



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10550>**Влияние геометрии пор на состояние объемной поровой воды в фазовом пространстве давление–температура**

Г. С. Бордонский✉

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
ул. Недорезова, 16а, Чита 672002, Российская Федерация***Аннотация**

В последние годы было доказано существование второй критической точки воды перехода жидкость–жидкость. В фазовом пространстве давление–температура эта точка находится в интервале температур $-50...-100$ °С и давлении ~ 100 МПа. Точное положение этой точки пока не известно из-за экспериментальных трудностей достижения глубокого переохлаждения объемной воды. Со второй критической точкой связана линия Видома – locus повышенных флуктуаций энтропии и плотности. При приближении к линии Видома установлено резкое возрастание ряда физических величин: теплоемкости при постоянном давлении, изотермической сжимаемости, коэффициента объемного расширения. Однако не ясна практическая значимость этих особенностей, так как для давлений, близких к атмосферному, температура на ней равна -45 °С. При этом считается, что при температурах ниже -41 °С (температуры гомогенной нуклеации) химически чистая переохлажденная объемная вода нестабильна из-за весьма быстрого образования зародышей кристаллов льда. Тем не менее, известно переохлаждение объемной воды до -70 °С в порах нанометровых размеров.

В настоящей работе исследуется возможность достижения состояния на линии Видома при отрицательных давлениях, для которых теоретически температура такого состояния становится выше -45 °С и может достигать ее положительных значений при давлении ~ 100 МПа. Такое состояние, в настоящей работе, предполагается в цилиндрических гидрофильных порах диаметром в несколько нанометров. Для выяснения этой возможности и достижимых значений отрицательного давления (и высоких температур на линии Видома) выполнены измерения низкочастотного импеданса охлаждаемой емкостной ячейки, заполненной увлажненным нанопористым материалом МСМ-41. Кроме того, выполнены измерения тепловых характеристик в виде температурного отклика среды от импульсного точечного нагревателя на некотором расстоянии от него. Положение линии Видома, связанной со второй критической точкой воды, определяли по аномалиям измеряемых физических величин в температурном интервале: -50 °С... $+10$ °С. Для МСМ-41 со средним диаметром пор 3.5 нм обнаружены экстремумы диэлектрических и тепловых величин вблизи -18 °С, что соответствует давлению около ~ 65 МПа.

Таким образом, выполненные эксперименты показали возможность достижения состояния на линии Видома при температурах, характерных для обычных условий. Следовательно, возможно существенное изменение физико-химических характеристик дисперсных увлажненных сред в разнообразных природных и искусственных объектах. Представляет интерес исследование других сорбентов с цилиндрическими порами для достижения положительных температур на линии Видома.

Ключевые слова: переохлажденная вода, вторая критическая точка, линия Видома, отрицательное давление, нанопористые среды

Для цитирования: Бордонский Г. С. Влияние геометрии пор на состояние объемной поровой воды в фазовом пространстве давление–температура. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 459–465. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10550>

For citation: Bordonskiy G. S. Influence of pore geometry on the state of bulk pore water in the pressure–temperature phase space. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 459–465. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10550>

✉ Бордонский Георгий Степанович, e-mail: lgc255@mail.ru

© Бордонский Г. С., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Особенности физико-химических характеристик глубоко переохлажденной объемной метастабильной воды привлекают внимание исследователей в последние десятилетия. Их изучение позволило продвинуться в понимании структуры воды. Например, была открыта вторая критическая точка воды перехода жидкость-жидкость, которая, согласно различным моделям, находится в интервале температур (T) -50 °С... -100 °С и при давлении (P) ~ 100 МПа [1, 2]. С ней связано существование линии Видома, которая является локусом повышенных флуктуаций энтропии и плотности жидкости. При приближении к линии Видома резко возрастают некоторые термодинамические величины воды, например, теплоемкость при постоянном давлении (C_p), изотермическая сжимаемость и коэффициент объемного расширения [1]. При $P \sim 0.1$ МПа T на линии Видома равна -45 °С.

В недавних работах исследовали поведение ряда физических величин в области отрицательных давлений вблизи линии Видома [3, 4]. Выяснилось, что простая экстраполяция результатов, например, для скорости звука, полученных при положительных P , приводит к сильным их отличиям от экспериментальных результатов. При этом ощущается недостаток работ для уточнения тех или иных моделей объемной воды.

На рис. 1 приведена её фазовая диаграмма в области положительных и отрицательных P по результатам работ [1, 5, 6]. Из диаграммы следует интересный для исследований вывод о том, что линия Видома может достигать положительных T вблизи -100 МПа. Следовательно, аномалии физических характеристик увлажненных пористых сред могут наблюдаться при обычных условиях для сред с особой геометрией пор и высокой степени их гидрофильности. При этом важной особенностью для практических применений может быть, например, предполагаемое ускорение физико-химических превращений с участием воды на линии Видома из-за возрастания флуктуаций энергии [7].

Цель настоящей работы – поиск признаков состояния воды, соответствующих линии Видома, находящейся в пористых средах при температурах -25 °С... $+10$ °С. Проявление этого эффекта предполагается в гидрофильных средах с цилиндрическими нитевидными порами нанометрового диаметра. В таких порах при образовании с обоих концов капилляров вогнутых ме-

нисков происходит растяжение жидкости, то есть возникает отрицательное давление.

Оценим величину отрицательного давления в воде цилиндрической поры. Для пор малого диаметра вогнутый мениск имеет радиус (r), близкий к радиусу сечения поры. Примем r , имеющим значение 1.75 нм. Давление в воде находится по формуле Лапласа: $P = 2\sigma/r$, где σ – коэффициент поверхностного натяжения. При 0 °С $\sigma = 0.075$ н/м и расчет дает $P \approx -110$ МПа. Таким образом, значительное отрицательное давление вблизи 0 °С для положительных T на линии Видома, в соответствии с графиком на рис. 1, теоретически может быть достигнуто в порах существующих силикатных сорбентов (например, SBA-15; MCM-41) с цилиндрическими порами. Однако возникает вопрос о прочности воды на разрыв в капиллярах, так как известно резкое ее падение в области температур от 5 до 0 °С при достижении давления -10 МПа [8]. При этом теоретический предел начала кавитационных явлений оценен значением около -140 МПа [9]. С другой стороны, при образовании в цилиндрической поре мелких фрагментов жидкости давление в них должно оставаться отрицательным, так как вогнутость менисков в них остается и после дробления.

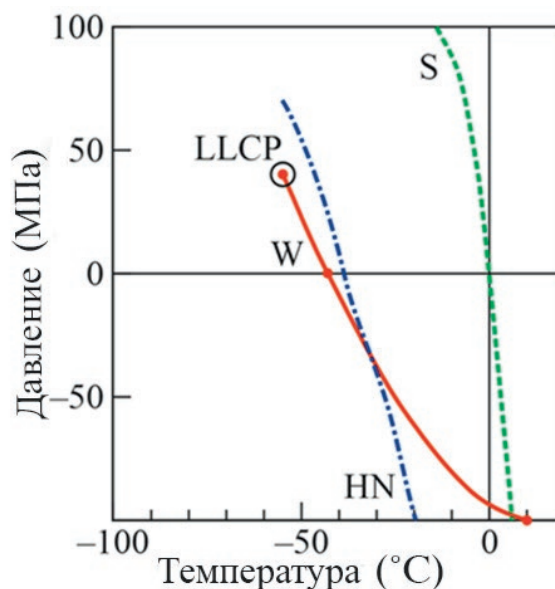


Рис. 1. Фазовая диаграмма воды в области линии Видома при положительных и отрицательных давлениях. Адаптировано из работ [1, 5, 6]. LLCР (liquid-liquid critical point) – вторая критическая точка, HN – линия гомогенной нуклеации, W – линия Видома, S – граница между стабильной и метастабильной водой

Очевидно, что достигаемое отрицательное давление будет зависеть от ряда характеристик пор: степени их гидрофильности, геометрии пор, характеристик кластеров воды и т. п. Решение этой задачи представляется достаточно сложным [10]. Поэтому для выяснения вопроса о реально достижимых значениях отрицательных давлений представляется целесообразным выполнить экспериментальные исследования характеристик увлажненных сорбентов, которые должны принимать особые значения вблизи линии Видома. При этом необходимо подбирать сорбенты, вода в порах которых близка по своим характеристикам к объемной воде.

С этой целью были выполнены температурные измерения диэлектрических и тепловых характеристик увлажненного силикатного сорбента МСМ-41 с цилиндрическими порами нанометрового диаметра.

2. Экспериментальная часть

2.1. Диэлектрические измерения

Измерения выполняли на частотах от 25 Гц до 1 МГц. Предполагалось, что состояние на линии Видома можно зарегистрировать по изменению электрического отклика на переменное электрическое поле, например, по изменению действительной (z') и мнимой (z'') частей импеданса ячейки с исследуемым материалом. Известно, что частота релаксации молекул воды находится в гигагерцовом диапазоне. Для силикатных материалов она соответствует оптической области частот. Однако в пористых увлажненных материалах дополнительно возникает низкочастотная релаксация (Максвелла-Вагнера), которая носит дебаевский характер и имеет частоты релаксации намного порядков ниже, чем для отдельных материалов. Важным является то, что эффективная диэлектрическая проницаемость на низких частотах пропорциональна той же величине для материала включений [11]. Данная особенность позволяет исследовать характер зависимости диэлектрической проницаемости включений, то есть воды в порах, от температуры на низких частотах.

В используемой методике находили низкочастотный импеданс емкостной ячейки, заполненной увлажненным МСМ-41 с весовой влажностью 4...98 % в интервале температур от 25 °С до -55 °С. Используемый материал имел цилиндрические поры диаметром 3.5 нм. Для такого материала понижение температуры таяния льда в порах (ΔT_m) при их полном заполне-

нии находится по модифицированной формуле Гиббса-Томсона: $\Delta T_m = c/(r - t)$, где $c \approx 52$ (К нм), $t \approx 0.38$ нм [12], и составляет приблизительно значение -38 °С. При этом только первые два слоя на поверхности контакта двух сред отличаются по характеристикам от объемной воды [12, 13]. В случае неполного заполнения пор, а также в режиме охлаждения образца, сдвиг температуры фазового перехода может дополнительно возрастать на значение порядка десятков градусов. Этот эффект позволяет достичь значений температуры фазового перехода (жидкая вода)-лед: -50 °С...-70 °С, что требуется для выполнения эксперимента в области глубокого переохлаждения воды.

Измерения z' и z'' выполнены с использованием RCL-измерителя. Измерительную ячейку охлаждали холодными парами азота. Результаты определения z', z'' для образца с весовой влажностью 70 % приведены на рис. 2 а, б для некоторых частот. На графиках зависимостей действительной и мнимой частей импедансов выявляются характерные минимумы в интервале температур -25 °С...+20 °С. Другой особенностью графиков рис. 2 является отсутствие зависимости от частоты для z' при температуре -18 °С, при которой наблюдали совпадение z' на частотах от 25 Гц до 200 кГц. Эти результаты были также представле-

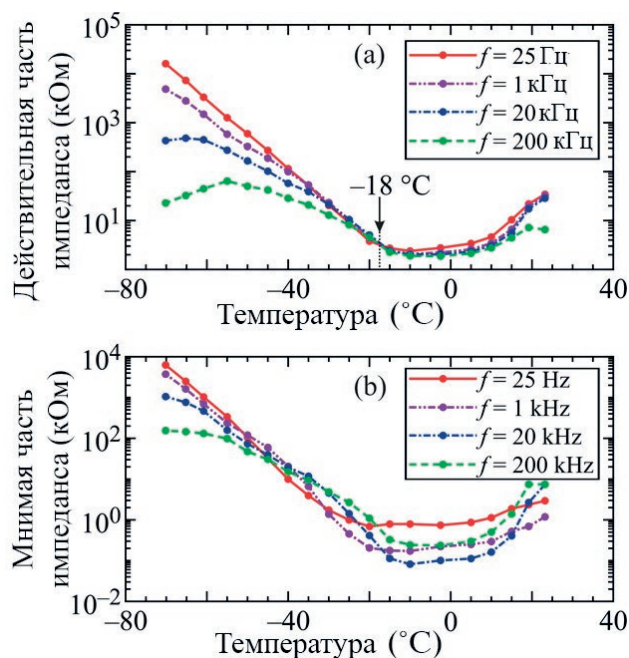


Рис. 2. Зависимости z' (а) и z'' (б) от температуры на четырех частотах при охлаждении образца. Стрелкой отмечена особая температурная точка (для $z' = \text{const}$)

ны в виде диаграмм Арганда (связи между z' и z'' при фиксированной температуре в зависимости от частоты), которые состояли из двух ветвей – рис. 3. Для удобства сравнения графики представлены в двойном логарифмическом масштабе. Одна из ветвей (LW) соответствовала жидкой воде, что было определено из температурных изменений (эта ветвь исчезала после заморозания воды в порах ниже $-40\text{ }^\circ\text{C}$). Анализ результатов показал, что эквивалентную схему ячейки невозможно представить в виде простой цепи из RC-цепочек (где R – резистор, C – конденсатор). Известно, что диаграммы Арганда для z' и z'' для группы последовательно соединенных цепочек из параллельно включенных R и C для их фиксированных значений имеют иной вид и представляют собой сцепленные фрагменты окружностей [14]. Однако в экспериментах наблюдали необычное изменение характера диаграмм: ветвь, связанная с водой, занимала вертикальное положение для температуры среды $-18\text{ }^\circ\text{C}$, т. е. z' не зависела от частоты.

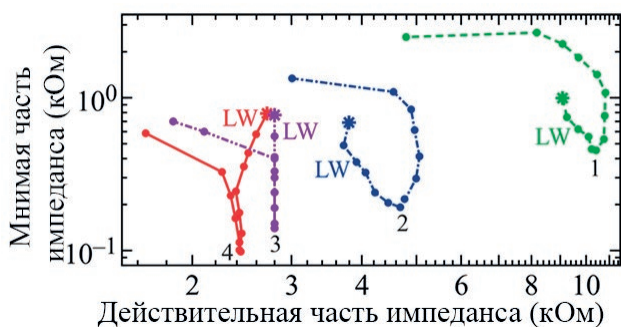


Рис. 3. Диаграммы Арганда увлажненного МСМ-41 для температур 1: $-25\text{ }^\circ\text{C}$, 2: $-20\text{ }^\circ\text{C}$, 3: $-18\text{ }^\circ\text{C}$, 4: $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Звездочкой выделены точки для частоты 25 Гц, другие крайние точки диаграмм соответствуют частотам измерений 500 кГц и 1 МГц. LW – ветвь диаграммы, соответствующая жидкой воде (она исчезает при приближении к $-40\text{ }^\circ\text{C}$)

2.2. Тепловые измерения

Известно, что теплоемкость C_p существенно возрастает для воды на линии Видома, что имеет место при $-45\text{ }^\circ\text{C}$ вблизи атмосферного давления (0.1 МПа). Аномальное поведение по теоретическим оценкам должно наблюдаться и для теплоемкости при постоянном объеме. В случае значительного изменения давления возможно некоторое приращение объема жидкости, поэтому тепловой отклик воды в порах будет функцией двух теплоемкостей. Однако в любом случае измерения тепловых величин вблизи температуры на линии Видома, по-видимому, бу-

дут выявлять немонотонные температурные зависимости.

Для определения этой особой температуры был использован способ измерения характеристик распространяющегося в среде единичного импульса тепловой энергии [15]. В этом способе в малом объеме образца создавали кратковременный разогрев среды с последующей регистрацией температуры на некотором расстоянии от источника теплового возмущения. Известно, что для плоского фронта потока теплоты в однородной среде коэффициент температуропроводности $D = k/\rho C_p$, где k – коэффициент теплопроводности, ρ – плотность материала, C_p – удельная эффективная теплоемкость. Вблизи линии Видома кроме аномалии теплоемкости можно ожидать также изменения коэффициента теплопроводности. При этом в случае точечного источника энергии и сферического фронта распространяющегося теплового импульса в точках среды будет наблюдаться размытый импульс температуры во времени. В общем случае максимальное приращение температуры (ΔT) будет возрастать при росте коэффициента D и уменьшаться при росте C_p . Также ΔT будет сложным образом зависеть от свойств среды, геометрии образца и характеристик источника импульсов. Однако задача измерений заключалась в определении области температур, при которых будет наблюдаться аномалия отклика среды (это могут быть температуры фазовых переходов, критической точки и связанной с ней областью на линии Видома). При такой постановке задачи достаточно было определить только температуру среды для максимального значения отклонений T , вызванного распространением теплового импульса в образце. Схема установки для измерения теплового отклика на импульсное воздействие представлена на рис. 4.

При измерениях увлажненный сорбент МСМ-41 помещали в цилиндрическую металлическую емкость (1), диаметром 16 мм и глубиной 10 мм, где располагали проволочный нагреватель (3) и термопару (4). Провод нагревателя размещали в объеме 0.4 мм^3 , его электрическое сопротивление составляло 3 Ома, расстояние от нагревателя до термопары $\sim 7\text{ мм}$. Тепловые волны создавали последовательностью коротких импульсов тока $0.2 - 0.4\text{ А}$ с циклическим изменением температуры климатической камеры (2) в интервале от $25\text{ }^\circ\text{C}$ до $-55\text{ }^\circ\text{C}$. Экспериментально подбирали длительность импульса тока, время между импульсами и времена охлаждения и

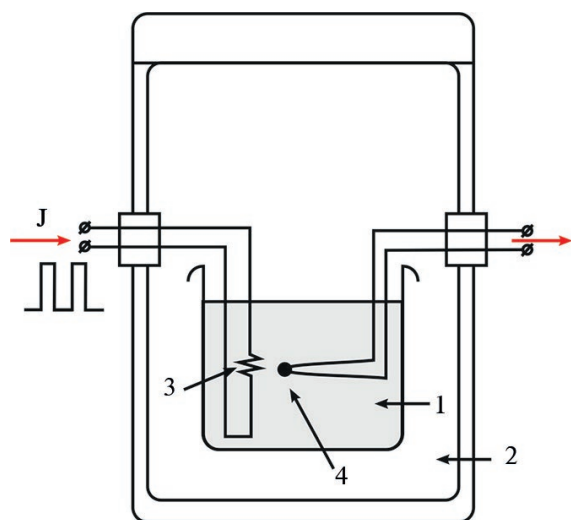


Рис. 4. Схема установки для измерения приращения температуры в среде, вызванного распространением теплового импульса, J – форма тока через нагреватель, (обозначения в тексте)

нагревания образцов для получения заметного отклика температуры при прохождении теплового импульса с последующей его релаксацией.

Результаты одного из измерений при значении весовой влажности 8 % представлены на рис. 5. На графике обнаруживается экстремум измеренной величины при температурах $-14\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -18\text{ }^{\circ}\text{C}$, указывающий на особое состояние среды в некотором интервале температур и центром с данными значениями. Аналогичное поведение с несколько различающимися экстремумами было обнаружено и при измерениях с более высокой влажностью МСМ-41. Причем для влажности 98 % экстремум ΔT в области переохлаждения воды не наблюдали.

Кроме того, была выполнена термометрия образцов при их равномерном нагревании от температуры $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ с относительной точностью $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Например, для среды с 70 % влажностью установлено отклонение производной температуры по времени от линейной зависимости в интервале температур $-40\text{ }^{\circ}\text{C} \dots 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ с нерезким экстремумом отклонения (уменьшением на 10 % величины) при $-15\text{ }^{\circ}\text{C} \dots -20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Уменьшение значения производной можно отнести к возрастанию теплоемкости воды, которое имеет место вблизи линии Видома [1].

3. Обсуждение результатов

Выполненные эксперименты показали совпадение аномального поведения диэлектрических и тепловых характеристик переохлажден-

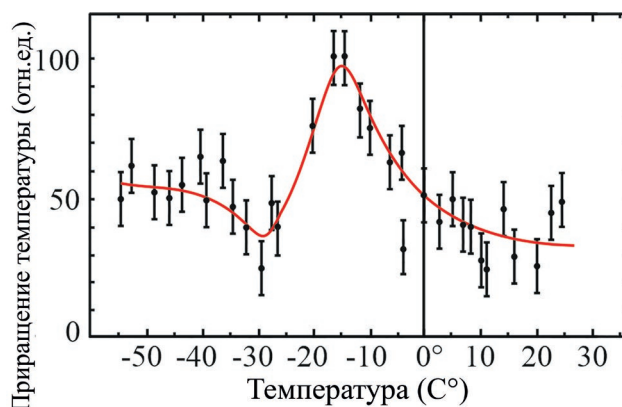


Рис. 5. Максимальное значение приращения температуры среды в тепловой волне в зависимости от температуры увлажненного МСМ-41 при нагревании образца от $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в относительных единицах)

ной воды, находящейся в цилиндрических порах силикатного сорбента МСМ-41, при температуре значительно превышающей $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Обнаруженное в новых экспериментах поведение электрических и тепловых характеристик позволяет предположить особый механизм восприимчивости к внешним физическим воздействиям при определенных температурах. Он связан с достижением состояний поровой воды на линии Видома при отрицательных давлениях. Аномальное поведение наблюдали в области с центром вблизи температуры $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ для экспериментов с МСМ-41 (рис. 2а), для которой из графика линии Видома в фазовом пространстве давление-температура (рис. 1) следует, что давление в порах приблизительно равно -65 МПа .

Эффект был обнаружен для МСМ-41 с весовой влажностью ниже 70 % (что соответствовало для его параметров порового пространства заполнению объема пор менее 90 %). Для среды с весовой влажностью 98 %, согласно нашим измерениям, эффект отсутствовал. Это может объясняться тем, что для большей влажности часть воды находится в пространстве между гранулами, что устраняет мениски и приводит к исчезновению отрицательного давления в порах.

В случае гидрофобных пор давление в воде должно возрастать из-за выпуклости менисков и линия Видома, в соответствии с графиком рис. 1, будет проявляться при температурах ниже $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Аналогично - для сферических гидрофильных пор при полном их заполнении. Во всех случаях эффект будет зависеть также от

особенностей заполнения водой порового пространства, его геометрии и дефектов структуры пор, значений увлажнения и возможного растворения вещества матрицы.

Как отмечалось в [1–4, 7], вблизи линии Видома изменяются тепловые и акустические величины и возможно ускорение термически активированных физико-химических превращений с участием жидкой воды. Данные особенности могут проявиться в природных условиях в разнообразных мелкодисперсных средах сложного состава: в атмосферных аэрозолях, растительных покровах, почвах, грунтах, в инженерных сооружениях и искусственных средах в случае значительных удельных объемов нитевидных пор нанометрового диаметра.

4. Заключение

Экспериментальное исследование воды в силикатном сорбенте, имеющем нитевидные поры, выявили аномальные температурные зависимости низкочастотного импеданса емкостной ячейки с образцом и теплового отклика на импульсное нагревание среды. Обнаружены экстремумы этих характеристик вблизи $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ для увлажненного материала МСМ-41 с диаметром пор 3.5 нм , которые можно объяснить существованием в порах значительного отрицательного давления, равного -65 МПа . Эти параметры в фазовом пространстве давление-температура соответствуют точке на линии Видома, где имеет место возрастание флуктуаций энтропии и плотности объемной воды, порождающее аномалии физических характеристик флюида и вмещающей его среды. Представляет интерес исследование других аналогичных сорбентов для изучения возможности достижения в поровой воде давлений $\sim -100\text{ МПа}$, что будет соответствовать положительным температурам на линии Видома.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Анисимов М. А. Холодная и переохлажденная вода как необычный сверхкритический флюид. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012;7(2): 19–37. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17800031>

2. Shi R., Tanaka H. The anomalies and criticality of liquid water. *Proceeding of National Academy of Science (USA)*. 2020;117: 26591–26599. <https://doi.org/10.1073/pnas.2008426117>

3. Pallares G., Gonzalez M., Abascal I. L. F., Valeriani C., Caupin F. Equation of state for water and its line of density maxima down to -120 МПа . *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016;18: 5896–5900. <https://doi.org/10.1039/C5CP07580G>

4. Biddle J. W., Singh R. S., Sparano E. M., Ricci F., Gonzalez M. A., Valeriani C., Abascal J. L. F., Debenedetti P. G., Anisimov M. A., Caupin F. Two-structure thermodynamics for the TIP4P/2005 model of water covering supercooled and deeply stretched regions. *Journal of Chemical Physics*. 2017;146(3): 034502. <https://doi.org/10.1063/1.4973546>

5. Abascal I. L. F., Vega C. Widom line and the liquid-liquid critical point for the TIP4P/2005 water model. *Journal of Chemical Physics*. 2010;133: 234502–234510. <https://doi.org/10.1063/1.3506860>

6. Caupin F. Escaping the no man's land: recent experiments on metastable liquid water. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015;407: 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.037>

7. Бордонский Г. С., Гурулев А. А. О физико-химических превращениях с участием воды вблизи температуры $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Конденсированные среды и межфазные границы. 2019;21(4): 478–489. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2359>

8. Briggs L. G. Limiting negative pressure of water. *Journal of Applied Physics*. 1950;21: 721–722. <https://doi.org/10.1063/1.1699741>

9. Alvarenga A. D., Grimsditch M., Bondar R. J. Elastic properties of water under negative pressure. *Journal of Chemical Physics*. 1993;98(11): 8392–8396. <https://doi.org/10.1063/1.464497>

10. Shi K., Shen Y., Santiso E. E., Gibbins K. E. Microscopic pressure tensor in cylindrical geometry: pressure of water in a carbon nanotube. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2020;16: 5548–5561. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00607>

11. Артеменко Л. В., Кожевников Н. О. Моделирование эффекта Максвелла-Вагнера в мерзлых породах с порфиновой структурой. Криосфера Земли. 1999;3(1): 60–68. Режим доступа: http://earthcryosphere.ru/archive/1999_1/60-68.pdf

12. Cervený S., Mallamace F., Swenson J., Vogel M., Xu L. Confined water as model of supercooled water. *Chemical Reviews*. 2016;116(13): 7608–7625. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00609>

13. Меньшиков Л. И., Меньшиков П. Л., Федичев П. О. Феноменологическая модель гидрофобных и гидрофильных взаимодействий. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2017;152(6): 1374–1392. <https://doi.org/10.7868/S0044451017120215>

14. Barsukov E., Macdonald J. R. (eds). *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications*. New Jersey: Wiley; 2005. 595 p.

15. Карбалло-Санчес А. Ф., Гуревич Ю. Г., Логвинов Г. Н., Дрогобицкий Ю. В., Титов О. Ю. Распространение теплового импульса в ограниченной проводящей среде: термоэлектрическое детектирование. *Физика твердого тела*. 1999;41(4): 606–611. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20500846>

Информация об авторе

Бордонский Георгий Степанович, д. ф.-м. н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории геофизики криогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН (Чита, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0009-0822>
lgc255@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2022; одобрена после рецензирования 04.07.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.