

УДК 538.915, 538.956

DOI: 10.21209/2658-7114-2020-15-3-122-133

*Алексей Олегович Орлов,*  
кандидат физико-математических наук,  
Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,  
(672014, Россия, г. Чита, ул. Недорезова, 16а),  
e-mail: Orlov\_A\_O@mail.ru  
ORCID: 0000-0003-2574-181X

## Обнаружение льда 0 в различных искусственных и природных средах<sup>1</sup>

Выполнены исследования новой модификации кристаллического льда – льда 0, которая может образовываться только из переохлаждённой воды. Для этого проведены эксперименты с различными пористыми средами, искусственными и природными, содержащими воду в порах нанометровых размеров. Измеряли диэлектрические параметры сред, а также некоторые их электрические свойства. К ним относятся коэффициенты отражения излучения увлажнённых силикатов на частоте 12.4 ГГц и поглощения в ветках и хвое сосны на частоте 5.3 ГГц, тангенс угла диэлектрических потерь силикатных сорбентов на частотах от сотен герц до сотен кГц, собственные электрические флуктуации в полосе частот 1 Гц... 100 Гц и пропускание электромагнитного излучения видимого диапазона через образцы из прозрачных диэлектриков с тонким слоем льда на их поверхности. Температурный диапазон для разных экспериментов достигал значений от +20 до –170 °С. Обнаружено увеличение интенсивности поглощённого (рассеянного) излучения на длине волны 0.52 мкм. Вблизи температур –20 ... –24 °С обнаружены резкие изменения параметров увлажнённых силикатов и древесины сосны, которые можно объяснить образованием или деструкцией сегнетоэлектрического льда 0. Высказаны две возможные причины такого поведения параметров при образовании льда 0. Это возникновение высоко проводящего слоя на контакте сегнетоэлектрического льда с другим диэлектриком, а также возникновением в этом слое поверхностных плазмонов.

**Ключевые слова:** лёд 0, переохлаждённая вода, дистанционное зондирование, сегнетоэлектричество, электромагнитные свойства

**Введение.** В ряде работ зарубежных авторов опубликована информация о получении при компьютерном моделировании методами молекулярной динамики новой кристаллической модификации льда. Эту модификацию назвали «лёд 0», так как он предшествует образованию льдов  $I_h$  и  $I_c$  [17; 18; 22]. Этот лёд служит своего рода переходной ступенью от воды к льду. Трудность получения такого льда прежде всего состоит в том, что он образуется только из переохлаждённой воды при температурах ниже –23 °С. Вместе с тем, лёд 0 обладает особыми свойствами, что может

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-05-00563 «Образование льда 0 в различных природных средах и его влияние на их диэлектрические свойства.»

помочь его обнаружить, в то же время, создаёт аномалии свойств сред, в которых он образуется. Лёд 0 — сегнетоэлектрик [17].

Несмотря на то, что ранее представлено экспериментальное доказательство образования льда 0, прямое экспериментальное подтверждение его существования с использованием методов нейтронографии или комбинационного рассеяния видится проблематичным [4]. Поскольку количество льда 0, полученного в данной работе, может быть недостаточным для этих методов [12]. Переохлаждение до нужных температур в экспериментах получено с использованием нанопористых силикатных материалов с размерами пор в несколько нанометров. Получить достаточное количество переохлаждённой воды в объёме при этих температурах очень сложно, а область ниже  $-37^{\circ}\text{C}$  вообще считается недоступной для современных методов и называется в зарубежной литературе “no man’s land” [16].

В настоящее время минимальная температура, до которой удалось переохладить воду, не замкнутую в поровое пространство,  $-46^{\circ}\text{C}$  [20]. В этой работе исследовали капли воды микронных размеров при испарении их в вакууме. Однако кристаллическую фазу авторы не изучали.

Известно также, что в порах нанометровых размеров вода может переохлаждаться до температуры  $-90^{\circ}\text{C}$  [13]. В силикатных материалах свойства только слоя  $\sim 0,4 \dots 0,5$  нм определяют структуру поверхности пор, остальные слои, при диаметре пор больше 3 нм, близки свойствам объёмной метастабильной воды [8; 9; 23]. Поэтому данные материалы удобны для исследования свойств переохлаждённой объёмной воды. Чтобы получить её требуемые количества, необходимо использовать силикатные материалы с размерами пор  $> 2 \dots 6$  нм. В этом случае, согласно модифицированной формуле Гиббса – Томсона [24], температура таяния льда, например, в порах с размером 6 нм составляет  $\sim -20^{\circ}\text{C}$ . Однако такое переохлаждение недостаточно для эксперимента, поскольку значение перехода  $-23^{\circ}\text{C}$  является оценочным. Вместе с тем, дополнительное переохлаждение можно получить при режиме охлаждения среды (дополнительно на  $10^{\circ}\text{C}$ ) и использовании неполного заполнения пор водой (дополнительно на  $20^{\circ}\text{C}$ ) [19].

Помимо сложности получения переохлаждённой воды наблюдения льда 0 осложнены ещё и не установленными особенностями его образования и существования (режимы охлаждения, температурные границы и т. п.). На сайте профессора Chaplin’a лёд 0 назван компьютерным льдом из-за отсутствия прямых экспериментальных наблюдений [10].

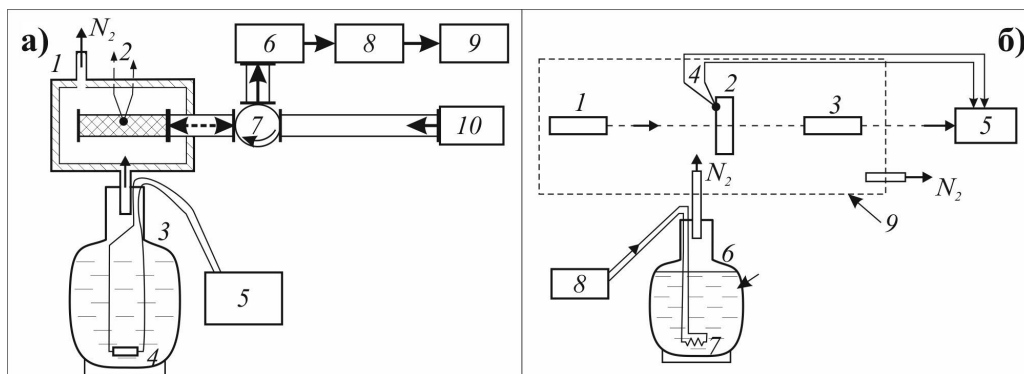
В данной работе исследовались экспериментальные показатели, которые могли бы указать на существование льда 0. Эти данные получены с использованием различных электрических измерений, более чувствительных к малым значениям массы сегнетоэлектрической фракции. Для обнаружения образования льда 0 использовались данные, касающиеся свойств этого льда. Во-первых, он образуется только из переохлаждённой воды при температурах ниже  $-23^{\circ}\text{C}$ , во-вторых, в этом льде возникает сегнетоэлектрическое упорядочение протонов кристаллической решётки. Дополнительно выполнены оптические измерения, чтобы определить спектральные области проявления льда 0.

**Методика эксперимента.** Так как воду для получения льда 0 надо было переохладить минимум до  $-23^{\circ}\text{C}$ , то использовалась вода, находящаяся в порах, размер которых изменялся в пределах  $3 \dots 9$  нм [17]. Температура переохлаждения в таком

случае определяется по формуле Гиббса – Томсона:  $\Delta T = (T_0 - T_m) = k/(r - t)$ , где  $T_0$  – температура таяния льда при нормальных условиях ( $T_0 = 0^\circ\text{C}$ );  $T_m$  – температура таяния в порах;  $k$  – характеризует материал пор и для воды принимает значение 58 К·нм [24];  $r$  – радиус пор,  $t = 0,38$  нм, и составляет  $15 \dots 52^\circ\text{C}$ . Из-за гистерезиса температуры замерзания воды удаётся получить дополнительное переохлаждение  $\sim 10^\circ\text{C}$ . Кроме того, температура замерзания дополнительно понижается на  $20^\circ\text{C}$  в случае, когда поры заполняются водой частично [19]. Дополнительно в порах фазовый переход происходит не скачком, а растягивается на интервал  $\sim 10^\circ\text{C}$ . В результате, при неполном заполнении пор водой в экспериментах удалось получить переохлаждение  $-45 \dots -82^\circ\text{C}$ .

Поскольку при образовании льда 0 резко изменяются электрические параметры образца, использовались методы экспериментов, чувствительные к этим свойствам. Например, определяли коэффициент отражения микроволнового излучения от границы «среда – воздух», исследовали прохождение микроволнового излучения через образец [2], который изменяется в момент фазового перехода жидкости в твёрдое тело [21]. Применяли метод низкочастотной диэлектрической спектроскопии [7] и исследования собственных низкочастотных электрических флуктуаций [4]. Определяли прохождение оптического излучения через тонкий слой льда, осаждённый на диэлектрической подложке. В оптических экспериментах основное влияние на отражение и рассеяние излучения играет высоко проводящий слой толщиной  $0,1 \dots 1$  нм на границе льда 0 и диэлектрика. Поэтому специальным режимом в холодильной камере получали образцы толщиной более 1 нм [1].

Схемы экспериментальных установок приведены на рис. 1.



**Рис. 1.** Схемы экспериментальных установок: а) микроволновых измерений коэффициента отражения: 1 – термостат, 2 – термопара, 3 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 4 – резистор испаритель, 5 – источник питания испарителя, 6 – СВЧ-детектор, 7 – циркулятор, 8 – усилитель, 9 – система сбора информации, 10 – генератор шума; б) оптического просвечивания тонкой плёнки льда 0, конденсированной на прозрачную диэлектрическую пластину: 1 – лазер, 2 – диэлектрическая подложка, 3 – фотодетектор, 4 – термопара, 5 – система сбора информации, 6 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 7 – резистор испаритель, 8 – стабилизированный источник питания испарителя, 9 – камера из полиэтилена

**Fig. 1.** Layout of the setups: а) microwave measurements of the reflection coefficient: 1 – thermostat, 2 – thermocouple, 3 – Dewar vessel with liquid nitrogen, 4 – resistor evaporator, 5 – source evaporator power supply, 6 – microwave detector, 7 – circulator, 8 – amplifier, 9 – data acquisition system, 10 – noise generator; б) optical transmission of a thin ice film 0 condensed onto a transparent dielectric plate: 1 – laser, 2 – dielectric substrate, 3 – photodetector, 4 – thermocouple, 5 – system information collection, 6 – Dewar vessel with liquid nitrogen, 7 – resistor evaporator, 8 – stabilized power supply of the evaporator, 9 – polyethylene camera

Микроволновые измерения коэффициента отражения по мощности ( $R$ ) выполняли на частоте 12.4 ГГц. При измерении коэффициента отражения на частоте увлажнённую среду помещали в прямоугольный волновод сечением  $23 \times 10$  мм<sup>2</sup> и длиной 140 мм (рис. 1а). Создавали плоскую границу среды в волноводе, длина его была выбрана такой, чтобы выполнить условие полубесконечной среды (то есть затухание на длине 140 мм было велико, и отражённый сигнал от второго конца волновода отсутствовал).

Измерения действительной ( $\varepsilon'$ ) и мнимой ( $\varepsilon''$ ) частей относительной диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon$ ) выполнены на частотах 120...100 кГц. Схема установки схожа со схемами на рис. 1а, но вместо волноводных линий использовалась ёмкостная ячейка с квадратными электродами  $40 \times 40$  мм<sup>2</sup>, измерения выполнены LCR-измерителем. Для определения областей фазовых переходов с резким изменением электрической доменной структуры найден тангенс угла диэлектрических потерь:  $tg\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ , который характеризует степень поглощения в среде электромагнитной энергии.

Измерения электрических шумов выполнены в полосе частот 1...100 Гц. На этих частотах сегнетоэлектрические материалы можно исследовать по возрастанию шумов, определяемых эффектом Баркгаузена [11]. Этот эффект связан с чувствительностью электрической доменной структуры к изменениям температуры, механических напряжений и других внешних воздействий на среду. Измерения также проводили в ёмкостной ячейке, но сигнал снимали специальным детектором с фильтром и усилителем.

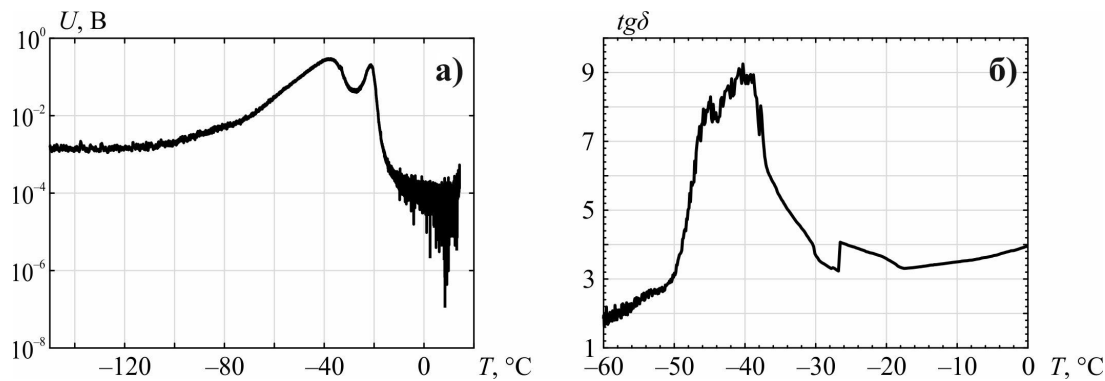
Оптические измерения выполнены с использованием маломощного полупроводникового лазера (1) – рис. 1б, на длину волны 0,52 мкм. Для получения образца в виде тонкой плёнки на диэлектрической пластинке камеру (9) охлаждали парами азота, которые, помимо охлаждения, вытесняли из камеры пары воды. После достижения подложкой (2) температуры ( $-150^\circ\text{C} \dots -170^\circ\text{C}$ ) камеру герметизировали и отключали испаритель азота (8). При дальнейшем процессе нагревания адсорбированные пары воды, испаряясь на нагреваемых поверхностях и диффундируя, конденсировались на более холодной подложке при температурах  $-120 \dots -70^\circ\text{C}$ . Во время температурных изменений выполняли измерения проходящей мощности излучения с использованием фотодетектора и усилителя (3). Для повышения чувствительности измерений использовали синхронное детектирование принимаемого излучения.

Все эксперименты сопровождалось измерением температуры термопарой с точностью около  $1^\circ\text{C}$ .

**Результаты экспериментов.** Результаты измерений, выполненных на низких частотах представлены на рис. 2.

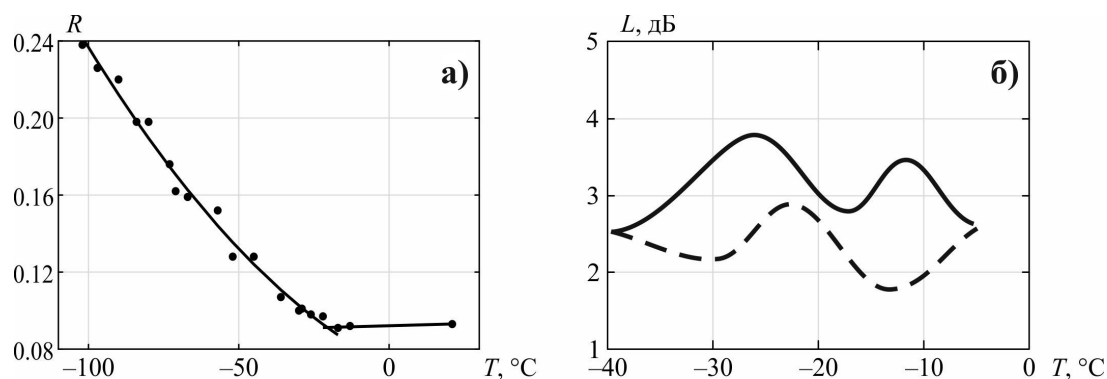
При измерениях собственных шумов образца при нагревании происходило их уменьшение при приближении к  $0^\circ\text{C}$  с несколькими фазовыми переходами, один из которых сопровождался несколькими импульсами поглощения тепла и начинался при  $\sim -21^\circ\text{C}$  [3]. Из измерений  $tg\delta$  видно, что при понижении температуры ниже  $-25^\circ\text{C}$  происходит фазовый переход, который сопровождается последующим повышением потерь в образце.

На рис. 3 отображены результаты измерений коэффициента отражения микроволнового излучения от образца увлажнённого силикатного материала и прохождения излучения на частоте  $\sim 5$  ГГц через хвою и ветки сосны, в которых содержатся поры до 2 нм.



**Рис. 2.** Температурные зависимости параметров увлажнённых образцов SBA-15 при низкочастотных измерениях: а) среднего значения амплитуды шумов в полосе частот 1...100 Гц при нагревании; б) тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 120 Гц при охлаждении

**Fig. 2.** Temperature dependences of the parameters of wetted SBA-15 samples during low-frequency measurements: a) the average value of the noise amplitude in the frequency band 1...100 Hz when heated; b) the dielectric loss tangent at a frequency of 120 Hz during cooling



**Рис. 3.** Измерения в микроволновом диапазоне увлажнённых образцов: а) зависимость от температуры среды коэффициента отражения мощности микроволнового излучения от увлажненного силикагеля Acros в волноводе на частоте 12,4 ГГц при охлаждении; б) значение потерь пропускания мощности излучения ( $L$ ) хвои группы сосновых деревьев на частоте 5,3 ГГц при двухнедельных измерениях. Сплошной линией показаны данные при понижении температуры, штриховой – при повышении

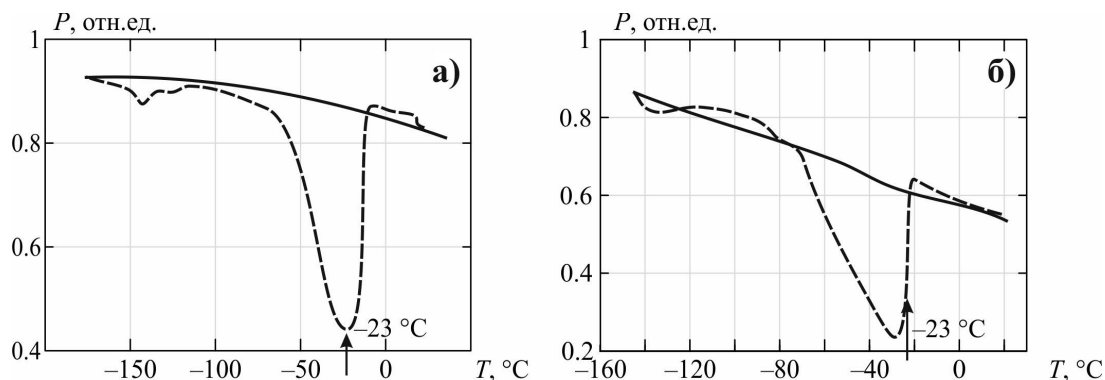
**Fig. 3.** Measurements in the microwave range of wetted samples: a) dependence of the reflection coefficient of the microwave radiation power on wetted Acros silica gel in a waveguide at a frequency of 12,4 GHz upon cooling; b) the value of the transmission power loss ( $L$ ) of the needles of a group of pine trees at frequency 5,3 GHz during two-week measurements. The solid line shows the data with decreasing temperature, the dashed line – data with increasing temperature

За время измерений влажность веток и хвои сосен существенно не изменялась, так как влажность воздуха была низкой, и осадки отсутствовали. Относительная

масса хвои по направлению луча  $\sim 65\%$ ; древесины веток  $\sim 35\%$ . Из графика на рис. 3б хорошо виден характерный гистерезиса потерь от температуры, причём при повышении температуры, когда большая часть воды должна быть в твёрдом состоянии и меньше поглощать электромагнитную энергию, наблюдается повышенное значение потерь.

Результаты оптических измерений поглощения излучения для двух прозрачных подложек из слюды и кварцевого стекла представлены на рис. 4.

Процесс охлаждения в этих экспериментах характеризуется плавным повышением мощности проходящего излучения, что, скорее всего, связано с постепенным вытеснением паров воды из камеры. При нагревании, как и ожидалось, наблюдалось понижение проходящей мощности при осаждении на подложке плёнки льда из паров при накоплении и избыточном давлении паров воды из-за разности температуры в центре и более тёплой периферии камеры.



**Рис. 4.** Температурные зависимости мощности лазерного излучения ( $P$ ), проходящего через пластинку с осаждённой на ней плёнкой льда: а) для слюдяной пластинки; б) для пластинки из кварцевого стекла. Сплошной линией показан процесс охлаждения, штриховой – нагревания

**Fig. 4.** Temperature dependences of the laser radiation power ( $P$ ) passing through a plate with an ice film deposited on it: a) for a mica plate; b) for a plate of quartz glass. The solid line shows the cooling process, dashed — heating process

**Обсуждение результатов.** При измерениях электрических шумов увлажнённых образцов для силикатного материала SBA-15 обнаружен выраженный гистерезис амплитуды шумов с их возрастанием на участке роста температуры после предварительного охлаждения образца. По сравнению с областью температур, где осуществляли охлаждение материала, напряжение шумов возросло в 1000 раз. Повышение флуктуаций наблюдали при температурах ниже  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , то есть в этой области температур возникло сегнетоэлектрическое состояние воды в порах SBA-15. Амплитуда шума резко уменьшалась при нагревании выше  $-22\text{ }^\circ\text{C}$ . Как известно, гистерезис электрических параметров сред соответствует сегнетоэлектрическому состоянию [11].

График изменений  $tg\delta$  для увлажненного SBA-15 на частоте 120 Гц (рис. 2б) показывает возрастание этой величины от значения температуры  $\sim -25\text{ }^\circ\text{C}$  при охлаждении. При нагревании обнаружился гистерезис  $tg\delta$  с максимумом приблизительно

при этой же температуре. Эти результаты также можно объяснить возникновением и исчезновением сегнетоэлектрического льда с температурой перехода вблизи  $-25^\circ\text{C}$ , так как найденные в других экспериментах экстремумы  $tg\delta$  не зависят от частоты.

Результаты микроволновых измерений увлажнённых нанопористых силикатов показали существование особой температуры вблизи  $-20 \dots -22^\circ\text{C}$ . В этой области температур наблюдали резкое изменение графика коэффициента отражения по мощности излучения от границы «воздух – среда». Причём коэффициент отражения монотонно возрастал при понижении температуры до  $-100^\circ\text{C}$ . Этот эффект не связан с простым превращением воды в лёд  $Ih$  или  $Ic$ , так как образование льда при температурах ниже  $-20^\circ\text{C}$  приводит к понижению  $\epsilon'$  среды и уменьшению коэффициента отражения, определяемого по формуле:  $R = \left| \frac{(\sqrt{\epsilon}-1)}{(\sqrt{\epsilon}+1)} \right|^2$  [21].

Возможное объяснение наблюдаемого эффекта – образование при температурах ниже  $-22^\circ\text{C}$  такого льда, для которого статическая диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_s$ ) существенно превышает ту же величину для жидкой воды и льдов  $Ih$  или  $Ic$ . Сегнетоэлектрики, контактируя с диэлектриками, образуют в области контакта тонкий, порядка нанометра слой, с весьма высокой электропроводностью [14; 15]. Хотя этот слой имеет толщину в несколько нанометров, однако, из-за большой площади поверхности пор силикагеля значение  $\Delta\epsilon''$  для частоты около 10 ГГц порядка 10. Это объясняет возрастание  $R$  до 0.24.

В эксперименте по изучению вариаций микроволнового поглощения в ветках сосны в условиях естественных суточных изменений температуры окружающего воздуха в зимний период времени показано возникновение температурного гистерезиса (рис. 3б) при охлаждении до температур ниже  $-30 \dots -35^\circ\text{C}$ . Как уже говорилось ранее гистерезис электрических параметров соответствует сегнетоэлектрическому состоянию, тем более, что при повышении температуры наблюдались повышенные потери, что возможно, если существует образование высоко проводящих слоёв на границе льда  $\theta$  и стенок пор в древесине сосны.

В измерениях прохождения излучения лазера через осаждённую плёнку льда наблюдалось наличие характерного минимума после начала конденсации льда на подложке из различных диэлектриков, обладающих различной степенью гидрофильности. Коэффициент пропускания в области температур  $-40 \dots -23^\circ\text{C}$  понижался до значений  $0.1 \dots 0.5$ . Этот процесс, как и предполагали, наблюдается на ветви нагревания при прекращении притока и оттока газообразного азота.

Объяснение такого эффекта связывается с возникновением поверхностных плазмонов в трёхслойной среде с тонким слоем повышенной проводимости между двумя диэлектриками с шероховатыми поверхностями [5; 6]. Их возникновение приводит к поглощению и рассеянию падающих излучений даже от слоёв нанометровой толщины [1].

Вывод о том, что в процессе конденсации образуется именно лёд  $\theta$ , следует из того наблюдаемого факта, что при температурах выше  $-23^\circ\text{C}$  для всех экспериментов пропадают аномалии их электрических исследуемых образцов. В этой области

температуры лёд 0 нестабилен и превращается в лёд  $I_h$  или  $I_c$ , согласно проведённым исследованиям [17; 18; 22].

**Выводы.** Выполненные исследования электрических характеристик увлажнённых нанопористых сред различными способами выявили аномалии их низкотемпературных электрических свойств. В случае нанопористых силикатных материалов все аномалии проявились при температурах вблизи  $-20 \dots -24^\circ\text{C}$ . 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 льда 0, обнаруженного при моделировании [18]. В средах с более сложной структурой, например древесине сосны, аномалии электрических свойств наблюдали при температуре  $\sim -100^\circ\text{C}$  [2]. Установлен аномальный характер гистерезиса потерь, при котором их значения оказались выше для участка нагревания веток сосны, чем для участка охлаждения при одинаковых температурах. Таким образом, образование сегнетоэлектрического льда 0 по полученным данным возможно в пористых средах в широком интервале температур от  $-20$  до  $-100^\circ\text{C}$ .

Используемый способ циклического охлаждения — нагревания камеры при заполнении её холодными парами азота позволил получить плёнки льда 0 нанометровых толщин, выявленных при просвечивании подложек из диэлектрических материалов с осаждённым льдом с использованием лазера на длину волны 0.52 мкм. Из зависимостей интенсивности прошедшего излучения следует, что конденсированный лёд является льдом 0, так как выше температуры  $-23^\circ\text{C}$  наблюдали восстановление пропускания интенсивности излучения в соответствии с теоретическими исследованиями. Коэффициент пропускания интенсивности излучения лазера уменьшается до значений 0.1  $\dots$  0.5 в зависимости от площади покрытия плёнками льда поверхности подложки, что подтверждается степенью их гидрофильности. Этот эффект определяется тем, что на границе сегнетоэлектрического льда 0 с диэлектриком возникает высоко проводящий слой толщиной порядка нанометра. Поглощение и рассеяние в тонком слое связано с возникновением плазмонных колебаний и резонансных явлений.

Обнаруженная особенность может проявиться в стратосферных и мезосферных облаках при резких понижениях температуры и осаднении паров воды в виде льда 0 на пылевых диэлектрических частицах.

### Список литературы

1. 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.
2. 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.



3. Бордонский Г. С., Орлов А. О. Исследование сегнетоэлектрических фазовых переходов воды в нанопористых силикатах при совместных электрических шумовых и калориметрических измерениях // *Физика твёрдого тела*. 2014. Т. 56, вып. 8. С. 1575–1582.
4. Бордонский Г. С., Орлов А. О. Признаки возникновения льда «0» в увлажнённых нанопористых средах при электромагнитных измерениях // *Письма в ЖЭТФ*. 2017. Т. 105, № 7–8. С. 483–488.
5. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
6. Климов В. В. Наноплазмоника. М.: Физмалит, 2009. 480 с.
7. Barsoukov E., Macdonald J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. New York: Wiley, 2005. 608 p.
8. 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. Vol. 113. P. 7973–7976.
9. Cervený S., Mallamace F., Swenson J., Vogel M., Xu L. Confined Water as Model of Supercooled Water // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116, Is. 13. P. 7608–7625.
10. Chaplin M. Ice phases. URL: [http://www1.lsbu.ac.uk/water/ice\\_phases.html#computer](http://www1.lsbu.ac.uk/water/ice_phases.html#computer) (дата обращения: 22.04.2020). Текст: электронный.
11. Colla E. V., Chao L. K., Weissman M. B. Barkhausen noise in a relaxor ferroelectric // *Physical Review Letters*. 2002. Vol. 88, Is. 1. P. 17601-1/4.
12. Fukazawa H., Hoshikawa A., Ishii Y., Chakoumakos B. C., Fernandez-Baca J. A. Existence of Ferroelectric Ice in the Universe // *The Astrophysical Journal*. 2006. Vol. 652. No. 1. P. L57–L60.
13. Jiang Q., Liang L.H., Zhao M. Modelling of the melting temperature of nano-ice in MCM-41 pores // *J. of Physics: Condens. Matter*. 2001. Vol. 13. № 20. P. L397–L401.
14. Korobeynikov S. M., Drozhzhin A. P., Furin G. G., Charalambakos V. P., Agoris D. P. Surface conductivity in liquid-solid interface due to image force // *Proceedings of 2002 IEEE 14th International Conference on Dielectric Liquids. ICDL. 2002. Vol. 2. P. 270-273.*
15. Korobeynikov S. M., Melekhov A. V., Soloveitchik Yu. G., Royak M. E., Agoris D. P., Pyrgioti E. Surface conductivity at the interface between ceramics and transformer oil // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005. Vol. 38, Is. 6. P. 915–921.
16. Mishima O., Stanley H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water // *Nature*. 1998. Vol. 396, Is. 6709. P. 329–335.
17. Quigley D., Alfe D., Slater B. Communication: On the stability of ice 0, ice i, and Ih // *The Journal of Chemical Physics*. 2014. Vol. 141. P. 161102-1/5.
18. Russo J., Romano F., Tanaka H. New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water // *Nature materials*. 2014. Vol. 13. P. 733-793.
19. Schreiber A., Kotelsen I., Findenegy G.H. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. Vol. 3. P. 1185-1195.
20. 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. M., Bogan M. J., Nilsson A. Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature // *Nature*. 2014. Vol. 510. No. 7505. P. 381–384.

21. Sharkov E. A. Passive Microwave Remote Sensing of the Earth: Physical Foundations. Berlin: Springer/PRAxis, 2003. 613 p.
22. Slater B., Quigley D. Crystal nucleation: Zeroing in on ice // Nature Materials. 2014. Vol. 13, No. 7. P. 670–671.
23. Solveyra E. G., Llave E., Scherlis D. A., Molinero V. Melting and Crystallization of Ice in Partially Filled Nanopores // J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 115, Is. 48. P. 14196–14204.
24. Webber B. Studies of nano-structured liquids in confined geometries and at surfaces // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2010. Vol. 56, Is. 1. P. 78–93.

*Статья поступила в редакцию 9.05.2020; принята к публикации 03.06.2020*

#### **Библиографическое описание статьи**

Орлов А. О. Обнаружение льда 0 в различных искусственных и природных средах // Учёные записки Забайкальского государственного университета. 2020. Т. 15, № 43. С. 122–133. DOI: 10.21209/2658-7114-2020-15-3-122-133.

**Aleksey O. Orlov,**  
*Candidate of Physics and Mathematics,*  
*Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology*  
*Siberian Branch, Russian Academy of Sciences*  
*(16a, Nedorezova, Chita, 672014, Russia),*  
*e-mail: Orlov\_A\_O@mail.ru*  
*ORCID: 0000-0003-2574-181X*

### **Detection of Ice 0 in Various Synthetic and Natural Environments<sup>1</sup>**

Studies of a new modification of crystalline ice – ice 0, which can be formed only from supercooled water, have been performed. To do this, experiments were conducted with various porous media, artificial and natural, containing water in the pores of nanometer sizes. The dielectric parameters of the media, as well as some of their electrical properties, were measured. These include reflection coefficients of the radiation of moistened silicates at a frequency of 12,4 GHz and absorption in pine branches and needles at a frequency of 5,3 GHz, dielectric loss tangent of silicate sorbents at frequencies from hundreds of hertz to hundreds of kHz, intrinsic electrical fluctuations in a frequency band of 1 Hz...100 Hz and transmitting visible electromagnetic radiation through samples of transparent dielectrics with a thin layer of ice on their surface. The temperature range for different experiments reached values from +20 to –170 °C. An increase in the intensity of absorbed (scattered) radiation at a wavelength of 0,52 μm was detected. Near the temperatures –20...–24 °C, sharp changes were found in the parameters of moistened silicates and pine wood, which can be explained by the formation or destruction of ferroelectric ice 0. Two possible reasons for this behavior of the parameters during ice formation 0 are stated. This is the appearance of a highly conductive layer at the contact of ferroelectric ice with another dielectric, as well as the appearance of surface plasmons in this layer.

---

<sup>1</sup>This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 20-05-00563 "Ice formation 0 in various natural environments and its effect on their dielectric properties".

**Keywords:** ice 0, supercooled water, remote sensing, ferroelectricity, electromagnetic properties

*Translit*

1. Bordonskij G. S., Gurulev A. A., Orlov A. O. Propuskanie elektromagnitnogo izlucheniya vidimogo diapazona tonkim sloem l'da 0, kondensirovannogo na dielektricheskuyu podlozhku // Pis'ma v ZHETF. 2020. T. 111, № 5. S. 311–315.
2. Bordonskij G. S., Gurulev A. A., Orlov A. O., Cyrenzhapov S. V. Variacii mikrovolnovykh poter' v vetkah sosny pri otricatel'nyh temperaturah // Sovremennye problemy distancionnogo zondirovaniya Zemli iz kosmosa. 2018. T. 15, № 5. S. 120–129.
3. Bordonskij G. S., Orlov A. O. Issledovanie segnetoelektricheskikh fazovykh perekhodov vody v nanoporistykh silikatah pri sovmestnykh elektricheskikh shumovykh i kalorimetriceskikh izmereniyah // Fizika tvyordogo tela. 2014. T. 56, vyp. 8. S. 1575–1582.
4. Bordonskij G. S., Orlov A. O. Priznaki vzniknoveniya l'da «0» v uvlazhnyonnykh nanoporistykh sredah pri elektromagnitnykh izmereniyah // Pis'ma v ZHETF. 2017. T. 105, № 7–8. S. 483–488.
5. Boren K., Hafmen D. Pogloshchenie i rasseyanie sveta malymi chasticami. M.: Mir, 1986. 664 s.
6. Klimov V. V. Nanoplazmonika. M.: Fizmalit, 2009. 480 s.
7. Barsoukov E., Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. New York: Wiley, 2005. 608 p.
8. 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. Vol. 113. P. 7973–7976.
9. Cervený S., Mallamace F., Swenson J., Vogel M., Xu L. Confined Water as Model of Supercooled Water // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, Is. 13. P. 7608–7625.
10. Chaplin M. Ice phases. URL: [http://www1.lsbu.ac.uk/water/ice\\_phases.html#computer](http://www1.lsbu.ac.uk/water/ice_phases.html#computer) (data obrashcheniya: 22.04.2020). Tekst: elektronnyj.
11. Colla E. V., Chao L. K., Weissman M. B. Barkhausen noise in a relaxor ferroelectric // Physical Review Letters. 2002. Vol. 88, Is. 1. P. 17601-1/4.
12. Fukazawa H., Hoshikawa A., Ishii Y., Chakoumakos B. C., Fernandez-Baca J. A. Existence of Ferroelectric Ice in the Universe // The Astrophysical Journal. 2006. Vol. 652. No. 1. P. L57–L60.
13. Jiang Q., Liang L.H., Zhao M. Modelling of the melting temperature of nano-ice in MCM-41 pores // J. of Physics: Condens. Matter. 2001. Vol. 13. № 20. P. L397–L401.
14. Korobeynikov S. M., Drozhzhin A. P., Furin G. G., Charalambakos V. P., Agoris D. P. Surface conductivity in liquid-solid interface due to image force // Proceedings of 2002 IEEE 14th International Conference on Dielectric Liquids. ICDL. 2002. Vol. 2. P. 270-273.
15. Korobeynikov S. M., Melekhov A. V., Soloveitchik Yu. G., Royak M. E., Agoris D. P., Pyrgioti E. Surface conductivity at the interface between ceramics and transformer oil // Journal of Physics D: Applied Physics. 2005. Vol. 38, Is. 6. P. 915–921.
16. Mishima O., Stanley H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water // Nature. 1998. Vol. 396, Is. 6709. P. 329–335.

17. Quigley D., Alfe D., Slater B. Communication: On the stability of ice 0, ice i, and Ih // The Journal of Chemical Physics. 2014. Vol. 141. P. 161102-1/5.
18. Russo J., Romano F., Tanaka H. New metastable form of ice and its role in the homogeneous crystallization of water // Nature materials. 2014. Vol. 13. P. 733-793.
19. Schreiber A., Kotelsen I., Findeney G.H. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. Vol. 3. P. 1185-1195.
20. 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. M., Bogan M. J., Nilsson A. Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature // Nature. 2014. Vol. 510. No. 7505. P. 381–384.
21. Sharkov E. A. Passive Microwave Remote Sensing of the Earth: Physical Foundations. Berlin: Springer/PRAXIS, 2003. 613 p.
22. Slater B., Quigley D. Crystal nucleation: Zeroing in on ice // Nature Materials. 2014. Vol. 13, No. 7. P. 670–671.
23. Solveyra E. G., Llave E., Scherlis D. A., Molinero V. Melting and Crystallization of Ice in Partially Filled Nanopores // J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 115, Is. 48. P. 14196–14204.
24. Webber B. Studies of nano-structured liquids in confined geometries and at surfaces // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2010. Vol. 56, Is. 1. P. 78–93.

*Received: May 9, 2020; accepted for publication June 03, 2020*

#### Reference to article

Orlov A. O. Detection of Ice 0 in Various Synthetic and Natural Environments // Scholarly Notes of Transbaikal State University. 2020. Vol. 15, No. 3. PP. 122–133. DOI: 10.21209/2658-7114-2020-15-3-122-133.