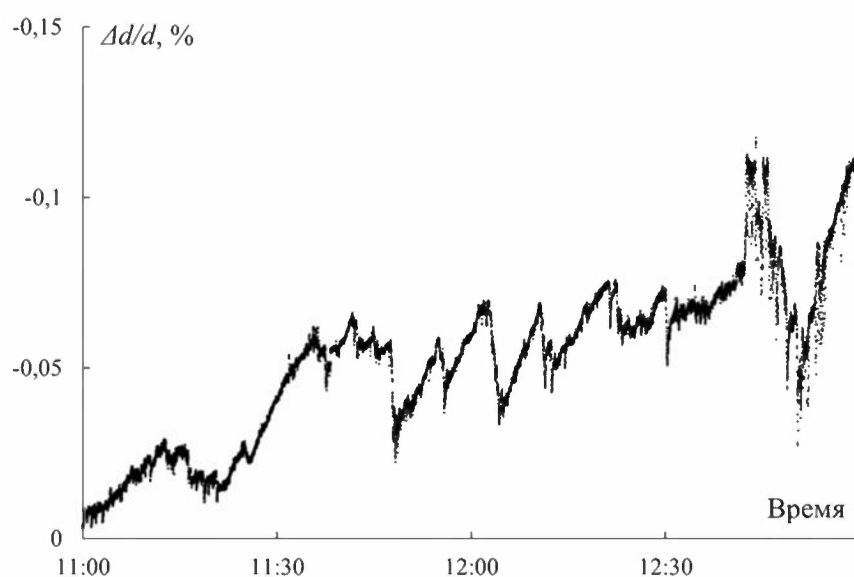


Рисунок 4.13. Выборка записи сигнала электромагнитного измерителя деформации (I) от времени 5 марта 2023 г. на участке сжатия области льда с измерителем деформации

Также исследовались соленые льды содового озера Доронинское (Забайкальский край) с концентрацией соли в воде 35 г/л и во льду порядка 1 г/кг. Для такого объекта волны течения отсутствовали, что, по-видимому, связано с деформациями льда из-за скольжения кристаллов по жидким прослойкам незамерзших растворов. Можно предположить, что эффект возможен в случае полного замерзания жидких солевых включений при температурах ниже $-50...-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Как показал эксперимент, по этой же причине волны течения исчезают и в пресном природном льду при приближении его к температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полученные результаты соответствуют работам [Зуев, 2019]. Это совпадение подтверждает существование волн течения в поликристаллическом льде. Дополнительные результаты, зарегистрированные при радиопросвечивании ледяного покрова на дистанции в десятки метров, также подтверждают появление волн при пластической деформации. Отсутствие эффекта на частоте 10 ГГц (длина волны в вакууме 3 см) можно объяснить резонансными периодическими структурами. Решетки во льду из-за периодичности расположения неоднородностей имеет достаточно резкий частотный отклик при рассеянии

излучения на определенных длинах волн для небольших образцов. При измерении спутниковыми радаром наблюдали заметное изменение сигналов рассеяния даже на частоте 5,4 ГГц в пресном ледяном покрове при изменениях температуры воздуха на 20 °С при толщине снежного покрова 4...15 см.

4.4. Результаты радиопросвечивания ледяных покровов пресноводных водоемов

Одновременно с экспериментом по наблюдениям радиояркостной температуры (рис. 4.9) измерялась интенсивность линейно поляризованного излучения при его распространении через лед от генератора к приемнику. Генератор и приемник находились на расстоянии 40 м на глубине 0,5 м от поверхности льда, общая толщина льда в период измерений ~1,2 м. Частота сигнала 13,4 ГГц. Генератор излучал волну круговой поляризации, а приемник регистрировал излучение на 12-ти линейных поляризациях с шагом 15°. В случае появления неоднородностей, сравнимых с длиной волны излучения, ожидалось изменение интенсивности прошедшей мощности излучения. Результаты измерений приведены на рис. 4.14. Штриховой линией представлено предполагаемое суточное изменение мощности. Стрелкой отмечено время локального экстремума мощности, определяемого пластической деформацией льда. Этот экстремум связан с экстремумом градиента температуры и радиояркостной температуры – рис. 4.10.

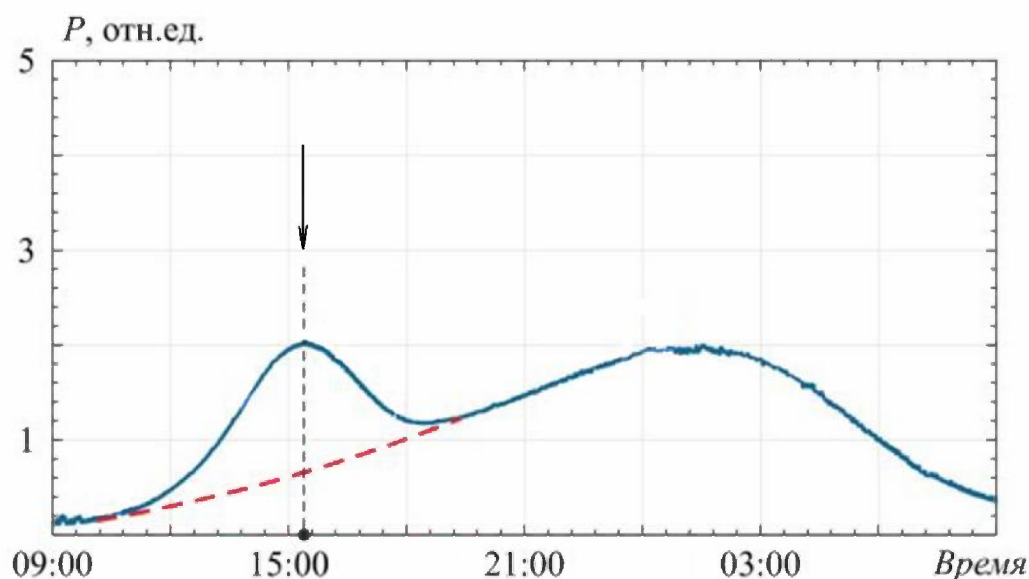


Рисунок 4.14. Измерения проходящей через ледяной покров мощности на частоте 13,4 ГГц. Вертикальная поляризация. 28.02.2019 – 01.03.2019 (Время местное)

В измерениях обнаружены нелинейные эффекты при пластической деформации. Следует отметить, что при радиопросвечивании пресного ледяного покрова в микроволновом диапазоне вблизи 0 °С ранее были обнаружены когерентные добавочные и некогерентные волны, которые приводят к вариациям интенсивности и поляризации принимаемого электромагнитного излучения. На рис. 4.15. приведен пример изменений принимаемой мощности излучения на двух частотах 13,4 ГГц (на расстоянии 40 м) и 34 ГГц (на расстоянии 15 м). Как видно из данных, представленных на рисунке, при возникновении во льду механических напряжений, вызванных, суточными изменениями температуры и пластической деформации, в нем проявляются интерферирующие добавочные электромагнитные волны (волны Гинзбурга – Пекара) [Агранович, Гинзбург, 1979; Пекар, 1982; Бордонский и др, 2006]. В ходе эксперимента удалось наблюдать течение ледяной структуры с помощью датчиков деформации.

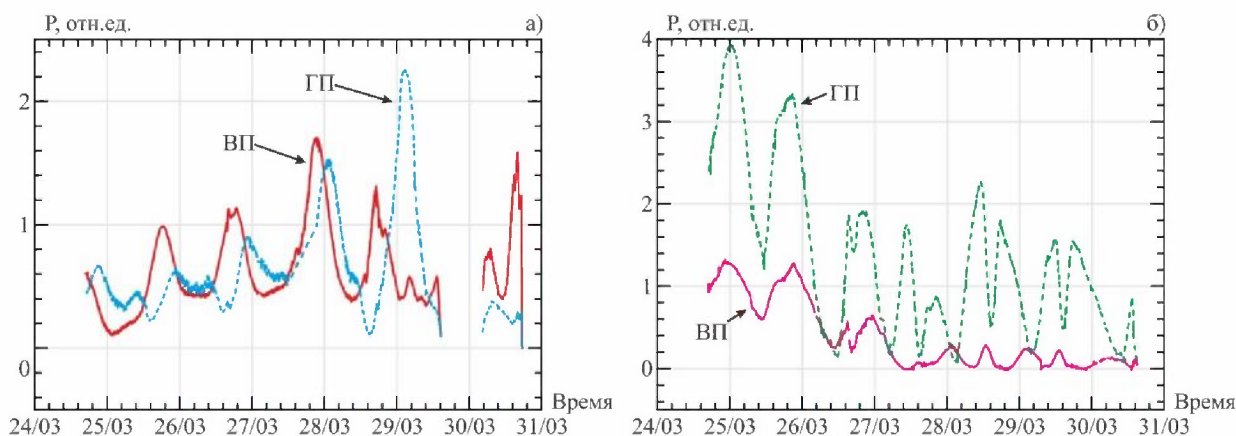


Рисунок 4.15. Мощность проходящего через лед излучения на двух линейных поляризациях а) частота 13,4 ГГц б) частота 34 ГГц. 24-31 марта 2011 года. Ледяной покров оз. Арахлей. Излучение на круговой поляризации

Поляризационные измерения показали, что существуют аномалии, которые проявляются из-за нелинейности свойств льда, что следует из сильных искажений поляризационных диаграмм, а, следовательно, эллипсов поляризации. Искажения имеют выраженный частотный характер. Они возникают, прежде всего, из-за изменения амплитуд волн, у которых плоскость поляризации совпадает с базисными плоскостями кристаллов в ледяном покрове вдоль преимущественного сдвига слоев льда. Они были обнаружены при сравнении первого параметра Стокса (S_1), измеренного в двух различных ортогональных базисах (рис. 4.16). Искажения возникли при изменении направления градиента температуры во льду по вертикали, что имело место во второй половине дня (рис. 4.16 б).

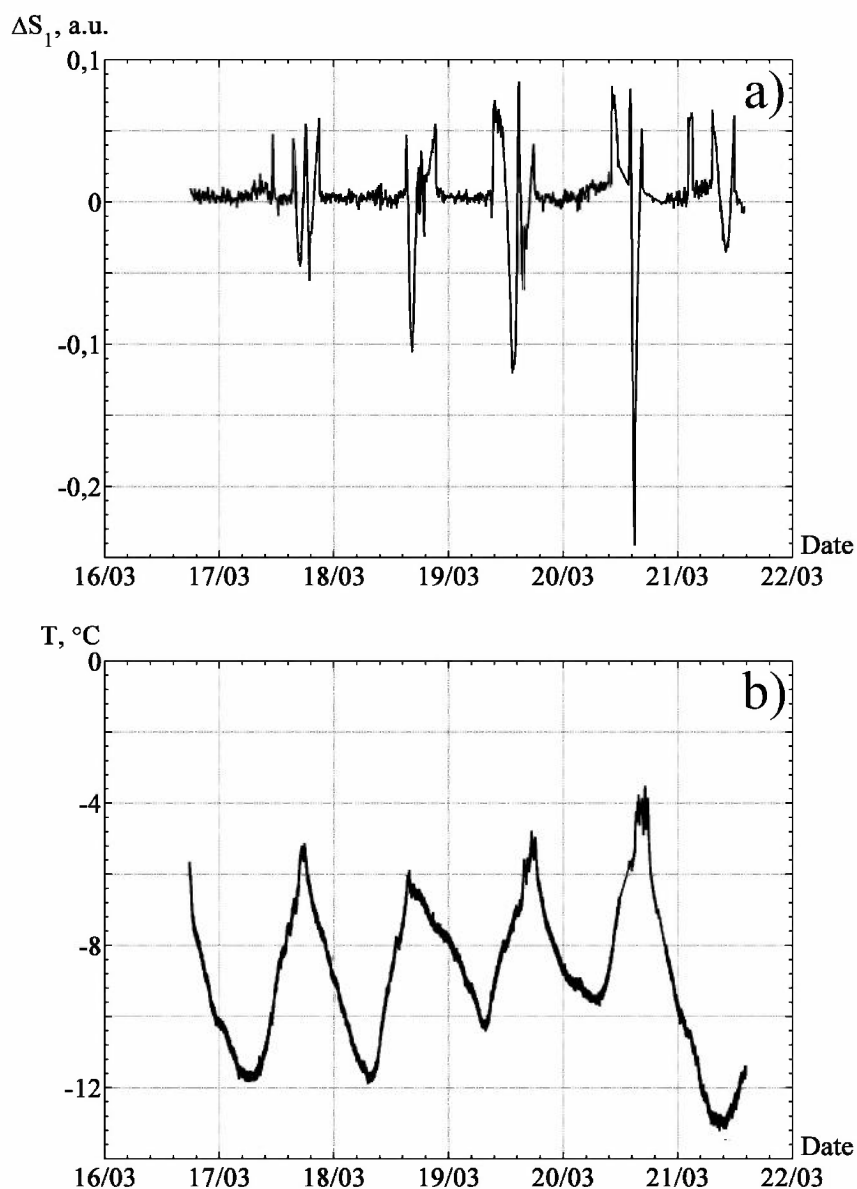


Рисунок 4.16. а – зависимость от времени разности значений первого параметра Стокса по измерениям в двух ортогональных поляризационных базисах (ВП, ГП) и $(-45^\circ; +45^\circ)$ для микроволнового излучения, распространяющегося в ледяном покрове (исходное излучение имеет круговую поляризацию); б – изменение температуры льда на глубине 10 см от поверхности; толщина снежного покрова 2...5 см. Дата измерений: 16–21 марта 2015 г.

Также изучалось распространение микроволнового излучения сквозь ледяной покров соленого водоема оз. Доронинское. Исследование выполнялось следующим образом. Были выполнены суточные измерения проходящего через ледяной покров излучения на расстоянии 1,5 м между генератором и приёмником на длине волны 2,3 см и на длине волны 18 см

(при расстоянии 10 м). Небольшие дистанции связаны с высоким затуханием в соленом льду и невысокой мощностью генераторов ~ 50 мВт. На 2,3 см излучение осуществлялось на круговой поляризации, а приём на 12 линейных поляризациях при их последовательном переключении через 15° . Полный цикл измерений проводился за время 1 мин. При измерениях на двух длинах волн обнаружен дихроизм (зависимость потерь от вида поляризации), а также изменение уровня сигнала в течение суток. На рис. 4.17 приведены результаты измерений мощности проходящего излучения на длине волны 2,3 см в течение 16 часов, на рис. 4.18 а, б, в – поляризационные диаграммы для мощности излучения.

P, отн.ед.

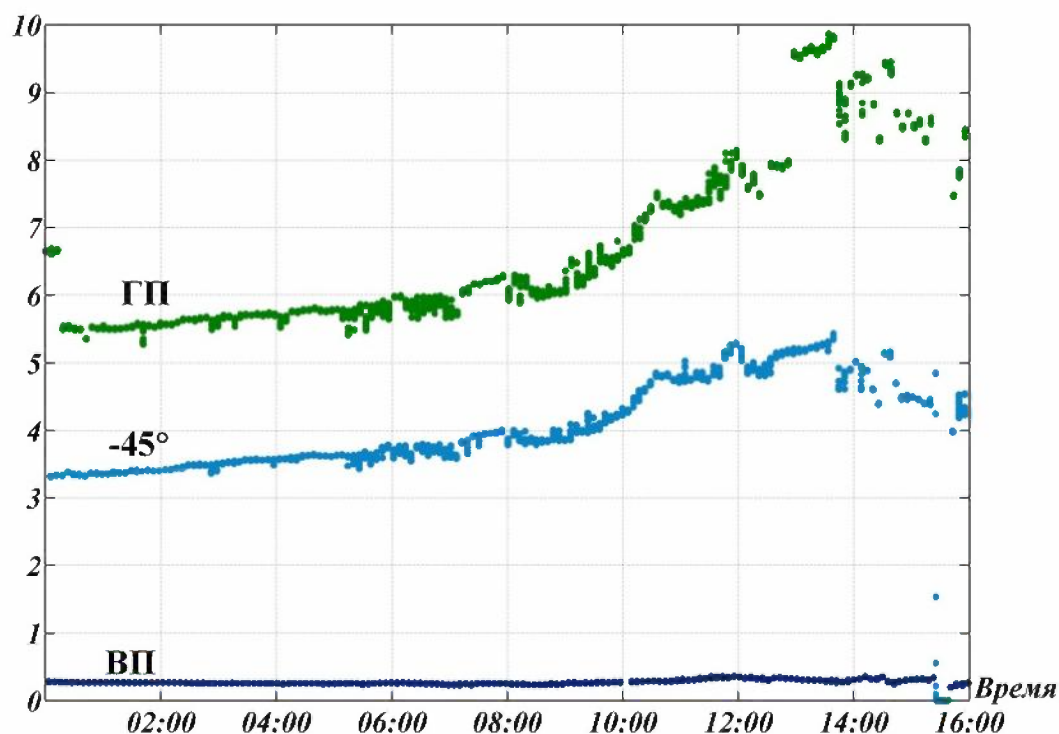


Рисунок 4.17. Проходящее излучение на длине волны 2,3 см на вертикальной (ВП), горизонтальной (ГП) поляризациях и плоскости поляризации, повернутой под углом 45° к горизонту. 23 февраля 2011 г. Температура воздуха -25°C в вечернее и -15°C в дневное время

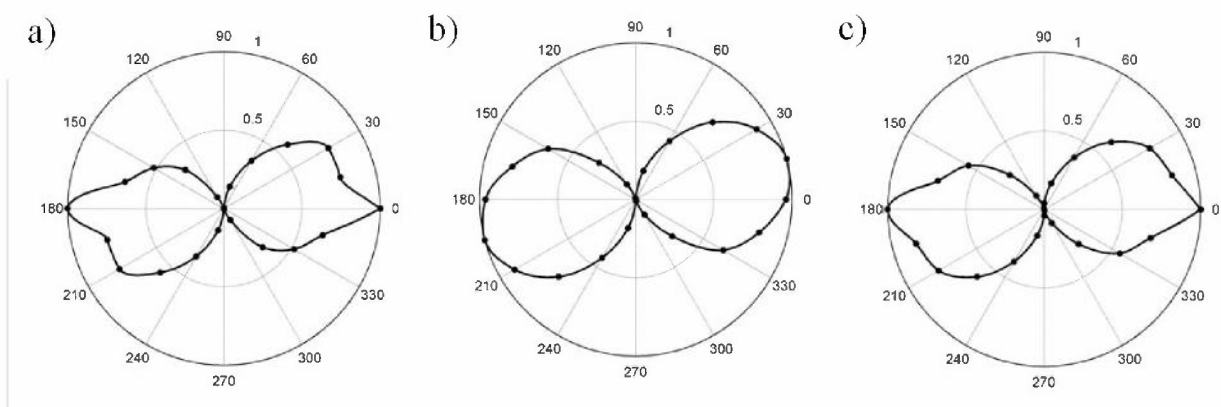


Рисунок 4.18. Поляризационные диаграммы при зондировании ледяного покрова на длине волны 2,3 см. Даты: а) – 22.02.2011; б) – 23.02.11; в) – 27.02.11.

Кроме того для исследования был изъят куб льда с озера Доронинского со стороной около 22 см из верхнего слоя ледяного покрова. Измерения затухания мощности излучения при ориентации волнового вектора (указывающего направление распространения излучения) перпендикулярно плоскости соответствующей границам раздела ледяного покрова, составило 10...11 дБ на длине волны 3 см в зависимости от поляризации. Ошибка измерений может достигать 0,5 дБ, т.е. 13 % из-за неточной установки образца и осей антенн. Для направления волнового вектора в блоке льда, соответствующего плоскости параллельной границам раздела ледяного покрова, затухание сигнала составило 14 дБ для вертикальной поляризации и 12 дБ для горизонтальной поляризации. Таким образом, в данном случае разность потерь равнялась 2 дБ (на пути излучения 0,2 м) или 10 дБ/м. Температура блока льда равнялась -10°C . Измерения выполнены 17 марта 2012 г. Концентрация солей во льду около 3 г/кг. В верхнем слое ледяного покрова, порядка миллиметра, наблюдали, накопление соли до 100 грамм на килограмм льда.

Исследование поляризационных диаграмм мощности на частотах 13,2...13,9 ГГц выполнено для пресного льда оз. Арахлей на двух дистанциях за время около одного часа. В выполненных измерениях поляризационных диаграмм были получены следующие результаты – рис. 4.19. В экспериментах 2009 г. наблюдали искажения диаграмм, особенно в конце

зимнего сезона, когда температура льда по всей высоте покрова приближается к 0°C . Однако жидкие включения во льду еще не преобладали, о чем говорит прохождение зондирующего излучения без заметного падения средней мощности принимаемого сигнала. На рисунках приведены выборки поляризационных диаграмм для двух приемников с шагом по частоте 0,2 ГГц.

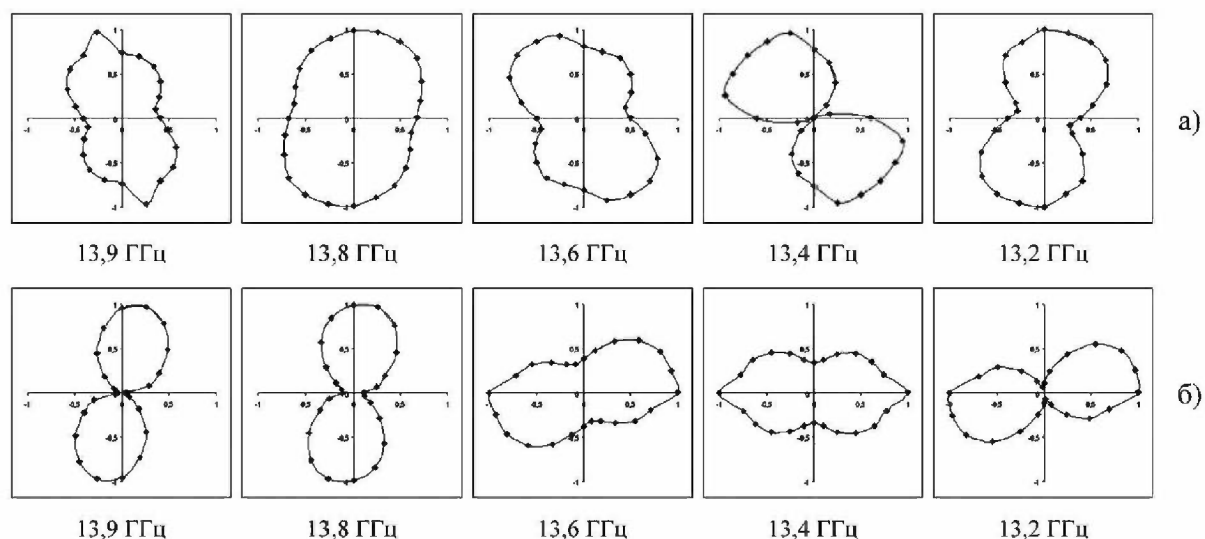


Рисунок 4.19. а) Поляризационные диаграммы при измерениях на дистанции 30 метров и б) 60 метров. Середина марта 2005 г.

Как для первого приемника, так и второго заметны искажения диаграмм. Их характерная особенность – деформированные «восьмерки», которые часто вытянуты в горизонтальной плоскости. При длительных наблюдениях диаграммы существенно изменялись, однако при низких температурах в середине зимы они соответствовали правильным гладким кривым.

Выполненные эксперименты выявили нелинейные электромагнитные свойства «теплого» льда, подвергающего пластическому течению. Возможно, это связано с различными стадиями деформации, при которых происходит преимущественная ориентация и искажение автоволн пластической деформации.

4.5. Исследования прохождения микроволнового излучения сантиметрового диапазона через дисперсную среду при температурах выше 0 °C

Как было представлено выше, аномалии характеристик холодной воды относятся к интервалу $-70...+4$ °C. Интервал температур $0...+4$ °C с точки зрения выявления аномалий физических свойств воды плохо исследован. Имеются только отдельные работы. Например, в [Малиновский и др., 2015] показано, что изменение вязкости воды связано с изменением зависимости числа молекул в кластерах вблизи $+4$ °C. Эта особенность оказывается аномальной.

В настоящей работе выполнены измерения изменения фазы микроволнового излучения при прохождении и отражении от дисперсной среды, в которой имеются включения жидкой воды. Исследован образец в виде пластины, лежащей на металлической подложке.

Фазовые измерения позволили показать существование аномалий жидкой воды в интервале от 0 до $+4$ °C для ее электромагнитных параметров. Для измерений использовали увлажненную дисперсную среду – криогель (смесь поливинилового спирта и песка). Было обнаружено, что в районе $+4$ °C наблюдается перелом графика зависимости фазы проходящего излучения от температуры, что показано на рисунке 4.20. Быстрое изменение фазы от температуры в интервале $-2...+4$ °C можно связать с ростом концентрации включений воды в криогеле после его циклической обработки при процессе охлаждения-нагревание и возникновением фазового перехода лед-вода. В этом эксперименте впервые зафиксировано наличие температурной границы для электромагнитных характеристик между обычной и холодной водой для микроволнового излучения при плюсовой температуре $+4$ °C.

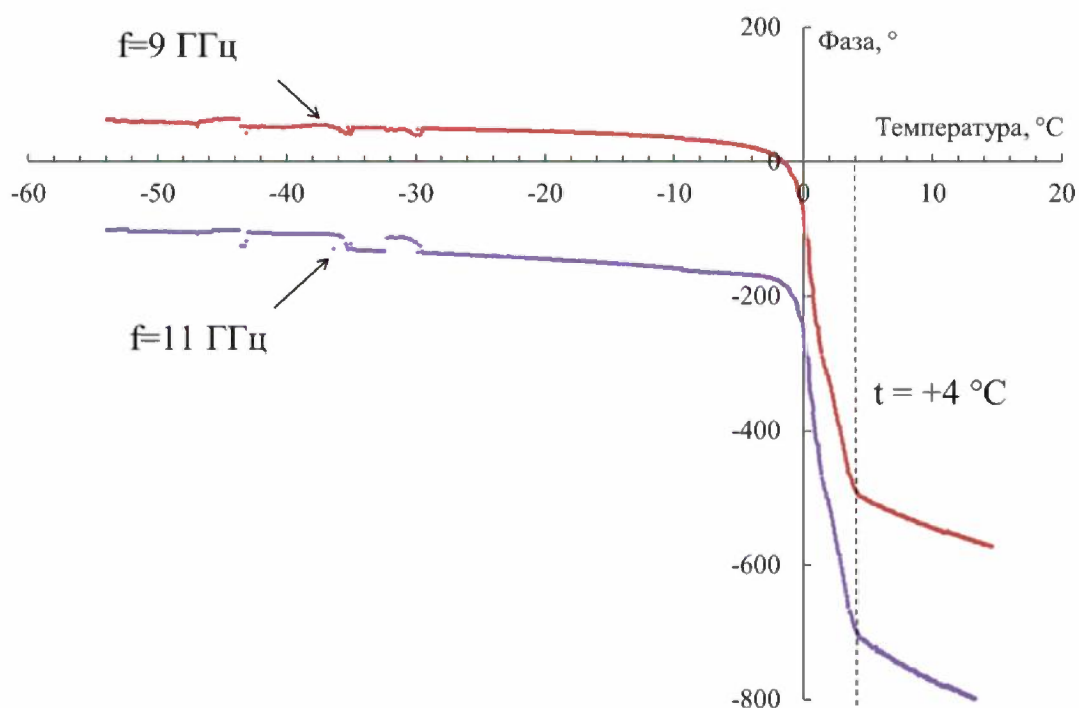


Рисунок 4.20. Температурная зависимость изменения фазы проходящего микроволнового излучения сквозь дисперсную среду (поливинилового спирта в смеси с песком) на частотах 9 ГГц, 11 ГГц

Однако изменение ε' и ε'' воды в интервале $+10 \dots -10$ °C согласно [Meissner, Wentz, 2004] происходит плавно и их зависимости не испытывают переломов. Следовательно, изменение свойств воды может быть связано с проявлением взаимодействия поверхностного слоя воды с материалом криогеля. Если жидкие включения представляют собой образования микронных размеров, их площадь поверхности возрастает, что имеет место в сорбентах с наноразмерными порами. Например, если поверхностный слой воды на контакте с криогелем упорядочен и обладает сегнетоэлектрическими свойствами, то это приведет к появлению проводящего слоя (Korobeynikov et al., 2005), который изменяет ε'' среды ($\varepsilon'' \sim \delta/f$, где δ – проводимость среды).

При переходе через $+4$ °C и изменении ε'' слоя возникнет и изменение реакции зондирующего излучения на исследуемую среду. Возможны и другие механизмы обнаруженного эффекта. Представляется необходимым

выявление и исследование особых физических свойств воды в интервале $+4\text{ }^{\circ}\text{C} \dots 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ из-за распространенности этого объекта в природной среде.

Выводы

1. Микро- и наноразмерные включения воды в твердые тела позволяют сохранять ее жидкое состояние, что приводит к возможности исследования холодной воды при температурах $-70 \dots +4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Возникновение жидкости также происходит в кристаллическом льду при механических воздействиях.

2. В ряде случаев внутри ледяного тела возникают упорядоченные структуры, в соответствии с законами неравновесной термодинамики [Пригожин, Конденпуди, 2002], вызванные потоками вещества и энергии через систему. Одна из таких обнаруженных в настоящей работе структур – волны течения, является примером диссипативной структуры. Можно ожидать и другие диссипативные образования, которые в мерзлых телах могут быть найдены при микроволновых спектроскопических и структурных измерениях.

3. Волны течения были зарегистрированы при радиометрических и радиолокационных измерениях. В случае активной локации открываются возможности спутниковых определений напряженных состояний льда при использовании коротких сантиметровых волн.

4. Можно ожидать обнаружение и других диссипативных образований, которые в мерзлых телах могут быть найдены при микроволновых спектроскопических и структурных измерениях.

ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ХОЛОДНОЙ ВОДЫ

Известно образование трёх кристаллических модификаций льда вблизи нормального атмосферного давления – гексагональный лед Ih (температура перехода 0 °C), кубический лед Ic (образуется из паров при их конденсации при температурах ниже –20 °C) и лед XI (образуется ниже –200 °C, в природных условиях на Земле не обнаружен).

Для льда Ic отсутствует точное значение температуры образования, которая определяется материалом подложки и условиями конденсации. Этот лед найден также в пористых телах при обычных температурах. Для температур ниже –100 °C обнаружены аморфные льды, которые при нагревании превращаются в кристаллические.

Считается, что образование льда Ih при температуре 0 °C является аномалией в группе гомологов: H₂S, H₂Te, H₂Se и ожидаемая температура фазового перехода воды должна находиться около –90 °C. Изменение условий существования воды (давление, примеси, границы с другими средами) варьирует значение температуры фазового перехода.

В настоящей главе будет рассмотрена новая кристаллическая модификация, названная лед 0, и аморфный лед, который образуется при пластической деформации кристаллического льда Ih.

5.1. Исследования по поиску льда 0

В ряде работ, выполненных в последние годы, сообщалось об открытии новой кристаллической модификации льда, названной лёд 0. Данная модификация образуется только из переохлаждённой воды, предшествуя образованию льда Ih или Ic. Лёд 0 был обнаружен теоретически при компьютерном моделировании свойств переохлаждённой метастабильной воды при температурах ниже –23 °C [Quigley et al., 2014; Russo et al., 2014].

Наряду со льдом Ih он существует при низких давлениях, то есть может находиться в земных условиях. Представляет большой интерес экспериментальное обнаружение существования льда 0, особенно в природной среде земных оболочек.

Новая методика поиска льда 0. Непосредственное экспериментальное определение появления льда 0 затруднено, т.к. нет доступных технологий получения объёмной метастабильной переохлаждённой воды при температурах ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ из-за быстрого образования зародышей кристаллов льда. Для поиска льда 0 можно использовать воду, находящуюся в порах нанометровых размеров силикатных материалов. В них вода переохлаждается на десятки градусов относительно $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Например, при размерах пор 2 нм для малых увлажнений можно получить переохлажденную воду до $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При этом чрезвычайно сложно использовать стандартные прямые методы исследования структуры воды и льда: рентгеновскую спектроскопию, нейтронографию, рамановское рассеяние и другие. Во-первых, вода находится внутри объема увлажненного образца, во-вторых, ее концентрация мала (порядка единиц процентов по весу), не считая чисто технических вопросов охлаждения в измерительной камере.

При выборе методики экспериментального определения образования льда 0 использовано его уникальное свойство являться сегнетоэлектриком и резко изменять электрические параметры при фазовом переходе. Например, появление льда 0 можно определить из микроволновых измерений по коэффициенту отражения от границы воздух–среда, который изменяется в момент фазового перехода жидкости в твердое тело. Такая особенность отличает лед 0 от других льдов низкого давления и она положена в основу новой методики его обнаружения в настоящей работе. Для получения дополнительных данных о превращениях электрической структуры среды был использован анализ ранее выполненных измерений собственных электрических флуктуаций нанопористых сред [Бордонский, Орлов, 2014].

Указанный метод позволяет определять появление или исчезновение сегнетоэлектрического состояния (электрической доменной структуры) [Musevic et. al. 1997; Stukova et. al. 2012]. Кроме того, выполнялись измерения с использованием метода низкочастотной диэлектрической спектроскопии [Barsoukov, Macdonald, 2005]. Этот метод позволяет определить изменение диэлектрической проницаемости, которая обычно испытывает приращения при фазовых переходах компонентов дисперсной среды. Для контроля за фазовым состоянием воды был применен дифференциальный термический анализ, основанный на измерениях температуры объекта при его равномерном охлаждении или нагревании.

Измерения в микроволновом диапазоне. Микроволновые измерения коэффициента отражения по мощности и потерь проходящей мощности выполнялись на частотах 12,4 ГГц и 94 ГГц по методике (раздел 2.2.). При измерении коэффициента отражения на частоте 12,4 ГГц увлажненную среду помещали в прямоугольный волновод сечением $23 \times 10 \text{ мм}^2$ и длиной 140 мм. Создавали плоскую границу среды в волноводе, длина которого была выбрана такой, чтобы выполнить условие полубесконечной среды (т.е. затухание на длине 140 мм было велико и отраженный сигнал от второго конца волновода практически отсутствовал).

Отражение от дисперсной среды со льдом 0 ожидали из-за образования на границах раздела (лед 0 – диэлектрическая частица) слоя повышенной электропроводности. Он образуется при высокой разности статической диэлектрической проницаемости двух диэлектриков (Korobeynikov et al., 2002).

Были также выполнены исследования затухания в миллиметровом диапазоне. При измерениях потерь на частоте 94 ГГц исследуемый материал помещали в волноводную секцию сечением $3,4 \times 7,2 \text{ мм}^2$ и длиной 16 мм. Торцы образца были скошены для устранения эффектов отражения излучения. В эксперименте использовали сорбенты SBA-15 и Acros.

Измерения коэффициента отражения на частоте 12,4 ГГц выполняли при циклическом охлаждении и нагревании образца. Погрешность измерений температуры во всех экспериментах около 1 °С. Время цикла охлаждения–нагревание составляло около 2 ч. Увлажнение среды осуществлялось путем ее помещения в атмосферу насыщенных водяных паров. Результаты микроволновых измерений приведены на рисунке 5.1. а, б.

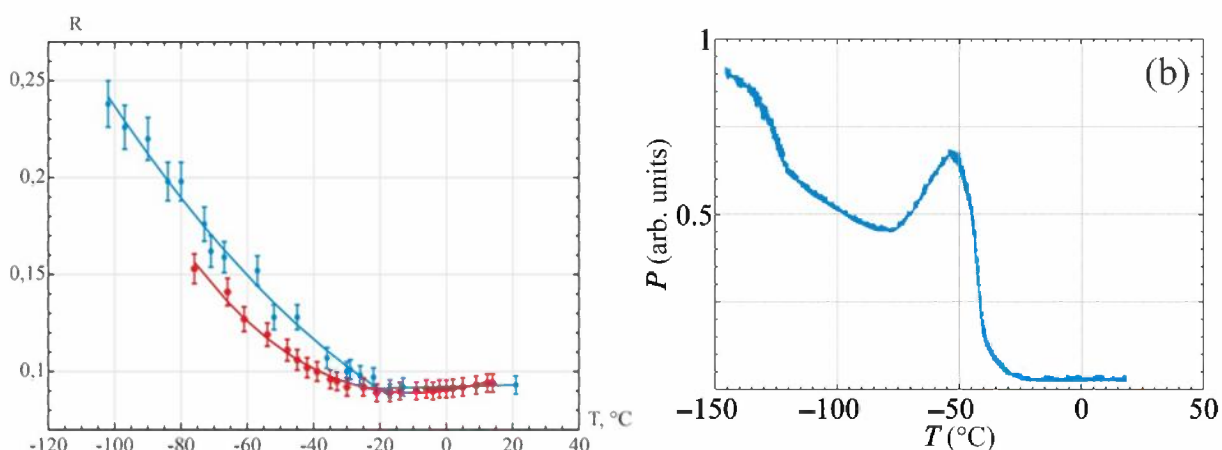


Рисунок 5.1. Измерения микроволновых параметров увлажненных сред при отрицательных температурах. (а) – Зависимость от температуры среды коэффициента отражения мощности микроволнового излучения от увлажненного силикагеля Acros в волноводе на частоте 12,4 ГГц. Весовая влажность 3,5 %. Стрелками показано направление изменения температуры в цикле охлаждение–нагревание. (б) – Результаты измерений проходящей мощности излучения (в относительных единицах) через увлажненный SBA–15 в зависимости от температуры на частоте 94 ГГц в процессе охлаждения среды. Весовая влажность ~ 120 %

Так как в структуре SBA–15, кроме пор диаметром 8 нм имелись поры диаметром 2 нм, то глубокое переохлаждение достигалось и при высоких значениях влажности для данного материала.

Низкочастотные измерения. Измерения диэлектрических параметров – действительной и мнимой частей относительной диэлектрической проницаемости: выполнялись на частотах от 120 Гц до 100 кГц. Использовали емкостную ячейку с квадратными электродами $40 \times 40 \text{ мм}^2$ и расстоянием между ними 10 мм. Измерения осуществлялись LCR-измерителем.

Для определения областей фазовых переходов с резким изменением электрической доменной структуры был найден тангенс угла диэлектрических потерь: $\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$, который характеризует степень поглощения электромагнитной энергии в среде. Графики изменения $\operatorname{tg}\delta$ на двух частотах для SBA-15 в цикле охлаждение–нагревание представлены на рисунке 5.2.

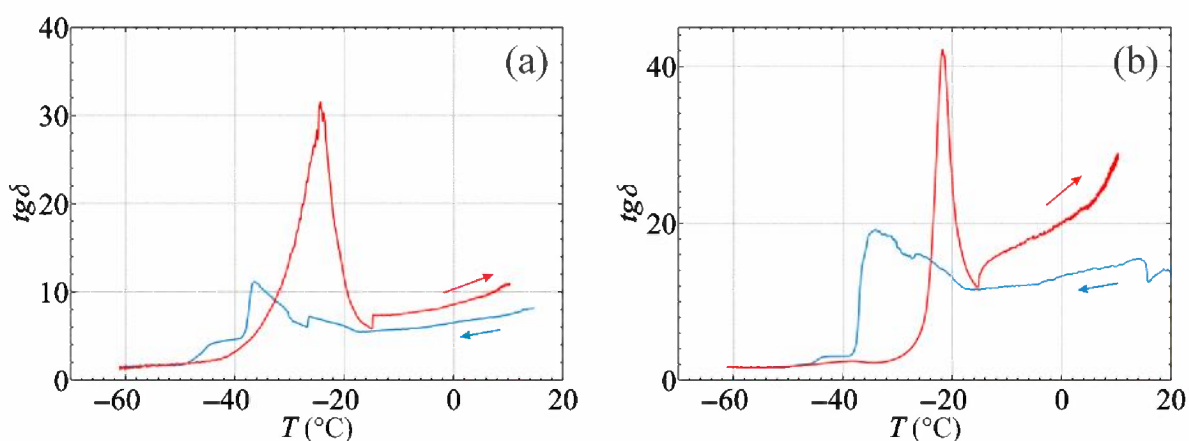


Рисунок 5.2. (а) Изменение тангенса угла диэлектрических потерь емкостной ячейки с SBA-15 на частоте 1 кГц в зависимости от температуры среды. Весовая влажность материала 40 %. Стрелками показано направление изменения температуры в цикле охлаждение–нагревание. (б) То же как (а), но для частоты 10 кГц

Измерения электрических шумов выполняли в полосе частот 1...100 Гц, где для сегнетоэлектрических материалов наблюдается возрастание шумов из-за эффекта Баркгаузена [Colla et. al. 2002], связанного с чувствительностью электрической доменной структуры к изменениям температуры, механических напряжений и другим внешним воздействиям на среду. Электрический сигнал снимали с цилиндрической ячейки диаметром 1 см и объемом 2 см³, заполненной исследуемым материалом. Сигнал усиливали и подавали на детектор амплитуды и интегратор с постоянной времени 1 с. Коэффициент усиления усилителя составлял 10³, входное сопротивление 4,7 МОм. Результаты измерений среднего значения амплитуды шумов на выходе усилителя для материала SBA-15 при его охлаждении до -140 °С и последующего нагревания приведены на рис. 5.3.

Эти данные были получены ранее и представлены в работе [Бордонский, Орлов, 2014].

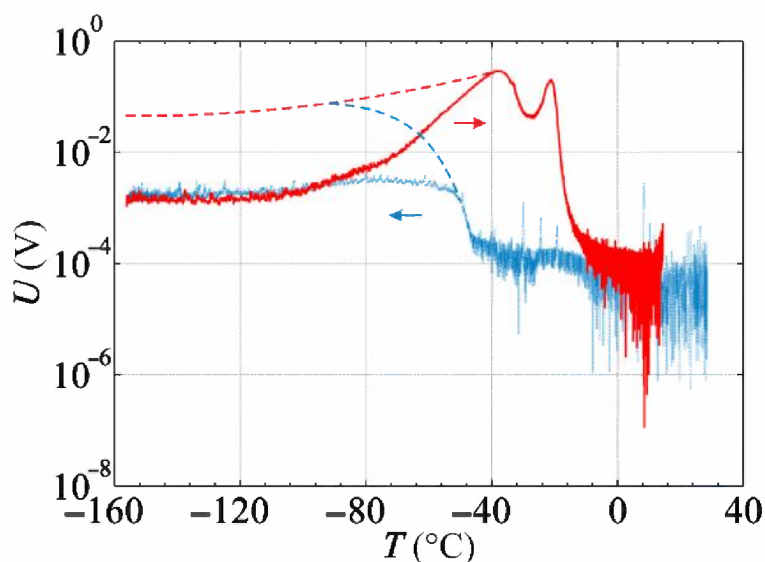


Рисунок 5.3. Графики среднего значения амплитуды напряжения шумов образца SBA–15 в полосе частот 1–100 Гц на выходе усилителя в зависимости от температуры в цикле охлаждения–нагревание среды. Весовая влажность образца 110 %. Штриховые линии – верхние оценки шумов при росте импеданса ячейки, превышающего входное сопротивление усилителя. Стрелки вблизи графиков указывают направление изменения температуры

5.2. Предполагаемый механизм свечения серебристых облаков

В последние десятилетия в полярных районах в мезосфере на высотах 80...90 км все чаще образуются облака, называемые серебристыми облаками [Russell J., 2022; Romejko et al., 2003; Dalin et al., 2020]. Они очень тусклые и разряженные, их можно наблюдать только в сумерках, перед восходом или закатом, когда облака нижней атмосферы находятся в тени, а серебристые облака освещены Солнцем [Бронштэн, Гришин, 1970]. Лучше всего их видно, когда Солнце находится между 6° и 16° ниже горизонта. Образование серебристых облаков связано с конденсацией льда на частицах вулканической и метеорной пыли, а также кристалликах морской соли при

температурах ниже -100°C . Эти частицы рассеивают солнечную радиацию и создают свечение в видимом участке спектра. Возможно, серебристые облака образуются в атмосфере Марса и создают рассеяние излучения вплоть до ультрафиолетового диапазона (<https://www.space.com/2812-marsclouds-higher-earth.html>, <https://www.nasa.gov/pressrelease/goddard/2020/mars-nightglow>). Считается, что эти облака являются предвестниками изменения климата, вызванного антропогенными и естественными факторами [Thomas, 2003; DeLand et al., 2006].

Обращают на себя внимание необычные характеристики серебристых облаков. Размер слагающих их частиц довольно мал и составляет величину порядка десятков нанометров, их плотность крайне незначительна (10 нг/м^3), однако было обнаружено отражение излучения низкочастотных радаров от мезосферных облаков на частотах от единиц мегагерц до одного гигагерца [Ролдугин и др., 2018; Rapp, Lübken, 2009]. Несмотря на относительно высокую мощность радаров (порядка десятков киловатт), регистрируемое отражение радиолокационных сигналов от серебристых облаков возможно представить только в том случае, если частицы и состоящие из них слои имеют металлические свойства. Высказывалось мнение, что частицы льда могут быть покрыты тонкой металлической пленкой из натрия или железа [Rapp, Lübken, 2009]. Однако такое объяснение является спорным [Murray, Plane, 2005]. Отметим отсутствие аналогичного рассеяния сигналов облаками стратосферы.

Пока нет ответа на вопрос о появлении воды в мезосфере на высотах 80...90 км, где атмосферное давление падает до значения 10^{-2} мм рт. ст. Предполагается, что образование воды связано с ростом концентрации метана в атмосфере [Russell J., 2022; Thomas et al., 1989]. Разрабатывалась гипотеза о влиянии солнечной радиации (ядер атома водорода) на химические реакции с образованием воды. Этот эффект исследовался в январе 2005 г., когда наблюдалось увеличение потока протонов, однако было обнаружено не увеличение, а уменьшение частоты появления серебристых

облаков [von Savigny et al., 2007]. В результате сделан вывод, что исчезновение серебристых облаков было связано с повышением их температуры. Другая гипотеза объясняет образование воды ее хемосинтезом в порах силикатных материалов при охлаждении до $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и взаимодействии их поверхности с водородом [Бордонский, Гурулев, 2017]. Водород может либо выделяться из глубин Земли, либо иметь антропогенное происхождение [Tromp et al., 2003; Сывороткин, 1998].

Новая гипотеза. Для объяснения аномалий радиочастотных и оптических характеристик серебристых облаков нами было высказано предположение, что на поверхности диэлектрических частиц нанометровых размеров конденсируется особая кристаллическая модификация воды – лед 0, обладающая сегнетоэлектрическими свойствами. Такие частицы приобретают металлическую проводимость. В случае анизотропии формы они создают сильное рассеяние падающего излучения в широком диапазоне частот, включая микроволновую область спектра [Борен, Хафмен, 1986].

Теоретическое обоснование гипотезы

Из работ [Korobeynikov et al., 2002; Korobeynikov et al., 2005] известно, что на границе раздела диэлектрика и сегнетоэлектрика образуется тонкий слой толщиной $\sim 1\text{ нм}$ с электропроводностью приблизительно на шесть порядков выше, чем для контактирующих сред. Эта особенность была использована для детектирования образования льда 0. Кроме того, было известно, что малые проводящие частицы нанометровых размеров могут весьма сильно рассеивать и поглощать электромагнитные волны [Борен, Хафмен, 1986]. Эффект связан с возникновением поверхностных электромагнитных мод, для которых экстремум поглощения и рассеяния достигается для значения комплексной относительной диэлектрической проницаемости материала частицы $\varepsilon = -2\varepsilon_m$ (ε_m – диэлектрическая проницаемость окружающей среды). Это следует из формул для фактора эффективности поглощения и рассеяния сферических частиц в

электростатическом приближении [Борен, Хафмен, 1986]. Например, для фактора поглощения в воздушной среде, для которой $\varepsilon_m = 1$, имеем

$$Q_{abc} = \frac{12\chi\varepsilon''}{[(\varepsilon' + 2)^2 + \varepsilon''^2]}, \quad (5.1)$$

где χ — дифракционный параметр, равный Ka (K — модуль волнового числа, a — радиус частицы). Частота излучения, для которой $\varepsilon' = -2$ называется частотой Фрелиха. Те же особенности поглощения и рассеяния имеют место для частицы с проводящей оболочкой. Для такого случая происходит некоторый сдвиг частоты Фрелиха. С увеличением размера частиц эта частота сдвигается в сторону более длинных волн. Важным является то, что анизотропные частицы могут намного сильнее рассеивать излучение, чем сферические частицы, особенно в низкочастотном участке спектра, вплоть до нулевых частот. Частицы, образующие серебристые облака представлены на рис. 5.4. В этой модели частицы диэлектрика, покрытые тонким слоем льда 0, имеют переходный между двумя слоями слой с высокой электропроводностью δ_x (двойной электрический слой) толщиной порядка нанометра. Электрические заряды в слое имеют плазменную частоту $\omega_{пл} = \left(\frac{4\pi ne^2}{m}\right)^{0.5}$, где n — концентрация зарядов пропорциональная разности статической диэлектрической проницаемости ε_s льда 0 и диэлектрика, e — заряд, m — масса заряженной частицы.

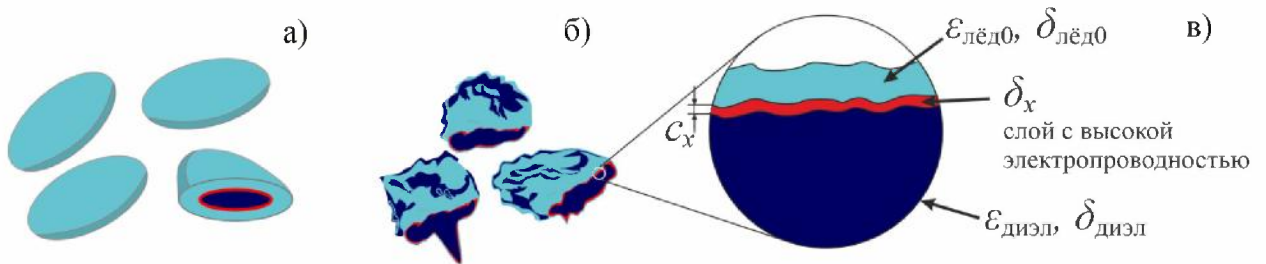


Рисунок 5.4. а) Упрощенная модель облака с диэлектрическими частицами, покрытыми слоем льда 0; б) реальная модель частиц неправильной формы со слоем льда 0 на поверхности; в) часть частицы со слоем высокой электропроводности на контакте льда 0 (сегнетоэлектрика) и диэлектрика

Особенность льда 0 заключается в том, что он образуется только при температурах ниже -23°C . Такие условия для конденсации паров воды и образования льда 0 наблюдаются в мезосфере. Сами пары воды возникают при химических превращениях и имеют достаточно низкую температуру, необходимую для появления льда 0.

Таким образом, анизотропные диэлектрические частицы, покрытые сегнетоэлектрическим льдом и образующиеся при температурах $-23\ldots-140^{\circ}\text{C}$, могут создавать свечение облаков в мезосфере как в видимом, так и в более низкочастотных диапазонах. Сильное рассеяние возникает ниже плазменной частоты проводящих слоев ледяных частиц, так как для них значение действительной части относительной диэлектрической проницаемости имеет отрицательное значение. Эти факторы определяют величину эффекта. Например, если плазменная частота сдвигается в длинноволновую ИК-область спектра, то рассеяние не будет наблюдаться в видимом диапазоне, а будет только в радиоволновом диапазоне, что обнаружено в [Ролдугин и др., 2018]. Следует отметить, что в настоящее время нет полной теории усиления рассеяния на частицах металла неправильной формы с резкими неоднородностями. В то же время установлено, что именно неоднородности в тонком слое приводят к усилению поля и плазмонному резонансу в широком интервале частот [Борен, Хафмен, 1986; Ковалец и др., 2023].

Лабораторные и натурные измерения

Для доказательства справедливости модели рассеяния атмосферных ледяных частиц были выполнены прямые измерения прохождения излучения в видимом диапазоне через пленку льда 0 нанометровой толщины, конденсированной на прозрачную подложку из диэлектрика. Для получения сверхтонкой пленки в данной работе был использован специальный прием конденсации водяного пара на охлажденную подложку: камеру, ограниченную стенками из полиэтиленовой пленки, заполняли холодными парами азота с последующим прекращением подачи охлаждающего газа и

нагреванием камеры при температуре лабораторного помещения окружающим воздухом. При таком процессе вода, захваченная периферийными деталями камеры и ее стенками, переходила при нагревании в газообразную фазу и диффундировала в ее центральную область. В этой области установки давление паров воды было ниже, чем на периферии камеры, и происходила конденсация на более холодной подложке. Один из полученных результатов измерений для излучения на длине волны 0,52 мкм представлен на рис. 5.5.

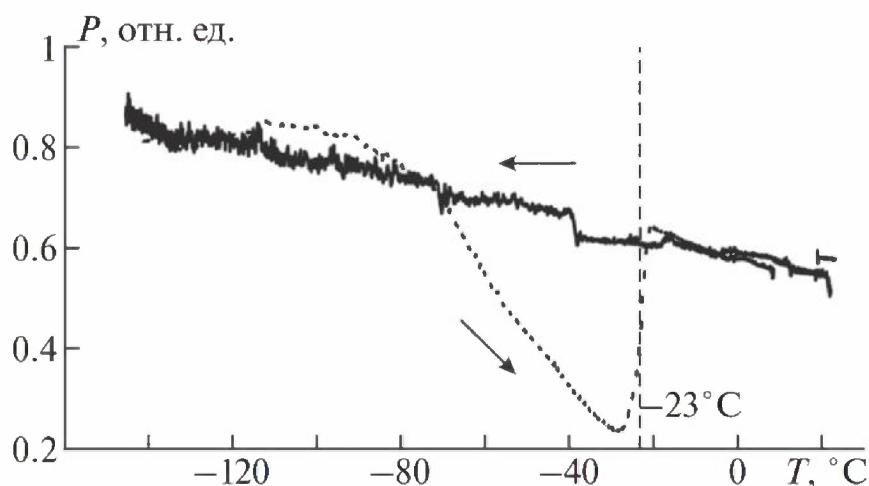


Рисунок 5.5. Зависимость проходящей мощности лазерного излучения через пластинку из кварцевого стекла от ее температуры в цикле охлаждение-нагревание [Бордонский и др., 2020]: штриховая вертикальная линия – температура фазового перехода переохлажденной воды и льда 0, стрелки – направление процесса изменения температуры во времени

Как следует из рис. 5.5 наблюдается сильное уменьшение проходящей мощности излучения в области температур $-70...-20$ °C при прекращении подачи газообразного азота и нагревании образца. Близкие результаты были получены для других материалов подложки, однако, например, для монокристалла NaCl интервал уменьшения проходящей мощности был заметно больше и составлял $-120...-20$ °C. Выполненные эксперименты показали хорошее совпадение с ожидаемыми теоретическими оценками.

Установить возможность образования льда 0 на поверхности образцов изо льда Ih представляет большой интерес. Для этой цели в новых

измерениях в качестве подложки использовали образец из ледяной пластинки толщиной порядка единиц миллиметра. В выполненном эксперименте было также обнаружено ослабление проходящего излучения, аналогичное приведенному на рис. 5.5. Этот эксперимент интересен тем, что недавно был обнаружен “стековый” лед (или штабелированный лед) [Leoni, Russo, 2021], который состоит из чередующихся слоев гексагонального льда Ih и кубического Ic. Поэтому естественно ожидать, что лед 0 будет при определенных условиях появляться и в чисто ледяных структурах при чередовании со слоями из льдов Ih и Ic.

Измерения в ИК-диапазоне. Данные эксперименты важны для подтверждения теоретических представлений о широком интервале экстинкции анизотропных проводящих наночастиц. Измерения в тепловом ИК-диапазоне были выполнены по методике, аналогичной измерениям для видимого диапазона. В качестве излучателя использовали галогеновую лампу, а в качестве приемника – чувствительный модуляционный радиометр на пироэлектрическом детекторе в диапазоне 7...14 мкм. Чувствительный детектор был необходим для снижения мощности излучения лампы, чтобы исключить нагревание поверхности образца. Исследовали образцы с подложками из хлорида натрия и других диэлектрических материалов. Во всех случаях наблюдали температурные зависимости пропускания, аналогичные графикам рис. 5.5. Один из результатов приведен на рис. 5.6.

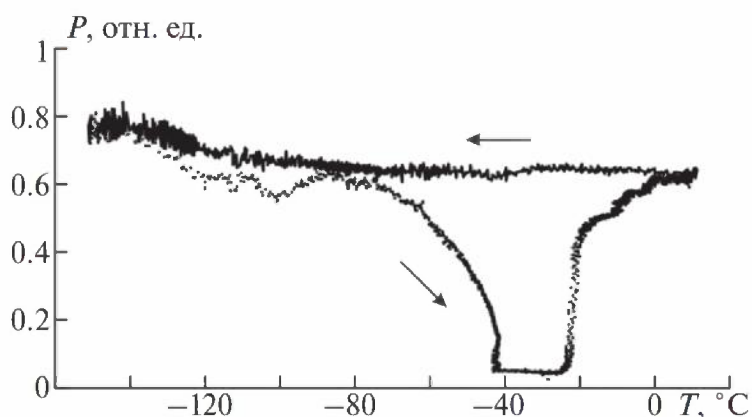


Рисунок 5.6. Мощность инфракрасного излучения, прошедшего через образец из слюды, в цикле охлаждение-нагревание

Исследования в микроволновом диапазоне приведены в разделе 3.2. Их можно также объяснить образованием льда 0 и его влиянием на экстинкцию и коэффициент отражения излучения для случая дисперсной среды.

Натурные радиометрические измерения

Лабораторные измерения отражения и затухания электромагнитного излучения при образовании тонкого слоя льда 0 на подложке или в поровом пространстве силикатных сорбентов в определенной степени подтверждают гипотезу о механизме рассеяния излучения серебристыми облаками. Эффект роста затухания наблюдали в видимом, инфракрасном и миллиметровом диапазонах.

Для определения величины эффекта в природных условиях, при образовании серебристых облаков, начаты его радиометрические измерения в микроволновом диапазоне на частотах 20...125 ГГц. Основная помеха при измерениях связывается с вариациями пропускания более низких слоев атмосферы и, прежде всего, тропосферы. Поэтому использовалась методика измерения приращения радиояркостной температуры при визуальном отсутствии облачности, а также в промежутке времени, когда происходит наибольшая подсветка мезосферных облаков после заката, через 50 мин и в интервале ± 15 мин. При этом слабые облачные образования в тропосфере и стратосфере не подсвечиваются, т.е. не рассеивают излучение Солнца. Очевидно, что наблюдения приращений радиояркостной температуры $\Delta T_{\text{я}}$, связанных с серебристыми облаками, будут успешными, если изменение собственного излучения слоев безоблачной атмосферы не будет превосходить значения этого приращения.

Точное значение спектральной интенсивности рассеянного излучения электропроводящих анизотропных наночастиц требует специальных расчетов в конкретных случаях. В настоящее время электрические и геометрические характеристики мезосферных ледяных частиц точно не известны. Однако можно ожидать, что спектральное отношение интенсивности рассеянного излучения на проводящих анизотропных

наночастицах имеет значение порядка единицы (в соответствии с данными [Борен, Хафмен, 1986] для использованных в эксперименте частот). Следовательно, важным критерием обнаружения серебристых облаков и подтверждения выдвинутой гипотезы о влиянии льда 0 на рассеяние анизотропными диэлектрическими частицами являются близкие значения одновременных приращений радиояркостной температуры на различных длинах волн микроволнового диапазона, отличающихся друг от друга в 3–5 раз.

Отмеченные особенности позволяют применить выделение искомого сигнала путем усреднения приращений $\Delta T_{\text{я}}$ различных частотных каналов. При этом отношение полезного сигнала к помехам возрастает. Возможен также случай возникновения приращения отраженного сигнала в микроволновом диапазоне и его отсутствие в видимом диапазоне при понижении плазменной частоты в проводящих слоях рассеивающих частиц.

Поиски отраженного радиотеплового излучения проводились с 2019 по 2022 гг. в летние месяцы. Наблюдения осуществляли с использованием аппаратуры, установленной на отрогах Яблонового хребта на высоте 940 м от уровня моря в 30 км от г. Чита (52° с.ш., $113^{\circ}30'$ з.д., Россия, Забайкальский край), при ориентации антенн на северо-запад. В различные годы использовали длины волн 2,3; 1,5; 0,88; 0,3 и 0,24 см; ширина диаграмм направленности антенн $\sim 1...3^{\circ}$; направления осей антенн радиометров совпадали в пределах 2 град. Флуктуационный порог чувствительности радиометров для длин волн 0,3...2,4 см не хуже 0,2 К, а для длины волны 0,24 см – 0,5 К при времени интегрирования 4 с. Точность абсолютных измерений приращения радиояркостной температуры 1 К.

Наблюдения проводили в дни с незначительной облачностью. Отличить появление серебристых облаков от облачных образований в тропосфере и стратосфере, как отмечено выше, можно по приблизительно одинаковым приращениям радиояркостной температуры на различных длинах волн. Для облачных образований в тропосфере приращение

радиояркой температуры для коротковолнового участка спектра по сравнению с длинноволновым значительно больше. Такие случаи исключали из рассмотрения.

В один из дней 2019 г. удалось зафиксировать возрастание радиояркой температуры на близкие значения во всех четырех каналах. Приблизительно через 50 мин после захода Солнца радиояркая температура на всех частотах возросла примерно на 4...6 К (рис. 5.7).

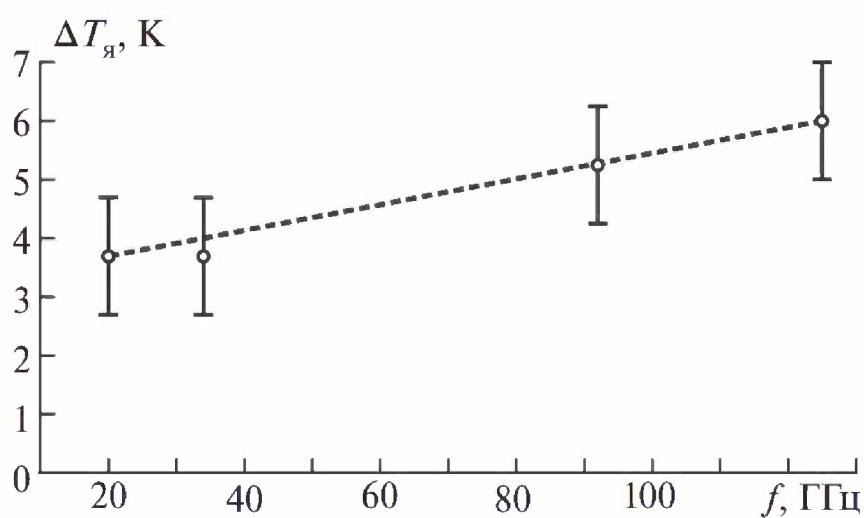


Рисунок 5.7. Зависимость приращения радиояркой температуры от частоты через 50 мин после захода Солнца, 27.08.2019 г

Для более четкого выделения сигнала от серебристых облаков был использован способ суммирования сигналов в четырех каналах: рис. 5.7. Среднее значение было найдено по формуле $\langle \Delta T_{я} \rangle = \frac{\sum \langle \Delta T_{я} \rangle_i}{4}$, при $i = 1 \dots 4$.

График $\langle \Delta T_{я} \rangle$ приведен на рис. 5.8, он позволяет более точно установить время появления и длительность эффекта. Начало возрастания $T_{я}$ наблюдали через 20 мин после захода Солнца, а прекращение – приблизительно через 1 ч. Максимум приращения наблюдался через 50 мин после захода Солнца. В это время подсветка тропосферы и стратосферы отсутствовала. Видеокамерой зарегистрировать выраженное проявление серебристых облаков не удалось, возможно, из-за их низкой яркости в конце августа.

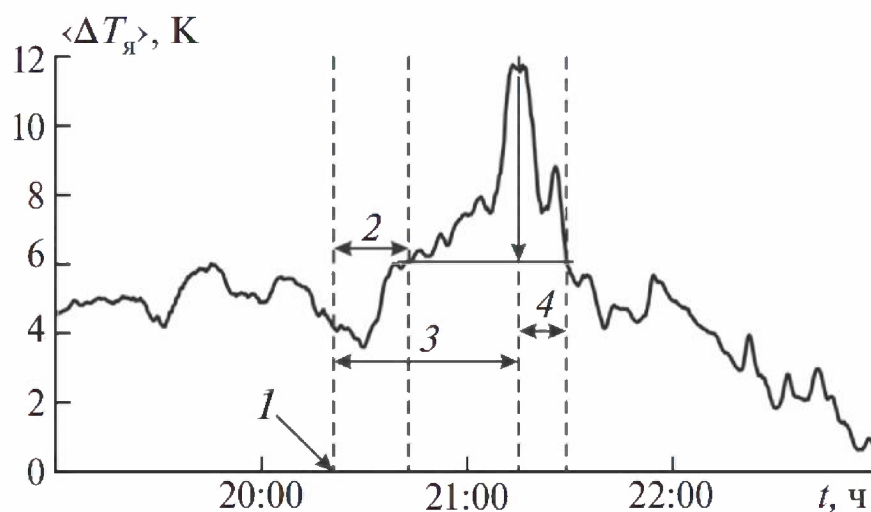


Рисунок 5.8. Усредненное значение приращения радиояростной температуры от времени по четырем длинам волн, от 1,5 до 0,24 см; 1 – 20:21 время захода; временные промежутки: 2 – 22 мин от захода до начала эффекта; 3 – 54 мин от захода Солнца до максимального приращения $T_{\text{я}}$; 4 – 14 мин от максимума до восстановления значения $T_{\text{я}}$

При измерениях в 2021 г. 3 июня удалось при безоблачной тропосфере и стратосфере наблюдать структурированные серебристые облака с резкой границей, отделяющей темную область от светлой (рис. 5.9).



Рисунок 5.9. Фотография серебристых облаков, 03.06.2021 г.

При этом были выполнены информативные микроволновые измерения серебристых облаков. Особенность этих облаков состояла в том, что с западной стороны облака имели ровную границу – фронт, и этот фронт, двигаясь на северо-запад, медленно прошел через диаграмму направленности антенн радиометров. Такое движение облаков позволило зафиксировать наибольшее приращение радиотеплового излучения на использованных

длинах волн. В силу технических причин измерения проводили только в каналах 1,5 и 0,88 см и, дополнительно, на 2,3 см, для которых эффект проявлялся несколько слабее, чем для миллиметровых волн (см. рис. 5.7). Тем не менее приращения радиояркостной температуры, вызванные отражением солнечного излучения от серебристых облаков, достигали ~ 25 К в канале 0,88 см (рис. 5.10). На рис. 5.10.а приведены графики приращений $\Delta T_{\text{я}}$ для всех трех длин волн, а на рис. 5.10.б — среднее значение приращения, нормированных на единицу приращений.

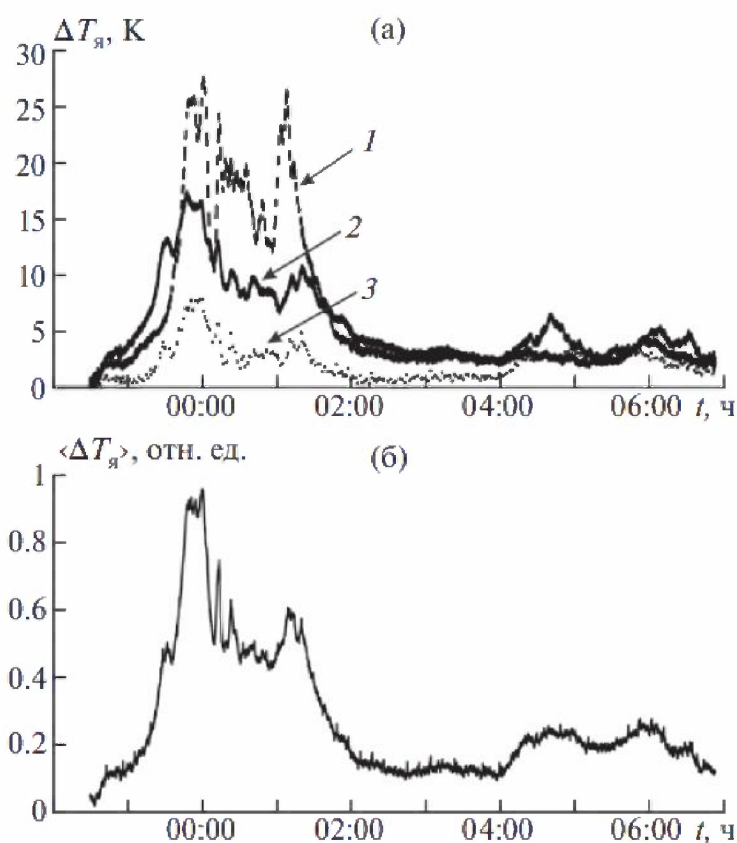


Рисунок 5.10. Зависимости приращений $\Delta T_{\text{я}}$ на трех длинах волн, 0,88 (1), 1,5 (2) и 2,3 см (3), от времени в ночное время (3–4 июня 2021 г.), вызванных отражением излучения Солнца от серебристых облаков (а) и среднее значение нормированных к единице приращений $\Delta T_{\text{я}}$ (б)

Серебристые облака на широте г. Читы в 2019–2022 гг. наблюдали в основном в июне, в редких случаях они появлялись во второй половине августа, например, 18 августа 2022 г. Серебристые облака обнаружались в видимом диапазоне. При этом в микроволновом диапазоне явное приращение

$\Delta T_{\text{я}}$ не регистрировали. Поэтому для определения возникновения отражения был вычислен коэффициент корреляции сигналов в двух каналах (рис. 5.11).

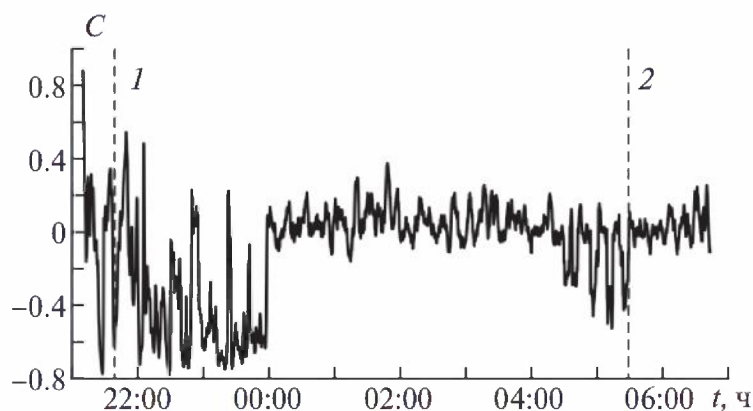


Рисунок 5.11. Коэффициент корреляции для сигналов на длине волны 0,88 и 1,5 см (18–19 июля 2022 г.), расчеты каждого значения по 1000 точкам (за время ~5 мин): заход (1) и восход Солнца (2)

Из данных рис. 5.11 следует, что корреляция отраженных сигналов возникала приблизительно в течение двух часов после захода Солнца и в течение одного часа перед восходом, т.е. в те интервалы времени, когда должны наблюдаться серебристые облака. Он достигал значения $-0,7$ после захода и $-0,4$ перед восходом Солнца. Отрицательное значение коэффициента корреляции обусловлено, возможно, анизотропией частиц и различием индикатрис рассеяния, что требует дальнейшего исследования.

Эффект возрастания рассеяния электромагнитного излучения в мезосферных облаках в широком интервале длин волн можно объяснить в рамках предложенной гипотезы о возникновении поверхностных плазмонов в проводящих ледяных наночастицах [Борен, Хафмен, 1986; Климов, 2009]. Их резонансы приводят к сильному рассеянию падающих излучений в широком интервале длин волн, в том числе к заметному эффекту при радарных измерениях в мегагерцовом диапазоне.

Однако требуется объяснить появление высоких значений плотности свободных зарядов для достижения плазменной частоты выше частоты, на которой выполнены эксперименты. Как изначально предположили авторы,

используя идею работ [Korobeynikov et al., 2002; Korobeynikov et al., 2005] и оценку плазменной частоты для материалов наночастиц, появление повышенной концентрации зарядов на границе двух диэлектриков, один из которых сегнетоэлектрик, может объяснить наблюдаемый эффект только для микроволнового излучения. Поэтому возникают вопросы о механизмах появления высоких концентраций свободных носителей заряда.

Одним из объяснений обнаруженного эффекта для оптического диапазона может быть поведение островковых пленок металлов, в которых наблюдали фотопроводимость [Болтаев и др., 2003]. В этих структурах, кроме того, была обнаружена гигантская диэлектрическая проницаемость, достигающая $10^7 \dots 10^8$, и ряд других эффектов [Болтаев, Пудонин, 2011; Муравьев, Кукушкин, 2020]. Как следует из [Korobeynikov et al., 2002; Korobeynikov et al., 2005], проводимость слоя на границе диэлектрик–сегнетоэлектрик определяется разностью статических диэлектрических проницаемостей. Если эта величина возрастает на 4–5 порядков, то существенно возрастает и значение плазменной частоты. Фотопроводимость ранее не наблюдали в металлах. Оказалось, что диэлектрическая проницаемость островковых пленок имела положительное значение, характерное для диэлектриков. Однако происходило изменение ее знака с положительного на отрицательный при наложении электрического поля. Такие же пленки по измерениям поверхностной проводимости образовывались в наших экспериментах.

Таким образом, островковые пленки изменяют свои свойства от металлических до диэлектрических при внешних воздействиях. При этом было установлено, что значительную роль в поведении островковых пленок играет геометрический фактор. Можно предположить, что и в случае пленок льда 0 появление высоких концентраций свободных электронов может происходить за счет внутреннего фотоэффекта в сегнетоэлектрическом льде 0 при воздействии на пленки солнечного излучения. Другой механизм рассеяния и поглощения в тонких слоях связан с суперпозицией плазмон-

поляритона, локализованного на границе металла и диэлектрика [Альшиц, Любимов, 2020], который расширяет класс возможных решений.

Имеются вопросы и по поводу взаимодействия льда 0 с частицами из других материалов (соединения углерода, ионогидраты, жидкие вещества и т.д.). Также этот вид льда может появляться в тропосфере и стратосфере при соответствующих условиях как при гомогенном, так и при гетерогенном образовании его зародышей кристаллов. Поскольку лед 0 является метастабильным, то через некоторое время ледяные кластеры будут содержать смесь льдов различных видов. Все это должно проявляться в электромагнитных свойствах облачных образований. Например, аномалии рассеяния светового излучения в холодных облаках ранее наблюдали в самолетных экспериментах, выполненных в Центральной аэрологической обсерватории (ЦАО) [Невзоров 2006]. Необычность аномалий автором статьи объяснялась существованием особой модификации воды высокой плотности (А-вода). Однако эта идея другими исследователями не поддержана, хотя не было и возражений по поводу выполненных в ЦАО экспериментов. За последние десятилетия достигнуты значительные успехи в компьютерном моделировании структуры холодной воды. В многочисленных опубликованных работах по моделированию структуры переохлажденной воды А-вода не была обнаружена. Возможно, что использование нашей гипотезы может объяснить наблюдаемые в работе [Невзоров 2006] аномалии оптических характеристик переохлажденных облаков.

Исследование мезосферных облаков, имеющих размеры ледяных частиц порядка десятков и сотен нанометров подтвердили гипотезу о значительном усилении рассеяния электромагнитных излучений при конденсации на диэлектрические пылевые наночастицы недавно открытого сегнетоэлектрического льда 0. Если это явление будет детально исследовано с использованием усовершенствованных методик, то появится дополнительный метод изучения физических характеристик холодных облаков в атмосфере. Представляется интересным использование

микроволновых радаров для определения слоев со льдом 0. Ранее считалось, что области атмосферы с низкой концентрацией ледяных частиц прозрачны для микроволнового излучения, однако в случае образования льда 0 на наночастицах из диэлектриков ситуация с переносом излучения существенно меняется.

Как известно, имеется ряд вопросов, требующих дальнейшего исследования физики холодных облаков [Кутуза и др., 2016.]. К ним также добавляется то, что в настоящее время не известно давление насыщенных паров льда 0. Видимо оно должно быть ниже, чем для льда Ih, из-за большей энергии связи дипольных молекул воды с поверхностью сегнетоэлектрического льда. Поэтому возможно наблюдение рассеивающих свойств облаков в ИК- и микроволновом диапазонах, расположенных на высотах, выше обычного появления серебристых облаков, т.е. до 100...110 км. Кроме того, надо учитывать, что конденсация с образованием льда 0 происходит по гетерогенному механизму (на твердых или жидких частицах другого вещества), что также может понизить порог конденсации по давлению паров воды. Так, в [Ролдугин и др., 2018] отмечено, что отражение излучения низкочастотных радаров наблюдали от слоев на высотах до 100 км. При этом отражение сигналов лидара от этих слоев в некоторых случаях отсутствовало. В рамках высказанной гипотезы о механизме свечения мезосферных облаков такая ситуация возможна, если плазменная частота свободных зарядов ледяных частиц оказывается ниже частоты излучения лидара.

1. Обсуждение результатов поиска сегнетоэлектрического льда

1. Результаты микроволновых измерений увлажненной нанопористой среды (силикагеля) показали существование особой области вблизи $-22...-23$ °C. В этой области температур наблюдали резкое изменение наклона касательной к графику коэффициента отражения по мощности излучения от границы воздух–среда, причем коэффициент отражения монотонно возрастал при понижении температуры до -100 °C. Эффект не

связан с простым превращением воды в лед Ih или Ic, так как образование льда при температурах ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к понижению эффективной диэлектрической проницаемости среды и уменьшению коэффициента отражения, определяемого по известной формуле:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2 \quad (5.1.).$$

Возможное объяснение наблюдаемого эффекта – образование при температурах ниже $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ такого льда, для которого статическая диэлектрическая проницаемость (ε_s) существенно превышает такое же значение для жидкой воды и льдов Ih или Ic. Известно, что на границе двух сред с отличающимися ε_s возникает тонкий проводящий слой, проводимость которого может быть на пять-шесть порядков выше, чем у граничащих сред [Korobeunikov et. al., 2005], то же наблюдается для границы лед–воздух [Рыжкин, Петренко, 2005]. Хотя проводящий слой имеет толщину в несколько нанометров, но, как показывают оценки приращения $\Delta\varepsilon''$, при учете проводимости среды (σ) получаем: $\Delta\varepsilon'' = \sigma/2\pi f \varepsilon_0$, где f – частота, ε_0 – электрическая постоянная. Из-за большой площади поверхности пор силикагеля ($\sim 500\text{ м}^2/\text{г}$) значение $\Delta\varepsilon'' \approx 10$, как следует из оценки возрастания проводимости для частоты около 10 ГГц, что объясняет возрастание R до 0,24. При этом ε' также возрастает из-за появления проводящих включений, что следует из формулы Бруггемана [Тареев, 1982]: $\varepsilon'_e = \varepsilon'/(1 - y)^3$, где ε'_e – действительная часть относительной диэлектрической проницаемости среды с металлическими включениями, y – объемная концентрация включений. Оценка возрастания ε'_e для выполненного эксперимента дает приращение величины $\sim 10\%$, т.е. оно не оказывает существенного влияния на коэффициент отражения R . Таким образом, именно возрастание ε'' увеличивает коэффициент отражения от границы замерзающего силикатного сорбента в шесть раз.

Как следует из рис. 5.1 b, для увлажненного SBA-15 повышение потерь в среде в области температур ниже $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдалось в интервале

$-70\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -120\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этих температурах, согласно расчету по формуле Гиббса–Томсона, должен возникать фазовый переход воды в порах диаметром 2 нм, которые имелись в данном материале. Однако вместо резкого уменьшения потерь наблюдали их возрастание, которое можно также объяснить возрастанием ε_s при возникновении льда 0. При последующем понижении температуры происходило уменьшение проводимости в граничных слоях, что и приводит к возрастанию проходящей мощности или уменьшению ее потерь.

Таким образом, было выявлено новое свойство воды в нанопористом сорбенте, возникшее при охлаждении силикагеля ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, которое привело к монотонному возрастанию коэффициента отражения. То же выявлено для возрастания потерь в материале SBA–15, в котором замерзание воды в порах наименьшего размера должно было завершиться при температуре $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. График изменений $\tan\delta$ для увлажненного SBA–15 на частотах 1 кГц и 10 кГц (см. рисунок 5.2.) показывает возрастание этой величины от значения температуры $\sim -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ при охлаждении и достижении максимума при $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. При нагревании обнаружился гистерезис $\tan\delta$ с максимумом при температуре $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$. Максимумы тангенса угла диэлектрических потерь можно объяснить существованием областей максимальной неустойчивости электрической структуры в образце при циклическом изменении температуры. Аналогичные графики получены на частотах 120 Гц и 100 кГц, но экстремумы для них менее резкие. Представленные результаты также можно объяснить возникновением и исчезновением сегнетоэлектрического льда с температурой перехода вблизи $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как найденные экстремумы $\tan\delta$ не зависят от частоты.

В ряде ранее выполненных экспериментов для иных пористых материалов особые электрические свойства наблюдали для других температур. Например, в работе [Бордонский и др., 2008] при измерениях $\tan\delta$ на частоте 1 кГц древесины сосны с широким набором размеров пор при ее

охлаждении от 0 °С до –120 °С экстремум измеряемой величины наблюдали вблизи –110 °С; при нагревании образца он смещался на значение –100 °С. Обнаруженная особенность не связана с частотным поведением диполей воды в растворе (в древесине имеются и другие компоненты), что было выяснено из эксперимента по измерению электромагнитных потерь древесины на значительно более высокой частоте 37,5 ГГц. Образец низкой влажности помещали в прямоугольный волновод; его волокна совпадали с направлением электрического поля волны. При циклическом изменении температуры от 20 °С до –190 °С наблюдали гистерезис потерь (~1 %) с центром при температуре –115 °С и в интервале –80...–150 °С. Эти данные также косвенно подтверждают образование сегнетоэлектрического льда 0, так как в клетках древесной растительности имеется значительный объем пор диаметром менее 2 нм – до 75 % [Колосовская и др., 1986].

3. При измерениях собственных электрических флуктуаций увлажненного SBA–15 был обнаружен выраженный гистерезис амплитуды шумов с их возрастанием на участке роста температуры после предварительного охлаждения образца. По сравнению с областью температур, где осуществлялось охлаждение материала, напряжение шумов возрастало в 1000 раз. Повышение флуктуаций наблюдали при температурах ниже –60 °С, т.е. в области температур, когда возникало сегнетоэлектрическое состояние воды в порах SBA–15. Амплитуда шума резко уменьшалась при нагревании выше –22 °С. Как известно, гистерезис электрических параметров сред соответствует сегнетоэлектрическому состоянию, которое исчезло у исследуемой среды при температурах выше –22 °С.

Следует отметить, что для другого силикатного материала MCM–41 со средним диаметром цилиндрических пор 3,5 нм вблизи температуры фазового перехода (~–40 °С) наблюдалось повышение электрических флуктуаций, однако гистерезис, а также повышенные флуктуации ниже –60 °С, отсутствовали. Следовательно, для MCM–41 шумы сопровождали именно фазовый переход, возможно, без образования сегнетоэлектрического

льда. По-видимому, для SBA-15, в котором имелась группа пор пониженного диаметра (2 нм), создавались более благоприятные условия для возникновения сегнетоэлектрической модификации льда из-за более низкой температуры замерзания в них и цилиндрической формы пор.

Выполненные тремя различными способами исследования электрических характеристик увлажненных нанопористых силикатных материалов выявили аномалии их низкотемпературных электрических свойств.

В случае нанопористых силикатных материалов с размером пор 2...8 нм и заполнения пор водой все аномалии проявились при температурах вблизи $-20...-24$ °C. Причем исследуемые параметры, особенно тангенс угла диэлектрических потерь и собственные электрические флуктуации на низких частотах, показывали гистерезис значений при циклическом изменении температуры. Все эти особенности можно объяснить появлением в среде в начальной стадии замерзания воды льда 0, обнаруженного при моделировании в [Quigley et. al., 2014; Russo et. al., 2014]. В средах с более сложной структурой, например древесине сосны, выраженные аномалии электрических свойств наблюдали при температуре ~ -100 °C. Таким образом, образование сегнетоэлектрического льда 0 по полученным данным возможно в пористых средах в широком интервале температур от -20 °C до -100 °C.

5.3. Результаты исследований по обнаружению аморфного льда

Известно, что при очень быстрой кристаллизации глубоко переохлажденной воды возникает аморфный лед. Этот лед наблюдали экспериментально в [Силонов и др., 2015] при рентгеноструктурных исследованиях льда в образцах замерзшей пресной воды при температурах $-(20\pm 5)$ °C. Эксперименты проводили для льда в замкнутых объемах при атмосферном давлении. Полученные результаты, не соответствовали

известной в настоящее время диаграмме аморфных льдов и оказались неожиданными для экспериментаторов. В настоящей работе высказано предположение, что в случае пластической деформации в замкнутых объемах возникает аморфный лед, существующий в динамическом режиме, т.е. только при пластическом течении среды. Данное аморфное состояние напоминает жидкость, так как кристаллы подвергаются деформации с разрушением водородных связей. Это было выявлено по изменению проходящей мощности электромагнитного излучения в блоках льда при создании в них высоких градиентов температуры (рис. 5.12).

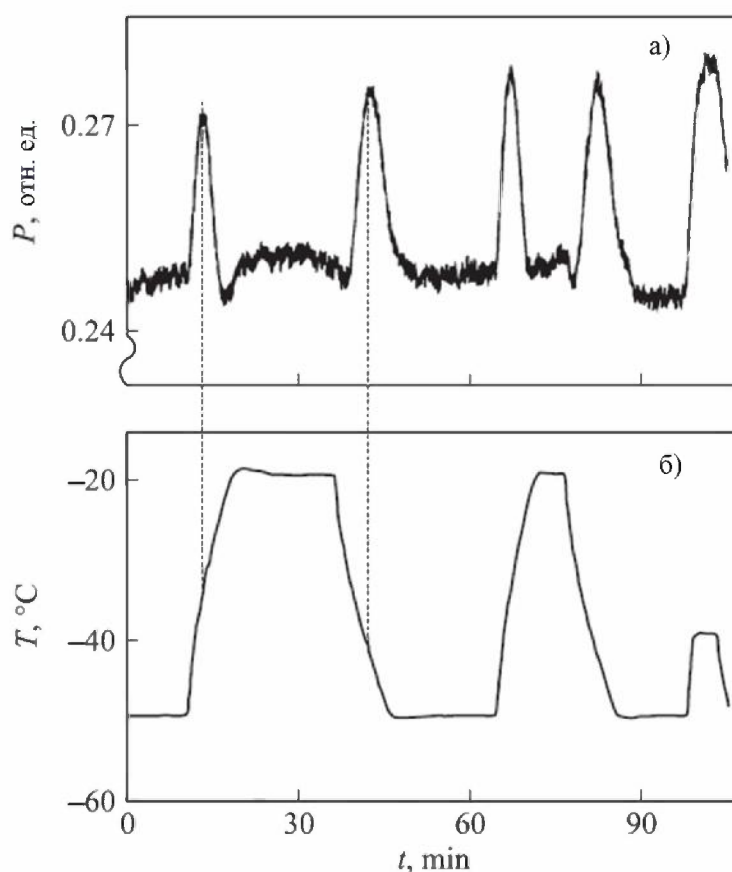


Рисунок 5.12. Зависимости проходящей через лед в волноводе мощности излучения на частоте 32 ГГц (а) и температуры льда (б) от времени измерений. Вертикальными пунктирными линиями отмечены экстремумы сигнала, совпадающие с резкими изменениями температуры. Мощность представлена в относительных единицах

При исследовании свойств среды с использованием резонаторов задавали изменение температуры для изучения диэлектрических свойств свежеобразованного льда. Также наблюдали за изменением резонансной

частоты и шириной резонансной кривой резонатора при его выдержке в течение длительного времени. На рис. 5.13 приведены результаты изменений параметров резонатора от времени за 11 суток вблизи 6500 МГц, которые позволяют определить дрейф диэлектрической проницаемости с течением времени. Образец хранили при температуре окружающей среды не выше $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

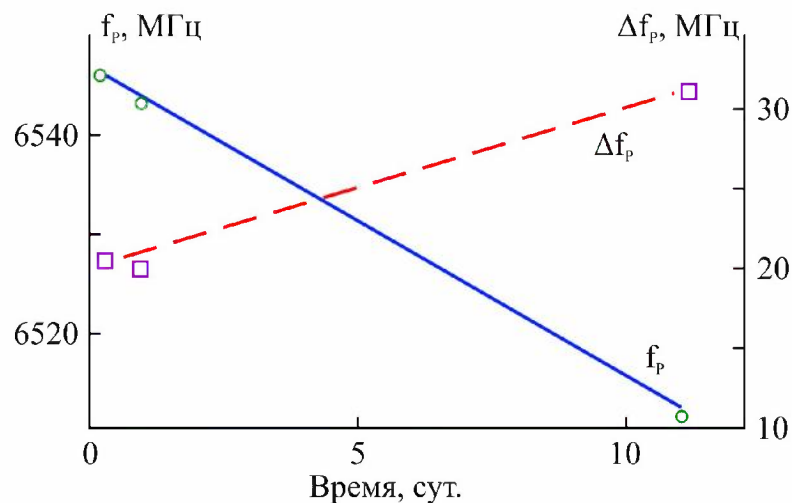


Рисунок 5.13. Изменение резонансной частоты f_p (сплошная линия) и ширины резонансной кривой Δf_p (штриховая линия) на уровне 3 дБ за 11 суток существования образца льда. Значения параметров приведены для температуры образца $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Лед из дистиллированной воды с концентрацией соли $\sim 1\text{ мг/кг}$

Определение значения ε' льда для данных рис. 5.5, от времени существования после его образования через 6 часов, дает значение 3,127, а для того же льда через 11 суток $\varepsilon' = 3,161$. Вычисление выполнены по формуле $\varepsilon' = \left(\frac{f}{f_p} \right)^2$, справедливой для случая малых потерь в среде и слабой связи с волноводной линией передачи сигнала. Значение 3,127 для ε' расходится с общепринятым для пресного льда 3,167 при данной температуре [Mätzler, Wegmuller, 1987]. Если бы в образце находилось некоторое остаточное количество незамерзшей жидкости в первые часы после замерзания основной массы воды, то наблюдали бы обратную картину, т.е. ε' свежего льда с остаточными жидкими включениями должна была быть больше для ε'

выдержанного льда из-за высокого значения диэлектрической проницаемости жидких включений.

Эти эксперименты подтвердили появление аморфного льда или особой формы холодной воды в медленно деформируемой среде (при пластической деформации), что следует из характеристик свежеобразованного льда.

Для получения полной картины изменения свойств пресного льда при возникновении течения среды приведем результаты измерений, проходящей через блок льда мощности излучения в микроволновом диапазоне. На рис. 5.14 представлены результаты измерений мощности излучения при медленном нагревании блока льда от $-1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

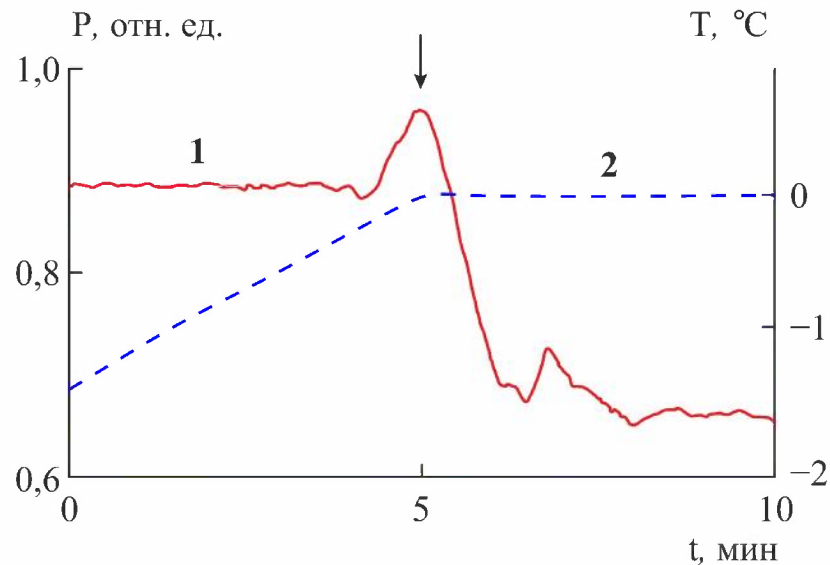


Рисунок 5.14. Зависимость мощности проходящего излучения, в относительных единицах, (кривая 1) через образец льда на частоте 90 ГГц от времени при его нагревании (кривая 2 – температура льда),. Стрелкой отмечено достижение температуры $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и начало таяния льда

Полученные результаты рис. 5.5, 5.6 можно объяснить образованием в изучаемых объектах аморфного льда. Из изменений Δf_p (рис. 5.13) при ее возрастании от 20 МГц до 30 МГц можно оценить уменьшение ε'' для аморфной фазы при $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ на частоте 6,5 ГГц:

$$\Delta\varepsilon'' \approx \frac{(\Delta f_p)_2 - (\Delta f_p)_1}{f_p} \cdot \varepsilon' = \frac{10}{6500} \cdot 3,15 \approx 5 \cdot 10^{-3}, \quad (5.2)$$

здесь в числителе – изменение ширины резонансной линии при выдержке льда. Если принять, что весь лед при его образовании аморфный и $(\Delta f_p)_1$ в начальный момент измерения ~ 10 МГц из-за потерь во льду и 10 МГц из-за связи с волноводом, то ε'' (аморфного льда) $\approx 0,5 \cdot \varepsilon''$ (кристаллического льда). Однако доля аморфного льда в общей массе образцов при замерзании воды не известна. В работе [Силонов, Чубаров, 2014] говорится о значительной доле аморфного льда, причем отмечается, что в некоторых образцах рефлексы при рентгеновском исследовании от кристаллической фазы практически отсутствовали. Если оценить ее в 0,3...0,5 от массы образца, тогда ε'' (аморфного льда) = (0,1...0,3) ε'' (кристаллического льда). Значение ε'' для пресного кристаллического льда, при данной температуре и содержании соли 10 мг/кг составляет $\sim 10^{-3}$, если же содержание соли достигает 50 мг/кг, то $\varepsilon'' \sim 10^{-2}$ [Mätzler, Wegmuller, 1987].

Интересно отметить, что еще в ранних измерениях электромагнитных потерь в кернах пресного льда на длине волны 8,8 мм было обнаружено, что погонное затухание в них изменялось от 13 до 0 дБ/м [Глушнев и др., 1976]. На данную особенность было обращено внимание в работе [Stogrin, 1986], однако в более поздних исследованиях упоминание о ней отсутствует. При учете этих данных, значение ε'' аморфного льда составляет по порядку $\sim 0,1$ от значения ε'' кристаллического льда.

Что касается ε' для аморфного льда, то по измерениям это значение на 0,034 меньше, чем для кристаллического льда, что составляет уменьшение $\sim$ всего на 1%. Найденные изменения величин можно объяснить тем, что для аморфного льда уменьшение ε' и ε'' связывается с отсутствием (или уменьшением) в структуре такого льда дефектов Бьеррума и частичным разрушением связанной сетки водородных связей – нитей Бернала [Маленков, 2006; Антонченко и др., 1991], поэтому он ближе по свойствам к диэлектрикам, чем к полупроводникам (лед Ih считается протонным полупроводником [Petrenko, Whitworth, 1999]).

При анализе результатов экспериментов предполагали, что при процессе деформации льда Ih образуется аморфный лед. Однако правильное говорит об аморфизации льда с возможным образованием особой фазы воды, которая занимает промежуточное положение между кристаллом и жидкой объемной водой. На то, что данная фракция не является объемной водой указывает существенно меньшее значение электромагнитных потерь, которые ниже, чем у льда. Однако с другой стороны, вызванная механическими силами пластическая деформация, которая, скорее всего, происходит по базисным плоскостям на начальной ее стадии (она называется ползучестью) приводит к разрыву водородных связей и появлению слоев с ослабленными связями, т.е. жидкому состоянию.

Чисто аморфный лед существует в стабильном состоянии при температурах ниже $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, где его вязкость возрастает из-за увеличения времени релаксации диполей в среде выше нескольких минут. Поэтому при значительно более высоких температурах, если бы аморфный лед существовал на фазовой диаграмме состояний, его вязкость должна была бы падать и приближаться к вязкости воды. В данном случае обнаруженная фракция воды обладает как характеристиками льда (или даже диэлектрика) из-за несколько пониженного значения ε' и заметно более низкого значения ε'' , так и воды из-за текучести. Для выяснения вопроса о том, к какому состоянию отнести лед в процессе его пластической деформации, а также какова его структура и физические характеристики требуются специальные исследования.

5.4. Фазовые переходы в дисперсных средах

В предыдущих разделах холодную воду изучали при охлаждении ее в наноразмерных пористых средах, в частности, в силикатных материалах. При достижении в процессе охлаждения определенной температуры происходит замерзание воды в порах и, образуются льды Ih и Ic. Обычно температуру

фазового перехода в порах определяют в процессе таяния льда, так как при замерзании не существует простой формулы для этой температуры из-за сложности процесса образования зародышей кристаллов.

Разность между температурой T_0 и температурой таяния (T_m) рассчитывается по формуле Гиббса–Томсона [Webber, 2010]: $\Delta T = (T_0 - T_m) = k/(r-t)$, где k характеризует материал пор и для воды принимает значение $58 \text{ К}\cdot\text{нм}$, r – радиус пор, t – толщина адсорбированного слоя молекул воды, равная $0,38 \text{ нм}$, найдем из экспериментов. При этом имеет место гистерезис температуры замерзания воды по отношению к температуре таяния, которая ниже T_m на $5\text{--}10 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, в пористых материалах температура замерзания дополнительно понижается на $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в случае невысокой степени заполнения их водой, а сам фазовый переход растягивается на интервал $\sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$ [Schreiber et. al., 2001]. В результате при неполном заполнении водой пор диаметром $5\text{--}9 \text{ нм}$ для процесса охлаждения возможно переохлаждение воды до $-50\text{--}-60 \text{ }^\circ\text{C}$. Из-за разброса размеров пор интервал фазового перехода может расширяться на некоторое значение, что также приводит к особенностям превращения воды в порах.

Важным вопросом при исследованиях холодной воды является соответствие свойств поровой воды в наноразмерных порах и объемной воды. В работах [Castrillon S.R.-V. et. al., 2011; Gonzalez-Solveyra E. et. al. 2011; Cervený et. al., 2016; Меньшиков и др., 2020] исследовали структуру кластеров, состоящих из сотен молекул воды в порах силикатных материалов. Было показано, что структура кластера в данных материалах близка к структуре объемной воды при удалении от поверхности поры на $1\text{--}2$ мономолекулярных слоя, т.е. приблизительно на $0,5 \text{ нм}$. При диаметре пор больше 1 нм в них появляется вода со свойствами, близкими к объемной воде. Поэтому при исследованиях были выбраны силикатные материалы, со средними размерами пор $2\text{--}10 \text{ нм}$: 1) материал SBA-15, который имел цилиндрические упорядоченные поры с двумя их группами с размерами 10.8 нм и 2 нм ; 2) применяемый в хроматографии силикагель марки Acros со

средним размером пор 6 нм, 3) силикагель КСКГ со средним размером пор 8 нм.

Другой интересный вопрос связан с поведением воды в природных и искусственных средах со сложной структурой в интервале температур $-70...+4$ °С. В этом случае геометрия пор является более сложной, чем у специальных сорбентов. Сама матрица имеет особое химическое строение, поэтому часть воды находится в связанном состоянии, изучение которого выходит за пределы данного исследования.

Были поставлены задачи измерений для выяснения того, насколько вода в природных дисперсных средах проявляет свойства, соответствующие объемной воде. Проводились эксперименты по изучению: а) биологических тканей, б) специальных сред, свойства которых трансформируются в циклах замерзания-оттаивание (криогелей).

Следует отметить, что в разнообразных природных средах вода не является химически чистой, а содержит примеси, которые могут изменять характеристик переохлажденной воды. Кроме того, в биологических тканях имеется широкий набор пор по размерам, а также в них содержатся растворы в воде солей и органических соединений. Они являются удобными объектами для исследования холодной воды. Важными для хозяйственной деятельности являются лесные массивы.

а) Поведение воды в древесной растительности

При дистанционном зондировании лесных массивов необходимы углублённые знания электромагнитных свойств их компонентов, например, хвойных веток и хвои, которые существенным образом экранирует подстилающую поверхность [Sharkov, 2003]. При положительных температурах окружающего воздуха ветки, хвоя и стволы деревьев изучены достаточно хорошо. Например, установлено резкое сезонное изменение отражательной способности из-за изменения водного режима лесных массивов [Калинкевич и др., 2010; Кочеткова и др., 2013]. При отрицательных температурах, особенно ниже -20 °С, возникает вопрос об

особенностях трансформации водных растворов в такой среде и изменении её диэлектрической проницаемости. Эта задача является актуальной для многих стран Северного полушария, которые в зимний период находятся в области температур, достигающих $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Постановка задачи изучения микроволновых характеристик тканей деревьев при низких температурах определяется их пористой структурой. Известно, что до 75 % объёма пор составляют структуры с диаметром меньше 2 нм [Колосовская и др., 1986]. Для таких пор температура замерзания воды достигает $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Limmer, Chandler, 2012]. При глубоком охлаждении вода и водные растворы, находящиеся в древесине и хвое, претерпевают разнообразные фазовые переходы, влияние которых на радиофизические характеристики древесной растительности исследовано недостаточно.

В настоящей работе в натурных условиях были выполнены близкие к непрерывным измерения проходящей мощности излучения через ветки сосны с интервалом отсчёта 1 с в течение 14 сут. [Gurulev et al., 2017]. Исследовали посадку в виде полосы, состоящую из шести деревьев. Измерения выполнялись в дни, когда отсутствовали атмосферные осадки. При измерениях слой веток выбирался таким образом, чтобы среднее затухание, вызванное ветками с хвоей, было близким к 3 дБ. Измеренные значения весовой влажности хвои – $\sim 53\text{ }%$. Древесина веток имела близкие к хвое значения весовой влажности. За время измерений эти величины существенно не изменялись, так как влажность воздуха была низкой и осадки отсутствовали. Относительная масса хвои – $\sim 65\text{ }%$, древесины веток – $\sim 35\text{ }%$. Результаты измерений приведены на рис. 5.15. Основным результатом этих измерений – наличие характерного гистерезиса потерь от температуры, причём повышенное их значение наблюдается на участке нагревания веток.

На рис. 5.16 представлен график изменения температуры воздуха вблизи поверхности ствола одного из деревьев на высоте 0,15 м от поверхности почвы.

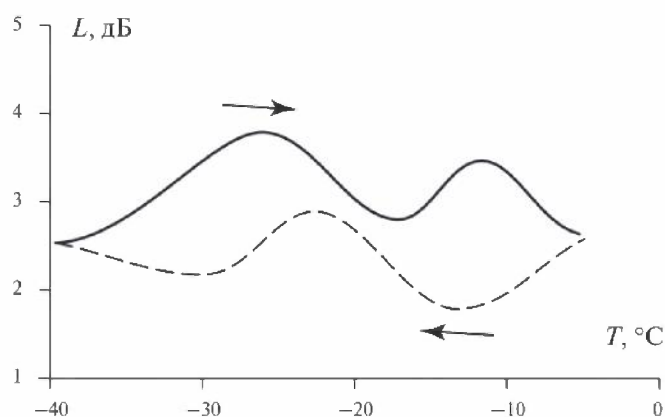


Рисунок 5.15. Среднее значение измеренных потерь пропускания мощности излучения (L) хвойных веток группы сосновых деревьев на частоте 5,2 ГГц при циклическом суточном изменении температуры воздуха за 14 суток непрерывных измерений. Стрелками отмечено направление изменения температуры воздуха

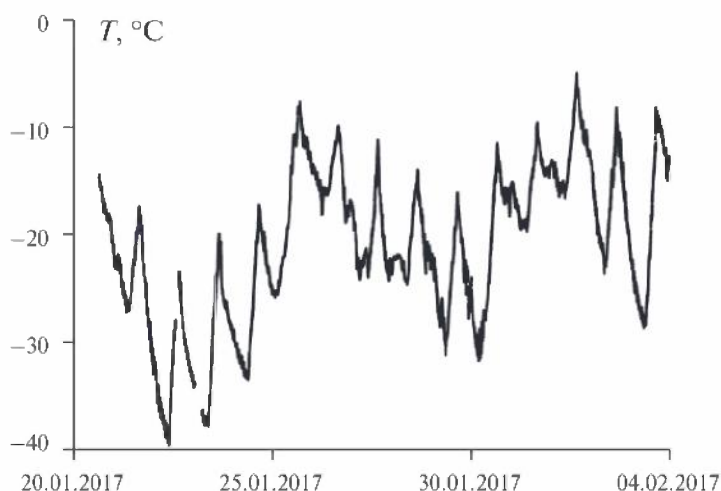


Рисунок 5.16. Температура воздуха вблизи поверхности ствола одного из деревьев за 14 суток эксперимента

Лабораторные измерения. При проведении лабораторных измерений ставилась задача исследовать гистерезис потерь пропускания излучения, как хвой, так и древесины веток сосны, определить его особенности и физический механизм при медленном циклическом изменении температуры. Схема установки представлена в главе 2 (рис. 2.5). Измерения были выполнены на частоте 34 ГГц. Охлаждение образцов, помещённых в металлическую кювету с плоским дном, осуществлялось до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Предполагали, что затухание в основном определяется поглощением

излучения в исследуемых материалах (т.е. рассеяние не учитывали, так как геометрические параметры поглощающей среды, составленной из хаотически расположенных элементов, не изменялись в процессе эксперимента, а само поглощение изменялось слабо при одной и той же температуре).

В лабораторных измерениях использовали свежеприготовленные образцы хвои и древесины веток. Ветки (без хвои) перед их помещением в кювету измельчали на фрагменты длиной 2...5 см. Образцы собирали с деревьев при отрицательной температуре воздуха. При подготовке к измерениям исследуемый материал находился при положительных температурах около 30 мин.

Результаты измерений проходящей мощности в двух циклах охлаждения – нагревания хвои сосны (без древесины веток) от 25 до -50°C приведены на рис. 5.17. Время эксперимента составило 27 ч. Температуру изменяли во времени по линейному закону.

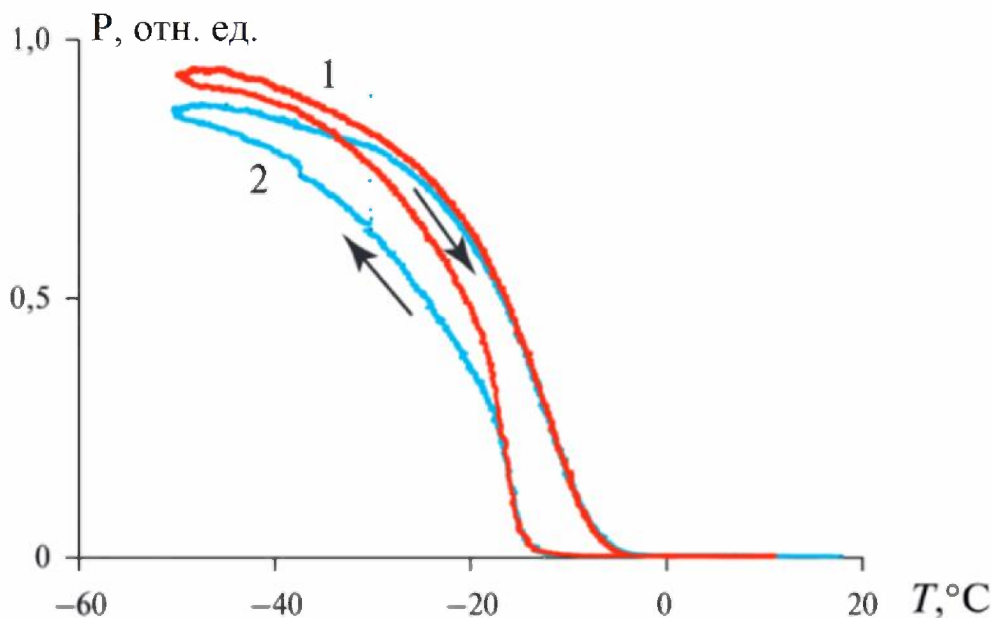


Рисунок 5.17. Зависимость мощности проходящего через образец хвои излучения сигнала от температуры при её циклическом изменении для образца из свежеприготовленной хвои сосны обыкновенной на частоте 34 ГГц. Значения мощности – в относительных единицах. Стрелками отмечено направление изменения температуры во времени: 1 – первый цикл; 2 – второй цикл изменения температуры

Как следует из эксперимента, имеет место гистерезис проходящей мощности со сдвигом двух графиков на $5...10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если сравнивать графики изменения потерь в среде, то максимальные потери наблюдались на участке охлаждения хвои (проходящая мощность меньше), в отличие от графиков для натурального эксперимента для веток деревьев (см. рис. 5.15). Особенность результатов – некоторое увеличение потерь после первого цикла изменений температуры.

Для другого аналогичного эксперимента выполняли четыре цикла охлаждения – нагревания от $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 50 ч измерений с линейным изменением температуры образца во времени. Также наблюдали гистерезис пропускаемой мощности, аналогичный представленному на рис. 5.9, причём во втором, третьем и четвёртом циклах потери пропускания были одинаковыми в зависимости от значения температуры. Толщина насыпного слоя хвои – $\sim 4\text{ см}$. Весовая влажность хвои составляла 68 %.

Древесину веток сосны исследовали в экспериментах с различными вариантами изменения температуры. В первом случае температуру изменяли в интервале от положительных значений до отрицательных, во втором эксперименте – только в интервале отрицательных. При этом толщину образцов выбирали таким образом, чтобы в области нулевых температур наблюдался заметный уровень мощности прошедшего излучения. Такой выбор толщины слоя позволил сравнить значения потерь в широком интервале температур и определить особенности их изменения. Задавали четыре одинаковых цикла температуры во времени длительностью 12 ч каждый. Результаты измерений для первого и четвёртого циклов при изменении температуры в интервале от $15...20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ приведены на рис. 5.18. В этом эксперименте наблюдалось существенное изменение характера зависимости проходящей мощности от числа циклов охлаждения – нагревания, причём потери пропускания были выше для участка нагревания образца в отличие от измерений для чистой хвои.

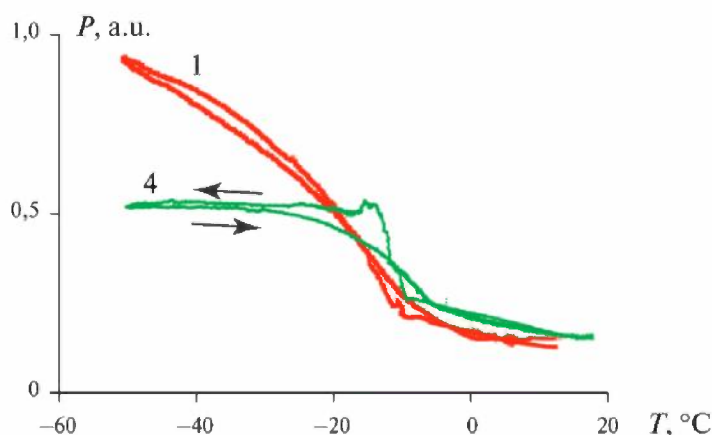


Рисунок 5.18. Зависимость проходящей мощности микроволнового излучения на частоте 34 ГГц через образец из измельчённых веток сосны (без хвои) в зависимости от температуры: 1 – первый температурный цикл; 4 – четвёртый цикл охлаждения – нагревания образца. Стрелки возле кривых показывают направление процесса изменения температуры во времени. Регистрируемая мощность – в относительных единицах

Если температуру в циклах изменяли в области отрицательных значений (с начальной точкой +17 °C), то также наблюдали повышенные потери для участка нагревания древесины веток в первом цикле охлаждения – нагревания (рис. 5.19). Однако в отличие от результатов эксперимента (см. рис. 5.18) в данном опыте наблюдали практически полное совпадение проходящей мощности излучения в зависимости от температуры во втором, третьем и четвёртом циклах её изменения.

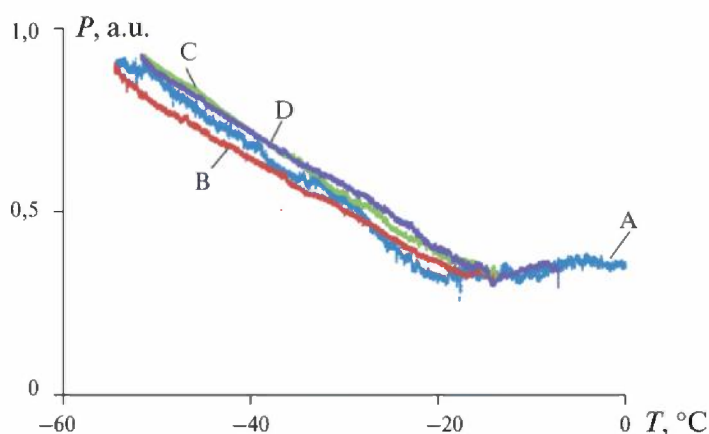


Рисунок 5.19. Изменение мощности зондирующего сигнала, проходящего через древесину веток, в зависимости от температуры. Первый, второй циклы. А – начало эксперимента от значения температуры +17 °C; В, С, D – временная последовательность для участков нагревания – охлаждения

б) Исследования неорганических материалов (криогели)

У криогелей на основе водных растворов гелеобразующих веществ измеряли степень затухания (электромагнитные потери) при просвечивании образцов и коэффициент отражения по мощности от их границы. Для исследования был выбран композитный материал в виде смеси ПВС (поливинилового спирта) и наполнителя — природного песчаного грунта.

Исследовались три различных образца. Состав образцов и гранулометрический состав песчаного грунта приведены в таблицах 5.1, 5.2.

Таблица 5.1. Состав образцов криотропного полимерного материала

	Песчаный грунт, г	10 % поливиниловый спирт, г	Вода, г	Другие вещества, г
№ 1	600	100	100	Борная кислота, 1
№ 2	600	100	100	Бура, 10
№ 3	600	180	100	Глицерин, 20

Таблица 5.2. Гранулометрический состав песчаного грунта

Интервал размеров гранул песчаного грунта, мм	5-10	2-5	1-2	0,5-1	0,25- 0,5	0,1- 0,25	<0,1
Содержание гранул, %	0	0	0,13	0,46	1,82	90,12	7,47

Приготовление материала осуществляли при его охлаждении до -24°C с выдержкой при этой температуре ~ 20 часов. Затем образцы сушили при комнатной температуре в течение 2 недель. После этого времени весовая влажность образцов, определенная термостатно-весовым методом, составила $\sim 1\%$.

Методика измерений с волноводами представлена в главе 2 (рис. 2.3, 2.4). Были использованы волноводы сечением $23 \times 10 \text{ мм}^2$. Образцы имели вид параллелепипедов того же сечения и длиной $120 \dots 140 \text{ мм}^2$.

Результаты измерений проходящей мощности и коэффициента отражения по мощности для первого цикла охлаждения-нагревание для образца № 1 приведены на рисунках 5.20 а, б. Охлаждение проводили от комнатной температуры до -185°C . Выявлены изменения наклона графиков при температурах $-65\ldots-45^{\circ}\text{C}$. Отчетливо виден гистерезис измеренных величин, а также скачок коэффициента отражения при -45°C при охлаждении среды.

Повторный эксперимент, выполненный через сутки, дал иную картину изменения поглощения излучения в зависимости от температуры – рисунок 5.21. а, б. Особенность, проявившаяся в данных измерениях, в отличие от первого цикла (рисунок 5.20 а, б) – уменьшение проходящей мощности при понижении температуры до -170°C . Как и в предыдущем случае, наблюдался гистерезис измеренных величин при охлаждении и нагревании образца.

Образцы № 2 и № 3, в которые добавили буру и глицерин, не показали значительных изменений при их циклическом замораживании и нагревании. Вместе с тем, дифференциальный термический анализ для этих образцов выявил схожесть их тепловых свойств с образцом № 1.

Также выполнены измерения представленных образцов в емкостной ячейке (измеряли емкость и проводимость сред на частотах 20 Гц и 1 кГц). Эти измерения показали, что емкость и электрическое сопротивление криогелей испытывают изменение вида зависимостей данных величин при температурах $-45\ldots-50^{\circ}\text{C}$. Стоит отметить, что температура -45°C является особой [Speedy, Angell, 1976]. На основании расчетов по методу молекулярной динамики данная температура при атмосферном давлении находится на фазовой диаграмме переохлажденной воды на линии, выходящей из гипотетической второй критической точки воды (Widom-line – линия Видома) [Анисимов, 2012]. В этой точке предполагается расхожимость ряда параметров: теплоемкости при постоянном давлении, сжимаемости и некоторых других [Анисимов, 2012] (см. глава 1).

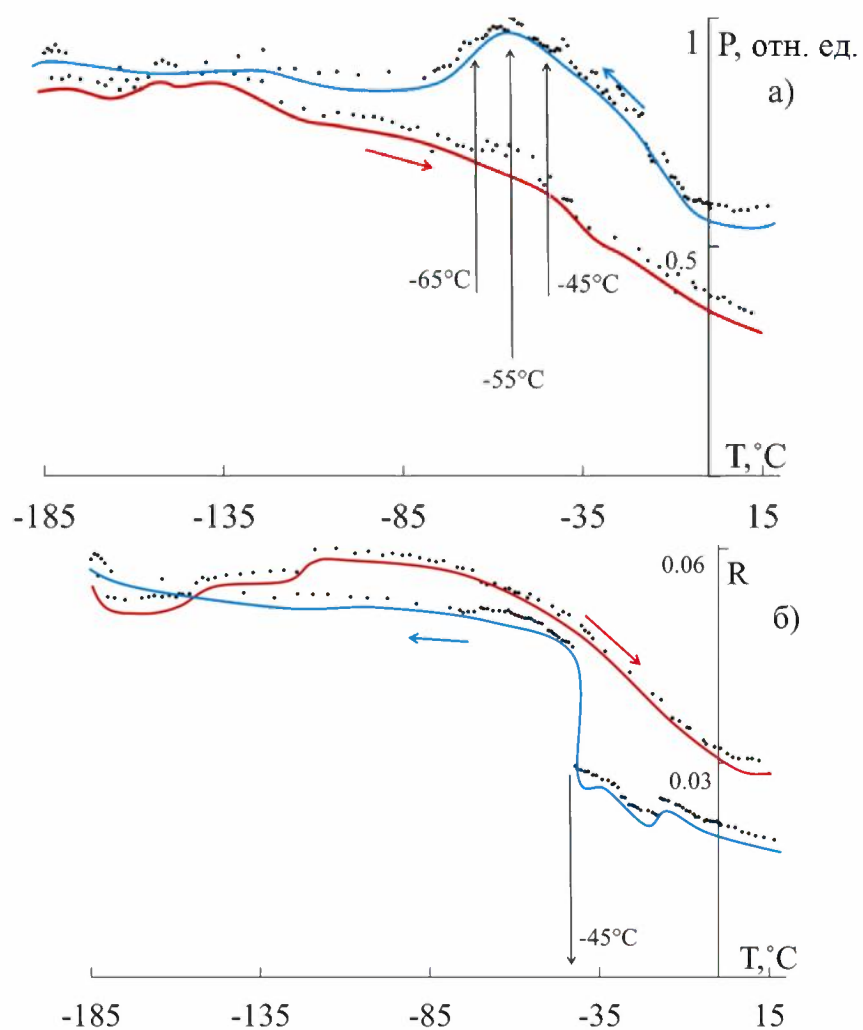


Рисунок 5.20. Зависимости от температуры: а) проходящей через образец мощности излучения (в относительных единицах); б) коэффициента отражения. Образец № 1; длина образца 14 см. Стрелками вблизи графиков указаны направления изменения температуры во времени

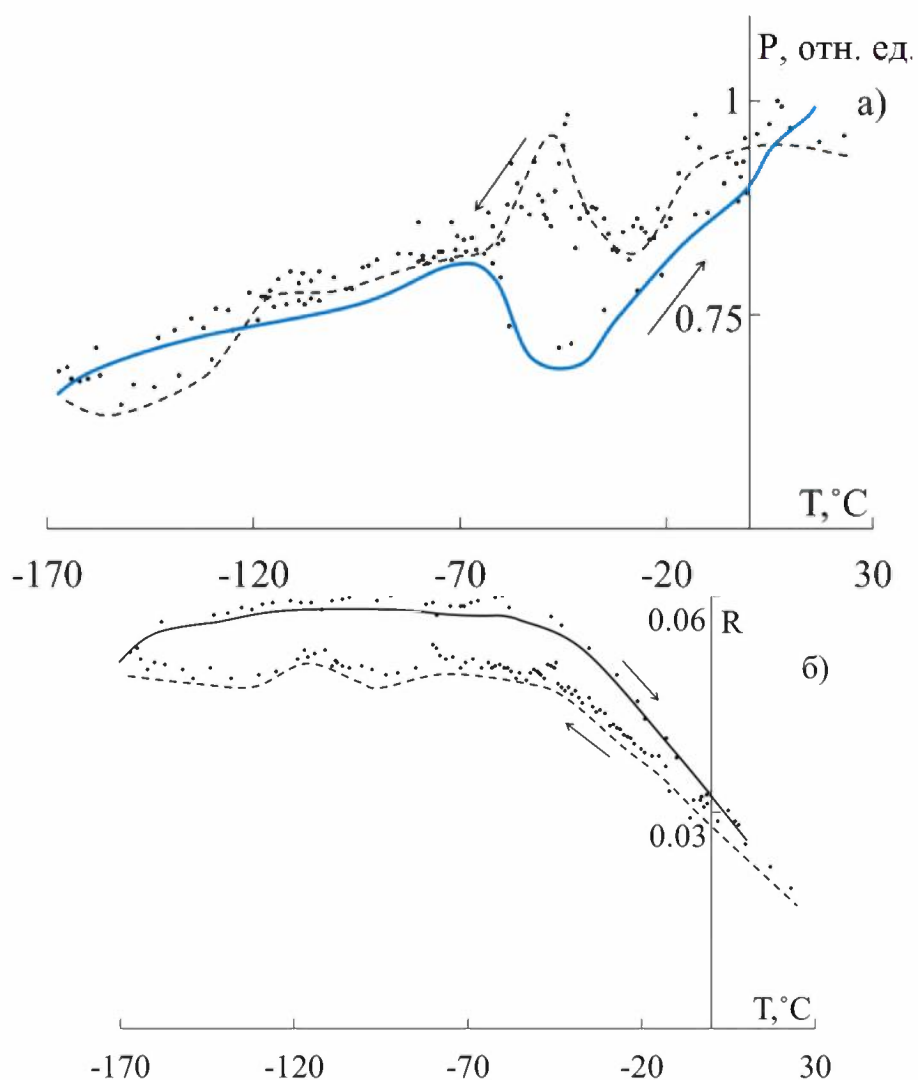


Рисунок 5.21. Зависимости от температуры: а) проходящей через образец мощности микроволнового излучения (в относительных единицах); б) коэффициента отражения.

Образец № 1, повторные измерения. Стрелками указаны направления изменения температуры во времени

Параллельно с микроволновыми были выполнены измерения температуры среды. На рисунке 5.22 представлена зависимость производной температуры по времени dT/dt как функции температуры на участке нагревания образца. По результатам термического дифференциального анализа определены области фазового перехода воды в порах образца (от -20 °C до -40 °C).

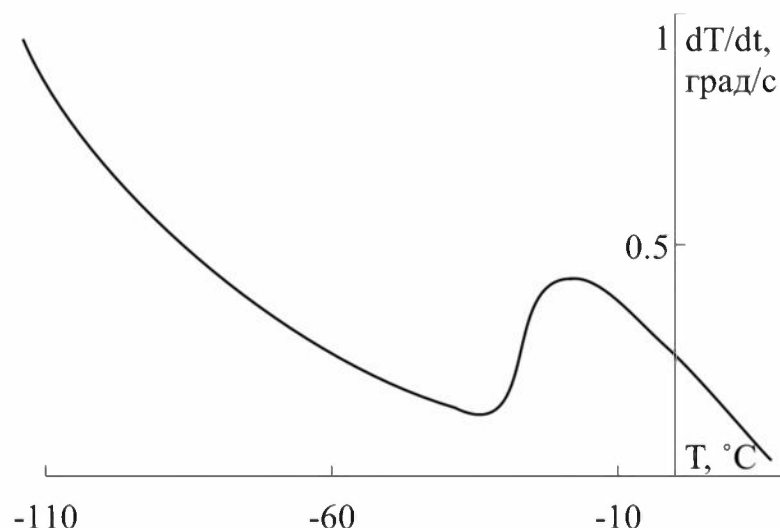


Рисунок 5.22. Производная температуры по времени и зависимости температуры в процессе нагревания. Образец № 1. Значения производной в относительных единицах

Для сравнения были выполнены измерения потерь излучения в неорганических материалах – пеностекле и глине. На рис. 5.23 приведены графики изменения мощности сигнала микроволнового излучения, проходящего через образец пеностекла со средними размерами пор 0,1 мм и весовой влажностью 4 %. Пеностекло имеет некоторое количество пор нанометрового размера, поэтому что процесс замерзания длится до температуры $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наблюдаемый гистерезис потерь пропускания соответствует «нормальному» поведению, для которого потери в поровой воде образца меньше для участка нагревания. То же наблюдали для образца глины.

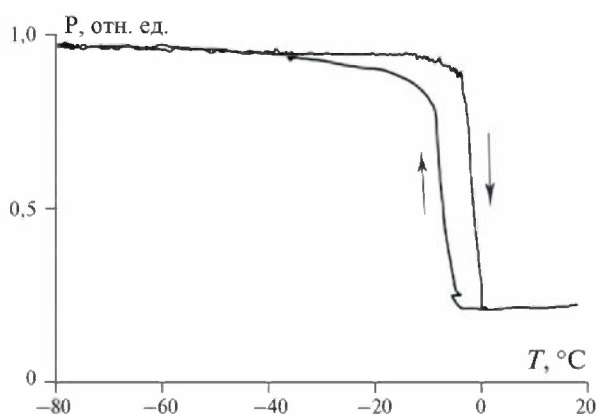


Рисунок 5.23. Изменение мощности излучения на частоте 10 ГГц, проходящего через образец пеностекла со средними размерами пор 0,1 мм. Стрелками указано направление изменения температуры во времени

Таким образом, использование микроволновых измерений параметров образцов композитного криогеля на частоте 11,2 ГГц продемонстрировало эффективность и возможность их дополнения к широко используемым методам изучения внутренней структуры сред. Расширение частотного спектра таких измерений позволит получить более полную информацию о состоянии воды в порках.

Обсуждение результатов. Выполненные температурные измерения относительного значения микроволновых потерь хвои и древесины веток сосны обыкновенной при циклическом изменении температуры в области её отрицательных значений выявили сложный характер этой зависимости. Обнаружен температурный гистерезис потерь как в случае наблюдений температуры в натурных условиях для хвойных веток, так и при лабораторных измерениях для древесины веток без хвои. Такое поведение можно объяснить гистерезисом температуры фазового перехода воды в мелких капиллярах [Schreiber et al., 2001], а также структурными превращениями в растворах и их переохлаждением.

Однако в экспериментах обнаружилось аномальное поведение потерь пропускания для двух участков изменения температуры при охлаждении и нагревании. Оно заключается в том, что более высокие потери наблюдались при нагревании образцов после их охлаждения до -50°C . Обычное поведение для большинства дисперсных сред – обратное, так как в поровом пространстве вода, имеющая более высокое значение фактора потерь, некоторое время не замерзает при понижении температуры. В обратном процессе в порках находится лёд, поэтому на стадии нагрева имеют место меньшие потери пропускания. Этот эффект наблюдается в большинстве мелкодисперсных сред, например в глинах, однако ранее его не принимали во внимание при решении задач дистанционного зондирования холодных слоистых покровов.

Возможное объяснение необычной зависимости микроволновых потерь от температуры для мёрзлых дисперсных сред связано с образованием новой

кристаллической модификации льда – льда 0. Эта модификация образуется из переохлаждённой воды, являясь переходной формой ко льдам Ih или Ic. Лёд 0 является сегнетоэлектриком. Как было показано в работах [Korobeunikov et al., 2002, 2005], если имеется контакт двух сред с высокой разностью статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , то на нём возникает тонкий слой с высокой проводимостью. Проводимость этого слоя может оказаться в 10^5 раз больше, чем проводимость контактирующих сред. Если вода будет переохлаждена ниже $-23\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим образованием льда 0, то дисперсная увлажнённая среда, имеющая высокую удельную поверхность порового пространства, существенно изменяет свои микроволновые характеристики. В случае циклического изменения температуры и при глубоком охлаждении среды в ней ниже $-23\text{ }^\circ\text{C}$ начинает образовываться сегнетоэлектрический лёд 0. При обратном ходе температуры из-за накопления льда 0 и возрастания проводимости среды её ϵ'' оказывается более высоким. В этом случае ϵ'' надо рассматривать с учетом проводимости и ее называют фактором потерь: $\epsilon'' = \epsilon''_d + \sigma/\epsilon_0\omega$, где σ – удельная проводимость, ϵ''_d относится к дебаевскому вкладу (в предыдущих главах $\epsilon''_d = \epsilon''$), ϵ_0 – электрическая постоянная.

Возрастание фактора потерь может наблюдаться в нанопористых средах с высокой удельной поверхностью пор (S), что имеет место для тканей деревьев. Для этого случая при $S \sim 100\text{ м}^2$ выполнена оценка приращения по формуле $\Delta\epsilon'' \approx (N\sigma_0)/(\epsilon_0\omega)$, где N – число, на которое возрастает проводимость воды в контактной плёнке с толщиной h ; σ_0 – доля проводимости среды, определяемая контактными плёнками с толщиной 0,1–1 нм без учёта эффекта её возрастания. Оценка $\Delta\epsilon''$ на частоте 10 ГГц даёт ~ 10 , а на частоте 100 ГГц – ~ 1 . Следует отметить, что значение удельной поверхности пор клеточных стенок может достигать $400\text{ м}^2/\text{г}$ [Колосовская и др., 1986] для влажной древесины. При уменьшении влажности S падает и

для сухой древесины составляет значения порядка единиц квадратных метров.

Вместе с тем эффект неоднозначности потерь не наблюдался для образцов из хвой. Однако материал веток, очищенных от хвой, показал аномальное поведение микроволнового поглощения при циклическом изменении температуры. Следовательно, причина этих отличий заключается в различиях строения тканей древесины и хвой или их химического состава, которые могли приводить к преимущественному образованию сегнетоэлектрического льда.

Вероятная причина разной температурной зависимости микроволнового поглощения материалов хвой и древесины веток связана с различием геометрии пространства, в котором расположены водные растворы. В работе [Бордонский, Орлов, 2017] изучалось образование льда 0 и было установлено, что эта модификация легко образуется в вытянутых наноразмерных порах, что было определено для специального материала SBA-15 (при диаметре пор $\sim 10,8$ нм и их длине около десятков микрометров). Для увлажнённого SBA-15 был обнаружен характерный гистерезис низкочастотных электрических флуктуаций (шумов Баркгаузена), связанный с образованием сегнетоэлектрической фазы ниже -23 °C. При исследовании других нанопористых материалов с порами, форма которых близка к сферической, выраженного гистерезиса шумов Баркгаузена не наблюдалось. По-видимому, эта особенность проявилась при измерениях тканей сосны для микроволнового поглощения при сравнении двух материалов. Древесина, особенно поры оболочек клеток, имеет выраженное волокнистое строение структур, содержащих воду, а хвоя не обладает такой структурой [Правдин, 1964].

В природной среде изменения температуры воздуха относительно медленные. Возникает эффект «закалки» клеток деревьев [Вода..., 1985], что приводит к их адаптации к воздействию низких температур. Это, по-видимому, проявилось в слабом изменении значений микроволновых потерь

для веток сосны в широком интервале температур при их циклическом изменении, в отличие от лабораторных измерений. Эксперименты показали, что даже в случае сильных суточных зимних вариаций температуры воздуха в течение двух недель наблюдений потери пропускания в хвойных ветках сосны имели близкие значения для различных температур и даже совпадали при -5 и -40 °C. Однако эти значения неоднозначно связаны с температурой для некоторых структурных элементов и они определялись тепловой предисторией деревьев.

Совпадение потерь пропускания и, следовательно, ε'' при -5 и -40 °C (см. рис. 5.15.) указывает на наличие в тканях сосны структурных компонент, обладающих особыми свойствами (растворов, кристаллогидратов, связанной воды при их взаимодействии со стенками пор). Затухание в слабо поглощающих средах можно представить приближённой формулой:

$$N = 8,68 \frac{\omega}{2c} \cdot \frac{\varepsilon''}{\sqrt{\varepsilon'}} h, \quad (5.1.)$$

где N – затухание, вызванное поглощением в среде, в децибелах; h – толщина поглощающего излучение слоя. Можно найти изменение N по результатам измерений ε'' в работе [Бордонский и др., 2017] для переохлаждённой объёмной воды и вычислить отношение $N(-5 \text{ °C}) / N(-40 \text{ °C})$ на частоте

5,2 ГГц. Это отношение, согласно расчёту, приблизительно равно 2,5, а в выполненном натурном эксперименте оно составляет значение около единицы. Таким образом, можно предположить, что эффект «закалки» деревьев определяется трансформацией большей части воды, близкой по свойствам к объёмной воде, в связанное состояние при её миграции в поры с диаметром меньше 2 нм.

При плюсовых температурах, напротив, согласно (Калинкевич и др., 2010), обнаружены сильные изменения коэффициентов отражения от хвойного леса (и, следовательно, ε''), что связано с существенными

вариациями концентрации воды, близкой по свойствам к объёмной, в ветках деревьев.

Таким образом, при измерениях прохождения микроволнового излучения через хвойные ветки группы деревьев сосны обыкновенной возраста 40 лет в зимний период обнаружен гистерезис потерь мощности проходящего излучения при суточных изменениях температуры от -5°C до -40°C . При среднем значении потерь пропускания 3 дБ на частоте 5,2 ГГц наблюдалось их изменение в пределах ± 1 дБ.

Установлен аномальный характер гистерезиса потерь, при котором их значения оказались выше для участка нагревания веток сосны, чем для участка охлаждения при одинаковых температурах. Лабораторные исследования на частоте 34 ГГц при циклическом изменении температуры свежеприготовленных образцов показали, что этот эффект имеет место для материала древесины веток; для хвои эффект отсутствовал.

Аномальный характер гистерезиса потерь объясняется:

а) различиями структуры тканей древесины и хвои, содержащей водные растворы: для древесины она имеет преимущественно вид тонких длинных цилиндров нанометровых диаметров, а для хвои эти структуры ближе к округлым формам;

б) образованием в переохлаждённых водных растворах сегнетоэлектрического льда 0 (для чистой воды эта модификация может образовываться при температурах ниже -23°C); такой лёд предпочтительнее образуется в длинных цилиндрических структурах из-за ослабления влияния электрических полей рассеяния на концах тонких цилиндров;

в) возникновением дополнительных потерь из-за появления тонких слоёв высокой проводимости на границах сред с большой разницей статической диэлектрической проницаемости (т. е. льда 0 и тканей дерева).

На этапе охлаждения до температуры -23°C лёд 0 отсутствует, возможно только образование обычного льда Ih. Лёд 0 появляется при дальнейшем охлаждении и обнаруживается при микроволновых измерениях

в области нагревания сред из-за его накопления при низких температурах с последующим разрушением при температурах выше $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вблизи $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ экспериментально наблюдалась однозначность потерь пропускания излучения в ветках сосны в натуральных условиях.

Лабораторные и натурные относительные измерения показали, что поглощение микроволнового излучения неорганическими композитными средами сложного состава, хвоей и древесиной зависит от характера изменения температуры при её циклическом изменении (от скорости изменения, значений граничных температур и т.п.). Тепловая история среды играет важную роль в формировании электрической структуры среды из-за особенностей преобразований льдов различных модификаций в сложноорганизованной структуре. При этом привлечение представлений об образовании льда 0 и его трансформации позволяет понять сложную временную динамику электрофизических характеристик древесных тканей.

5.5. Значение знаний фазовых переходов холодной воды для гидрологии

Температура замерзания воды в обычных условиях находится вблизи $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и варьируется в некоторых пределах в зависимости от наличия в ней растворенных веществ. Некоторые детали процесса фазового превращения и характеристик воды вблизи фазовых процессов изучены недостаточно. Более широкий взгляд на вопрос помогает выделить некоторые направления исследований, которые позволяют по-новому взглянуть на характер гидрологических процессов.

В настоящей работе рассматривается *важная аномалия физических свойств воды – отрицательный температурный коэффициент ее объемного расширения в интервале $-70\ldots +4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Интересно отметить, что в этом интервале существует значительная часть земных оболочек, важных с точки зрения функционирования биосферы.* На рис. 2.13 приведен график среднего значения температуры воздуха в атмосфере.

Обращает на себя внимание тот факт, что отмеченный аномальный интервал температур примыкает к области существования биосферы со стороны низких температур, охватывая практически, все пространство ее физического нахождения. Кроме того, имеют место суточные и годовые изменения температуры, особенно выраженные вблизи поверхности Земли и ее тонких приповерхностных слоях.

На рис. 2.13 выделена область, где возможно существование особой кристаллической фазы – льда 0. Из-за суточных и годовых изменений температуры сред происходит непрерывная трансформация жидкой воды в ее твердые фазы (лед Ih, Ic, 0) и обратно в приповерхностных слоях земной коры и в атмосфере.

Кроме больших объемов, холодная вода существует в поровом пространстве практически любых твердых тел, где при определенных условиях, особенно в наноструктурах, она имеет свойства, близкие к свойствам объемной (свободной) воды. Эту воду классическая гидрология исследует мало, однако, с ее проявлениями приходится иметь дело во многих объектах. Например, в случаях взаимодействия вод рек и водохранилищ с береговыми и донными структурами, техническими сооружениями (плотины, береговые укрепления, конструкции опор и т.д.). То же при эксплуатации систем радио и оптической связи при распространении излучения через дым, пыль, туман, облачность. При дистанционном зондировании необходимо учесть затухания в гидрометеорах и холодных аэрозолях, образующихся, в частности, при извержениях вулканов и падении, с последующим сгоранием, космических тел. В растительности, в почвах и грунтах в холодный период года существует как связанная вода, близкая по физико-химическим характеристикам ко льду, так и незамерзшая метастабильная вода, близкая по структуре и характеристикам к свободной воде. В ледяных структурах, подвергающихся механическим напряжениям и проявляющим текучесть, возникает, согласно представленным исследованиям, особое аморфное состояние льда, промежуточное между кристаллической и жидкой сред.

Состояние воды между 0 °С и +4 °С еще, практически, не исследовано, но на эту область следует обратить внимание, так как данный объект имеет важное прикладное значение. Для такой воды возможно проявление необычных свойств, например, аномалии сдвиговой вязкости при низких скоростях течения из-за существования низкочастотной релаксации [Базарон 2000; Базарон и др., 1999].

Отметим некоторые важные следствия из открытия новой кристаллической модификации льда 0. В атмосфере данный лед появляется при конденсации паров воды или замерзании переохлажденных капель воды микронных размеров. Это может наблюдаться в мезосфере, стратосфере и верхних слоях тропосферы и, следовательно, существенно влиять на химию атмосферы. Например, установлено, что поверхность ледяных частиц влияет на деструкцию озона [Farman, 1985].

В растительных покровах можно ожидать изменение скорости криохимических превращений в порах из-за изменения химического потенциала воды и льда 0 как при фазовом переходе, так и вблизи линии Видома из-за возрастания флуктуаций энтропии и плотности (а также энергии молекул). Известно, что ниже температуры –45 °С возникает гибель растительных клеток [Франкс, 1985]. Этот процесс, возможно, связан с вымерзанием воды в капиллярах наименьших размеров.

В почвах и грунтах, например, в глинах вода не вымерзает до –70 °С. В мерзлой породе возникают дополнительные поверхности раздела: лед 0 – лед Ih (Ic), лед 0 – минеральные частицы, лед 0 – жидкая вода. В случае большой удельной поверхности должны усиливаться процессы выщелачивания и криохимических превращений.

В порах строительных конструкций, в том числе металлических, в северных регионах может происходить ускорение коррозии при температурах –23...–60 °С. Например, в [Яковлева, 2018] было отмечено разрушение хранилищ углеводородов при соблюдении всех правил их эксплуатации в северных районах. Можно предположить особый механизм

разрушения металлов, связанный с электрокоррозией в присутствии сегнетоэлектрического льда 0. В частности, в [Шавлов, 2007] исследовали ускорение коррозии металла при контакте металла со льдом, которое связали с влиянием структурных дефектов льда. В случае вкраплений льда 0 в структуре пор металлов коррозия может быть усилена, так как дефекты в сегнетоэлектриках несут дополнительные электрические заряды [Николаев, Перцев, 1988].

Таким образом, *понимание значения уникальных свойств холодной воды при ее различных проявлениях в гидросфере: в крупных водоемах, в мерзлых структурах, в пористых увлажненных объектах и при круговороте воды позволяет понять многообразие природных процессов в земных оболочках от газовых сред до жидких объектов и твердых тел естественного и искусственного происхождения.*

Выводы

1. Выполненное исследование показало новые возможности радиофизических измерений разнообразных дисперсных сред, содержащих холодную воду, при ее фазовых переходах. Это связано с существованием особых состояний при возникновении сегнетоэлектрического льда 0. Даже незначительные его концентрации, менее 0,1% от общей массы объекта, могут быть зарегистрированы из-за возникновения плазмонных эффектов. Плазмонные эффекты существенно усиливают рассеяние и поглощение микроволнового излучения.

2. Примером необычных электромагнитных характеристик является гистерезис микроволновых потерь древесной растительности при циклическом изменении температуры среды, проходящей через значение - 23 °C.

3. Другой особой температурой при нормальном давлении является значение -45 °C, соответствующее точке на линии Видома, локусе повышенных флуктуаций плотности и энтропии холодной воды. В этой точке

предполагается ускорение криохимических превращений с участием воды, которые могут исследоваться методами микроволновой спектроскопии.

4. Микроволновые методы могут использоваться для разработки диагностик состояния конструкций технических систем и устройств, функционирующих в районах Арктики и Субарктики.

Глава 6. ХОЛОДНАЯ ВОДА И НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В РАДИОФИЗИКЕ

Микроволновые методы эффективно применяются в исследованиях земных оболочек. Их совершенствование возможно при создании более качественной аппаратуры и улучшения ее параметров, разработке новых методик измерений, углублении знаний о структуре и электромагнитных характеристиках воды. В данной главе представлены результаты работы в указанных направлениях, прежде всего для использования результатов, полученных при радиофизических исследованиях холодной воды.

6.1. Использование свойств холодной воды в спутниковой гидрологии

Электромагнитные характеристики сред, содержащих воду, существенно зависят от ее фазового состояния. Три известные температурные точки аномалий находятся в интервале $-70...+4$ °С при нормальном атмосферном давлении. Эти точки приведены на шкале температур фазовых переходов жидкой воды – рис. 6.1. На рисунке отмечены также температуры T' и T'' , ограничивающие область существования холодной воды.

Рис. 6.1 дает представление о некоторых возможностях использования этой шкалы. Оценим эти возможности.

1. $T' = +4$ °С граница температурной области, ниже которой плотность воды убывает и где существует наиболее выраженные ее аномалии. При этой температуре обнаружено резкое падение прочности воды на разрыв при отрицательных давлениях (глава 1).

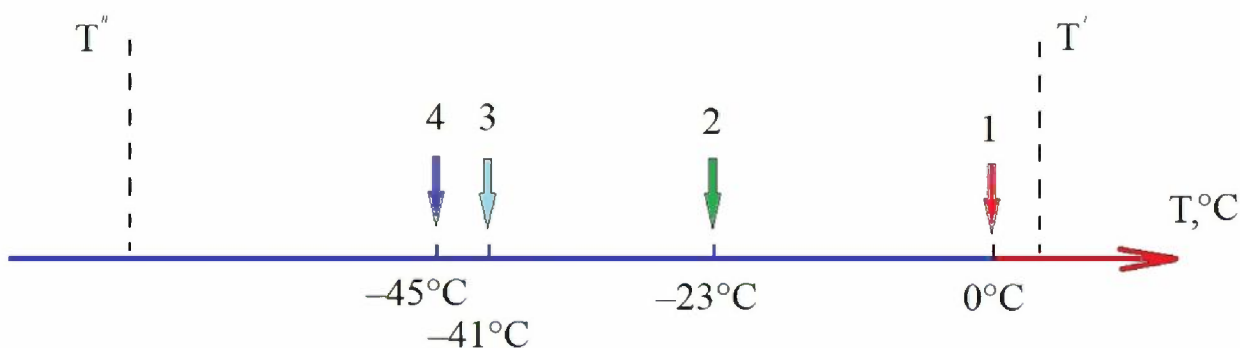


Рисунок 6.1. Шкала температур фазовых переходов объемной жидкой воды в области отрицательных температур при давлении 0,1 МПа, выделены аномальные области на основе известных теоретических и экспериментальных исследований физико-химических особенностей воды [Chaplin, 2024]: 1 – точка перехода жидкость – твердое тело, 2 – граница образования льда 0 из переохлажденной воды, 3 – температура гомогенной нуклеации, 4 – точка на линии Видома, исходящей из второй критической точки, штриховые линии соответствуют T' и T'' – границы областей ΔT_A , где существует холодная вода с аномалиями физических характеристик. $T' = +4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_0 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_x = -23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\Gamma} = -41\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_B = -45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T'' = -68\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Данное значение температуры фигурирует также в оригинальном методе опреснения воды [Boo, 2020], представленном на рис. 6.2. В методе низкополярный растворитель динзопропил-амин (DIPA) смешивают с соленым водным раствором. При $+5^{\circ}\text{C}$ (T_L) формируются кристаллы, которые осаждаются на дно емкости. Далее кристаллы извлекаются из емкости и их нагревают до $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_H'). При этом кристаллы распадаются на воду и растворитель, который используется повторно. Обе жидкости расслаиваются из-за разности плотностей. Этот метод потенциально пригоден для получения дистиллированной воды при меньших затратах, чем в методе испарения воды. Метод оказался эффективным при данной конкретной температуре образования кристаллов ($+5\text{ }^{\circ}\text{C}$), содержащих воду.

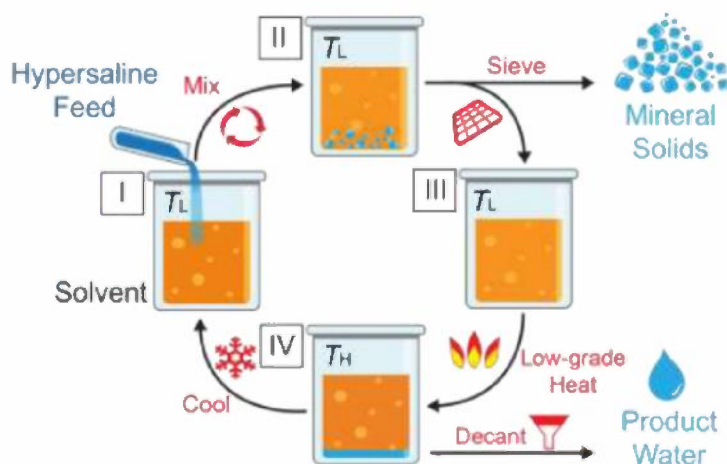


Рисунок 6.2. Схема, иллюстрирующая принципы работы экстракции растворителем при разной температуре для выделения пресной воды из высококонцентрированных рассолов. Растворитель с низкой полярностью и растворимостью в воде, зависящей от температуры, извлекает всю воду из гиперсоленого сырья, вызывая осаждение солей. Твердые осадки отфильтровывают, оставляя насыщенный водой растворитель. Умеренный перепад температуры, обеспечиваемый низкопотенциальным теплом, снижает растворимость растворителя в воде, что приводит к разделению фаз с получением опресненной воды

2. $T_0 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ при нормальном атмосферном давлении - хорошо известная температура фазового перехода, которая является аномалией в ряду гомологов воды. Данная особенность открывает широкие возможности для дистанционного зондирования гидросферы.

Образование льда в поверхностных слоях водных объектов или вкраплений воды в ледяных телах резко изменяют затухание электромагнитного излучения в них, коэффициент отражения и интенсивность рассеяния. Метод регистрации в природных структурах фазового перехода по электромагнитным характеристикам (метод фазового перехода), на этой основе, широко используется в практике дистанционного зондирования.

Один из примеров – определение границы ледяного покрова Северного ледовитого океана при зондировании из космоса [Тихонов и др., 2014], имеющий важное значение для нахождения радиационного баланса земной поверхности.

3. $T_x = -23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ниже этой температуры начинается образование особой метастабильной кристаллической модификации – сегнетоэлектрического льда 0. Как показывают выполненные эксперименты, интервал образования льда 0 простирается до значения температуры около $-100\ldots-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эта особая область температур представляет большой интерес, вследствие широкого распространения температур $-23\ldots-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере Земли и приповерхностных слоях земной коры. При конденсации водяного пара на поверхность диэлектрических аэрозольных частиц с образованием пленок воды и их последующим замерзанием должен образовываться лед 0. Процесс начинается при температурах несколько ниже $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как при конденсации пара выделяется теплота фазового перехода и, если из-за нагревания эта температура превысит данный порог, то образуется лед Ih. Если на больших высотах давление пара низкое, то для конденсации требуется пониженная температура. Действительно, серебристые облака, образующиеся в районе полюсов, возникают в летнее время в мезосфере, когда температура на высотах $80\ldots 90\text{ км}$ уменьшается до $-120\ldots-140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Первые результаты обнаружения серебристых облаков с использованием микроволновой радиометрии приведен в главе 3. Предполагается, что эффект рассеяния излучений определяется резонансом поверхностных плазмонных мод колебаний.

4. $T_H \sim -41\ldots-42\text{ }^{\circ}\text{C}$. Долгое время считалось, что ниже этой температуры жидкая метастабильная вода не может существовать. Однако в (Selleberg, 2014) при использовании метода испарения капель воды микронных размеров в вакууме удалось достичь температуры $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$ на время порядка миллисекунды и определить структурные параметры воды с использованием импульсного рентгеновского лазера фемтосекундной длительности. Полученные результаты подтвердили существование линии Видома и, следовательно, второй критической точки воды. Таким образом, верхняя граница области «no man's land» передвинулась со значения $-37\ldots-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ на $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Данные результаты показывают, что в случае относительно быстро протекающих процессов, которые доступны исследованию дистанционными электромагнитными методами можно наблюдать быстрые фазовые переходы в области температуры от -37°C до -46°C . Такие процессы могут происходить в облачных образованиях, твердых телах с жидкими включениями (например, в морском льду и мелкодисперсных горных породах, растительных тканях).

Задачи изучения природных объектов с учетом самых низких значений температур существования жидкой воды еще предстоит определить.

5. $T_B = -45^{\circ}\text{C}$. Температура на линии Видома при давлении вблизи 0,1 МПа достаточно хорошо экспериментально и теоретически установлена. Значение этой точки еще необходимо установить для развития микроволновых методов изучения природных объектов.

Вместе с тем, как и в случае с критическими явлениями вещества в жидком состоянии, возможны проявления необычных физико-химических свойств с участием воды при данной температуре. Можно отметить некоторые из них: остановка взаимной диффузии частиц, сильное затухание звуковых волн и рассеяние лазерных лучей, расходимость теплоемкости и теплопроводности, тепловые возмущения не рассасывающиеся в течение многих часов. Возрастание флуктуаций энтропии, плотности и энергии, а также их длины корреляции должно приводить к специфическим эффектам самоорганизации. Например, при химических взаимодействиях водорода с поверхностью силикатных материалов, на которых расположены молекулы гидроксила, предполагается реакция хемосорбции с образованием возбужденного слоя молекул воды. Такое состояние может привести к усилению внешнего электромагнитного излучения на линиях перехода воды (водяного пара), возможно, на линиях вращательного спектра 22,2 ГГц или 183,3 ГГц. При пересечении линии Видома с изменением давления в мерзлой дисперсной среде, содержащей ледяные частицы, может наблюдаться взрывная неустойчивость твердого тела из-за разрушения связей в каркасе

среды. Такое явление обнаружено для соленого льда при температурах ниже $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и высоких давлений [Фатеев, 2001].

6. $T'' = -68 \dots -70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Граница температуры аномалии холодной воды. Ее можно исследовать при известных технологиях получения только в пористых телах. Как было установлено в настоящей работе, некоторые возможности ее получения связаны с созданием пластического течения вдоль базисных плоскостей кристаллов льда при данных температурах.

Исследование характеристик воды на границе, где аномалия исчезает представляет теоретический и, возможно, практический интерес для регионов планеты, где такая температура наблюдается – это Антарктида. Существующие климатические изменения приводят и к локальным понижениям температуры воздуха не только в районах Антарктиды.

Поэтому в перспективе изучение поведения воды вблизи $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ интересно как с точки зрения поведения устойчивости больших масс льда, так и изменения электрофизических и электрохимических характеристик дисперсных сред.

7. Из выполненных в настоящей работе исследований следует, что появление при фазовых переходах сегнетоэлектрического льда 0 при его контакте с другими видами льда или любыми диэлектриками возникают нанометровый слой с повышенной электропроводностью. При этом в ледяных образованиях возникают плазмонные эффекты, существенно изменяющими электромагнитные поля. Этот эффект, например, проявляется в хорошо известном гигантском комбинационном рассеянии света, позволяющим усилить рассеяние излучения в $10^{10} \dots 10^{12}$ раз по сравнению с эффектом без плазмонного усиления полей. В случае с малыми диэлектрическими частицами, покрытыми льдом 0, резонанс поверхностных плазмонных мод, по нашей гипотезе, приводит к возрастанию рассеяния, которое наблюдается при свечении серебристых облаков. Это явление может наблюдаться не только в мезосфере, но и в нижних слоях атмосферы и представляется перспективным для дальнейших исследований.

6.2. Структура воды и некоторые направления радиофизических исследований в ее различных фазовых состояниях

Более глубокое понимание свойств воды возможно при изучении ее структурных особенностей. Под теорией структуры жидкости понимается статистическая закономерность межмолекулярных расстояний и ориентаций, характерных для плотно упакованных систем. До недавнего времени существовали разнообразные теории воды, порой исключаящие друг друга. Например, теория квазикристаллической структуры жидкости (Френкель), теория газообразного состояния (Ван-дер-Ваальса), теория однородной среды, связанной силами сцепления (Бернал), образование ассоциатов из молекул воды и другие. Эти теории могли объяснить лишь частные свойства воды. Особо неудовлетворительной были теория плавления и кристаллизации. Моделирование кристаллизации приводило к стеклованию.

В последние два десятилетия в теории и экспериментальном изучении воды произошли заметные сдвиги. Еще в 1976 г. [Speedy, Angell, 1976], обнаружили термодинамическую сингулярность при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в [Poole et al., 1992] была высказана гипотеза о существовании второй критической точки воды перехода жидкость-жидкость (LLCP), находящейся в области глубокого переохлаждения и высокого давления. Ее можно представить как источник наблюдаемых термодинамических аномалий. В соответствии с LLCP существуют две жидкости: высокой плотности (HDL) и низкой плотности (LDL), находящиеся в этой точке в метастабильном равновесии. Существование LLCP было затем подтверждено числовыми методами для молекулярных моделей. Важным подтверждением существования LLCP явилось обнаружение полиаморфизма при низких температурах: аморфного льда низкой плотности (LDA) и высокой плотности (HDA), разделяемых границей перехода первого рода и соответствующих стеклообразному состоянию жидкостей LDL и HDL. Затем две особых локальных структуры были обнаружены экспериментально.

В ряде работ теоретически определены параметры LDL и HDL структур, в том числе их концентрационные зависимости от температуры и давления. Например, в работе [Martelli, 2019], были найдены радиальные функции распределения, размеры кластеров и их процентное соотношение в объеме, а также исследованы кластеры, состоящие из гексагональных (6 молекул воды) и пентагональных структур (пять молекул воды) в виде колец. На рис. 6.3 – 6.5 представлены некоторые результаты из цитируемой статьи.

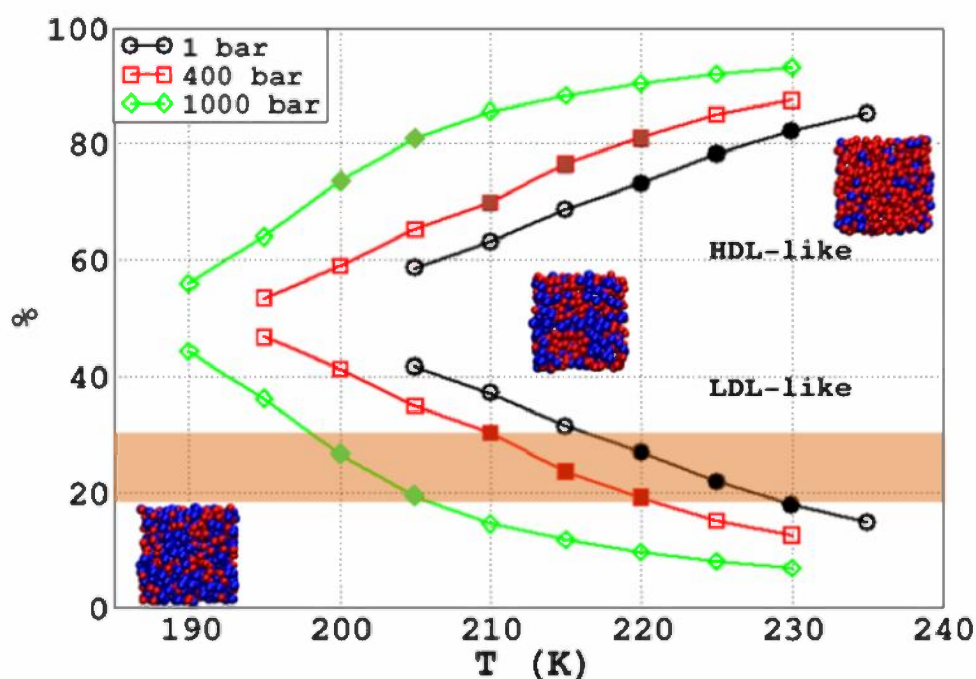


Рисунок 6.3. Процент HDL -подобных и LDL -подобных молекул, рассчитанный на основе LSI для охлаждения при 1 бар (черные кружки), при 400 бар (красные квадраты) и при 1000 бар (зеленые ромбы) соответственно. Закрашенные символы представляют собой точки состояния на соответствующих линиях Видома. Цветная полоса подчеркивает критическую концентрацию. Три репрезентативных снимка описывают местную среду при 400 бар и 230 К, 215 К и 195 К. Красные сферы представляют среду, подобную HDL, а синие сферы представляют среду, подобную LDL

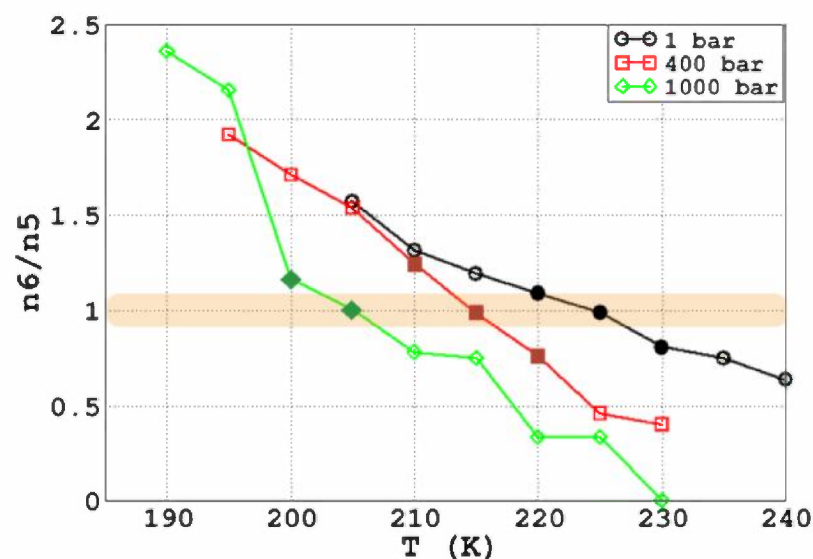


Рисунок 6.4. Температурная зависимость соотношения гексагональных (n_6) и пятиугольных (n_5) колец для трех давлений. Цветная линия подчеркивает точку перехода, а закрашенные символы отмечают значения в соответствующей температуре на линии Видома.

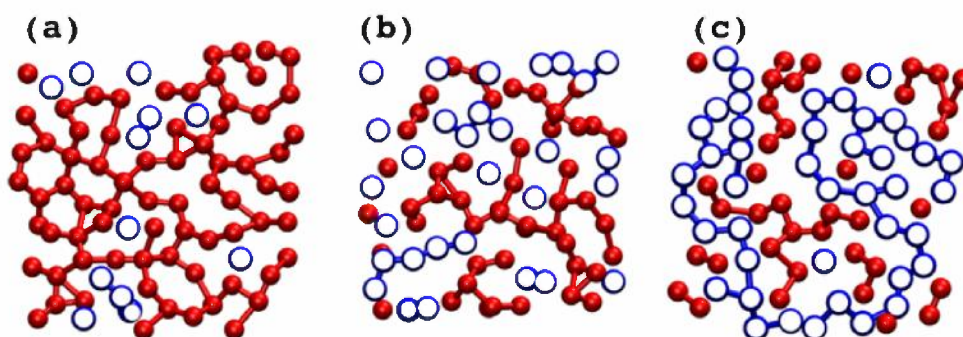


Рисунок 6.5. Двумерные срезы LDL-подобной сети (синие, открытые сферы) и HDL-подобной сети (красные, заполненные сферы) при 400 барах и трех температурах: $T = 230$ К (a), $T = 215$ К (b), и $T = 195$ К (c).

Таким образом, важным направлением исследований является установление связи современных теоретических положений о структуре воды и их проявления в макроскопических свойствах, наблюдаемых в природных объектах (водоемах, гидрометеорах, снежно-ледяных образованиях, мерзлых дисперсных средах), особенно в интервале температур $+4 \dots -70$ °С.

Даже чисто качественно рассмотрение результатов, приведенных на рис. 6.3 – 6.5, помогает сделать практические выводы. Например, на рис. 6.4

построены температурные зависимости отношения чисел гексагональных и пентагональных колец (n_6/n_5). Это отношение при давлении 1 бар около 0,6 при 240 К (–33 °С) достигает единицы при –48 °С (т.е. на линии Видома для этого давления) и далее растет по мере понижения температуры. Однако при давлении 1000 бар отношение n_6/n_5 близко к нулю при –43 °С. Можно предположить, что низкое значение данного отношения соответствует появлению объемной высокотемпературной воды, так как при этих параметрах в структуре отсутствуют гексагональные образования, которые характерны для льда Ih.

6.3. Развитие атомной теории структуры воды

В работах [Першин, 2014; Бункин и др., 2006; Pershin, 2008] было показано, что ядерные спины водорода оказывают сильное влияние на микроволновые характеристики воды на относительно низких частотах в области вращательного спектра молекул. Ядерные взаимодействия могут объяснить образование двух видов кластеров LDL и HDL. Это связывается с переходами между состояниями орто- и пара- воды, в которых суммарный спин атомов водорода равен 1 (для ортомолекул) или 0 (для парамолекул) [Бункин и др., 2006]. Объяснение связывается с двумя квантовыми состояниями, проявляющимися при особых температурах, для которых имеет место резонансное условие $kT = h\Omega$ – равенство кванта тепловой энергии и кванта вращательной энергии орто-пара спиновых изомеров воды [Першин, 2014; Бункин и др., 2006; Pershin, 2008]. Были предсказаны особые температурные точки воды: –23 °С, –6 °С, +4 °С, +20 °С, +37 °С, а для льда –140 °С, –80 °С, –40 °С.

Данные представления находят экспериментальное подтверждение. В [Kilaj et al., 2018] было выполнено разделение орто и пара-воды, которое

показало различие в скорости химических взаимодействий. Квантовые эффекты наиболее сильно выражены при сверхнизких температурах [Чаповский, Мамрашев, 2020]. Однако они могут быть заметными и при температурах 200...230 К при определенных условиях. Значения этих температур для холодной воды представлены на рис. 6.6.

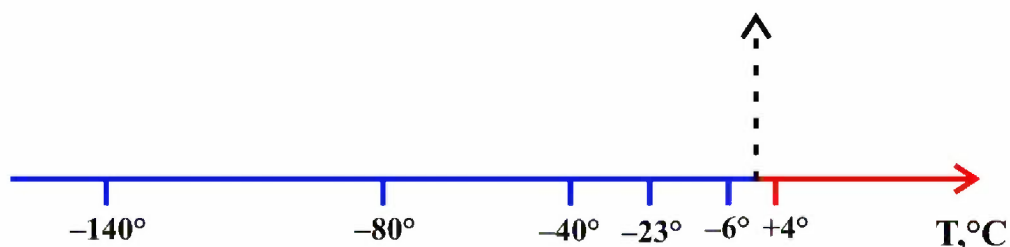


Рисунок 6.6. Ось температур с выделенными значениями, при которых возможны проявления особых электромагнитных свойств из-за ядерных спин-изомерных превращений молекул жидкой воды и льда.

Сравнивая рисунки 6.6 и 6.1, можно видеть совпадение значений температур $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, и близость некоторых областей температур: $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ с температурой на линии Видома $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, и $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ на границе холодной воды $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Особый интерес могут представлять значения $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, для которых еще не выполнены исследования.

6.4. Исследование больших масс льда

А) *Генерация низкочастотных акустических и электромагнитных колебаний.* Крупные массы льда по причине механической неустойчивости являются вероятным источником интенсивных акустических колебаний. Такие колебания были совершенно случайно зарегистрированы в исследованиях акустических шумов на леднике Росса в Антарктиде [Chaput et al., 2018]. Сигналы напоминали «грохот» или «удары в огромный барабан». В течение 2-х лет наблюдали то, что поверхностный слой фирнового льда непрерывно «поёт». Характерная частота колебаний $\sim 5\text{ Гц}$, шумы возникали при ветре и изменении температуры. Известно, что ледники Антарктиды в настоящее время очень нестабильны [Котляков и др., 2017].

Также наблюдали микроволновое излучение. Оно было зарегистрировано исходящим из ледяного щита Антарктиды в частотном интервале 30...800 МГц с использованием аппаратуры, установленной на шаре, летающим в стратосфере на высоте 37 км (АНИТА) [Gorham P.W. et al., 2018]. Зонд АНИТА запускало НАСА для поиска радиоизлучений, созданных торможением нейтрино, по отражённому излучению, возникающему в атмосфере, от ледяного покрова. Однако неожиданно был обнаружен импульсный радиосигнал из внутренних областей ледяного щита, происхождение которого не удалось объяснить космическими частицами.

Б) *Неустойчивости и структурообразование* в больших массах льда требуют специального исследования, здесь можно ожидать эффектов фокусировки излучений, их усиления и резонансов.

Мониторинг подвижек ледяных образований возможен с использованием спутниковых радаров с синтезированной апертурой (РСА) – рис. 6.7. Разрешение по поверхности таких систем составляет 1...10 м. При построении радиоизображений области с пластически деформируемым льдом из-за повышенного рассеяния на волнах течения будут выглядеть как более яркие.



Рисунок 6.7. а) – Предполагаемая схема радиозондирования с использованием РСА в диапазонах, близких длинам автоволн пластического течения; б) – ожидаемая более «яркая» область ледника на радиоизображении, где возникают периодические структуры, рассеивающие излучение радара

В) *Детектор сейсмических волн и волн в водной среде*. На рисунке 6.8. приведена схема такого детектора. Детектирование волн в водной среде

основано на возникающем пластическом течении льда и изменении его радиофизических характеристик.

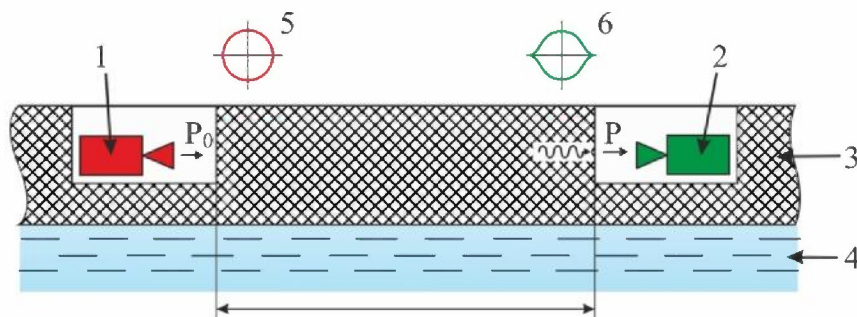


Рисунок 6.8. Предполагаемая схема регистрации сейсмических волн и волн в водной среде по деформациям ледяного покрова. 1 – излучатель с круговой поляризацией; 2 – приёмник излучения; 3 – ледяной покров; 4 – водная среда; 5, 6 – поляризационные диаграммы мощности (6 – искажённая диаграмма из-за нелинейности среды при её пластической деформации)

Искажения поляризационной диаграммы, например, первого параметра Стокса в различных базисах будут определяться деформациями льда. Преимущество детектора – принципиальная возможность регистрации волновых движений воды водоёма с периодом до часов и суток. Возможна регистрация и сейсмических импульсов, а также разгрузок термических напряжений льда в виде уединённых волн – рисунок 6.9.

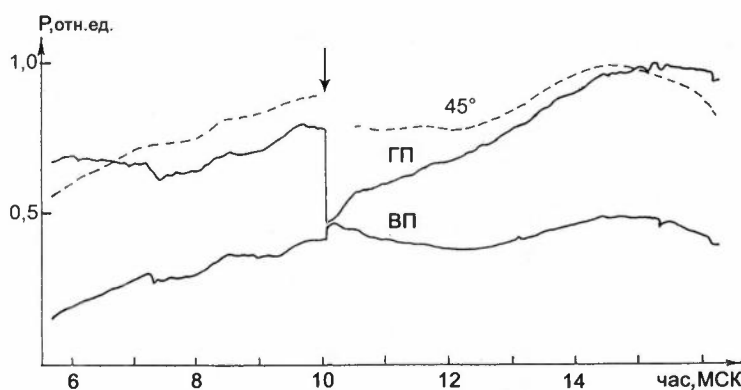


Рисунок 6.9. Записи изменений принимаемой мощности излучения в относительных единицах на длине волны 2,3 см в 10:05 МСК (московского времени) 26.02.1998 г. при прохождении уединённой волны через ледяной покров Баргузинского залива оз. Байкал (отмечено стрелкой). ГП, ВП, 45° – графики для сигналов на соответствующих линейных поляризациях

6.5. Новый способ получения глубоко переохлаждённой воды и осуществления криохимических превращений

Возникновение во льду пластического течения приводит к исчезновению кристаллического состояния среды. Это состояние наблюдали в опытах по изучению среды методом дифракции рентгеновских лучей для образцов, находящихся в замкнутом пространстве в прочных металлических кюветах [Силонов, 2011]. Аморфизацию льда наблюдали и при микроволновых измерениях для образцов, расположенных в металлических волноводах при их нагревании от температуры -140°C до 0°C . В эксперименте достигалась пластическая деформация льда при термических напряжениях как из-за градиента температуры, так и различия температурных коэффициентов расширения и сжатия материалов. Было установлено возникновение экстремума пропускания льда при -45°C . Данная температура соответствует аномалии холодной воды на линии Видома при давлении вблизи $0,1\text{ МПа}$ из-за существования второй критической точки воды. Выполненное в настоящей работе исследование показывает принципиальную возможность получения воды, близкой по свойствам к метастабильной объёмной воде, при температурах от 0°C до -120°C и любых давлениях.

На линии Видома известны повышения флуктуаций энтропии и плотности вещества, что также связано с ростом флуктуаций энергии молекул воды. Из-за возрастания флуктуаций энергии возрастает вероятность преодоления барьера реакций с участием воды и, следовательно, их ускорения по сравнению с уравнением Аррениуса. Если какие-либо химические соединения помещены в ледяную матрицу при температуре и давлении на линии Видома, а также подвергнуты пульсирующему давлению, то можно ожидать ускорения химической реакции (механохимическое превращение вблизи линии Видома). Регистрация таких явлений возможна методами микроволновой спектроскопии.

6.6. Итоги и перспективы исследований

1. После длительного периода накопления результатов изучения свойств воды наблюдается прорыв в понимании проблемы ее необычных физико-химических и радиофизических характеристик. Были разработаны математические модели, которые опробованы в многочисленных работах по вычислению параметров воды методами молекулярной динамики и Монте-Карло. С другой стороны, совершенствовались экспериментальные методы, особенно методы спектрального и рентгеноструктурного анализа. В настоящей работе показана эффективность радиоспектроскопии для работы в данном направлении. Полученные результаты позволили, по крайней мере качественно, понять десятки аномалий жидкой воды. Из них наиболее яркие относятся к области температур от $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Принципиально важно развивать разработку радиометрических методов из-за возможности возникновения усиления рассеяния радиотепловых сигналов при плазмонных эффектах в мерзлых средах в области температур существования холодной воды, что существенно расширяет возможности радиометрии. При фазовых превращениях в них происходит образование сегнетоэлектрического льда 0 и, возможно, льда XI, что и приводит к плазмонным эффектам. Пример – свечение серебристых облаков в широком интервале частот.

3. Другое направление развития исследований связано с совершенствованием пространственной разрешающей способности микроволновых радиометрических систем путем установки их на приземные летательные аппараты (легкомоторные самолеты, дельталеты, БПЛА и т.д.). Разрешение возрастает и при использовании частот до 300-500 ГГц, так как в этой области дополнительно существенно изменяются электромагнитные характеристики природных объектов из-за образования диссипативных структур, особенно вблизи фазовых переходов воды. Поэтому необходимы

исследования диэлектрических характеристик холодной воды в террагерцовом диапазоне.

4. Остается ряд вопросов соответствия теории и эксперимента для электромагнитных свойств холодной воды, поэтому требуется постановка новых экспериментов для их уточнения. Примером является задача определения диэлектрических характеристик холодной воды вблизи линии Видома в нанопорах с различной их геометрией из-за сильного изменения давления воды в них.

5. В данном исследовании обращено внимание на общность свойств воды, определяемом аномалией ее объемного расширения. Был выделен объект – «холодная вода», свойства которой определяются взаимодействием двух структур – LDL и HDL. Выполнены эксперименты, определены наиболее важные для практических целей температурные участки и значения температур, где можно ожидать проявления ее необычных электромагнитных свойств. На некоторых примерах показано возможное их проявление и указаны перспективы исследований и практических применений, прежде всего в области дистанционного зондирования в микроволновом диапазоне.

6. Особенностью нашего исследования является отсутствие деления свойств воды границей вблизи $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, как это часто происходит в гидрологии и криологии. Два отмеченных направления, на самом деле, тесно переплетаются, так как особенностью поведения воды является ее склонность к переохлаждению. Это поведение было известно, но не находило удовлетворительного теоретического объяснения. На основе современной физико-химической теории воды границей особого состояния воды является значение $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при давлении $0,1\text{ МПа}$).

7. Многие аспекты свойств воды в диссертации не затронуты. К ним относится электромагнитное поведение изотопов воды, которые хотя и содержатся в природных водах в небольших количествах, но могут существенно влиять на радиофизические характеристики исследуемого объекта. К другим интересным вопросам относится микроволновое

поведение орто- и пара- воды. Они связаны с областью квантовой физики. По имеющимся данным переходы между уровням энергии орто- и пара- воды должны наблюдаться при определенных температурах для холодной воды.

8. Можно отметить и проблему изучения биосферы методами дистанционного зондирования. Ранее считалось, что замерзание воды полностью блокирует биологические процессы. Однако в свете результатов исследования электромагнитных характеристик холодной воды, такой вывод не является абсолютным, так как сильные флуктуации ее плотности и энтропии наблюдаются при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ на линии Видома.

Таким образом, выполненное исследование показывает направления дальнейших работ в радиофизике и их перспективность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования был выделен особый природный объект – холодная вода. Его выделение обосновано аномальными термодинамическими и электромагнитными характеристиками объекта. Эта вода рассматривается для различных интервалов температур, где существует обычная жидкая вода при температурах от 0 °С до +4 °С (при нормальном атмосферном давлении) и переохлажденная вода в интервале температур от –70 °С до 0 °С.

Работа носит экспериментальный характер, она базируется на новейших теоретических и экспериментальных исследованиях микроструктуры воды, определяемых существованием и взаимодействием двух компонентов: LDL и HDL – воды низкой и высокой плотности. Исследования различных фазовых состояний воды привели к установлению того факта, что электромагнитные характеристики определяются, в основном, характеристиками холодной воды. Чистый лед по своим параметрам близок к диэлектриками или протонным полупроводникам. Однако реально существующие мерзлые структуры содержат в своем составе незамерзшие структурные элементы: жидкие включения, пленки. Кроме того, жидкие образования возникают при разнообразных воздействиях на лед, при деформациях, волновых движениях, радиационных воздействиях, на контактах с другими веществами. Возникающие электрофизические особенности различных фазовых состояний воды могут быть использованы для интроскопии мерзлых объектов и дистанционного зондирования. Наибольший интерес для гидрологии представляет радиозондирование, вследствие достаточно большой проникающей способности радиоволн в лед и дисперсные среды.

Находясь в неустойчивом равновесии в природных объектах (облачность, почва и грунты, соленые льды и ледники) холодная вода, в соответствии с законами синергетики при протекании через них потоков вещества и энергии, может образовывать диссипативные структуры, которые,

как представляется, играют роль индикаторов при решении разнообразных задач радиофизики.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Основные защищаемые положения диссертационного исследования **подтверждены** следующими результатами:

В области изучения холодной воды (при температурах $-70...+4$ °C), обладающей аномальными электрофизическими и термодинамическими свойствами

1. Проведен анализ состояния проблемы, связанной с физическими свойствами холодной воды при температурах $-70...+4$ °C, находящейся в свободном состоянии и в различных природных увлажненных дисперсных средах гидросферы (растительность, мерзлые грунты, ледяные покровы, атмосферные аэрозоли). Установлена необходимость более глубокого изучения электромагнитных характеристик воды в данном интервале температур и недостаточность соответствующих теоретических и экспериментальных исследований: отсутствие адекватной модели и измеренных значений микроволновой диэлектрической проницаемости воды при температурах ниже -20 °C; отсутствие знаний о микроволновых характеристиках при фазовых переходах холодной воды и льда, а также их проявлений в электромагнитных процессах, основанных на современных физико-химических представлениях о структуре воды в виде кластеров LDL и HDL.

2. В выполненных радиофизических экспериментах показано существование ранее неизвестных электромагнитных и термодинамических особенностей воды в границах температурного интервала $-70...+4$ °C: образование метастабильного сегнетоэлектрического льда 0; появление медленных волн пластического течения с длиной волны ~ 1 см; линия

Видома при температуре $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, для давления $0,1\text{ МПа}$, связанная со второй критической точкой воды.

3. Усовершенствована электродинамическая модель Дебая и экспериментально получены зависимости действительной и мнимой частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости объемной воды для интервала температур $-130\dots+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ в частотном интервале $1\dots300\text{ ГГц}$. Впервые выполнены измерения двух частот релаксации воды для температур $-70\dots+4\text{ }^{\circ}\text{C}$, что позволило определить диэлектрическую проницаемость объемной воды в порах силикатного материала для всего интервала частот микроволнового диапазона в области глубокого переохлаждения с точностью $\sim 5\%$ (ранее разброс значений оценок диэлектрической проницаемости по существующим моделям для глубоко переохлажденной воды составлял значения до сотен процентов).

4. Из радиофизических экспериментов следует существование новой метастабильной кристаллической модификации – льда 0, образующегося при давлении $0,1\text{ МПа}$ и температурах ниже $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Обладая сегнетоэлектрическими свойствами, эта модификация в составе с другими льдами (Ih и Ic), а также на контакте с диэлектрическими средами образует нанометровые слои с высокой электропроводностью, что приводит к возникновению плазмонных явлений, которые резко изменяют электромагнитные характеристики дисперсных сред.

5. При лабораторных и натурных радиолокационных измерениях ледяных структур вблизи частоты 13 ГГц обнаружены волны течения пластической деформации пресного льда с длинами волн $\sim 1\text{ см}$. Такие волны обнаружены в пресном льду впервые. По современным исследованиям аналогичные волны открыты для металлических кристаллов. В случае льда открывается возможность их исследования радиофизическими методами в объеме мерзлых сред, например, при различных стадиях течения ледников.

6. Показано изменение микроволновой экстинкции растворов ряда химических соединений при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ на линии Видома, что подтверждает

существование второй критической точки холодной воды вблизи $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $\sim 100\text{ МПа}$. Выдвинута гипотеза об ускорении криохимических превращений вблизи линии Видома и получены ее доказательства при микроволновой спектроскопии дисперсной среды, наполненной растворами перекиси водорода, йодистого калия и газообразного водорода по изменению затухания в узком интервале температуры $\sim 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Эти результаты доказывают вынесенное на защиту положение 1.

Исследования диэлектрических характеристик холодной воды

1. Представлена модифицированная электромагнитная модель Дебая относительной диэлектрической проницаемости, основанная на современных представлениях о структуре воды в виде кластеров легкой (LDL) и тяжелой (HDL) воды. В модели рассмотрены две частоты релаксации холодной воды в частотном диапазоне от 1 ГГц до 300 ГГц в интервале температур $+4\ldots-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ее стекловании при $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Представленное физическое обоснование модели было полностью подтверждено в 2023 г. в работе зарубежных исследователей, где было дополнительно выполнено измерение диэлектрической проницаемости в терагерцовом диапазоне, однако только для «теплой» воды (для температур выше $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) [Vinh et al., 2023].

2. Модель базируется на впервые выполненных резонаторных измерениях действительной и мнимой частей относительной диэлектрической проницаемости в резонаторе повышенного размера и одновременных измерениях на типах колебаний в прямоугольном резонаторе H_{102} и H_{103} . Усовершенствованная методика измерений устранила влияние неоднородностей увлажненной дисперсной среды, с использованием которой проведены измерения двух частот релаксации на длинах волн сантиметрового диапазона, что позволило рассчитать значения действительной и мнимой частей относительной диэлектрической проницаемости холодной воды до частоты 300 ГГц. Выполненное исследование повысило точность значений диэлектрической проницаемости

в несколько раз при температурах ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с существующими моделями.

Перечисленные результаты доказывают вынесенное для защиты положение 2.

Исследование электромагнитного поведения холодной воды

1. Впервые экспериментально доказано образование новой кристаллической модификации льда, называемой в литературе льдом 0, который является переходной формой между переохлажденной водой и льдами I_h и I_c . Лед 0 образуется из жидкой метастабильной воды при давлении 0,1 МПа и температурах ниже $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Превращение воды в сегнетоэлектрический лед 0 в дисперсной среде было обнаружено радиофизическими методами с использованием его особого свойства образовывать на границе с диэлектриками тонкие высокопроводящие слои.

2. Измерения микроволновых потерь во льду, подвергающемуся пластической деформации, выявили существенную зависимость его электромагнитных потерь от структуры объекта. Установлено уменьшение мнимой части относительной диэлектрической проницаемости на десятки процентов вблизи $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ при деформации, вызванной нагреванием, в случае совпадения электрического вектора электромагнитной волны с базисной плоскостью кристаллов льда.

3. Измерения микроволнового затухания увлажненных дисперсных сред вблизи $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ показали существование особого состояния воды на линии Видома, на которой имеет место равенство концентраций двух видов воды LDL (низкой) и HDL (высокой) плотности.

Полученные результаты доказывают вынесенное для защиты положение 3.

Изучение динамических явлений в мерзлых средах

1. Впервые обнаружены волны пластической деформации в пресном льду, представляющие чередование кристаллического и аморфного состояния (близкого к жидкой воде). Волны распространяются в ледяных

структурах при механических воздействиях на них (сейсмические, тепловые, импульсные механические нагрузки, вызванные ударами и т.п.). Характерные для этого явления длины волн, известные для металлов и некоторых других сред, составляют значение 0,5...2 см. По выполненным измерениям для поликристаллического пресного льда длины волн имеют те же значения. Волны течения существенно изменяют отражательные и собственные излучательные характеристики ледяных объектов на частотах электромагнитного излучения 13...34 ГГц, особенно в области 13 ГГц (в полосе 0,5 ГГц). Относительная прозрачность ледяных структур в микроволновом диапазоне открывает возможности изучения структур в их объеме.

Полученные результаты доказывают вынесенное для защиты положение 4.

Разработка новых направлений дистанционных исследований природной среды

1. Предложена методика спутникового мониторинга схода горных ледников, основанная на регулярном радиолокационном построении изображений и обнаружении областей с усилением обратного рассеяния, т.е. областей, где начинается пластическая деформация (образование медленно изменяющихся волн течения, представляющих из себя наборы дифракционных решеток). Метод позволяет проводить раннюю диагностику опасного природного явления – схода лавин.

2. Высказана и обоснована гипотеза об аномальном рассеянии излучений облачной атмосферы при конденсации паров воды на холодных диэлектрических частицах. Усиление рассеяния связано с осаждением воды и образованием сегнетоэлектрического льда 0 в виде тонких слоев нанометровых размеров с высокой электропроводностью. При этом возникает плазмонный резонанс, что приводит к сильному рассеянию и поглощению излучений, в том числе в микроволновом диапазоне. Данная гипотеза исследована в лабораторных экспериментах и в натурных условиях

наблюдениями за серебристыми мезосферными облаками, создающими свечение при отражении теплового излучения Солнца. Полученные результаты с использованием радиометрических приемников сантиметрового и миллиметрового диапазонов на территории Забайкалья показали возрастание радиояркости при появлении серебристых облаков на 5 К и подтвердили предложенную гипотезу механизма рассеяния излучений.

3. Установлено, что домены льда 0 – новой сегнетоэлектрической модификации льда могут сохраняться в атмосферных ледяных частицах при их нагревании до -10°C (на примере частиц града). Это представляет интерес для разработки новых методик радиозондирования тропосферных облачных образований и приповерхностных слоев земной коры (ледяных и снежных покровов, грунтов, растительных покровов). В данном случае также возможно проявление плазмонного резонанса.

4. Исследования фазовых превращений воды при 0°C и -23°C , включая особенности на линии Видома (при температуре -45°C и давлении 0,1 МПа), открывают возможности разработки группы методов, связанных с фазовыми переходами холодной воды, которые проявляются в природных образованиях и могут исследоваться микроволновыми методами дистанционного зондирования.

5. На ряде примеров показана связь между гидросферой, криосферой, атмосферой, биосферой и литосферой через радиофизические свойства связующей их холодной воды. Эффективным явились преимущества методов микроволновой радиометрии и радиолокации, определяемые частотным и температурным поведением диэлектрической проницаемости холодной воды, ее аномалий и взаимодействием с другими средами.

6. Выделены особые области температур холодной воды от 0°C до $+4^{\circ}\text{C}$, а также вблизи -70°C – на границах, определяющих аномалию плотности холодной воды. Для данных областей выполнены первые микроволновые измерения, подтверждающие аномальные особенности воды. Область от 0°C до $+4^{\circ}\text{C}$ представляется перспективной для

радиофизических исследований, так как она характеризуется большими объемами воды на земной поверхности и, практически, малой изученностью.

Предложенные результаты доказывают вынесенное на защиту положение 5.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Патент на изобретение

1. Пат. 2742051 РФ на изобр., МПК G01S 13/02. Способ определения начальной стадии деформации наблюдаемого с космического аппарата ледника / Гурулев А.А., Бордонский Г.С., Орлов А.О. – № 2020104654, заявл. 31.01.2020, опубл. 02.02.2021, Бюл. №4.

Статьи в научных журналах Web of Science и Scopus:

2. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д., Цыбикжапов А.Ц., Цыренжапов С.В. Обнаружение "новых" волн Гинзбурга-Пекара во льду в микроволновом диапазоне // ЖТФ. – 2006. – Т. 76, № 5. С. 94-97.

3. Bordonskiy G.S., Gurulev A.A. Measurements of the thermal emission of Chita atmosphere at magnetic storm of 2006 December 14 // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 14th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics/Atmospheric Physics. 2007. Buryatia. Russian Federation. Vol. 6936. P. 69361U.

4. Bordonskiy G.S., Gurulev A.A., Krylov S.D., Orlov A.O., Tsyrenzhapov S.V. Microwave radiation scattering measurements of different types of lake ice covers // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 14th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics/Atmospheric Physics. 2007. Buryatia. Russian Federation. 24-30 June 2007. Vol. 6936. P. 69361W.

5. Бордонский Г.С., Гурулев А.А. Изменчивость фазы коэффициента отражения от границы льда в микроволновом диапазоне вблизи температуры фазового перехода // ПЖТФ. – 2008. – Т. 34, № 6. – С. 43-49.

6. Бордонский Г.С., Гурулев А.А. Особенности радиотеплового излучения ледяных покровов водоемов с различной степенью минерализации // Водные ресурсы. – 2008. – Т. 35, № 2. – С. 210-215.

7. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д. «Просветление» льда в микроволновом диапазоне при текучести // ПЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 22. – С. 46-54.
8. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д. Причины изменения фазы коэффициента отражения от границы воздух-лёд в микроволновом диапазоне // Известия высших учебных заведений. – Радиофизика. – 2009. – Т. 52, № 3. – С. 260-266.
9. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Поляризационные аномалии микроволнового излучения и добавочные электромагнитные волны в деформируемых ледяных покровах // ЖТФ. – 2011. – Т. 81, № 9. – С. 93-99.
10. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д. Электромагнитные свойства нанослоя жидкого азота на поверхности различных веществ при измерениях в резонаторе // ПЖТФ. – 2011. – Т. 37, № 12. – С. 8-15.
11. Бордонский Г.С., Гурулёв А.А., Обязов В.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Изучение карстовых ледяных пещер дистанционными методами // География и природные ресурсы. – 2012. – № 1. – С. 133-137.
12. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Усиление микроволнового излучения во льду при фазовом переходе, вызванном давлением // ПЖТФ. – 2012. – Т. 38, № 19. – С. 30-36.
13. Гурулев А.А., Цыренжапов С.В., Орлов А.О. Выявление внутренних неоднородностей в пресном ледяном покрове с использованием пассивной радиолокации // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 9. – С. 38-41.
14. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д. Электромагнитные потери пресного льда в микроволновом диапазоне при 0°C // Радиотехника и электроника. – 2014. – Т. 59, № 6. – С. 587.
15. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О., Лукьянов П.Ю., Цыренжапов С.В. Приземные микроволновые радиометрические измерения

ледяного покрова оз. Байкал // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2015. – Т. 12, № 2. – С. 91-99.

16. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Определение областей донного газоотделения на акваториях с пресным льдом по данным радарных и радиометрических измерений // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2016. – Т. 13, № 3. – С. 150-161.

17. Gurulev A.A., Zheleznyak I.I., Tsyrenzhapov S.V. Microwave absorption ambiguity of pine needles at negative temperatures // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 23rd International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics. 2017. Irkutsk. Russian Federation. 3-7 July 2017. Vol. 10466, P. 104660I.

18. Бордонский Г.С., Гурулев А.А. Экспериментальное доказательство существования линии Видома по особенностям поведения водорода в нанопористом силикате при -45°C и атмосферном давлении // ПЖТФ. – 2017. – Т. 43, № 8. – С. 34-40.

19. Лукьянов П.Ю., Железняк И.И., Гурулев А.А. Устройство для послойного измерения физических свойств ледяного массива в условиях его естественного залегания // Приборы и техника эксперимента. – 2017. – № 6. – С. 90-93.

20. Bordonskiy G.S., Gurulev A.A., Orlov A.O. Attenuation of microwave radiation at millimeter waves in supercooled water of atmospheric aerosols // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 24th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics 2018. Tomsk. Russian Federation. V. 10833. P. 1083322.

21. Бордонский Г.С., Крылов С.Д., Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Особенности структуры пропарины в ледяном покрове, образованной выходами газа // Лед и снег. – 2018. – Т. 58, № 3. – С. 405-416.

22. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Вариации микроволновых потерь в ветках сосны при отрицательных

температурах // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2018. – Т. 15, № 5. – С. 120-129.

23. Bordonskiy G.S., Gurulev A.A., Orlov A.O. The Possibility of Observing Noctilucent Clouds in Microwave Radiometric Measurements // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 25th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics. 2019. Novosibirsk. Russian Federation. V. 11208. P. 1120818.

24. Бордонский Г.С., Гурулев А.А. Проявление автоволн пластического течения в пресном льду при микроволновых измерениях // ПЖТФ. – 2019. – Т. 45, № 6. – С. 40-42.

25. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О. Пропускание электромагнитного излучения видимого диапазона тонким слоем льда 0, конденсированного на диэлектрическую подложку // Письма в ЖЭТФ. – 2020. – Т. 111, № 5. – С. 311 – 315.

26. Бордонский Г.С., Крылов С.Д., Гурулев А.А. Лёд 0 в природной среде (экспериментальные данные и предполагаемые области его существования) // Лед и снег. – 2020. – Т. 60, №2. – С.263-273.

27. Bordonskiy G.S., Gurulev A.A., Orlov A.O. Measurements of IR radiation of cold aerosol in the atmosphere above the city of Chita // Proc. SPIE 11560. 26th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics, Atmospheric Physics. 2020. Vol. 11560. P. 115601T-1/5.

28. Цыренжапов С.В., Гурулев А.А. Тепловые деформации и радиояркостьная температура ледяного покрова пресных водоёмов // Лёд и снег. 2020. – Т. 60, № 3. – С. 445-452.

29. Bordonskiy G.S., Gurulev A.A., Orlov A.O., Tsyrenzhapov S.V. Search for plastic flow autowaves in ice by radio brightness temperature // Current problems in remote sensing of the Earth from space. – 2020. – Vol. 17, N 6. – P. 89-92.

30. Orlov A.O., Gurulev A.A. The estimated effect of ice 0 on scattering of microwave radiation by cold aerosol // Proceedings of SPIE – The International

Society for Optical Engineering. 27. "27th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics, Atmospheric Physics" 2021. P. 1191615.

31. Gurulev A.A., Bordonskiy G.S. Locating the sections of ice hummocks on freshwater ice cover by infrared and microwave radiometric measurements // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 27. "27th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics, Atmospheric Physics" 2021. P. 1191616.

32. Orlov A.O., Gurulev A.A., Tsyrenzhapov S.V. A method of measuring transmittance of radiation from the film of ice 0 in the ir wave band deposited on a dielectric plate // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. "Evolution of Biosphere and Technogenesis, 2nd EBT 2021" 2022. P. 012027.

33. Gurulev A.A., Kazantsev V.A. The specific features of the thermal radiation of lake Kenon during freeze-up in the infrared band // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. "Evolution of Biosphere and Technogenesis, 2nd EBT 2021" 2022. P. 012016.

34. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О. Диэлектрическая проницаемость глубоко переохлажденной воды по данным измерений на частотах 7.6 и 9.7 ГГц // Радиотехника и электроника. 2022. 67(3). С. 259-267.

35. Гурулев А.А., Орлов А.О. Проявление линии Видома при микроволновых измерениях увлажненных перекисью водорода сорбентов // ПЖТФ. – 2022. – Т. 48, № 2. – С. 41-43.

36. Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В., Казанцев В.А., Козлов А.К. Выявление областей торошения пресного ледяного покрова по собственному тепловому излучению // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2023. Т. 20, № 1. – С. 219-228.

37. Гурулев А.А., Бордонский Г.С., Орлов А.О. Регистрация автоволн пластического течения в ледяных структурах при радиолокационных

измерениях // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2023. – Т. 20, № 3. – С. 222-229.

38. Gurulev A.A., Kazantsev V.A., Kozlov A.K. Radiometric research of the winter atmosphere in the city of Chita in the infrared and microwave ranges // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 2023. P.12780.

39. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Казанцев В.А., Середин Д.В. Экспериментальное обнаружение просветления пресного льда в оптическом диапазоне вблизи 0 // Оптика и спектроскопия. – 2023. – Т.131, № 10. – С. 1374–1379.

40. Bordonskiy G.S., Gurulev A.A., Orlov A.O. Electromagnetic features of structures made of Ih ice covered with ice 0 // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2023. P. 12780.

41. Гурулев А.А., Замана Л.В., Куклин А.П., Казанцев В.А. Выявление термальных источников с использованием космических методов исследований // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2024. – Т. 21, № 2. – С. 131-140.

42. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О., Казанцев В.А. Предполагаемый механизм свечения мезосферных облаков // Радиотехника и электроника. – 2024. – Т. 69, № 4. – С. 307-315.

43. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О. Предварительные результаты поисков длительного микроволнового излучения грозовой атмосферы на волне 1.35 см // Исследование Земли из космоса. – 2024. – № 1. – С. 78-84.

44. Gurulev A., Bordonskiy G., Kazantsev V., Kozlov A. Methods of research of radiothermal radiation of cryospheric objects in the microwave range // IV International Conference on Geotechnology, Mining and Rational Use of Natural Resources (GEOTECH-2024). Les Ulis, 2024. P. 02009.

45. Romanov A.N., Bordonskiy G.S., Gurulev A.A., Khvostov I.V., Troshkin D.N., Peleneva M.P., Kazantsev V.A., Kozlov A.K., Orlov A.O. (2024).

On some features of diurnal dynamics of solonchak emissivity in summer. // International Journal of Remote Sensing. – 2024. – Vol. 46, Iss. 3. P. 1248–1256.

Статьи в научных журналах РФ, рекомендованных ВАК:

46. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В., Цыбикжапов А.Ц. Обнаружение пространственной дисперсии для микроволнового излучения в ледяных покровах // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2006. – Т. 3, № 2. – С. 45-49.

47. Бордонский Г.С., Гурулев А.А. Возможные ошибки при интерпретации данных радиозондирования ледяных покровов // Исследование Земли из космоса. – 2007. – № 4. – С. 3-7.

48. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д., Цыренжапов С.В. Изучение волн Гинзбурга-Пекара в ледяных покровах в микроволновом диапазоне // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2007. – Т. 4, № 1. – С. 267-272.

49. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д., Цыренжапов С.В., Орлов А.О. О коэффициенте отражения электромагнитных волн от границы воздух – лед в сантиметровом диапазоне // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2008. – Т. 5, № 2. – С. 30-32.

50. Бордонский Г.С., Гурулев А.А. Корреляция радиотеплового излучения атмосферы на длинах волн 3.3 мм и 8.5 мм // Исследование Земли из космоса. – 2008. – № 3. – С. 11-17.

51. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Особенности электромагнитных свойств льда и радиозондирование объектов криосферы // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2009. – Т. 6, № 1. – С. 322-326.

52. Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Радиометрические и скаттерометрические исследования озер Забайкалья в зимний период времени // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2009. – Т. 6, № 1. – С. 359-363.

53. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Эффекты гирации микроволнового излучения в ледяных покровах // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2010. – Т. 7, № 3. – С. 139-144.

54. Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Тепловое излучение трехслойной среды с тонким промежуточным слоем // Исследование Земли из космоса. – 2011. – № 4. – С. 5-11.

55. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Добавочные электромагнитные волны в ледяных покровах // Лёд и снег. – 2011. – Т. 116, № 4. – С. 71-79.

56. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д. Влияние температурных напряжений на микроволновые поляризационные характеристики ледяных покровов // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2011. – Т. 8, № 2. – С. 18-25.

57. Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Излучательные характеристики трехслойных сред с тонким промежуточным слоем в СВЧ-диапазоне // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2011. – Т. 8, № 2. – С. 26-33.

58. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Многочастотные микроволновые измерения распространения поляризованного излучения внутри ледяного покрова // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2012. – Т. 9, № 1. – С. 275-280.

59. Гурулев А.А., Харин Ю.В., Лукьянов П.Ю., Щегрина К.А. Особенности свойств ледяного покрова содового озера на частоте 13,7 ГГц //

Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2012. – Т. 9, № 1. – С. 289-293.

60. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д., Лукьянов П.Ю., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Анизотропия микроволнового затухания в ледяном покрове содового озера // Радиотехнические и телекоммуникационные системы. – 2012. – Т. 7, № 3. – С. 39-44.

61. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Кантемиров Ю.И., Орлов А.О., Лукьянов П.Ю., Щегрина К.А., Цыренжапов С.В. Радиолокационное исследование ледяного покрова озера Доронинского // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2013. Т. 10, № 4. – С. 289-297.

62. Бордонский Г.С., Орлов А.О., Гурулев А.А., Щегрина К.А. Изучение ледяного покрова соленых озер радиолокационным методом // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. – 2013. – Т. 51, № 5. – С. 112-114.

63. Гурулев А.А., Крылов С.Д., Цыренжапов С.В. Радиолокационное определение неоднородностей ледяного покрова пресных озер // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. – 2013. – Т. 51, № 5. – С. 114-116.

64. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Изучение механизма образования добавочных электромагнитных волн в ледяных структурах и возможные задачи дистанционного зондирования // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2013. – Т. 10, № 3. – С. 193-200.

65. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Различие картин радарных и радиометрических измерений (на примере ледяного покрова эвтрофированного озера) // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2014. – Т. 11, № 2. – С. 228-240.

66. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д., Сигачев Н.П., Щегрина К.А. Изучение свойств композитных криогелей по их микроволновым характеристикам // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т. 18, № 3. – С. 304-311.
67. Гурулев А.А., Филенко Р.А., Цыренжапов С.В. Определение подповерхностного пожара угольного месторождения с использованием пассивных радиолокационных методов // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2017. – № 1. – С. 75-83.
68. Gurulev A.A., Tsyrenzhapov S.V., Kharin Y.V. Research of Radiation and Radar Characteristics of a Growing Ice Cover // Сибирский журнал науки и технологий. – 2017. – Т. 18, № 2. – С. 373-378.
69. Орлов А.О., Гурулев А.А., Крылов С.Д., Цыренжапов С.В. Коэффициент затухания электромагнитного излучения в увлажненных аэрозолях при отрицательных температурах в микроволновом диапазоне // Оптика атмосферы и океана. – 2018. – Т. 31, № 2. – С. 109-113.
70. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Влияние аморфизации льда на микроволновые характеристики // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2018. – Т. 24, № 9. – С. 4-13.
71. Цыренжапов С.В., Гурулев А.А., Орлов А.О. Измерение содержания незамерзшей воды в пеностекле при отрицательных температурах // Известия Уральского государственного горного университета. – 2018. – Т. 51, № 3. – С. 83-88.
72. Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Влияние наледей на радиотепловое излучение пресных ледяных покровов // Естественные и технические науки. – 2018. – Т. 122, № 8. – С. 109-111.
73. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Крылов С.Д., Цыренжапов С.В. Использование микроволновой спектроскопии для изучения состояния переохлажденной воды // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. – Т. 21, № 1. – С. 16-23.

74. Бордонский Г.С., Гурулев А.А. Резонаторные измерения действительной части относительной диэлектрической проницаемости переохлажденной воды вблизи 9 ГГц // Естественные и технические науки. – 2019. Т. 136, № 10. – С. 16-19.

75. Железняк И.И., Цыренжапов С.В., Гурулев А.А. Исследование пластового льда, минеральных образований и воздуха многолетнемерзлой карстовой пещеры Хээтэй в Забайкалье // Вестник Забайкальского государственного университета. – 2020. – Т. 26, № 7. – С. 33-43.

76. Гурулев А.А., Бордонский Г.С. Микроволновый радиометрический метод изучения волн пластического течения в ледяных образованиях // Естественные и технические науки. – 2022. Т. 173, № 10. – С. 26-28.

77. Бордонский Г.С., Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В. Изучение фактора потерь льда наледи из пресной воды в миллиметровом диапазоне // Сибирский аэрокосмический журнал. – 2022. – Т. 3, № 23. – С. 532-541.

78. Гурулев А.А., Орлов А.О., Козлов А.К., Казанцев В.А. Дистанционное изучение опасного атмосферного явления (выпадение града) в г. Чита // Естественные и технические науки. – 2023. – Т. 184, № 9. – С. 30-34.

79. Козлов А.К., Гурулев А.А. Особенности радиотеплового изучения наледей в микроволновом диапазоне // Арктика и Антарктика. – 2023. – № 3. – С. 73-85.

80. Гурулев А.А., Орлов А.О., Казанцев В.А., Козлов А.К., Цыренжапов С.В., Середин Д.В. Обнаружение выхода газа в озере Шакшинское (Забайкальский край) дистанционными методами // Российская Арктика. – 2023. Т. 5, № 4 (23). – С. 27-36.

81. Гурулев А.А., Бордонский Г.С. Холодная вода и ее влияние на электромагнитные свойства криосферных объектов // Российская Арктика. 2024. – Т. 6, № 1 (24). – С. 62-70.

82. Гурулев А.А., Орлов А.О., Цыренжапов С.В., Усманов М.Т. Комплексный поиск протечки дамбы электромагнитными методами зондирования // Мелиорация и гидротехника. – 2025. – Т. 15, № 1. – С. 155–172.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М.: Наука, 1979. 432 с.
2. Альшиц В.И., Любимов В.Н. Плазмон-поляритон с уникально большим пробегом // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. № 2. С. 127-133.
3. Анисимов М.А. Холодная и переохлажденная вода как необычный сверхкритический флюид // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 2. С. 19-37.
4. Антонченко В.Я. Физика воды. Киев: Наукова думка, 1986. 125 с.
5. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. Киев: Наукова думка. 1991. 672 с.
6. Базарон У.Б., Бадмаев Б.Б., Дембелова Т.С., Очирова Е.Р. Вязкость жидкостей при малых градиентах скорости течения // Механика композиционных материалов и конструкций. 1999. Т. 5. № 3. С. 33–38.
7. Базарон У.Б., Будаев О.Р., Дерягин Б.В., Ламажапова Х.Д. О низкочастотной сдвиговой упругости жидкостей // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 3. С. 595–599.
8. Бахтина Е.Ю., Ешевский О.Ю., Ильин В.А., Коржавчиков М.А., Фролов А.В. Особенности фазовых переходов в пленках связанной воды на поверхности гранул дисперсных систем // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 2. С. 136.
9. Башаринов А.Е., Гурвич А.С., Егоров С.Т. Радиоизлучение Земли как планеты. М.: Наука. 1974. 187 с.
10. Башаринов А.Е., Кутуза Б.Г. Исследования радиоизлучения и поглощения облачной атмосферы в миллиметровом и сантиметровом диапазонах // Труды Главной геофизической обсерватории. 1968. № 222. С. 100-110.

11. Беспалов Д.П., Девяткин А.М., Довгальок Ю.А., Кондратюк В.И., Кулешов Ю.В., Светлова Т.П., Суворов С.С., Тимофеев В.И. Атлас облаков. Санкт-Петербург: Д'АРТ. 2011. 248 с.
12. Бобров П.П., Миронов В.Л., Яценко А.С. Дистанционный радиофизический способ определения влажности почвы // Патент на изобретение RU 2348924 С2, 10.03.2009. Заявка № 2006136482/09 от 16.10.2006.
13. Болтаев А.П., Пенин Н.А., Погосов А.О., Пудонин Ф.А. Обнаружение фотопроводимости в сверхтонких металлических пленках в видимой и инфракрасной областях спектра // ЖЭТФ. 2003. Т. 123. № 5. С. 1067-1072.
14. Болтаев А.П., Пудонин Ф.А. Эффективная диэлектрическая проницаемость системы металлических nanoостровов в сильных электрических полях // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2011. № 7. С. 3-13.
15. Бордонский Г.С. Диэлектрические потери пресного льда на СВЧ // Радиотехника и электроника. 1995. Т. 40. № 11. С. 1620-1622.
16. Бордонский Г.С. Тепловое излучение ледяного покрова пресных водоемов. Новосибирск: Наука. 1990. 104 с.
17. Бордонский Г.С., Крылов С. Д. Мониторинг состояния озер по радиотепловому излучению ледяного покрова // География и природные ресурсы. 1994. № 1. С. 170-175.
18. Бордонский Г.С., Крылов С.Д. Амorfизация льда при механических напряжениях // Письма в Журнал технической физики. 2017. Т. 43. № 21. С. 64-71.
19. Бордонский Г.С., Крылов С.Д. О природе кольцевых образований на спутниковых снимках ледяного покрова озера Байкал // Исследование Земли из космоса. 2014. № 4. С. 27–31.
20. 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.

21. Бордонский Г.С., Орлов А.О. Перколяционный механизм изменений влажностной зависимости диэлектрической проницаемости мелкодисперсных сред // Исследование Земли из космоса. 2011. № 4. С. 12-18.

22. Бордонский Г.С., Орлов А.О. Поиски сегнетоэлектрических льдов в пористых средах в земных условиях // Криосфера Земли. 2017. Т. 21. № 6. С. 45–54.

23. Бордонский Г.С., Орлов А.О. Сравнение различных моделей фактора потерь переохлажденной воды с экспериментальными данными в микроволновом диапазоне // Исследование Земли из космоса. 2019. № 3. С. 104-112.

24. Бордонский Г.С., Орлов А.О. Фазовые переходы воды в порах цеолита // Письма в Журнал технической физики. 2019. Т. 45. № 5. С. 21-23.

25. Бордонский Г.С., Орлов А.О., Филиппова Т.Г. Измерения низкочастотной диэлектрической проницаемости увлажненных дисперсных сред при отрицательных температурах // Криосфера Земли. 2008. Т. 12. № 1. С. 66-71.

26. Бордонский Г.С., Орлов А.О., Хапин Ю.Б. Коэффициент затухания и диэлектрическая проницаемость переохлажденной объемной воды в интервале температур 0...-90 °С на частотах 11...140 ГГц // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2017. Т. 14. № 3. С. 255-270.

27. Бордонский Г.С., Рябова Л.Д. Радиочастотный дифференциальный измеритель деформации // Ученые записки Забайкальского государственного университета. 2015. № 3 (62). С. 26-29.

28. Бордонский, Г.С., Орлов, А.О., Крылов, С.Д. Изучение фактора потерь переохлажденной поровой воды на частотах 60...140 ГГц // Радиотехника и электроника. 2019. Т. 64. № 4. С. 350-355.

29. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир. 1986. 664 с.
30. Борзенко С. В. Формы сероводорода в минеральных содовых водах озера Доронинское (Восточное Забайкалье) // Вестник Камчатской региональной ассоциации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле 2009. № 1 (13). С. 54-57.
31. Борзенко С.В. Изотопный состав вод солёных озёр восточного Забайкалья // Доклады Академии наук. 2019. Т. 488. № 2. С. 176-180.
32. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М.: Физматгиз. 1963. 403 с.
33. Бронштэн В.А., Гришин Н.И. Серебристые облака. М.: Наука. 1970.
34. Булатов М.Г., Кравцов Ю.А., Кузьмин А.В., Лаврова О.Ю., Митягина М.И., Раев М.Д., Скворцов Е.И. Микроволновые исследования морской поверхности в прибрежной зоне (Геленджик 1999-2000). М.: КДУ. 2003. 143 с.
35. Бункин А.Ф., Нурматов А.А., Першин С.М. Когерентная четырехфотонная спектроскопия низкочастотных либраций молекул в жидкости // Успехи физических наук. 2006. Т. 176. № 8. С. 883-889.
36. Верба В.С., Неронский Л.Б., Осипов И.Г., Турук В.Э. Радиолокационные системы землеобзора космического базирования. М.: Радиотехника. 2010. 680 с.
37. Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С / ред. Ф. Франкс. Киев: Наукова думка. 1985. 387 с.
38. Глазовский А.Ф., Мачерет Ю.А. Вода в ледниках. Методы и результаты геофизических и дистанционных исследований. М.: ГЕОС. 2014. 526 с.
39. Глушнев В. Г., Слуцкер Б. Д., Финкельштейн М. И. Об измерении затухания радиоволн восьмимиллиметрового диапазона в морском и

пресноводном льдах и снеге // Известия вузов СССР. Сер. Радиофизика. 1976. Т. 19. № 9. С. 1305-307.

40. Гранин Н.Г., Козлов В.В., Цветова Е.А., Гнатовский Р.Ю. Полевые исследования и некоторые результаты численного моделирования кольцевой структуры озера Байкал // Доклады Академии наук. 2015. Т. 461. № 1. С. 316–320.

41. Гурвич А.С., Кутуза Б.Г. "Космос-243" – первый в мире эксперимент по исследованию Земли из космоса радиофизическими методами // Исследование Земли из космоса. 2010. № 2. С. 14-25.

42. Данзиев Р.М., Исмаилов К.Х., Джавадов Н.Г. Комбинированный дистанционный метод двухуровневого определения влажности почвы в целях прогнозирования наводнений // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. 2016. № 4. С. 9-17.

43. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука. 1987. 398 с.

44. Достовалов Б.Н. Кудрявцев В.А. Общее мерзлотоведение. М.: Изд. Московского ун-та. 1967. 404 с.

45. Ермаков Д.М., Шарков Е.А., Чернушич А.П. Мультисенсорный алгоритм спутникового радиотепловидения // Исследование Земли из космоса. 2016. № 3. С. 37.

46. Ершов Э.Д., Роман Л.Т. Методы определения механических свойств мерзлых грунтов. М.: МГУ, 1995. 160 с.

47. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды / М.: МГУ. 1998. 184 с.

48. Зубарев Д.Н. Второе начало термодинамики // Физическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия. 1990. Т. 1. С. 359-360.

49. Зуев Л.Б. Автоволновая модель пластического течения // Физическая мезомеханика. 2011. Т. 14. № 3. С. 85-94.

50. Зуев Л.Б. Автоволновая пластичность. Локализация и коллективные моды. М.: Физматлит. 2019. 208 с.

51. Зуев Л.Б. Автоволновые процессы локализации пластического течения в активных деформируемых средах // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 8. С. 851-860.
52. Илюшин А.С., Орешко А.П. Дифракционный структурный анализ. В 2 ч. Часть 2: учеб. пособие для вузов. М.: Юрайт. 2017. 299 с.
53. Йоханнессен О.М., Александров В.Ю., Фролов И. Е., Сандвен С., Петтерссон Л.Х., Бобылев Л.П., Клостер К., Смирнов В.Г., Миронов Е.У., Бабич Н.Г. Научные исследования в Арктике. Т. 3. Дистанционное зондирование морских льдов на Северном морском пути: изучение и применение. СПб.: Наука. 2007. 512 с.
54. Калинин Г.П., Курилова Ю.В., Колосов П.А. Космические методы в гидрологии. Л.: Гидрометеиздат. 1977. 185 с.
55. Калинин А.А., Крылова М.С., Арманд Н.А., Каковкина А.Ю., Слюсарев В.И., Манаков В.Ю., Плющев В.А., Lightart L.P. Исследование взаимосвязи отражательных свойств сосновых лесов и водного режима элементов деревьев // Российская научная конф. «Зондирование земных покровов радарными с синтезированной апертурой». Улан-Удэ, 6–10 сент. 2010. М.: ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, 2010. С. 1–14.
56. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит. 2009.
57. Ковалец Н.П., Разумовская И.В., Бодин С.А., Наумов А.В. Гигантское комбинационное рассеяние света на поверхностях плазмонных металлов как метод контроля их функциональных и надмолекулярных структурных характеристик // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т.118. №4. С. 245-251.
58. Колосовская Е.А., Лоскутов С.Р., Чудинов Б.С. Физические основы взаимодействия древесины с водой. Новосибирск: Наука. 1986. 216 с.
59. Копелевич О.В., Буренков В.И., Шеберстов С.В. Разработка и использование региональных алгоритмов для расчета биооптических характеристик морей России по данным спутниковых сканеров цвета // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2006. Т. 2. С. 99–105.

60. Копосов Г.Д., Тягуни А.В. Калориметрические исследования квазижидкого слоя на поверхности гранул льда // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. № 5. С. 406–409.
61. Котляков В.М., Глазовский А.Ф., Москалевский М.Ю. Динамика массы льда в Антарктиде в эпоху потепления // Лёд и Снег. 2017. Т. 57. № 2. С. 149-169.
62. Кочеткова Т.Д., Сусяев В.И., Волчков С. И. Диэлектрическая проницаемость хвойных пород древесины в диапазоне частот 3–12 ГГц // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. 2013. № 5 (51). С. 101–104.
63. Кузьмин А.В., Садовский И.Н., Горшков А.А., Ермаков Д.М. Приборная платформа для надводных измерений морской поверхности и атмосферы // Исследование Земли из космоса. 2020. № 1. С. 83-91.
64. Кутуза Б.Г. Поглощение миллиметровых и сантиметровых волн в облачных образованиях и его зависимость от температуры // Электромагнитные волны в атмосфере и космическом пространстве М.: Наука. 1986. С. 180-192.
65. Кутуза Б.Г., Данилычев М.В., Яковлев О.И. Спутниковый мониторинг Земли: Микроволновая радиометрия атмосферы и поверхности. М.: Ленанд. 2016. 336 с.
66. Лаврова О.Ю., Костяной А.Г., Лебедев С.А., Митягина М.И., Гинзбург А.И., Шерemet Н.А. Комплексный спутниковый мониторинг морей России. М.: ИКИ РАН. 2011. 480 с.
67. Лаврова О.Ю., Митягина М.И. Особенности проявления на спутниковых изображениях гидродинамических процессов в областях интенсивного цветения фитопланктона // Исследование Земли из космоса. 2016. № 1-2. С. 145.
68. Лаврова О.Ю., Митягина М.И., Сабинин К.Д. Проявление внутренних волн на морской поверхности в северо-восточной части Черного моря // Исследование Земли из космоса. 2009. № 6. С. 49–55.

69. Лебедев И.В. Техника и приборы СВЧ. М.: Высш. Школа. 1970. Т. 1. 1970. 439 с.
70. Ломухин Ю.Л. Радиояркостьная температура и коэффициент обратного рассеяния// Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. 2013. № 5(51). С. 141-143.
71. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. № S7. С. 5-35.
72. Малиновский В.К., Жданов Р.К., Гец К.В., Белослудов В.Р., Божко Ю.Ю., Зыкова В.А., Суровцев Н.В. Происхождение аномалии поведения вязкости воды вблизи 0°C // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2015. Т. 102. № 11-12. С. 843-847.
73. Мачерет Ю.Я. Радиозондирование ледников. М.: Научный мир. 2006. 389 с.
74. Мельник Ю.А. Радиолокационные методы исследования Земли. М.: Сов. радио. 1980. 262 с.
75. Меньшиков Л.И., Меньшиков П.Л., Федичев П.О. Феноменологическая модель гидрофобных и гидрофильных взаимодействий // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2017. Т. 152. № 6. С. 1374-1392.
76. Меньшиков Л.И., Меньшиков П.Л., Федичев П.О. Эффекты дального действия в воде // УФН. 2020. Т. 190. С. 475–524.
77. Меньшиков Л.И., Федичев П.О. Возможное существование сегнетоэлектрического состояния переохлажденной воды // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 5. С. 996-998.
78. Методы геокриологических исследований: Учеб. пособие под ред. Э.Д. Ершова. М.: МГУ. 2004. 512 с.
79. Митник Л.М. Излучательные характеристики водной поверхности. Обнинск: Информ. центр ВНИИГМИ, 1978. 66 с.

80. Митник Л.М., Митник М.Л., Заболотских Е.В. Спутник Японии GCOM-W1: моделирование, калибровка и первые результаты восстановления параметров океана и атмосферы // Современные проблемы дистанционного зондирования земли из космоса. 2013. Т. 10. № 3. С. 135-141.

81. Митник Л.М., Хазанова Е.С. Радиолокационные, термические и оптические контрасты морского льда в охотском море зимой // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2019. Т. 16. № 5. С. 255-267.

82. Митник М.Л., Митник Л.М. Восстановление паросодержания атмосферы и водозапаса облаков над океаном по данным микроволнового зондирования со спутников DMSP, TRMM, AQUA и ADEOS-II // Исследование Земли из космоса. 2006. № 4. С. 34-42.

83. Митягина М.И., Лаврова О.Ю., Бочарова Т.Ю. Наблюдение подветренных волн и вихревых структур за природными препятствиями в атмосфере при помощи радиолокационного зондирования морской поверхности // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2004. Т.1. №.1. С. 347-355.

84. Муравьев В.М., Кукушкин И.В. Коллективные плазменные возбуждения в двумерных электронных системах // УФН. 2020. Т. 190. № 10. С. 1041-1061.

85. Невзоров А.Н. О внутреннем механизме кристаллизации метастабильной жидкой воды и об его эффектах, влияющих на внутриоблачные процессы // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2006. Т. 42. № 6. С. 830-838.

86. Николаев В.И., Перцев Н.А., Смирнов Б.И. Электризация сегнетоэлектрических монокристаллов NaNO_2 при пластической деформации // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 10. С. 2996-3001.

87. Оленченко В.В., Усманов М.Т., Усманова Л.И., Цыренжапов С.В. Выявление путей миграции техногенных вод из гидротехнических сооружений методом электротомографии (на примере золоотвала читинской

ТЭЦ-1) // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 1-1. С. 101-105.

88. Орлов А.О. Исследование микроволновых свойств переохлажденной воды в пористых средах на частотах 34 и 94 ГГц // Вестник Забайкальского государственного университета. 2016. Т. 22. № 8. С. 14-20.

89. Орлов А.О. Микроволновые свойства переохлажденной поровой воды на частотах 11÷140 ГГц: диссертация ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.03. Чита, 2017. 164 с.

90. Пекар С.И. Кристаллооптика и добавочные световые волны. Киев: Наукова думка. 1982. 294 с.

91. Першин С.М. Орто-пара-спин-конверсия H_2O в водных растворах как квантовый фактор парадоксов Коновалова // Биофизика. 2014. Т. 59. № 6. С. 1209-1218.

92. Першин С.М. Орто-пара-спин-конверсия H_2O в водных растворах как квантовый фактор парадоксов Коновалова // Биофизика. 2014. Т. 59. № 6. С. 1209-1218.

93. Правдин Л.Ф. Сосна обыкновенная. Изменчивость, внутривидовая систематика и селекция. М.: Наука. 1964. 192 с.

94. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. Литературы. 1960. 160 с.

95. Родионова Н.В. Наблюдение кольцевых структур на льду озера Байкал с помощью спутников Sentinel-1 И Sentinel-2 весной 2016-2018 гг // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2019. Т. 16. № 4. С. 213-221.

96. Ролдугин В.К., Черняков С.М., Ролдугин А.В., Оглоблина О.Ф. Вариации полярных летних мезосферных отражений во время появления неоднородностей серебристых облаков // Геомагнетизм и аэрономия. 2018. Т. 58. № 3. С. 343-349

97. Ролдугин В.К., Черняков С.М., Ролдугин А.В., Оглоблина О.Ф. Вариации полярных летних мезосферных отражений во время появления

неоднородностей серебристых облаков // Геомагнетизм и аэрономия. 2018. Т. 58. № 3. С. 343.

98. Романов А.Н. Влияние массовой концентрации минеральных солей на диэлектрические характеристики их водных растворов в микроволновом диапазоне // Радиотехника и электроника. 2004. Т. 49. № 10. С. 1235-1242.

99. Рыжкин И.А., Петренко В.Ф. Протонная структура льда вблизи границы лед – металл // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2005. Т. 128. № 2. С. 364-369.

100. Рыжкин М.И. Статические и динамические свойства физических систем с правилами льда: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Черноголовка, 2016. 137 с.

101. Садовский И.Н. Шарков Е.А., Кузьмин А.В., Сазонов Д.С., Пашинов Е.В. Обзор моделей комплексной диэлектрической проницаемости водной среды, применяемых в практике дистанционного зондирования // Исследование Земли из космоса. 2014. № 6. С. 79-92.

102. Силонов В.М., Чубаров В.В. Аморфный лед // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2015. Т. 7. № 1. С. 55-67.

103. Силонов В.М., Чубаров В.В. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей льдом вблизи точки плавления // Вестник Моск. Ун-та. Сер. Физика, Астрономия. 2011. Т. 4 С. 48-52.

104. Старр В.П. Физика явлений с отрицательной вязкостью / М.: Мир. 1971. 130 с.

105. Сывороткин В.Л. Экологические аспекты дегазации Земли. М.: Геоинформмарк. 1998.

106. Тимошкин О.А., Бондаренко Н.А., Волкова Е.А., Томберг И.В., Вишняков В.С., Мальник В.В. Массовое развитие зеленых нитчатых водорослей родов *Spirogyra* и *Stigeoclonium* (Chlorophyta) в прибрежной зоне Южного Байкала. // Гидробиологический журнал. 2014. Т. 10 (5). С. 15-26.

107. Тихонов В.В., Раев М.Д., Шарков Е.А., Боярский Д.А., Репина И.А., Комарова Н.Ю. Спутниковая микроволновая радиометрия морского льда полярных регионов. Обзор // Исследование Земли из космоса. 2016. № 4. С. 65-84.
108. Тихонов В.В., Репина И.А., Раев М.Д., Шарков Е.А., Боярский Д.А., Комарова Н.Ю. Новый алгоритм восстановления сплоченности морского ледяного покрова по данным пассивного микроволнового зондирования // Исследование Земли из космоса. 2014. № 2. С. 35.
109. Тихонов В.В., Хвостов И.В., Романов А.Н., Шарков Е.А. Анализ изменений ледяного покрова пресноводных водоемов по данным SMOS // Исследование Земли из космоса. 2017. № 6. С. 46-53.
110. Тополов А.А. Донное газообразование в озёрах Забайкалья. Новосибирск: Наука. 1999. 77 с.
111. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир. 1978. 264 с.
112. Фатеев Е.Г. Аномально низкая упругость NaCl-H₂O льда при низких температурах // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 7. С. 46-52.
113. Фатеев Е.Г. Взрывоподобная неустойчивость льда // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73. № 8. С. 482–485.
114. Федеральный закон от 10.01.2002 № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» // Собрание законодательства РФ. 14.01.2002. № 2. ст. 133.
115. Феоктистов А.А., Новикова Н.Н., Пахомов Л.А., Люшвин П.В., Захаров А.И., Мартынов, С.И., Федичев О.Б., Мирошин А.А. Разработка системы космического мониторинга нефтяных загрязнений морской поверхности // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2006. В.3. Т.2. С. 161-167
116. Фомин В.А. Действие взрывов во льду, сопровождающееся таянием льда в волне сжатия: Автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук. М., 1985. 23 с.

117. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Издательство АН СССР. 1945. 424 с.
118. Фрелих Г. Теория диэлектриков. 1960. 252 с.
119. Фролов А.Д. Электрические и упругие свойства мерзлых пород и льдов. Пушино: ОНТИ ПНЦ РАН. 2005. 607 с.
120. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: ИЛ, Ред. литературы по вопросам техники. 1960. 439 с.
121. Чаповский П.Л., Мамрашев А.А. Аномальное орто/пара отношение ядерных спиновых изомеров H_2O при низких температурах // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2020. Т. 111. № 1-2 (1). С. 75-79.
122. Шавлов А.В., Рябцева А.А. Механизм ускорения коррозии металлов во льду при структурных превращениях и кристаллизации воды // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1186-1191.
123. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. / М.: Мир. 2000. 176 с.
124. Щегрина К.А. Особенности распределения солевых включений в ледяном и снежном покрове озера Доронинское Забайкальского края в весенний период времени // Трибуна молодого ученого: Материалы Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов с межд. участием. Мурманск: МГТУ. 2012. С. 144-146.
125. Щукин Г.Г., Булкин В.В. Метеорологическая пассивно-активная радиолокация // Радиотехника и электроника. 2011. Т. 56. № 5. С. 549-572.
126. Щукин Е.Д. Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах. М.: Изд-во МГУ. 1988. 279 с.
127. Яковлева С.П., Махарова С.Н. Влияние дефектов внутренней металлической оболочки на фрагментационные разрушения композитных газотопливных баллонов в природно-климатических условиях Якутии // Тр. VIII Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин

для регионов холодного климата: Т. 1. Якутск: Цумори Пресс, 2018. С. 180-188.

128. Alekseeva T., Frolov S., Sokolova J., Afanasieva E., Serovetnikov S., Repina I., Tikhonov V., Raev M., Sharkov E. Comparison of arctic sea ice concentrations from the NASA TEAM, ASI, and VASIA2 algorithms with summer and winter ship data // Remote Sensing. 2019. V. 11. N. 21. P. 2481.

129. Angell C.A., Sichina W.J., Oguni M. Heat capacity of water at extremes of supercooling and superheating // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. N. 6. P. 998-1002.

130. Anisimov M.A. Cold and Supercooled Water: A Novel Supercritical-Fluid Solvent // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2012. V. 6. N. 8. P. 861–867.

131. Archer D.G., Carter R.W. Thermodynamic Properties of the NaCl + H₂O System. 4. Heat Capacities of H₂O and NaCl(aq) in Cold-Stable and Supercooled States // The Journal of Physical Chemistry B. 2000. V. 104. N. 35. P. 8563–8584.

132. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. N.Y.: Wiley. 2005. 608 p.

133. Bertolini D., Cassettari M., Salvetti G. The dielectric relaxation time of supercooled water // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N. 6. P. 3285-3290.

134. Birchak J.R., Gardner L.G., Hipp J.W., Victor J.M. High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture // Proc. IEEE. 1974. V.62. N. 1. P. 93-98.

135. Bogorodsky V.V., Bentley C.R., Gudmandsen P.E. Radioglaciology. D. Reidel Publishing Co. 1985. 254 p.

136. Boo C., Billinge I.H, Chen X., Shah K., Yip N.Y. Zero liquid discharge of ultrahigh salinity brines with temperature swing solvent extraction // Environmental science & technology. 2020. V. 54. N. 14. P. 9124-9131.

137. Bordonski G.S., Krylov S.D. Loss-factor behavior of freshwater ice at 13.5 and 37.5 GHz // IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing. 1998. V. 36. N. 2. P. 678-680.
138. Bordonskii G.S., Orlov A.O., Krylov S.D. Analysis of Loss Factor of Supercooled Pore Water at Frequencies of 60–140 GHz // Journal of Communications Technology and Electronics. 2019. V. 64. N. 4. P. 375-380.
139. Bordonskiy G.S. Orlov, A.O. Loss factor of supercooled water at the frequencies of 11...180 GHz // arXiv:1901.03979 (cond-mat.soft). 13 Jan 2019. 8 p.
140. Bordonskiy G.S., Orlov A.O. Comparison of Various Models of Supercooled Water-Loss Factor with Experimental Data in the Microwave Range // Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics. 2019. V. 55. N. 9. P. 1005-1011.
141. Burton E.F., Oliver W.F. The Crystal Structure of Ice at Low Temperatures // Proc. R. Soc. 1935. A.153. P. 166-172.
142. 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. V. 49. N. 8. P. 2999-3008.
143. 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.
144. Caupin F. Escaping the no man's land: Recent experiments on metastable liquid water // Journal of non-crystalline solids. 2015. V. 407. P. 441–448.
145. Cavagna A. Supercooled Liquids for Pedestrians // Physics Reports. 2009. V. 476. N. 4. P. 51-124.
146. Cervený S., Colmenero J., Alegr A. Dynamics of confined water in different environments // The European Physical Journal Special Topics. 2007. V. 141. N. 1. P. 49-52.
147. Chaplin M. Water Structure and Science / 2020. Режим доступа: http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html.

148. Chaput J., Aster R.C., McGrath D., Baker M., Anthony R.E., Gerstoft P., Bromirski P., Nyblade A., Stephen R.A., Wiens D.A., Das S.B., Stevens L.A. Near - Surface Environmentally Forced Changes in the Ross Ice Shelf Observed With Ambient Seismic Noise // *Geophysical Research Letters*. 2018. V. 45. N. 20. P. 11187-11196.
149. Colla E.V., Chao L.K., Weissman M.B. Barkhausen noise in a relaxor ferroelectric // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. N. 1. P. 017601-1/4.
150. Collie C.H., Ritson D.M., Hasted J.B. Dielectric properties of water // *Transactions of the Faraday Society*. 1946. V. 42. P. A129.
151. Comiso J.C., Meier W.N., Gersten R. Variability and trends in the Arctic Sea ice cover: Results from different techniques // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 2017. V. 122. N. 8. P. 6883–6900.
152. Dalin P., Pertsev N., Perminov V., Efremov D., Romejko V. Stratospheric observations of noctilucent clouds: a new approach in studying middle- and large-scale mesospheric dynamics // *Ann. Geophys.* 2020. V. 38. N. 1. P. 61-71.
153. Debenedetti P.G. *Metastable Liquids*. Princeton Univ. Press. Princeton. NJ. 1996. 397 p.
154. DeLand M.T., Shettle E.P., Thomas G.E., Olivero J.J. A quarter-century of satellite polar mesospheric cloud observations // *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.* 2006. V. 68. N. 1. P. 9-29.
155. Dicke R.H. The Measurement of Thermal Radiation at Microwave Frequencies // *Review of Scientific Instruments*. 1946. V. 17. N. 7. P. 268–275.
156. Dubowski Y., Vieceli J., Tobias D.J., Gomez A., Lin A., Nizkorodov S.A., McIntire T.M., Finlayson-Pitts B.J. Interaction of Gas-Phase Ozone at 296 K with Unsaturated Self-Assembled Monolayers: A New Look at an Old System // *J. Chem. Phys. A*. 2004. V. 108. P. 10473-10485.
157. Duft D., Nachbar M., Leisner T. Unravelling the microphysics of polar mesospheric cloud formation // *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2019. V. 19. N. 5. P. 2871–2879.

158. Ellison W.J. Permittivity of Pure Water, at Standard Atmospheric Pressure, over the Frequency Range 0–25 THz and the Temperature Range 0–100°C // J. Chem. Phys. Ref. Data. 2007. V. 36. N. 1. P. 1-18.
159. Elsaesser M.S., Winkel K., Mayer E., Loerting T. Reversibility and isotope effect of the calorimetric glass $\rightarrow$ liquid transition of low-density amorphous ice // Phys.Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. N. 3. P. 708-712.
160. England A.W. Thermal microwave emission from a scattering layer // J. of Geophys. Res. 1975. V. 80. N 32. P. 4484-4496.
161. Farman, J.C., Gardiner, B.G., Shanklin, J.D. Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction // Nature. 1985. V. 315. P. 207-210.
162. Fayoll E.C., Oberg K.I., Cuppen H.M., Visser R., Linnartz H. Laboratory H₂O:CO₂ ice desorption data: entrapment dependencies and its parameterization with an extended three-phase model // Astronomy and Astrophysics. 2011. V. 529. N. A74. P. 1-11.
163. 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 // JETP Letters. V. 94. N.5. P. 401-405.
164. 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. 3 p.
165. Franzese G., Stanley H. E. The Widom line of supercooled water // Journal of Physics: Condensed Matter. 2007. V.19. N. 20. P. 205126-16.
166. Fujita S., Matsuoka T., Ishida T., Matsuoka K., Mae S. A summary of the complex dielectric permittivity of ice in the megahertz range and its applications for radar sounding of polar ice sheets. In Physics of Ice Core Records. Edited by Takeo Hondoh. 2000. Hokkaido University Press. P. 185–212.
167. Gallo P., Amann-Winke K., Angell C.A., Anisimov M.A., Caupin F., Chakravarty C., Lascaris E., Loerting T., Panagiotopoulos A.Z., Russo J., Sellberg

J.A., Stanley H.E., Tanaka H., Vega C., Xu L., Pettersson L.G.M. Water: A Tale of Two Liquids // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 7463–7500.

168. Gallo P., Rovere M., Chen S.-H. Dynamic Crossover in Supercooled Confined Water: Understanding Bulk Properties through Confinement // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. N. 4. P. 729-733.

169. Gorham P.W. et al. Observation of an Unusual Upward-Going Cosmic-Ray-like Event in the Third Flight of ANITA // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. N. 16. P. 161102.

170. Gorrab A., Zribi M., Baghdadi N., Mougenot B., L. Chabaane Z. Potential of X-Band TerraSAR-X and COSMO-SkyMed SAR Data for the assessment of physical soil parameters // Rem. Sens. 2015. V. 7. P. 747-766.

171. Goy C., Potenza M.A.C., Dederá S., Tomut M., Guillerm E., Kalinin A., Voss K.O., Schottelius A., Petridis N., Prosvetov A., Tejeda G., Fernández J.M., Trautmann, C., Caupin F., Glasmacher, U., Grisenti R.E. Shrinking of Rapidly Evaporating Water Microdroplets Reveals their Extreme Supercooling // Physical Review Letters. 2018. V.120. P. 015501.

172. Gurulev A.A., Zheleznyak I.I., Tsyrenzhapov S.V. Microwave absorption ambiguity of pine needles at negative temperatures // Proc. SPIE: 23rd Intern. Symp. Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics. Irkutsk; Russian Federation. 2017. V. 10466. P. 104660I–1/4.

173. Haggis G.H., Hasted J.B., Buchanan T.J. The Dielectric Properties of Water in Solutions // The Journal of Chemical Physics. 1952. V. 20, N. 9. P. 1452–1465.

174. Hare D. E., Sorensen C. M. The density of supercooled water. II. Bulk samples cooled to the homogeneous nucleation limit // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 4840–4845.

175. Hasted J.B., Ritson D.M., Collie C.H. Dielectric Properties of Aqueous Ionic Solutions. Parts I and II. // The Journal of Chemical Physics. 1948. V. 16. N. 1. P. 1–21.

176. Hobbs P.V. Ice Physics. Oxford, Clarendon Press. 1974. P. 837.

177. Hodge I.M., Angell C.A. The relative permittivity of supercooled water // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. N. 4. P. 1363-1367.
178. Holten V., Anisimov M.A. Entropy-Driven Liquid-Liquid Separation in Supercooled Water // Scientific Reports. 2012. V. 2. N. 713. P. 1-7.
179. Holten V., Bertrand C.E., Anisimov M.A., Sengers J.V. Thermodynamics of supercooled water // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. P. 094507/23.
180. Holten V., Limmer D. T., Molinero V., Anisimov M. A. Nature of the anomalies in the supercooled liquid state of the mW model of water // The Journal of Chemical Physics. 2013. V. 138. N. 17. P. 174501.
181. Huang C., Wikfeldt K.T., Tokushima T., Nordlund D., Harada Y., Bergmann U., Niebuhr M., Weiss T.M., Horikawa Y., Leetmaa M., Ljungberg M.P., Takahashi O., Lenz A., Ojamäe L., Lyubartsev A.P., Shin S., Pettersson L.G.M., Nilsson A. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2009. V. 106. N. 36. P. 15214-15218.
182. Huang H., Yarmush M.L., Usta O.B. Long-term deep-supercooling of large-volume water and red cell suspensions via surface sealing with immiscible liquids // Nature Communications. 2018. V. 9. N. 1. P. 3201.
183. Ivanov A.Yu. Unique phenomena in Lake Baikal, Russia imaged and studied with SAR and multi-sensor images // Int. J. Remote Sensing. 2012. V. 33. N. 23. P. 7579–7598.
184. Johansson A. M., Brekke C., Spreen G., King J. A. X-, C-, and L-band SAR signatures of newly formed sea ice in Arctic leads during winter and spring // Remote Sensing of Environment. 2018. V. 204. N. 1. P. 162–180.
185. Johari G. P., Teixeira J. Thermodynamic Analysis of the Two-Liquid Model for Anomalies of Water, HDL–LDL Fluctuations, and Liquid–Liquid Transition // The Journal of Physical Chemistry B. 2015. V. 119. N. 44. P. 14210–14220.

186. Kastelowitz N., Jonston I.S., Molinero V. The anomalously high melting temperature of bilayer ice // J. of Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 124511-1/9.
187. Kell G.S. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0° to 150 °C: Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale // Journal of Chemical & Engineering Data. 1975. V. 20. N. 1. P. 97-105.
188. Kilaj A., Gao H., Rösch D., Rivero U., Küpper J., Willitsch S. (2018). Observation of different reactivities of para and ortho-water towards trapped diazenylium ions // Nature Communications. 2018. V. 9. N. 1. P. 2096/1-7.
189. Kim K.H., Späh A., Pathak H., Perakis F., Mariedah D., Amann-Winkel, K., Sellberg J.A., Lee J.H., Kim S., Park J., Nam K.H., Katayama T. Nilsson A. Maxima in the thermodynamic response and correlation functions of deeply supercooled water // Science. 2017. V. 358. N. 6370. P. 1589-1593.
190. Korobeynikov S.M., Drozhzhin A.P., Furin G.G., Charalambakos V., Agoris D. Surface conductivity in liquid-solid interface due to image force // Proc. of 2002 IEEE 14th Intern. Conf. on Dielectric Liquids (ICDL 2002), Graz (Austria), July 7-12, 2002, Piscataway, NJ: IEEE, p. 270-273.
191. 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 // Journ. of Physics. D: Applied Physics. 2005. V. 38. N. 6. P. 915-921.
192. Kouraev A., Zakharova E.A., Remy F., Kostianoy A.G., Shimaraev M.N., Hall N.M.J., Suknev A.Ya. Giant ice rings on lakes Baikal and Hovsgol: Inventory, associated water structure and potential formation mechanism // Limnology and Oceanography. 2016. V. 61. P. 1001–1014.
193. Lavrova O., Mityagina M. Satellite survey of internal waves in the Black and Caspian Seas // Remote Sensing. 2017. V. 9. N. 9. P. 892.
194. Leoni F., Russo J. Nonclassical Nucleation Pathways in Stacking-Disordered Crystals // Phys. Rev. X. 2021. V. 11. N. 3. P. 031006.

195. Liebe H.J., Hufford G.A., Cotton M.G. Propagation modeling of moist air suspended water/ice particles at frequencies below 1000 GHz // Proc. NATO/AGARD Wave Propagation Panel, 52nd meeting, Mallorca, Spain, 17 – 20 May, 1993. No. 3/1–10.
196. Limmer D.T., Chandler D. Phase diagram of supercooled water confined to hydrophilic nanopores // The Journal of Chemical Physics. 2012. V. 137. N. 4. P. 044509/11.
197. Limmer, D.T., Chandler, D. The putative liquid-liquid transition is a liquid-solid transition in atomistic models of water. II // The Journal of Chemical Physics. 2013. V. 138. P. 214504/15.
198. Loperte A., Soldovieri F., Palombo A., Santini F., Lapenna V. An integrated geophysical approach for water infiltration detection and characterization at Monte Cotugno rock-fill dam (southern Italy) // Engineering Geology. 2016. V. 211. P. 162-170.
199. Mallamace F., Branca C., Broccio M., Corsaro C., Mou C.-Y., Chen S.-H. The anomalous behavior of the density of water in the range $30\text{ K} < T < 373\text{ K}$ // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2007. V. 104. P. 18387-18391.
200. Mallamace F., Corsaro C., Mallamace D., Fazio E., Chen S.-H., Cupane A. Specific heat and transport functions of water // International Journal of molecular sciences. 2020. V. 21. P. 622.
201. Maniwa Y., Kataura H., Abe M., Udaka A., Suzuki Sh., Achiba Y., Kira H., Matsuda K., Kadowaki H., Okabe Y. Ordered water inside carbon nanotubes: formation of pentagonal to octagonal ice-nanotubes // Chemical Physics Letters. 2005. V. 401. N. 4-6. P. 534–538.
202. Martelli F. Unravelling the contribution of local structures to the anomalies of water: The synergistic action of several factors // Journal of Chemical Physics. V. 150. N. 9. P.094506.
203. Matzler C. Microwave dielectric properties of ice. In Thermal microwave radiation – applications for remote sensing. Edited by C. Matzler. The

institution of engineering and technology. London. United Kingdom. 2006. P. 455–462.

204. Matzler C., Wegmuller U. Dielectric properties of freshwater ice at microwave frequencies // J. Phys. D.: Appl. Phys. (UK). 1987. V. 20. N. 12. P. 1623–1630.

205. Matzler, C. Rosenkranz, P.W., Cermak, J. Microwave absorption of supercooled clouds and implications for the dielectric properties of water // J. Geoph. Res. 2010. V. 115. N. D23. P. D23208 (12).

206. Meissner T., Wentz F.J. The complex dielectric constant of pure and sea water from microwave satellite observations // IEEE Trans. Geosci. Rem. Sens. 2004. V. 42, N 9. P. 1836–1849.

207. Mishima O. Volume of supercooled water under pressure and the liquid-liquid critical point // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. P. 144503.

208. Mishima O., Calvert L.D., Whalley E. An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure // Nature. 1985. V. 314. N. 6006. P. 76–78.

209. Mishima O., Stanley, H.E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water // Nature. 1998. V. 396. P. 329-335

210. Mitnik L.M., Hsu M.K., Liu C.T., Mitnik M.L. Cloud Influence on Microwave Sensing of the Ocean // TAO. 1994. V. 5. N. 4. P. 537-555.

211. Moore E. B., Molinero V. Structural transformation in supercooled water controls the crystallization rate of ice // Nature. 2011. V. 479. N. 7374. P. 506–508.

212. Murray B.J., Plane J.M.C. Uptake of Fe, Na and K atoms on low-temperature ice: implications for metal atom scavenging in the vicinity of polar mesospheric clouds // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. N. 23. P. 3970.

213. Musevic I., Kityk A., Skarabot M., Blinc R. Polarization noise in a ferroelectric liquid crystal // Physical Rev. Lett. 1997. V. 79. N. 6. P. 1062-1065.

214. Nilsson A., Schreck S., Perakis F., Pettersson L. G. M. Probing water with X-ray lasers // Advances in Physics: X. 2016. V. 1, N. 2. P. 226–245.

215. Osterman G.B., Salawitch R.J., Sen B., Toon G.C., Stachnik R.A., Pickett H.M., Margitan J.J., Blavier J.-F., Peterson D.B. Balloon-borne measurements of stratospheric radicals and their precursors: Implications for the production and loss of ozone // *Geophysical Research Letters*. 1997. V. 24, N. 9. P. 1107-1110.
216. Perakis F., Amann-Winkel K., Lehmkuhlere F., Sprungc M., Mariedahla D., Sellberge J.A., Pathaka H., Späha A., Cavalcaa F., Schlesingera D., Riccio A., Jainc A., Massanif B., Aubreef F., Benmoreg C.J., Loertingf T, Grübelc G., Petterssona L.G.M., Nilssona A. Diffusive dynamics during the high- to low-density transition in amorphous ices // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2017. V. 114. P. 8193–8198.
217. Pershin S.M. Coincidence of rotational energy of H_2O ortho-para molecules and translation energy near specific temperatures in water and ice // *Physics of Wave Phenomena*. 2008. V. 16. N. 1. C. 15-25.
218. Pershin S.M. Coincidence of rotational energy of H_2O ortho-para molecules and translation energy near specific temperatures in water and ice // *Physics of Wave Phenomena*. 2008. V. 16. N. 1. C. 15-25.
219. Petrenko V., Whitworth R.W. *Physics of Ice*. Oxford Univ. Press., 1999. 347 p.
220. Pogrebenko S.V., Gurvits L.I., Elitzur M., Cosmovici C.B., Avruch I.M., Montebugnoli S., Salerno E., Pluchino S., Maccaferri G., Mujunen A., Ritakari J., Wagner J., Molera G., Uunila M. Water masers in the Saturnian system // *Astronomy & Astrophysics*. 2009. V. 494. N. 2. P. L1–L4.
221. Ponomarenko I.V., Glaznev I.S., Gubar A.V., Aristov Yu.I., Kirik S.D. Synthesis and water sorption properties of a new composite “ CaCl_2 confined into SBA-15 pores” // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. V. 129. N. 1-2. P. 243-250.
222. Quigley D., Alfè D., Slater B. On the stability of ice 0, ice I, and Ih // *Journ. of Chemical Physics*. 2014. V. 141. P. 161102.

223. Rapp M., Lübken F.J. Comment on “Ice iron/sodium film as cause for high noctilucent cloud radar reflectivity” by P. M. Bellan // J. Geophys. Res. Atmos. 2009. V. 114. N. D11. P. D11204.
224. Rees W.G. Remote Sensing of Snow and Ice. Taylor and Francis/CRC Press Inc, 2005. 312 p.
225. Romanov A.N., Khvostov I.V. Microwave remote monitoring of altai catastrophic flood dynamics using SMOS data // IEEE Geoscience and Remote Sensing Letters. 2015. V. 12. N. 10. P. 2036-2040.
226. Romejko V.A., Dalin P.A., Pertsev N.N. Forty years of noctilucent cloud observations near Moscow: Database and simple statistics // J. Geophys. Res. Atmos. 2003. V. 108. N. D8. P. 8443.
227. Ronne C., Thranea 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. V. 107. N. 14. P. 5319-5331.
228. Rosenfeld D., Woodley W.L. Deep convective clouds with sustained supercooled liquid water down to -37.5°C // Nature. 2000. V. 405. P. 440-442.
229. Rosenkranz P.W. A model for the complex dielectric constant of supercooled liquid water at microwave frequencies // IEEE Trans. Geosci. Rem. Sens. 2015. V. 53. N. 3. P. 1387–1393.
230. Russell J. Observations of Polar Mesospheric Clouds from Space and Their Scientific Implications // Global Change and the Solar-Terrestrial Environment. 12–17 Jun. 2010, Aspen. P. 1.
231. Russo J., Romano F., Tanaka Y. New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water // Nature Materials. 2014. V. 13. N. 7. P. 733-739.
232. Schreiber A., Kotelsen I., Findenegg G. H. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials // Physical Chemistry Chemical Physics. 2001. V. 3. P. 1185–1195.

233. Sellberg J.A., Huang C., McQueen T.A., Loh N.D., Laksmono H., Schlesinger D., Sierra R.G., Nordlund D., Hampton C.Y., Starodub D., DePonte D.P., Beye M., Chen C., Martin A.V., Barty A., Wikfeldt K.T., Weiss T.M., Caronna C., Feldkamp J., Skinner L.B., Seibert M.M., Messerschmidt M., Williams G.J., Boutet S., Pettersson L.G., Bogan M.J., Nilsson A. Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature // *Nature*. 2014. V.19. N. 510. P.381-4.
234. Sharkov E. A. *Passive Microwave Remote Sensing of the Earth: Physical Foundations* / Berlin, N.Y., London, Paris, Tokyo. Springer/PRAXIS, 2003. 613 p.
235. Silonov V.M., Chubarov V.V. On the metastable nature of amorphous ice near melting point // *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2016. V. 10. N. 4. P. 883-886.
236. Solveyra E.G., de la Llave E., Scherlis D.A., Molinero V. Melting and Crystallization of Ice in Partially Filled Nanopores // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2011. V. 115. N 48. P. 14196–14204.
237. Solveyra E.G., Llave E., Scherlis D.A., Molinero V. Melting and crystallization of ice in partially filled nanopores // *J. Phys. Chem. B*. 2011. V. 115. P. 14196–14204.
238. Sotani T., Arabas J., Kubota H. Kijima M., Asada S. Volumetric Behaviour of Water under High Pressure at Subzero Temperature // *High Temperatures-High Pressures*. 2000. V. 32, N. 4. P. 433–440.
239. Speedy R.J., Angell C.A. Isothermal Compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C // *The Journal of Chemical Physics*. 1976. V. 65. N 3. P. 851-858.
240. Stanley H.E., Buldyrev S.V., Franzese G., Havlin S. Correlated randomness and switching phenomena // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2010. V. 389. N. 15. P. 2880-2893.

241. Stogrin A. Study of the microwave brightness temperature of snow from the point of view of strong fluctuation theory // IEEE Trans. Geosciences Remote Sensing. 1986. V. 24. N. 2. P. 220-231.
242. Stukova E.V., Baryshnikov S.B., Shatskaya Yu.A., et al. The study of the ferroelectric phase transition in nanoscale sodium nitrite by the method of thermal noise // Phys. Procedia, 2012. V. 23. P. 77-80.
243. Takaiwa D., Hatano I., Koga K., Tanaka H. Phase diagram of water in carbon nanotubes // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2008. V. 105. N. 1. P. 39-43.
244. Taschin A., Bartolini P., Eramo R., Righini R., Torre R. Evidence of two distinct local structures of water from ambient to supercooled conditions // Nature Communications. 2013. V. 4. P. 2401.
245. Thomas G.E. Are noctilucent clouds harbingers of global change in the middle atmosphere? // Adv. Space Res. 2003. V. 32. N. 9. P. 1737-1746.
246. Thomas G.E., Olivero J.J., Jensen E.J., Schroeder W., Toon O.B. Relation between increasing methane and the presence of ice clouds at the mesopause // Nature. 1989. V. 338. N. 6215. P. 490-492.
247. Tromp T.K., Shia R.L., Allen M., Eiler J.M., Yung Y.L.. Potential environmental impact of a hydrogen economy on the stratosphere // Sci. 2003. V. 300. N. 5626. P. 1740-1742.
248. Turner D.D., Kneifel S., Cadeddu M.P. An improved liquid water absorption model at microwave frequencies for supercooled water clouds // J. Atmos. Oceanic Technol. 2016. V. 33. P. 33–44.
249. Ulaby F.T., Adrian R. K., Moore K.F. Microwave Remote Sensing. Volume 2. Artech House Publishers. 1982. 608 p.
250. Ulaby F.T., Moore R.K., Fung A.K. Microwave Remote Sensing: Active and Passive. Vol. III. Artech House, Inc., Dedham, Massachusetts, 1986. 1100 p.

251. Vinh N.Q., Doan L.C. et al. Correlation between macroscopic and microscopic relaxation dynamics of water: Evidence for two liquid forms // J Chem Phys. 2023. V. 158. N. 20. P. 204507.
252. von Savigny C., Sinnhuber M., Bovensmann H., Burrows J. P., Kallenrode M.B., Schwartz M. On the disappearance of noctilucent clouds during the January 2005 solar proton events // Geophys. Res. Lett. 2007. V. 34. N. 2. P. L02805.
253. Voss S., Heygster G., Ezraty R. Improving sea ice type discrimination by the simultaneous use of SSM/I and scatterometer data // Polar Research. 2003. V. 22. N. 1. P. 35-42.
254. Walrafen G.E., Fisher, M.R. Low-Frequency Raman Scattering from Water and Aqueous Solutions: A Direct Measure of Hydrogen Bonding // Methods in Enzymology. 1986. V.127(C). P. 91-105.
255. Webber B. Studies of nano-structured liquids in confined geometries and at surfaces // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2010. V. 56. N. 1. P. 78–93.
256. Webber B., Dore J. Structural and dynamic studies of water in mesoporous silicas using neutron scattering and nuclear magnetic resonance // J. of Physics: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. S5449-S5470.
257. Widom B. Some Topics in the Theory of Fluids // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 2808-2812.
258. Woutersen S., Emmerichs U., Bakker H.J. Femtosecond mid-IR pump-probe spectroscopy of liquid water: Evidence for a two-component structure // Science. V. 278. N. 5338. P. 658-660.
259. Xing W., Miranda P. B., Shen Y. R. Surface Vibrational Spectroscopic Study of Surface Melting of Ice // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. N. 8. P. 1554-1557.
260. Zelsmann H.R. Temperature dependence of the optical constants for liquid H₂O and D₂O in the far IR region // Journal of Molecular Structure. 1995. V. 350. N. 2. P. 95-114.

261. Zuev L.B., Barannikova S.A. Evidence for the existence of localized plastic flow auto-waves generated in deforming metals // Natural Product Sciences. 2010. V. 2. N. 5. P. 476-483.

262. Zuev L.B., Gorbatenko V.V., Pavlichev K.V. Elaboration of speckle photography techniques for plastic flow analyses // Measurement Science and Technology. 2010. V. 21. N 5. P. 054014.