

11,06,12

Исследование сегнетоэлектрических фазовых переходов воды в нанопористых силикатах при совместных электрических шумовых и калориметрических измерениях

© Г.С. Бордонский, А.О. Орлов

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
Чита, Россия

E-mail: lgc255@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 ноября 2013 г.

В окончательной редакции 28 января 2014 г.)

Исследованы фазовые переходы воды в нанопористых силикатных материалах SBA-15 и MCM-41, имеющих упорядоченную систему цилиндрических пор. Одновременно выполнены измерения низкочастотных электрических шумов (шумов Баркгаузена) в интервале частот 1–100 Hz и относительные калориметрические измерения. Обнаружено возрастание напряжения электрических флуктуаций приблизительно в 100 раз в интервале температур от -30 до -50°C , которое связывалось с сегнетоэлектрическими фазовыми переходами первого и второго рода. Предполагается, что в нитевидных порах исследуемых материалов может образовываться сегнетоэлектрический лед XI.

1. Введение

Фазовый переход воды жидкость–лед существенным образом зависит от геометрии образца. С ростом соотношения поверхность–объем происходит понижение температуры замерзания воды, которая достигает, например, для капельной жидкости в облачных образованиях -40°C [1]. Многообразие особенностей фазовых переходов возникает в пористых системах, когда, во-первых, при уменьшении размеров пор растет их удельная поверхность, во-вторых, проявляется влияние химического состава материала стенок и, в-третьих, имеет место зависимость от геометрии пор: формы, размеров, а также степени заполнения их водой.

В настоящее время появились новые материалы, имеющие значительную поверхность и объем пор, которые используются в качестве адсорбентов при физико-химических процессах. Такими синтезированными материалами являются, в частности, силикаты SBA-15 и MCM-41, имеющие упорядоченную систему цилиндрических наноразмерных пор с малым разбросом их диаметров [2]. Их поры имеют нитевидную структуру, и вода в них может обладать особыми свойствами. В ряде исследований данных материалов было установлено, что фазовые переходы воды в их порах оказываются размытыми по температуре, а сама температура таяния льда, например, для пор диаметром ~ 1 nm понижается до -80°C [3]. Кроме того, в зависимости от степени заполнения пор в них при охлаждении может кроме обычного льда Ih образовываться и кубический лед Ic, а также их смесь [4,5].

Другими нитевидными наноструктурами являются нанотрубки. Их свойства также необычны. Имеется сообщение об обнаружении в порах углеродных нанотрубок льда VIII и сегнетоэлектрического льда IX [6]. Много-

образии фазовых превращений в углеродных нанотрубках установлено и при компьютерном моделировании состояния воды в них. В интервале температур от -120 до 17°C было обнаружено девять различных кристаллических модификаций [7].

Если кристаллические образования в порах проявляют свойства сегнетоэлектриков, то они могут быть зарегистрированы при электрических измерениях, например, по возрастанию емкости ячейки или возрастанию собственных электрических флуктуаций на электродах, помещенных в среду [8]. Последнее должно проявляться как в случае сегнетоэлектриков, так и в случае антисегнетоэлектриков. Дополнительные электрические флуктуации на электродах по сравнению с тепловыми шумами Джонсона возникают, если свойства среды изменяются при вариациях температуры, давления, вблизи фазовых переходов и изменениях других параметров, а также при воздействии тепловых флуктуаций на доменную электрическую структуру. Это связано с изменением спонтанной поляризации и последующим перераспределением носителей заряда, компенсирующих электрический дипольный момент доменов электрического поля.

Метод измерения низкочастотных электрических шумов для исследования сегнетоэлектрических фазовых переходов на частотах от десятков герц до десятков мегагерц был использован, например, в работах [9–11]. В них было показано, что изменения электрических шумов наиболее выражены в точках фазового перехода параэлектрик–сегнетоэлектрик, что определяется как изменением интенсивности флуктуаций, так и изменением эквивалентной схемы электрической измерительной цепи. Данный метод имеет ряд преимуществ, он существенно более простой, чем методы комбинационного рассеяния и дифракции нейтронов, которые хотя и являются прямыми методами определения структуры

кристаллов, но не позволяют регистрировать другие модификации льда при концентрации их менее 1% [12,13].

Цель настоящей работы заключалась в исследованиях собственных электрических флуктуаций и фазовых переходов воды, находящейся в нитевидных порах нанометровых размеров силикатных материалов SBA-15 и MCM-41, на предмет изучения перестройки их электрического состояния и проявления в них сегнетоэлектрических структур. Одновременно с электрическими измерениями выполнялись относительные калориметрические измерения, позволяющие выделить фазовые переходы. Сопоставление данных тепловых и электрических измерений позволило получить более полную информацию о характере фазовых превращений воды в пористой среде. Дополнительная информация о свойствах материалов была получена также из диэлектрических измерений.

Важным, на наш взгляд, представляется то, что в настоящей работе для повышения чувствительности метода к появлению сегнетоэлектрической фракции измерения проводились в области частот, где регистрировались дополнительные, более интенсивные флуктуации, известные как шумы Баркгаузена (скачки поляризации) [14,15]. Эти шумы возникают при процессах перестройки доменов электрического поля и позволяют выявить сегнетоэлектрические структуры, которые могут занимать незначительную часть объема образца.

2. Эксперимент

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В ней в экранированную термокамеру 1 помещали ячейку 2 с исследуемым материалом. В термокамеру подавали охлаждающие пары азота с постоянной скоростью с использованием электрического испарителя 5, помещенного в сосуд Дьюара с жидким азотом 4 и питаемого источником стабилизированного тока 6. Температура исследуемого вещества измерялась при помощи термопары 3. Тепловые параметры измерительной установки и температура в лаборатории оставались неизменными во время проведения измерений. При таких условиях осуществлялись относительные калориметрические измерения по производной температуры T по времени t ($\partial T/\partial t$), что позволяло определять моменты фазовых переходов с поглощением и выделением тепла по характерным изгибам графиков производной. Точность абсолютных измерений температуры $\sim 1^\circ\text{C}$. Скорость охлаждения и нагревания образца изменялась медленно, оставалась монотонной и составляла величину порядка одного градуса в минуту.

При электрических измерениях для повышения флуктуационной чувствительности использовалась схема регистрации, широко применяемая в технике измерений электрических шумов, например в микроволновой радиометрии [16,17]. В ней сигнал усиливали в некоторой полосе частот ΔF , далее сигнал детектировали с использованием схемы детектора амплитуды 8 и фильтровали

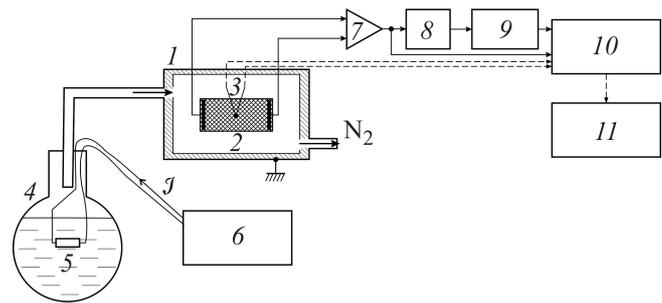


Рис. 1. Схема установки для измерения собственных низкочастотных электрических шумов и относительных калориметрических измерений. 1 — термокамера, 2 — измерительная ячейка с образцом, 3 — термопара, 4 — сосуд Дьюара с жидким азотом, 5 — резистор-испаритель, 6 — источник стабилизированного тока, 7 — усилитель, 8 — детектор амплитуды, 9 — фильтр низких частот, 10 — система сбора информации Agilent, 11 — компьютер.

постоянную составляющую фильтром низких частот 9. В случае фильтра низких частот в виде RC-цепочки (резистора и конденсатора) флуктуационная чувствительность системы пропорциональна $(\Delta F \tau)^{-1/2}$, где $\tau = RC$. Такая схема позволяет регистрировать малые изменения мощности шумов как за счет расширения полосы частот усилителя (т.е. увеличения полной мощности сигнала), так и за счет увеличения постоянной времени RC-фильтра (или времени накопления сигнала). Выбор ΔF (и участка спектра), а также времени накопления связан с особенностями измерений. Эта схема также используется при изучении сегнетоэлектрических фазовых переходов [11].

Для измерений шумового напряжения был использован частотный интервал от 1 до 100 Hz, где наблюдается выраженный эффект Баркгаузена [11,14,15]. Электрические шумовые сигналы подавались на вход усилителя 7 с коэффициентом усиления по напряжению 10^3 . Входное сопротивление усилителя составляло 4.7 МΩ. Запись сигналов осуществлялась на накопитель 11 с использованием системы сбора информации Agilent 10 со скоростью два измерения в секунду, при этом постоянная времени RC-фильтра выбиралась равной 1 s. Используемая схема позволяет измерять спектр шумов, если снимать сигнал с выхода усилителя 7. По изменению спектра шумов можно определять фазовые превращения, однако этот способ требует знания спектральных особенностей шумов разных модификаций льда и для его эффективного использования необходимы специальные исследования.

В эксперименте использована цилиндрическая ячейка из диэлектрика с внутренним диаметром 10 mm. На основаниях цилиндра были расположены круглые металлические электроды, между которыми помещался исследуемый порошковый материал с объемом 1.5–2 см³. SBA-15 имел диаметр цилиндрических пор 10.8 nm и их объем 1.52 см³/g, MCM-41 диаметр пор 3.5 nm и

объем $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ [18]. Увлажнение среды осуществлялось при ее насыщении парами воды в эксикаторе.

В процессе исследования осуществлялся поиск характерных для фазовых переходов особенностей поведения среды при циклическом изменении температуры: областей резкого изменения шумового напряжения, гистерезиса шумов, а также немонотонного изменения тепловых характеристик. Дополнительно были выполнены импедансные измерения емкостной ячейки на низких частотах и получены зависимости импеданса и емкости исследуемой среды от ее температуры. В этих экспериментах использовалась специальная емкостная ячейка в виде плоского конденсатора с размером пластин $30 \times 30 \text{ mm}$ и расстоянием между ними 4 mm . Измерения выполнялись с использованием LCR-метра GW-INSTEK LCR-78110G.

3. Результаты измерений

3.1. Одновременные шумовые и калориметрические измерения. На рис. 2, *a* представлены результаты измерений электрических шумов увлажненного SBA-15 с весовой влажностью 70%, что соответствует 93% заполнению объема пор. Исследования проводились в интервале температур от $+30$ до -155°C . На рис. 2, *b, c* представлены результаты измерений производной $\partial T/\partial t$ в цикле охлаждения и нагревания образца.

Особенности представленных на рис. 2 результатов следующие. Обнаружено резкое увеличение амплитуды шумов в области температур от -60 до -20°C при нагревании образца после его охлаждения до -158°C (рис. 2, *a*). Производная температуры по времени показывает, что в процессе охлаждения имел место резкий переход жидкости в твердое состояние при температуре -8°C (рис. 2, *b*), этот переход длился 10–15 с (область 1 на рис. 2, *b*). Он связан с замерзанием некоторого количества свободной воды в межзеренном пространстве и появлением льда Ih в части объема. Такая вода в дисперсных средах может переохлаждаться до значения -10°C с последующим быстрым замерзанием и кратковременным повышением температуры [19]. Эффект переохлаждения и быстрого замерзания воды определен по зависимости температуры среды от времени, а также по зависимости $\partial T/\partial t$ от значения температуры (рис. 2, *b*). Данный переход не сопровождался изменением уровня шумов, но обнаруживал изменение их дисперсии (по изменению „шумовой дорожки“). Второй фазовый переход (также первого рода, область 2 на рис. 2, *b*) имел среднюю температуру -38°C и был размыт в интервале от -10 до -55°C . Этот фазовый переход можно связать с переходами воды в порах SBA-15 в кристаллическое состояние. Наблюдался и слабо выраженный переход в интервале от -65 до -80°C (область 3 на рис. 2, *b*). Он связывается с фазовым переходом воды в порах (слоях) размером $\sim 1 \text{ nm}$ со-

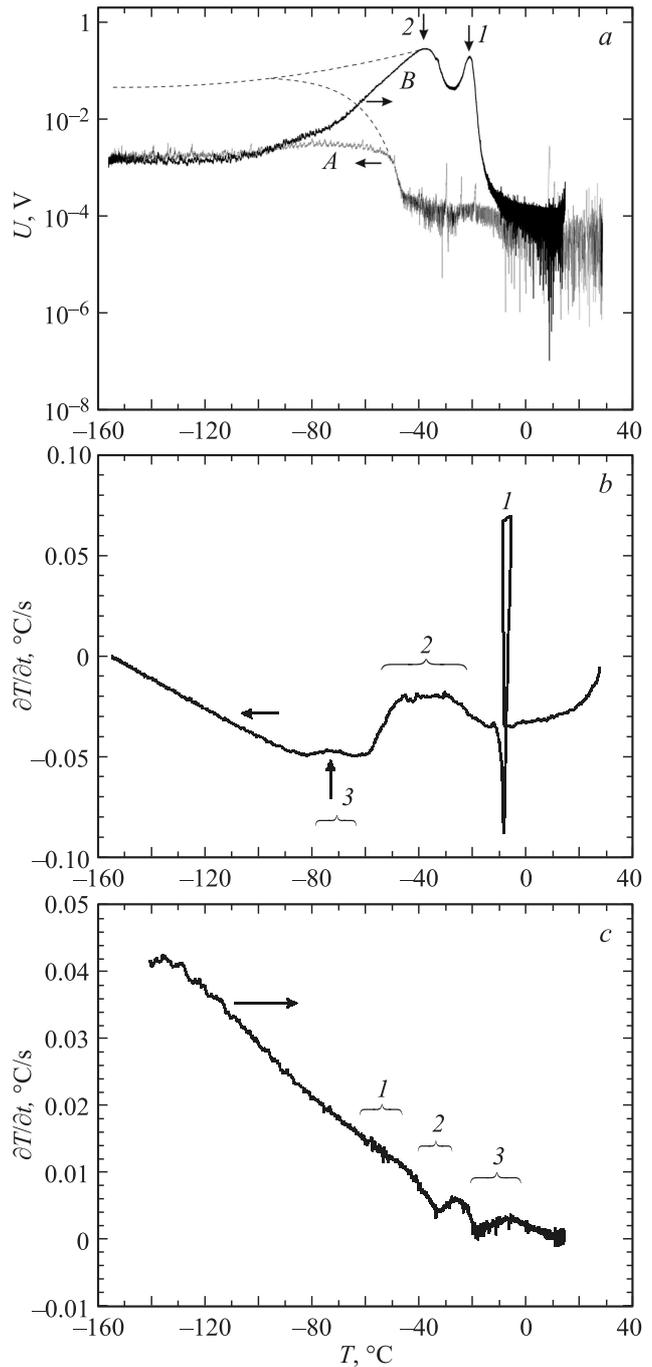


Рис. 2. Результаты измерений среднего значения амплитуды электрических шумов на выходе установки и производной температуры по времени как функции температуры для увлажненного SBA-15 с весовой влажностью 70%. *a* — среднее значение шумового напряжения после детектирования: *A* — в процессе охлаждения, *B* — при нагревании образца, стрелками 1, 2 отмечены экстремумы шумов (штриховые линии — верхние оценки шумов при росте импеданса ячейки); *b* — зависимость скорости изменения температуры образца при равномерной подаче паров охлаждающего газа от температуры в процессе охлаждения; *c* — зависимость скорости изменения температуры от времени при нагревании образца. Цифрами обозначены области фазовых переходов. Направление процесса изменения температуры во времени показано горизонтальными стрелками.

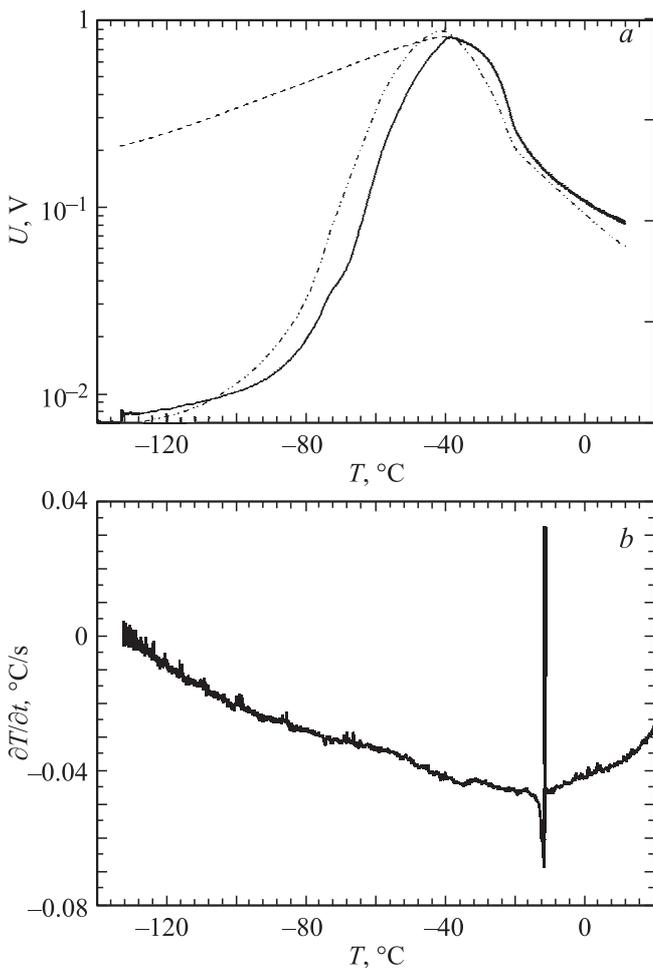


Рис. 3. *a*) Результаты измерений среднего значения амплитуды электрических шумов ячейки в зависимости от температуры на выходе усилителя в цикле охлаждение–нагревание для МСМ-41. Штрих-пунктирная линия — охлаждение, сплошная линия — нагревание. Штриховая линия — верхняя оценка выходного сигнала с учетом роста импеданса ячейки при замерзании воды. *b*) Зависимость от температуры производной температуры по времени для увлажненного МСМ-41 в процессе охлаждения.

гласно фазовой диаграмме из работы [3]. При нагревании наблюдалось возрастание уровня шумов на два порядка величины, т.е. четко выраженный их гистерезис. Была обнаружена двугорбость амплитуды шумов. Экстремумы $\partial T/\partial t$ наблюдались при -34°C (область 2) и -18°C (область 3), каждый из них растянут на интервал около 10°C . Наибольшие отличия по температурным измерениям имели место для последнего перехода. По сравнению со случаем охлаждения исчез резкий переход, но в интервале от -21 до -6°C наблюдалась серия из нескольких коротких импульсов поглощения тепла, которые можно связать с одновременным переходом групп кристаллов льда в жидкое состояние, возможно вызванным неравномерным ростом температуры в отдельных участках образца и его неоднородностью.

Был также исследован силикатный материал МСМ-41 с весовой влажностью 56%. При диаметре пор 3.5 nm температура плавления льда, образованного из захваченной воды, приблизительно равна -38°C [4]. На рис. 3, *a* приведена зависимость среднего значения амплитуды напряжения собственных шумов образца на выходе установки в цикле его охлаждения и нагревания. Для данного случая также наблюдается существенное повышение шумов при температурах в интервале от -20 до -60°C , однако гистерезис шумов практически отсутствовал. Некоторый сдвиг по температуре можно объяснить погрешностями измерений. Запись производной температуры по времени представлена на рис. 3, *b*. На начальной стадии охлаждения также наблюдался резкий выброс величины из-за замерзания воды в межзеренном пространстве с характерным ее переохлаждением. При последующем охлаждении происходил размытый фазовый переход в интервале от -40 до -70°C . При нагревании МСМ-41 наблюдалось слабо выраженное изменение $\partial T/\partial t$ по сравнению со случаем SBA-15.

На основании тепловых измерений в МСМ-41 с порами диаметром 3.5 nm можно предположить сильно растянутый на интервал в десятки градусов переход воды в лед, который не регистрируется при чувствительности данного способа измерений.

3.2. Импедансные измерения. При импедансных измерениях находили активную и реактивную части импеданса для оценки влияния внутреннего сопротивления ячейки на результаты измерений напряжения шумов. Также находили емкости ячейки для изучения изменения диэлектрической проницаемости материалов. Однако активное сопротивление образца для шумового напряжения, имеющего значения порядка единиц микровольт, и при воздействии синусоидального напряжения RLC-метра может существенно различаться из-за нелинейности среды [20]. При измерениях с RLC-метром выбирали амплитуду напряжения на зажимах прибора 2 V и 10 mV . Исходя из этих измерений для предельно увлажненного SBA-15 на частотах ниже 100 Hz значение активного сопротивления для температур выше -30°C не превышало $1\text{ M}\Omega$, а при охлаждении возрастало до $10\text{ M}\Omega$ при -50°C и $20\text{ M}\Omega$ при -60°C с последующим медленным ростом до $100\text{ M}\Omega$ при -100°C .

Реактивная часть импеданса имела приблизительно те же значения до температур в интервале от -20 до -30°C , при понижении температуры она становилась меньше активной части и слабо влияла на результаты измерений. Поэтому влияние импеданса ячейки на среду существенно не проявлялось до -40°C , по грубой оценке для -50°C выходное напряжение уменьшалось в 3 раза. Для -100°C это падение составляло 20 раз. Ориентировочная оценка изменений выходного напряжения установки при измерении амплитуды шумов с учетом падения напряжения на импедансе ячейки представлено штриховой линией на рис. 2, *a* и 3, *a*. Вместе с тем в [11] сделано замечание (при обзоре работ других

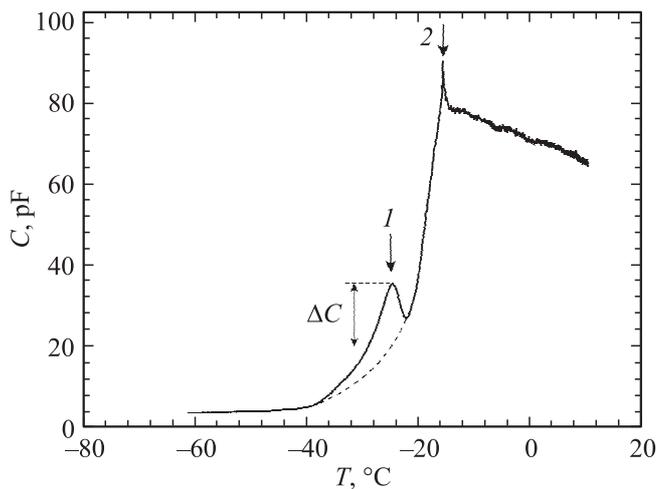


Рис. 4. Зависимость электрической емкости C ячейки с полностью увлажненным SBA-15 от температуры при нагревании на частоте 100 кГц. 1, 2 — особые точки на температурной зависимости. Штриховой линией отмечена предполагаемая линия для среды без сегнетоэлектричества. ΔC — приращение емкости, определяемое сегнетоэлектрической фракцией льда.

авторов), что для шумового напряжения возрастание импеданса при удалении от точки сегнетоэлектрического перехода оказывается существенно меньшим, чем для измерений с мостовыми схемами. Поэтому представленная оценка определяет верхнюю границу напряжения шумов.

По реактивной части импеданса была определена емкость ячейки. Измерения были выполнены на частотах от 20 Гц до 1 МГц. Зависимость емкости ячейки с SBA-15 от температуры в процессе нагревания среды от -60 до $+10^\circ\text{C}$ на частоте 100 кГц приведена на рис. 4. Расчетная емкость пустой ячейки ~ 2 пФ. Амплитуда напряжения на ячейке 2 В. Близкие зависимости получены при амплитуде 0.01 В [20]. На рисунке наблюдаются два экстремума емкости (области 1 и 2). Аналогичные измерения емкости были выполнены при заполнении ячейки MCM-41 с влажностью, близкой к полному заполнению пор. Получена похожая зависимость емкости ячейки от температуры, однако экстремум вида 1 (рис. 4) отсутствовал.

4. Обсуждение результатов

Электрические измерения шумового напряжения увлажненных наноструктурированных силикатных материалов SBA-15 и MCM-41 на низких частотах выявили существенную зависимость этой величины от температуры. Среднее значение амплитуды шумов в полосе 1–100 Гц может изменяться на два порядка вблизи температуры фазовых переходов воды, которая для пор диаметром 3.5–10 нм находится в интервале от -10 до -70°C и зависит от направления процесса ее изменения. Сам факт возрастания флуктуаций параметров сре-

ды вблизи фазовых переходов хорошо известен [8]. Вместе с тем, как показали измерения, шумы существенно не изменялись при фазовом переходе, если происходил переход жидкой воды (свободной воды в межзеренном пространстве) в обычный лед Ih. Интересно, что измерения показали гистерезис электрических шумов воды в порах SBA-15 при циклическом изменении температуры. Два характерных максимума шумов совпали с экстремумами температур фазовых переходов воды в SBA-15 при его нагревании. Полученные данные можно объяснить предположением, что в порах силикатного материала при медленном превращении жидкой воды в твердое состояние сформировалась сегнетоэлектрическая фаза (возможно, протонно-упорядоченный лед XI [1]), соответствующая фазовому сегнетоэлектрическому переходу первого рода. При этом сегнетоэлектрический лед может занимать незначительную часть общего объема льда. Не исключается также и двухстадийный процесс: появление льда Ih с последующим его переходом в лед XI. Переход льда Ih в лед XI также является переходом первого рода [21].

Гипотеза о возможном формировании льда XI была высказана в работе [12] для случая конденсации пара на холодной подложке. Сегнетоэлектрический лед был обнаружен при конденсации пара на холодный кристалл платины в работе [22]. Однако в этой работе модификация льда не определялась. В [12] также сообщалось об обнаружении в Антарктическом ледяном щите льда XI. Согласно [12], такой лед образуется из обычного льда Ih при температурах ниже -36°C в природной среде за время 10^2 – 10^4 лет. Однако в [13] исследование антарктического льда возраста 3000 лет не подтвердило наличия в нем заметного количества льда XI, поэтому вопрос о его существовании в земных условиях остается дискуссионным. Лед XI по современным данным достаточно быстро образуется при температурах от -216 до -201°C при легировании льда Ih едким калием. Вместе с тем в [23] было показано, что небольшие объемы (домены) льда XI могут существовать и до температур -162°C . Это было установлено при циклическом нагревании и последующем охлаждении льда XI. В [23] был сделан вывод о том, что домены льда XI существуют даже при его нагревании из области температур от -200 до -120°C . Следует еще раз отметить, что использованные в [12,13] методы комбинационного рассеяния и дифракции нейтронов имеют точность регистрации концентрации льда XI порядка 1%.

Аргументом в пользу существования сегнетоэлектрического льда являются и диэлектрические измерения емкости ячейки с увлажненным SBA-15 на частоте 100 кГц (рис. 4). Измерения показали существование двух экстремумов емкости в зависимости от температуры среды при ее нагревании. Эти измерения позволяют объяснить два экстремума шумов при нагревании SBA-15. Они определяются существованием двух близких по температуре фазовых переходов. Один из них связан с исчезновением льда XI, второй с таянием льда Ih,

определяемым температурой этого перехода в порах определенного размера, используемого в эксперименте с SBA-15. Экстремум емкости, отмеченный стрелкой *I* вблизи -24°C , можно связать с критическим состоянием, при котором происходит фазовое превращение одной структуры в другую (т. е. льда XI в лед Ih). Наблюдаемый резкий пик емкости вблизи -16°C (отмечен стрелкой 2) связан с перколяционным эффектом, когда в среде возникает сквозная электрическая проводимость при таянии льда Ih. Повышенные значения емкости вблизи области перколяции и при более высоких температурах определяются влиянием емкости двойных слоев вблизи электродов [24,25] и в данном случае не связаны с сегнетоэлектричеством.

Доказательство прохождения через точку перколяции следующее. Как было показано в ряде работ, перколяционный пик можно определить по достижению тангенса угла потерь значения, близкого к единице [25,26], что как раз и наблюдалось в данном случае. Отсутствие возрастания емкости при охлаждении среды ниже -40°C можно объяснить как незначительным объемом сегнетоэлектрического льда (порядка одного процента и менее), так и уменьшением диэлектрической проницаемости при удалении от температуры фазового перехода. Например, частичная электрическая поляризация отмечена в [27] для льда Ic, получаемого при осаждении на подложку при температурах 135–145 К. Степень упорядоченности составляла 0.2%.

Распад протонно-упорядоченного льда при нагревании наиболее заметен в районе -38°C (стрелка 2 на рис. 2, *a*), здесь флуктуации напряжения достигают наибольшей величины (кривая *B*). Второй пик на кривой *B* (стрелка 1 на рис. 2, *a*) при температуре -22°C совпадает с фазовым переходом воды в лед (область 3 на рис. 2, *c*). Его можно объяснить появлением проводимости между зернами среды, что позволяет носителям заряда распространяться по всему объему и создавать более интенсивные флуктуации при изменении поляризации доменов (т. е. это перколяционный эффект, заметный и при диэлектрических измерениях на рис. 2, *c* (участок 2). Температура начала распада сегнетоэлектрического льда -38°C близка к значению -36°C , полученному в [12], выше которого лед XI авторы [12] не наблюдали. Однако в нашем эксперименте с водой в поровом пространстве SBA-15 некоторое его количество существует до температуры $\sim -20^{\circ}\text{C}$.

При измерениях увлажненного MCM-41 с диаметром цилиндрических пор 3.5 nm на зависимости электрических шумов от температуры при охлаждении и нагревании наблюдался один экстремум вблизи -40°C (рис. 3, *a*). Можно предположить, что это связано с более низким значением температуры таяния льда Ih, составляющего основную часть замерзшей воды в порах, которая для MCM-41 находится в некотором интервале с центром вблизи -40°C [4]. Таяние льда происходит в MCM-41 раньше, чем завершается фазовый переход льда XI в лед Ih, в отличие от SBA-15. Отсутствие

заметного гистерезиса параметров среды указывает на фазовый переход второго рода [8] для компоненты среды, порождающей электрические флуктуации. Фазовый переход второго рода переохлажденной воды из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние теоретически был предсказан в [28,29] при температуре ниже -38°C . В [30] были получены экспериментальные подтверждения существования такого эффекта с использованием переохлаждения воды в порах MCM-41, которая не замерзает до температур в интервале от -40 до -50°C при диэлектрических измерениях. Выполненные измерения электрических шумов позволяют предположить, что результаты, представленные на рис. 3, а для MCM-41, связаны с фазовым переходом второго рода переохлажденной воды в сегнетоэлектрический лед в процессе охлаждения, в то время как для воды в порах SBA-15 наблюдалось образование льда Ih с последующим его частичным превращением в лед XI (или таким превращением остаточной жидкой воды).

Аномалии структуры воды в SBA-15 ранее наблюдались в работе [4] при циклическом охлаждении и нагревании образца с использованием метода сканирующей дифференциальной калориметрии. Оказалось, что для образца с полным насыщением пор водой в процессе нагревания обнаруживается дополнительный пик поглощения тепла непонятной природы вблизи -40°C . Это указывало на разрушение некоторой кристаллической структуры. При неполном заполнении пор водой данная аномалия отсутствовала. Диаметр пор в среде равнялся 4.4 nm. Можно предположить, что авторы [4] обнаружили лед XI, который только наряду со льдом Ih и Ic может существовать при атмосферном давлении [1]. Сегнетоэлектричество обнаружено также для одномерного случая — в супрамолекулярных структурах, в которые были внедрены квазиодномерные цепочки $(\text{H}_2\text{O})_{12n}$ [31]. Наблюдалось аномальное возрастание диэлектрической проницаемости при 175 и 277 К. Этот случай близок к исследуемому в нашей работе, так как в SBA-15 и MCM-41 длина цилиндрических пор значительно превосходит их диаметр, который имеет значение порядка десятков размеров молекул воды. Существование спонтанной электрической поляризации предсказано в углеродных нанотрубках при исследованиях методом молекулярной динамики [32].

5. Заключение

Выполненные интегральные измерения собственных электрических флуктуаций силикатных нанопористых материалов SBA-15 и MCM-41 с упорядоченной системой пор в интервале частот 1–100 Hz при циклическом изменении температуры от $+24$ до -155°C выявили существенные изменения электрических флуктуаций. Одновременные относительные калориметрические измерения позволили определить температуры фазовых переходов воды и связать их с особенностями шумо-

вых характеристик. Измерения емкости ячейки дали дополнительные сведения об особенностях изменения диэлектрической проницаемости увлажненной силикатной среды, определяемых двумя различными фазовыми переходами: лед XI—лед Ih и лед Ih—жидкость.

Структура пор SBA-15 и MCM-41 одинаковая, однако они имели разные размеры (диаметры пор), что привело к различию температур фазовых превращений в них (лед—жидкость) и качественному изменению характера фазовых переходов и электрических флуктуаций. В случае измерений для SBA-15 наблюдался гистерезис среднего значения амплитуды напряжения электрических шумов при циклическом изменении температуры среды, в то время как для MCM-41 такой гистерезис отсутствовал. Электрические флуктуации при фазовом переходе свободной воды в лед в межзеренном пространстве силикатных материалов не изменялись по величине.

На основе анализа данных было высказано предположение об образовании в порах SBA-15 и MCM-41 при их заполнении водой, близком к предельному, сегнетоэлектрического льда XI, обладающего протонной упорядоченностью. Основанием для такого вывода явились следующие результаты и известные факты.

1. При атмосферном давлении известны три кристаллические модификации льда: Ih, Ic, XI. Две первых модификации существуют в природной среде (лед Ic в полярной атмосфере). Лед XI получен в лаборатории при температурах 50–70 К при его легировании для ускорения процесса упорядочения протонов. Имеются основания предполагать его образование в природе за время порядка 10^3 лет или при конденсации пара на холодную подложку при температурах ниже -36°C [12,22].

2. Домены сегнетоэлектрического льда XI обнаружены при более высоких температурах, достигающих -120°C [23], при использовании методов структурного анализа, которые имеют чувствительность около 1% массы образца. Фазовый переход неизвестной природы ранее был обнаружен при полном заполнении пор водой в SBA-15 при температуре -40°C в работе [4] при калориметрических измерениях.

3. В особой структурированной среде в виде упорядоченной системы тонких нитей, какой являются нанопористые синтезированные силикаты SBA-15 и MCM-41, возможно возникновение необычного состояния воды в определенных температурных интервалах. Например, в [4,5] было установлено, что в порах могут образовываться кристаллы льда Ih, так и льда Ic, а также их смесь (при неполном заполнении пор водой). Кроме того, в [6] в углеродных нанотрубках были обнаружены антисегнетоэлектрический лед IX и лед VIII, которые могут существовать только при высоких давлениях. В этом случае замкнутое поровое пространство приводило к эффекту, эквивалентному росту давления.

4. Из-за влияния поверхностной энергии возможно образование льда XI вблизи поверхности. В работе [33] методами молекулярной динамики было показано, что протонная упорядоченность на поверхности кристалла

льда не исчезает до температуры таяния. Этот вывод применим к нашим экспериментальным данным. В случае большой поверхности в исследованных силикатных материалах SBA-15 и MCM-41 доля объема упорядоченного льда, связанного с поверхностью, также велика.

5. Эксперимент с измерением емкости ячеек на частоте 100 kHz при нагревании среды объясняет существование двух экстремумов шумов в SBA-15, один из которых определяется перколяционным эффектом при появлении в среде жидкой воды (при более высокой температуре), а второй связан с распадом сегнетоэлектрической фазы.

6. В зависимости от размеров пор и состояния воды в них наблюдалось различие характера фазовых переходов. В более крупных порах SBA-15 с диаметром 10.8 nm имеет место образование сегнетоэлектрического льда и его распад с гистерезисом, что характерно для фазового перехода первого рода. В порах MCM-41 с диаметром 3.5 nm, где вода остается жидкой при охлаждении до -50°C , скорее всего, наблюдался фазовый переход второго рода из переохлажденной воды в сегнетоэлектрический лед. Это следует из отсутствия как существенных изменений тепловых свойств, так и выраженного температурного гистерезиса шумов среды. Переход такого типа был предсказан в [28,29].

Таким образом, при медленном замораживании воды в нанопорах силикатных материалов с регулярной структурой был получен предположительно сегнетоэлектрический лед XI, домены которого существовали при нагревании среды до температуры около -20°C . Вместе с тем нельзя исключить и возникновение кластеров электрических структур другого вида. Например, в [34,35] теоретически обосновано появление кроме льда Ih и Ic небольших доменов антисегнетоэлектрического льда.

Эти вопросы представляют большой интерес из-за широкой распространенности пористых материалов в природной среде и технических устройствах.

Список литературы

- [1] M. Chaplin. <http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html>
- [2] S. Jahnert, F.V. Chavez, G.E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schonho, G.H. Findenegg. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6039 (2008).
- [3] D.T. Limmer, D. Chandler. *J. Chem. Phys.* **137**, 044 509 (2012).
- [4] A. Schreiber, I. Kotelsen, G.H. Findenegg. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1185 (2001).
- [5] G.P. Johari. *Thermochim. Acta* **492**, 29 (2009).
- [6] M. Jazdzewska, M.M. Sliwinska-Bartkowiak, A.I. Beskrovnyy, S.G. Vasilovskiy, S.-W. Ting, K.-Y. Chan, L. Huang, K.E. Gubbins. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19, 9008 (2011).
- [7] D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, H. Tanaka. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **105**, 1, 39 (2008).
- [8] Б.А. Струков, А.П. Леванок. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. Наука, М. (1995). 301 с.
- [9] I. Musevic, A. Kityk, M. Skarabot, R. Blinc. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 6, 1062 (1997).

- [10] E.V. Stukova, S.B. Baryshnikov, Yu.A. Shatskaya, E.V. Charnaya, Yu.V. Patrushev. *Phys. Procedia* **23**, 77 (2012).
- [11] П.С. Бедняков. Исследование диэлектрических свойств сегнетоэлектрических кристаллов и тонких пленок методом тепловых шумов. Канд. дис. МГУ, М. (2011). 136 с.
- [12] H. Fukazawa, S. Mae, S. Ikeda, O. Watanabe. *Chem. Phys. Lett.* **294**, 554 (1998).
- [13] A.D. Fortes, I.G. Wood, D. Grigoriev, M. Alfredsson, S. Kipfstuhl, K.S. Knight, R.I. Smith. *J. Chem. Phys.* **120**, 11 376 (2004).
- [14] В.М. Рудяк. *УФН* **101**, 3, 429 (1970).
- [15] С.А. Борисенко, В.В. Иванов. В сб.: *Материалы Междунар. науч.-техн. конф. „ИНТЕРМАТИК-2011“*. М. (2011). Ч. 2. С. 131.
- [16] Д.Д. Краус. *Радиоастрономия. Сов. радио, М.* (1973). 456 с.
- [17] E.A. Sharkov. *Passive microwave remote sensing of the earth: Physical foundations*. Springer/PRAXIS, Berlin (2003). 613 p.
- [18] В.А. Парфенов, С.Д. Кирик. Тр. V Ставеровских чтений. Ультрапресные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. Красноярск (2009). С. 318.
- [19] Б.А. Савельев. *Физико-химическая механика мерзлых пород*. Недра, М. (1989). 216 с.
- [20] G.S. Bordonskiy, A.O. Orlov. *ArXiv preprint*: 1303.4873 [cond-mat.soft] (2013). 5 p.
- [21] V.F. Petrenko, R.W. Whitworth. *Physics of ice*. Oxford University Press (2002). 347 p.
- [22] X. Su, L. Lianos, Y.R. Shen, G.A. Somorjai. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 7, 1533 (1998).
- [23] M. Arakawa, H. Kagi, J.A. Fernandez-Baca, B.C. Chakoumakos, H. Fukazawa. *Geophys. Res. Lett.* **38**, 16, L16 101 (2011).
- [24] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1970). 416 с.
- [25] Г.С. Бордонский, А.О. Орлов, Т.Г. Филиппова. *Криосфера Земли* **12**, 1, 66 (2008).
- [26] Ю.П. Емец. *ЖЭТФ* **121**. 6, 1339 (2002).
- [27] Е.А. Желиговская, Г.Г. Маленков. *Успехи химии* **75**, 1, 64 (2006).
- [28] Л.И. Меньшиков, П.О. Федичев. *ЖФХ* **85**, 5, 996 (2011).
- [29] P.O. Fedichev, L.I. Menshikov. *ArXiv preprint* [Cond-mat.stat-mech]. 0808.0991v3. 2009. 28 p.
- [30] P.O. Fedichev, L.I. Menshikov, G.S. Bordonskiy, A.O. Orlov. *Письма в ЖЭТФ*. **94**, 5–6, 433 (2011).
- [31] H.X. Zhao, X.J. Kong, H. Li, Y.C. Jin, L.S. Long, X.C. Zeng, R.B. Huang, L.S. Zheng. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **108**, 9, 3481 (2011).
- [32] C. Luo, W. Fa, J. Dong. *ArXiv preprint* [Cond-mat.mtrl-sci]. 0703692v1 (2007). 4 p.
- [33] D. Pan, L.M. Liu, G.A. Tribello, B. Slater, A. Michaelides, E. Wang. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 155 703 (2008).
- [34] J. Lekner. *Physica B* **252**, 1–2, 149 (1998).
- [35] J. Lekner. *Physica B* **240**, 3, 263 (1997).