

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
Поморский государственный университет им. М. В. Ломоносова**

на правах рукописи

Тягунин Анатолий Вячеславович

**Исследование тепло- и электрофизических свойств
механической смеси гранулированного льда с песком**

Специальность 01.04.07. – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель –
кандидат физико-математических наук
доцент, Копосов Геннадий Дмитриевич

Архангельск - 2011

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	13
§1.1 Дисперсные системы	14
§1.2. Вода в дисперсных системах.....	18
§1.3 Диэлькометрия дисперсных систем.....	27
§1.4 Электрическая спектроскопия дисперсных сред.....	38
§1.5 Выводы и задачи исследования.....	46
ГЛАВА II. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	49
§2.1 Методика подготовки образцов.....	49
§2.2 Калориметрические измерения удельных теплофизических свойств дисперсных сред.....	52
§2.3 Измерение электрофизических свойств дисперсных сред на частотах 0,1; 1 и 10 кГц.....	60
ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ЛЕД – ПЕСОК...	69
§ 3.1 Объемный и гранулированный лед	69
3.1.1 Сравнительный анализ теплоемкости.....	69
3.1.2 Сдвоенные эксперименты.....	73
3.1.3 Адсорбционная методика экспериментального обоснова- ния существования пленки воды на поверхности гранул льда.....	78
3.1.4 Влияние гидрофобной пленки на стенках измерительной ячейки на результат измерения удельной теплоемкости	79
3.1.5 Энергетика образования пленки воды на поверхности льда	81
3.1.6. Временная зависимость энерговыделения в гранулированном льду	88
3.1.7 Экспериментальное подтверждение эффекта стекания.....	90
§ 3.2 Калориметрические исследования механической смеси гранулированный лед – песок.....	92

3.2.1 Температурные зависимости удельной теплоемкости механической смеси гранулированный лед – песок.....	92
3.2.2 Сдвоенные эксперименты.....	95
3.2.3 Анализ теплоемкости механической смеси гранулированный лед – песок с точки зрения формулы смеси	97
3.2.4 Временная зависимость энерговыделения в механической смеси гранулированный лед – песок	99
ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ЛЕД – ПЕСОК...	
§ 4.1 Электрические свойства объемного и диспергированного льда.....	103
4.1.1 Температурные зависимости удельной электрической проводимости.....	103
4.1.2 Дебаевские характеристические параметры.....	107
§ 4.2 Электрические свойства механической смеси гранулированный лед – песок.....	115
4.2.1 Температурные зависимости удельной электрической проводимости механической смеси гранулированный лед - песок.....	116
4.2.2 Дебаевские характеристические параметры.....	123
4.2.3 Проникновение воды с поверхности льда в слой песка при отрицательных температурах	129
ГЛАВА V. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ЛЕД – ПЕСОК...	
§ 5.1 Диэлектрические свойства объемного и диспергированного льда.....	133
5.1.1 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости.....	133
5.1.2 Дебаевские характеристические параметры.....	137
5.1.3 Теория диэлектрических свойств льда в низкочастотной области электрических полей.....	140

§ 5.2 Диэлектрические свойства механической смеси	
гранулированный лед – песок.....	147
5.2.1 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед – песок.....	147
5.2.2 Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед – песок.....	152
5.2.3 Дебаевские характеристические параметры механической смеси гранулированный лед – песок.....	152
5.2.4 Связь теории и эксперимента для электрофизических свойств в смесях в низкочастотной области электрических полей	154
5.2.5 Анализ экспериментальных результатов на основе формул смеси для диэлектрической проницаемости.....	160
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	174
ЛИТЕРАТУРА.....	179

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Дисперсные системы (ДС) составляют значительную часть материалов и продуктов естественного и искусственного происхождения, с которыми имеет дело человек как в обыденной жизни, так и на производстве. Можно привести множество примеров - это и адсорбенты, и катализаторы, полимерные, строительные и конструкционные материалы, горные породы, почвы и грунты, биологические системы, пищевые, текстильные и сельскохозяйственные продукты. В современных реалиях рост интереса к изучению дисперсных систем связан еще и с тем фактом, что понимание проходящих в них процессов является еще одной ступенькой к переходу к быстроразвивающимся нанотехнологиям.

Хотя изучение физических свойства дисперсных систем ведется на протяжении многих десятков лет, они и по сей день содержат в себе много тайн. Одним из необычных свойств некоторых дисперсных систем (глина, песок) являются отрицательные значения действительных частей диэлектрической и магнитной проницаемостей как по отдельности, так и вместе.

С другой стороны, в большинство дисперсных сред природного происхождения (будь то почвенный покров, глины или песок) в тех или иных количествах входит вода как дисперсная фаза. Подобного рода дисперсные системы называются влагосодержащими.

Влагосодержащие дисперсные системы (ВДС) как физические объекты представляют интерес с научной точки зрения. Исследования этих систем, проведенные во второй половине XX века, способствовали становлению представлений о двух формах влаги в ДС – связанной и свободной воде. Были выявлены некоторые специфические свойства связанной воды у поверхности гранул ДС из гидрофильных материалов. Однако в теории ВДС и сейчас остается много белых пятен. Еще предстоит узнать, каковы теплоемкость, электрическая проводимость, диэлектрическая проницаемость и другие

свойства связанной воды, для этого необходимо проведение системных исследований ВДС, особенно в отрицательных температурах.

Особый интерес в изучении влагосодержащих дисперсных сред вызывают ДС, представляющие собой механическую смесь, одним из компонентов которой является диспергированный лед. Уникальность подобного рода смеси заключается в том, что, в отличие от ВДС, где лед выступает в роли фазы, а песок - среды, здесь они могут поменяться местами. Такая рокировка может сказаться на свойствах системы. Вероятнее всего, в условиях отсутствия связей между компонентами должен наблюдаться перколяционный переход от свойств песка к свойствам льда. Однако последние исследования показывают, что на поверхности льда присутствует квазижидкий слой (КЖС), который также может влиять на свойства механической смеси.

Анализ литературы, приведенный в первой главе, показывает, что каких-либо исследований механических смесей с диспергированным и, в частности, с гранулированным льдом ранее не проводилось. Такое положение дел очень странно, так как, с практической точки зрения, исследование подобных систем позволяет смоделировать земную поверхность, когда ветер перемешивает снег и частицы грунта. Знание об электрофизических свойствах смесей «снег – песок» становится важным для расшифровки сигналов СВЧ-зондирования земной поверхности в условиях ветровой эрозии почв при отрицательных температурах.

Стратегическая линия исследований мерзлых ВДС, проводимых в лаборатории физики дисперсных систем Поморского государственного университета, характеризуется: расширением температурного диапазона в области отрицательных температур, систематичностью по влажностным зависимостям свойств, расширением круга материалов, гранулы которых составляют ДС, широким набором исследуемых характеристик (теплоемкость, фазовые переходы, электрическая проводимость на различных частотах, диэлектрическая проницаемость на низких частотах и в СВЧ-диапазоне).

Актуальность диссертационного исследования в первую очередь связана с выбором **изучаемых объектов**. Во-первых, это различным способом диспергированные льды (гранулированный (ГЛ), дробленый (ДЛ), гранулировано-дробленый (ГДЛ)) и, во-вторых, механическая смесь гранулированный лед - песок. В отличие от ранее проведенных исследований кремнесодержащих и углеродосодержащих материалов, проведенных в лаборатории дисперсных систем Поморского государственного университета, данные исследования позволяют установить роль поверхностных свойств льда и взаимосвязь компонентов дисперсной среды.

Предметом изучения являются температурные и концентрационные зависимости теплофизических, электрических и диэлектрических свойств диспергированных льдов и механической смеси гранулированный лед – песок, которая имеет широкое распространение в природе, но до сих пор не исследована.

Цель работы - проведение сравнительного анализа тепло- и электрофизических свойств объемного и диспергированных льдов, а также анализ температурных и концентрационных зависимостей тепло- и электрофизических свойств механической смеси гранулированный лед – песок в диапазоне температур $(-196 \div -10) ^\circ\text{C}$

Задачи исследования:

1. Изучение температурных зависимостей теплофизических свойств объемного и гранулированного льда и проведения их сравнительного анализа;
2. Изучение температурных и концентрационных зависимостей теплофизических свойств механической смеси гранулированный лед – песок
3. Изучение температурных зависимостей электрических свойств объемного и диспергированного льда 3-х видов (гранулированный (ГЛ), дробленый (ДЛ), гранулировано-дробленый (ГДЛ)) на частотах 0,1; 1 и 10 кГц и проведение их сравнительного анализа; определение дебаевских характеристических параметров $(\sigma_s, \sigma_\infty, \tau_\sigma)$ по трехчастотной методике;

4. Изучение температурных и концентрационных зависимостей электрических свойств механической смеси гранулированный лед – песок на частотах 0,1; 1 и 10 кГц; определение дебаевских характеристических параметров ($\sigma_s, \sigma_\infty, \tau_\sigma$) по трехчастотной методике;

5. Изучение температурных зависимостей диэлектрических свойств объемного и диспергированного льда на частотах 0,1; 1 и 10 кГц и проведение их сравнительного анализа; определение дебаевских характеристических параметров ($\varepsilon_s, \varepsilon_\infty, \tau_\varepsilon$) по трехчастотной методике;

6. Изучение температурных и концентрационных зависимостей диэлектрических свойств механической смеси гранулированный лед – песок на частотах 0,1; 1 и 10 кГц; определение дебаевских характеристических параметров ($\varepsilon_s, \varepsilon_\infty, \tau_\varepsilon$) по трехчастотной методике.

Для решения поставленных задач использовались различные **методы исследования**. Теплофизические свойства исследовались с использованием калориметра на анизотропных термоэлементах на основе висмута в квазиadiaбатном режиме при скорости нагревания 1 К/мин. Электрические и диэлектрические свойства исследовались с использованием измерителя иммитанса E7-14 на частотах 0,1; 1 и 10 кГц. Используя трехчастотную методику, определялись характеристические параметры дебаевской частотной дисперсии ($\tau_\sigma, \tau_\varepsilon, \varepsilon_s, \varepsilon_\infty, \sigma_s, \sigma_\infty$).

Научная новизна и теоретическая значимость настоящей работы определяется:

- получением экспериментальных данных по тепловым и электрофизическим свойствам для диспергированных льдов и механической смеси гранулированного льда и песка;
- вычислением энергии активации образования КЖС на поверхности гранул льда;
- установлением факта перехода КЖС на гранулы песка, сопровождающегося выделением энергии при смачивании;

- обнаружением способности квазижидкого слоя перемещаться по поверхности льда в гравитационном поле (эффект стекания);
- обнаружением отрицательного вклада льда в диэлектрическую проницаемость воды, перешедшей на гранулы песка с гранул льда;
- выделением экспериментального критерия существования квазиплазменных колебаний.

Достоверность полученных результатов определяется использованием общепринятых методик и методов исследований, а также сертифицированных измерительных приборов высокого класса точности, согласием полученных экспериментальных данных с теоретическими, а в некоторых случаях с данными других авторов.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Апробирована методика получения диспергированных льдов и механических смесей с различным объемным соотношением компонент;
2. Установлено, что при перемещении КЖС с гранул льда на гранулы песка за счет смачивания температура образца увеличивается на 1-2 градуса.
3. Сформулирована гипотеза возникновения снежного наста при низких температурах с учетом существования эффекта стекания квазижидкого слоя (КЖС) с поверхности снежинок, переход воды в свободное состояние и последующее ее замерзание.
4. Дана трактовка процесса сублимации льда, исходя из наличия на его поверхности КЖС.
5. Введение и проверка соотношения для установления факта существования квазиплазменных колебаний.

На защиту выносятся следующие положения:

- 1 Наблюдаемые различия удельных теплоемкостей объемного и гранулированного льда определяются существованием комплекса процессов, связанных с поведением КЖС на поверхности ГЛ: гравитационное стекание и последующее замерзание, смачивание стенок измерительной ячейки,

сопровожаемое выделением энергии и восстановление КЖС, требующего затрат энергии.

2. Нелинейность температурной зависимости удельной теплоемкости гранулированного льда обусловлена тепловыми затратами на восстановление КЖС с характерной энергией флуктуационного перехода в $0,16эВ$.

3. На основании калориметрических исследований установлено, что в механической смеси лед-песок часть КЖС с поверхности гранулы льда переходит на гранулы песка, что сопровождается энергосвободением и повышением температуры смеси; с течением времени система релаксирует к равновесному состоянию, характеризуемому аддитивной теплоемкостью.

4. Концентрационные зависимости электрофизических свойств смеси гранулированный лед-песок свидетельствуют об отсутствии перколяционного перехода от свойств песка к свойствам льда по причине перехода КЖС с поверхности гранул льда на гранулы песка с образованием проводящей пленки воды.

5. Выделен критерий соответствия экспериментальных результатов по электрофизическим свойствам мерзлых влагосодержащих дисперсных сред и теоретической модели ионной релаксационной поляризации льда.

6. Выделен отрицательный вклад квазиплазменных колебаний в диэлектрическую проницаемость механической смеси гранулированный лед-песок.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Объем работы составляет 197 страниц печатного текста, включая 55 страниц рисунков и таблиц. Список использованной литературы содержит 169 работ отечественных и зарубежных авторов.

В первой главе «Обзор литературы и постановка задачи» представлен обзор литературных данных по теме диссертации. Глава состоит из четырех параграфов. В первом дается определение дисперсной системы (ДС), указываются ее виды.

Во втором параграфе основное внимание уделяется классификации типов влаги в различных дисперсных системах, описанию основных свойств этих типов. Дается краткий анализ исследований, проводимых по изучению квазижидкого слоя на поверхности льда. Приведены сведения о свойствах связанной воды и льда.

В третьем параграфе описаны результаты экспериментальных исследований диэлектрических свойств влагосодержащих ДС в низкотемпературном диапазоне, обсуждается их интерпретация, а также принятые в настоящее время модели влажного и мерзлого песка как наиболее исследованной ДС.

Четвертый параграф посвящен анализу работ по электрической спектроскопии ДС: рассмотрены возможные методы исследований и описана принципиальная методика анализа данных эксперимента.

В выводах данной главы ставится задача диссертационного исследования и приводится обоснование выбора объектов исследования.

Вторая глава «Методика и техника эксперимента» посвящена описанию экспериментальных методик и установок, используемых в лабораторном эксперименте по исследованию: 1) теплоемкости ДС в широком температурном интервале; 2) электрической проводимости и диэлектрической проницаемости ДС на частотах 0,1; 1 и 10 кГц. Рассматриваются условия проведения измерений, приводится описание методики подготовки образцов к экспериментальным исследованиям.

В третьей главе «Исследование теплофизических свойств механической смеси гранулированный лед – песок» приведены данные экспериментальных исследований температурных зависимостей удельной теплоемкости объемного и гранулированного льда, а также температурных и концентрационных зависимостей удельной теплоемкости механической смеси гранулированный лед – песок с различным соотношением компонент.

Четвертая глава «Исследование электрических свойств механической смеси гранулированный лед – песок» содержит данные исследований

температурных зависимостей удельной электрической проводимости объемных и диспергированных льдов на частотах 0,1; 1 и 10 кГц, а также данные экспериментальных исследований температурно-концентрационных зависимостей удельной электрической проводимости механической смеси гранулированного льда с песком при различном соотношении компонент.

В главе проводится анализ результатов электрофизических исследований ДС в области отрицательных температур. Предложены модели объяснения полученных результатов.

Пятая глава «Исследование диэлектрических свойств механической смеси гранулированный лед – песок» содержит данные экспериментальных исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости объемных и диспергированных льдов, а также температурно-концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед – песок. Проведен анализ формул смесей для диэлектрической проницаемости на предмет согласованности с экспериментом.

В **Заключении** сформулированы основные результаты работы и выводы.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования были представлены на Всероссийских конференциях: «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» («ФАГРАН-2006, 2010») в Воронеже; Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах» (Анапа, 2006); Международной научной конференции «Физика диэлектриков» (ДИЭЛЕКТРИКИ - 2008)» (Санкт - Петербург, 2008); международной научно-практической Интернет-конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании» (Одесса, 2010); региональной научно-практической конференции «МОЛОДЕЖЬ – В НАУКУ» (Архангельск, 2009). По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ.

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В задачи данной диссертации входит исследование удельной теплоемкости, электрической проводимости и диэлектрической проницаемости дисперсной среды (ДС), которая представляет собой механическую смесь гранулированного льда и кварцевого песка. Обзор литературы, касающийся современного состояния исследований в указанных областях, представленный в этой главе, показывает, что указанные физические характеристики подобных ДС ранее не исследовались.

Близкими по значимости являются исследования удельной теплоемкости, электрической проводимости и диэлектрической проницаемости, проводимые над влагосодержащими дисперсными средами (ВДС). Хотя механическую смесь льда и песка можно отнести к ВДС, однако существует ряд особенностей, которые делают подобные смеси интересными для изучения. Во-первых, смешивание льда с песчаной матрицей в конечном итоге дает возможность получить в ДС влажность, превышающую предел влагоемкости песка. Во-вторых, механическое смешивание двух хорошо изученных веществ, при отсутствии их взаимного влияния, дает возможность проверки существующих формул смеси. В-третьих, постепенное взаимное замещение дисперсной среды и дисперсной фазы дает возможность расширить возможности влажностных методик.

В параграфе 1.1 главы приведен обзор дисперсных сред. Параграф 1.2 посвящен исследованиям льда и формам влаги в ДС. Параграф 1.3 и 1.4 посвящены электро- и диэлькометрическим методам исследования ДС. Здесь рассмотрены работы, посвященные исследованию температурных и влажностных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости и удельной электрической проводимости ДС при отрицательных температурах.

В выводах данной главы по результатам обзора литературы формулируются **задачи диссертации** и обосновывается **выбор объектов исследования**.

§1.1 Дисперсные системы

Дисперсными системами (ДС) называют неоднородные (гетерогенные) смеси веществ, в которых можно выделить по крайней мере два разных компонента [114]. Под компонентом понимается совокупность всех частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и находящихся в одинаковом агрегатном состоянии. Дисперсными системами являются, например, многие сплавы металлов, почвы, минералы, снег, порошки, другие объекты и материалы природного и искусственного происхождения.

Одной из основных характеристик ДС является ее *дисперсность*, т.е. рассеянность, раздробленность вещества. По размеру частиц или пор R ДС подразделяют на грубодисперсные ($1\text{мкм} < R < 100\text{мкм}$) и высокодисперсные или коллоидные ($1\text{нм} < R < 1\text{мкм}$). Частицы с $R < 1\text{нм}$ не относятся к коллоидным и образуют молекулярные или ионные растворы [114,116].

ДС состоят из дисперсионной среды и дисперсной фазы (или нескольких дисперсных фаз). Основным признаком дисперсионной среды является ее непрерывность. Например, для водяной пены, содержащей по объему менее 1% воды (остальное – воздух), дисперсионной средой является все же вода, поскольку по водным пленкам можно пройти из произвольной точки в любую другую, тогда как по воздушной дисперсной фазе непрерывного пути нет [114]. Однако в капиллярно-пористых телах часто обе фазы – твердый каркас и совокупность пор – являются непрерывными и одновременно удовлетворяют условию дисперсионной среды. При этом каждую из них можно считать как дисперсной фазой, так и дисперсионной средой.

Все ДС можно разделить на несколько типов [114,116]. Сокращенно тип обычно записывают в виде дроби, в числителе которой стоит условное обозначение агрегатного состояния дисперсной фазы, а в знаменателе – дисперсионной среды (табл. 1.1.1)

Табл. 1.1.1 является идеализированной, так как в исследованиях редко встречаются двухкомпонентные ДС, гораздо чаще – многокомпонентные, что, однако, не снижает ценности данной классификации.

Из табл. 1.1.1 видно, что большинство хорошо знакомых объектов представляют собой дисперсные системы.

Из приведенной классификации следует, что все дисперсные системы по кинетическим свойствам дисперсной фазы можно разделить на два класса: свободнодисперсные системы, в которых дисперсная фаза подвижна, и связнодисперсные системы - системы с твердой дисперсионной средой, в которой частицы дисперсной фазы связаны между собой и не могут свободно перемещаться [116].

Характер поведения ДС различных типов определяет протекание многих природных и технологических процессов. При этом как с теоретической, так и с практической точек зрения, значительный интерес представляют термодинамические и электрические явления в ДС, которые во многом связаны со взаимодействием между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Для систем типа Т/Т и Ж/Т (см. табл. 1.1) это взаимодействие сводится к поведению твердых или жидких пленок на поверхности гранул дисперсионной среды, что приводит к значительному различию свойств ДС.

В большей части природных ДС типа Т/Т и Ж/Т поверхность гранул весьма произвольна. Химический состав гранул в пределах одной ДС может быть неоднородным. Так, например, во влажном песке (ДС типа Ж/Т) одновременно имеются в наличии гранулы различных минералов (кварца, полевых шпатов, пироксенов и т.д.), имеющих разное кристаллографическое строение. Помимо этого, поверхность гранул ДС природного происхождения, как правило, содержит большое число дефектов. Таким образом, изучение поверхностных явлений в ДС природного происхождения в «чистом виде» затруднено. Исключением является, пожалуй, только слюда, кристаллические поверхности которой могут быть атомарно гладкими [93].

Напротив, на основе искусственных материалов можно создавать однородные ДС с заданными характеристиками. Такие ДС лучше подходят для

<i>Тип</i>	<i>Название системы</i>	<i>Некоторые примеры</i>
Т/Т	Твердые коллоидные растворы	Минералы (самоцветы), некоторые сплавы (сталь, чугун)
Т/Ж	Золи, суспензии	Дисперсии (взвеси) в природных водах, золи металлов в воде, бактерии
Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы)	Табачный дым, угольная, космическая пыль
Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы, гели	Адсорбенты, почвы, влажные грунты и некоторые минералы, влажная древесина
Ж/Ж	Эмульсии	Молоко, нефть
Ж/Г	Аэрозоли (туманы)	Туман, кучевые облака, тучи
Г/Т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Пемза, силикагель, активированные угли
Г/Ж	Газовые эмульсии, пены	Газированная вода, мыльная пена
Г/Г	Газовые системы с флуктуациями плотности	Атмосфера Земли

изучения фазовых переходов и электрических явлений в квазидвумерных системах. Примерами здесь могут служить порошки на основе материалов искусственного происхождения.

Изучение термодинамических и электрических свойств ДС включает в себя экспериментальные и теоретические исследования с применением математических моделей, которые всегда носят идеализированный характер и имеют ограниченную область применения [74].

Частицы дисперсной фазы в общем случае имеют произвольную форму, что затрудняет построение моделей. Поэтому при моделировании форма частиц обычно принимается сферической. В случае жидкой дисперсной фазы это оправдано, однако, если дисперсная фаза твердая, такая идеализация может

привести к погрешностям. Но и в этом случае сферическая форма является разумным начальным приближением. В сферической капле все поверхностные молекулы неразличимы между собой, но отличаются от объемных своей ориентацией. Поверхностные слои обычно характеризуются дальним порядком расположения ориентированных молекул. Коллоидные частицы могут быть микрокристаллами, т.е. проявлять анизотропные свойства. Для грубодисперсных систем анизотропией можно пренебречь и считать частицы дисперсной фазы однородными и изотропными [117]. Это допущение, однако, не является принципиальным и принято для упрощения расчетов.

В связи с этим становится актуальным выбор в качестве объекта исследования искусственно созданной ДС. К ней можно отнести механические смеси, которые позволяют создать химически однородную ДС с заданными размерами гранул.

Механические смеси, одним из компонентов которых является лед, по классификации можно отнести к промежуточному состоянию между сухими и влагосодержащими дисперсными средами. Примером таких смесей, как уже говорилось, может быть диспергированный (гранулированный) лед – песок. Здесь, в отличие от ВДС, лед может выступать не только в роли фазы, но и среды. Такое изменение может сказаться на свойствах системы. В отсутствии взаимодействия компонентов при исследованиях концентрационных зависимостей должен наблюдаться перколяционный переход от свойств песка к свойствам льда.

Подобные системы позволяют смоделировать земную поверхность, когда ветер перемешивает снег и частицы грунта. Знание об электрофизических свойствах смесей «снег – песок» становится важным для расшифровки сигналов спутникового зондирования земной поверхности в условиях ветровой эрозии почв при отрицательных температурах.

§1.2 Вода в дисперсных системах

В настоящее время существует несколько классификаций влаги в ДС – морфологическая, структурная, энергетическая [118]. Специалисты различных областей знания по-разному подходят к этой проблеме, выделяя, как правило, в качестве главного тот или иной признак взаимодействия воды со скелетом ДС. Однозначными являются только два утверждения: 1) свойства воды в ДС различны при положительных и отрицательных температурах, и 2) вода в ДС подразделяется на связанную и свободную ([34,56,60,62,64,87,94-98,118]). Приведем наиболее распространенную классификацию воды в ДС при положительных температурах.

Классификация приводится в работе [73]. Согласно ей, существуют следующие типы воды в ДС:

I. Связанная вода – удерживается в ДС за счет *химических и физико-химических сил*, действующих со стороны поверхности частиц и изменяющих ее свойства по сравнению со свободной водой; подразделяется на **два вида**:

1. *Вода кристаллической решетки* (конституционная, кристаллизационно-связанная). Эта вода входит в состав минералов в виде ионов в молекуле минерала или в виде молекул в кристаллической решетке.

2. *Адсорбционная вода* (моно- и полимолекулярной адсорбции).

Появление влаги мономолекулярной (первичной) адсорбции связано с непосредственным взаимодействием молекул воды с активными адсорбционными центрами поверхности частиц (ионами, обменными катионами, кислородом и др.) с помощью электростатических и водородных связей, по типу близких к химическим. При этом молекулы воды группируются вблизи таких центров и образуют условный дискретный «монослой». В свою очередь молекулы воды «монослоя» служат адсорбционными центрами для более удаленных от поверхности частиц молекул воды полимолекулярной (вторичной) адсорбции, поэтому силы связи последних более слабые. Средняя толщина пленки адсорбционно-связанной воды в природных ДС оценивается величиной $1 \div 2 \cdot 10^{-7}$ см. В [28] представлена упрощенная схема гидратной

оболочки. Толщина слоя прочно (адсорбционно) связанной воды составляет ~1 нм, его структура зависит от топографии активных центров частиц минерала; отмечается также, что такая вода энергетически неоднородна. Граничный слой толщиной ~7-9 нм формируется в результате ориентирующего действия поверхности твердого тела и адсорбционно-связанных слоев воды.

II. Вода переходного типа (от связанной к свободной) определяется исходя из слабого воздействия на нее поверхностных сил. Ее свойства и подвижность близки к свойствам свободной воды, но при этом она удерживается вблизи поверхности частиц за счет слабых «физико-механических» связей.

III. Свободная вода – это вода в жидком состоянии, находящаяся только под действием сил гравитации в некапиллярных по размеру (>1 мм) макропорах и трещинах породы, а также вода, находящаяся в замкнутых, закрытых макропорах.

В [56] отмечается, что все указанные типы воды встречаются в различных по составу ДС. Чем больше удельная поверхность твердого компонента и меньше влажность ДС, тем большую роль играет связанная вода.

Количество и многообразие типов воды в ДС характеризуется несколькими параметрами [60]. Основным является *влажность* ДС. Весовая влажность определяется отношением разности масс образца ДС до и после его высушивания до абсолютно сухого состояния к массе абсолютно сухого образца, и выражается в долях или в процентах. Наряду с *весовой* влажностью, существует понятие *объемной* влажности, которая представляет собой долю воды в единичном объеме ДС [60].

Связанная вода. Свойства связанной воды в ДС природного и искусственного происхождения достаточно нетривиальны. Это объясняется сложностью ее взаимодействия с поверхностью частиц, при котором изменяются не только свойства воды в соответствии с природой частиц ДС, но также природа и структура поверхности самих этих частиц [64, 86]. Поэтому изучение взаимодействия гранул ДС с пленками воды (в основном связанной)

имеет как общетеоретическую, так и значительную практическую ценность. Исследованию свойств связанной воды посвящено достаточно много работ. Среди них можно назвать, например, [73,75,82,86,87,94-98].

Структура. Долгое время считалось, что связанная вода имеет упорядоченную «льдоподобную» структуру. Однако теперь преобладает мнение, что структура ее иная и зависит от природы, структуры и формы взаимодействующей с ней поверхности гранулы [40,44,62,66,67,75,77, 82,86,107,123,124,166]. По современным представлениям, чем ближе слой воды находится к поверхности частицы, тем больше искажена структура связанной воды в нем, отличаясь как от структуры свободной, так и от структуры льда [33,40,44,75,82,86,122-124]. В то же время некоторыми исследователями для объяснения особых свойств поверхностного слоя воды предлагаются иные модели. В работах [37,66] предложена двухструктурная модель: вода у поверхности твердого тела состоит из двух компонент – льдоподобной (упорядоченной) и разупорядоченной. Льдоподобная компонента образует «ажурный» квазикаркас с низкой плотностью, внутри которого находится разупорядоченная компонента; силы ее взаимодействия с каркасом зависят от внешних условий.

Толщина. Свойства воды изменяются по направлению градиента силового поля с увеличением расстояния от поверхности частицы. Поэтому существуют различия не только между свободной и связанной водой, но также и между рыхло- и прочносвязанной [14,120]. О толщине пленки прочносвязанной воды нет единого мнения ([41,123,166]), оценки ее величины лежат в пределах от одного монослоя до 23-27 молекулярных слоев.

Изучение структуры и толщины граничных слоев жидкостей проводится различными методами [40,42,87,94-98]. Наиболее распространены методы: ЯМР [63,65,124,158], *инфракрасной спектроскопии* [48,79,102,126,127], метод, основанный на изучении *расклинивающего давления*, возникающего в тонких водных прослойках между твердыми поверхностями [89], *изотермической сушки* [106], *диэлектрический* метод [38,53], изучение спинового эха [5] и др. К

сожалению, они нередко дают различные значения толщины структурированных гидратных слоев.

От толщины пленки на поверхности твердых частиц зависят физико-химические свойства воды [66,77]. Так, при толщине $\sim 1,6$ мкм и больше величина диэлектрической проницаемости, измеренная на частоте 20 кГц, $\epsilon \sim 80$, т.е. не отличается от значения ϵ объемной воды. При толщине $\sim 0,07$ мкм она уменьшается до 4,5 [66,77], что свидетельствует об особых свойствах тонких пленок воды и сильной упорядоченности молекул в этих пленках. По мнению авторов [66], тонкая пленка на твердой поверхности имеет структуру, приближающуюся к кристаллической. Поверхностные силы, воздействуя на близлежащий мономолекулярный слой, заставляют упорядочиваться последующие слои [41,48,85,107,165,166].

Температура замерзания. Свойства воды при отрицательных температурах также имеют свои особенности. Температура кристаллизации свободной воды обычно немного ниже 0°C [3,4,33,80,124]. Ее понижение обусловлено многими причинами: действием капиллярных сил, присутствием в воде растворенных веществ, формой и размерами пор и т.д.

Единого мнения относительно температуры и характера замерзания связанной воды в дисперсных системах не существует. Искажение структуры воды под влиянием поверхностных сил является препятствием, затрудняющим процесс ее кристаллизации. Чем тоньше водная пленка на поверхности частиц ДС, тем сильнее нарушена ее структура, тем больше температурный интервал переохлажденного состояния [4].

Некоторые исследователи считают, что поскольку в общем случае структура связанной воды отличается от структуры льда, то ее кристаллизация возможна лишь тогда, когда она перестанет взаимодействовать с поверхностью гранул, т.е. станет свободной. Это происходит при снижении температуры системы поверхность-вода до такого значения, при котором наступает фазовое равновесие между льдом и наиболее удаленным от поверхности гранулы молекулярным слоем воды. Следовательно, перестройка структуры связанной

воды в «льдоподобную» в каждом ее слое идет при температуре кристаллизации воды в данном слое. При этом структура воды в слоях, расположенных ближе к поверхности гранул, радикальных изменений не испытывает, т.к. температура ее кристаллизации ниже. Этим обусловлен механизм послойной кристаллизации связанной воды: по мере снижения температуры в лед переходят сначала наиболее удаленные от твердой поверхности слои, а затем те, которые расположены ближе к поверхности [3,24,47,54,64,81,92,122].

Температура замерзания связанной воды – термин несколько неопределенный, т.к. температуры кристаллизации отдельных ее слоев лежат в широком диапазоне от нуля до $-80\dots-70^{\circ}\text{C}$ [122].

Описанные представления имеют смысл лишь для модели, в которой связанная вода является совокупностью многих мономолекулярных слоев. С другой стороны, если, как считается некоторыми авторами, таких слоев мало, указанный механизм образования льда уже не может реализоваться. Поэтому исследования процессов образования льда из связанной воды представляют значительный интерес. Свойства такого льда еще недостаточно изучены, хотя некоторые исследователи [19,108,122] считают, что они не отличаются от свойств объемного льда. В то же время экспериментальные факты, приведенные в [8,101,103], свидетельствуют, что некоторые свойства резко отличаются от свойств объемного льда.

Наличие в ДС различных типов влаги, а также ее фаз (при отрицательных температурах) обуславливает многие их свойства: как механические – набухание, усадка, проницаемость, так и тепло- и электрофизические ([19,40,69,87,101,103,108,115]).

Свободная вода. В литературе имеется значительное количество монографий и статей, посвященных фазовой диаграмме воды ([12,16,17,33,52,55,76,84,105,111,112,125,144]). Большой интерес к этому вопросу связан с тем, что вода и лед являются широко распространенными веществами, с которыми человек имеет дело в повседневной жизни. С другой

стороны, физические свойства воды и льда весьма необычны и поэтому постоянно привлекают к себе внимание исследователей. Вода, в частности, характеризуется способностью образовывать водородные связи, стремящиеся ориентировать и группировать молекулы, что обуславливает поведение воды, отличное от других сходных веществ [2,39,99,100,128,156,166]. Например, наличие совершенных водородных связей, вдоль которых могут легко перемещаться протоны, объясняет тот факт, что лед является протонным полупроводником [76]. Кроме того, лед, на сегодняшний день, имеет около 15 открытых модификаций, различающихся по своей структуре и свойствам и существующих в широком диапазоне температур и давлений. Отметим, что все модификации получены в лабораторных условиях при охлаждении и сжатии объемного льда, т.е. при низких температурах, высоких давлениях, а также при осаждении водяного пара под определенным давлением на охлажденные металлические подложки [16,17,55,76,112,125,151]. В природных же условиях существует только лед I_h .

В работах [76,111] представлена фазовая диаграмма, которая является общепризнанной. Диаграмма построена для свободной воды и объемного льда и охватывает диапазон температур $t = -200\dots+100^\circ\text{C}$ и давлений $p = 0\dots 2,5$ ГПа.

В настоящее время ведутся работы по внесению поправок в фазовую диаграмму воды, суть которых состоит в уточнении границ областей существования определенных модификаций льда, определении новых модификаций и в более точном определении их физических свойств.

Лучше всего, на сегодняшний день, исследован, естественно, лед I_h . Это обычный лед с гексагональной упаковкой молекул, который образуется при замерзании воды в нормальных условиях.

Существующие модификации льдов различаются по своим физическим свойствам – кристаллографическим, механическим, электрическим. Подробный анализ особенностей кристаллографической структуры льдов различных модификаций, способов получения и наблюдения, а также характеристику их

основных физических свойств можно найти, например, в [16,17,55,76,84,105,111,112,125,144,160,168,169].

Квазижидкий слой на поверхности льда. В последнее время широкое распространение получили исследования, посвященные изучению квазижидкого слоя на поверхности льда [35,90,91,167].

О существовании тонкой пленки воды на поверхности льда говорил еще в 1850 году Фарадей [138], открывший явление «перезамораживания льда», и с тех пор данный слой стал объектом познания в науке о льде. Проблемой обнаружения тонкой пленки воды на поверхности льда занимаются многие ученые всего мира, и последние несколько лет в этом направлении стали происходить заметные сдвиги. Ученым удалось с помощью экспериментов по каналированию протонов [141], дифракции рентгеновских лучей [150], исследования ЯМР [61,150] и низкочастотной электрической проводимости [149,152,153,155,167], силовой микроскопии [140] доказать, что квазижидкий слой действительно существует. Так, например, в работе [35] наблюдался эффект восстановления поверхности льда после индетирования льда при измерениях микротвердости. Поверхностный квазижидкий слой льда (КЖС), стремясь к минимуму поверхностной энергии, “залечивает раны” на поверхности льда. Этому факту способствует текучесть КЖС в гравитационном поле Земли. Скатывающаяся в лунки вода является переохлажденной, и начинается типичный процесс роста микрокристаллов льда и их последующая перекристаллизация.

В работах [90,91] авторами описан эксперимент Фарадея, связанный с наблюдением роста перемычки между приведенными в соприкосновение ледяными шарами, подвешенными на нитях. Диффундирующие с верхней части шаров молекулы воды КЖС удерживаются капиллярным эффектом. КЖС в области соприкосновения растет по толщине. Это приводит к нарушению динамического равновесия между граничащими поверхностью льда и КЖС. В итоге состояние воды вблизи границы становится квазисвободным и вода замерзает.

В работе [91] предпринята попытка построения теории квазижидкого слоя льда на основе теории суперионного фазового перехода первого рода. Однако приводимая авторами оценка толщины КЖС при $t=-10^{\circ}\text{C}$ близка к межатомному расстоянию. Слой в 1 атом трудно назвать слоем.

Флетчер (Fletcher N.H.) в работе [139] первым попытался дать количественную оценку квазижидкого слоя. Поверхность кристалла - это такое место, где внезапно обрывается нормальный порядок в расположении молекул. Всякая молекула воды, находящаяся в толще кристалла, тетраэдрически связана с четырьмя другими окружающими ее молекулами. Но для молекул воды, которые находятся на поверхности, соседей, с одной стороны, нет, и какое-то количество линий водородных связей остается неиспользованным. В результате на поверхности накапливается повышенная энергия. Мерой ее величины служит поверхностная энергия (в случае жидкости - энергия поверхностного натяжения).

С другой стороны, расположение протонов в кристалле льда не упорядочено, его дипольные молекулы воды ориентируются в произвольных направлениях. Если допустить, что такая же структура сохраняется и на поверхности, то вероятность ориентации дипольных молекул воды положительными полюсами (т. е. протонами) в сторону поверхности окажется равной 0,5. Такой же будет и вероятность ориентации отрицательными полюсами в сторону поверхности.

В схематичном же виде результаты, вытекающие из теории Флетчера (Fletcher N.H.), представлены на рис. 1.2.1 [76]. На поверхности квазижидкого слоя расположение дипольных молекул воды в достаточной мере упорядочено. При 0°C степень ориентации составляет 0,74. Иными словами, 74 % молекул воды ориентированы протонами наружу.

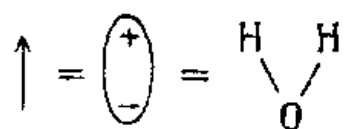
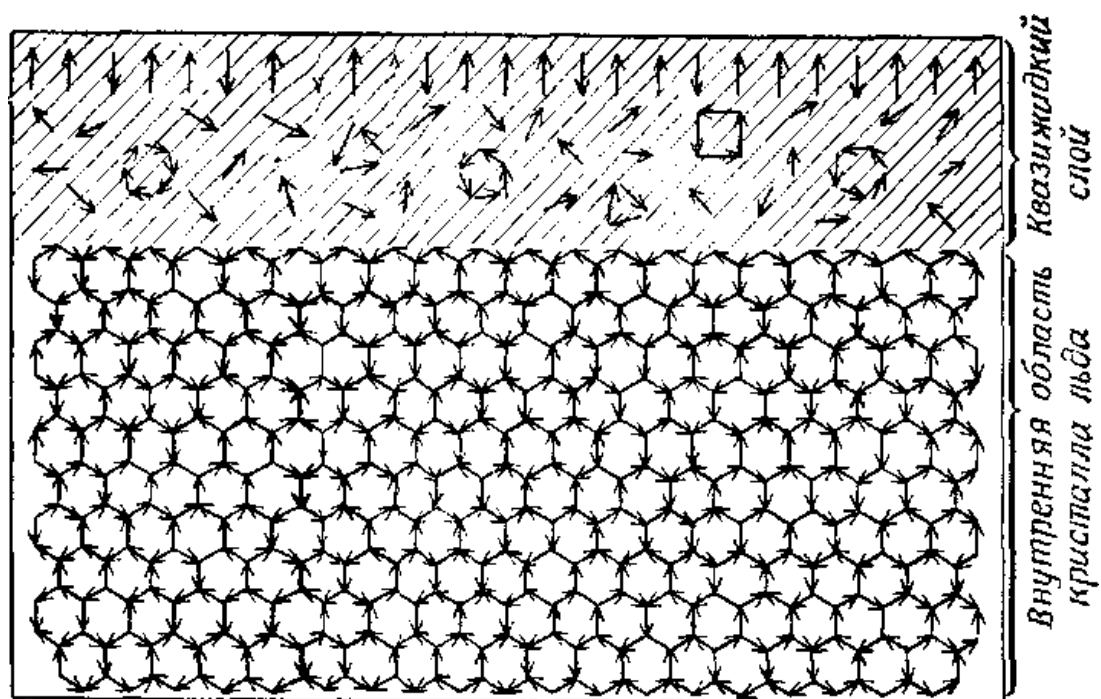


Рис. 1.2.1 Модель строения квазижидкого слоя [76].

По мере продвижения вглубь от поверхности степень ориентации экспоненциально спадает и в толще кристалла льда принимает характерное для неупорядоченного расположения значение 0,5. Следовательно, квазижидкий слой можно назвать переходным: на его глубине от поверхности до границы с кристаллом льда происходит непрерывное изменение расположения диполей, и в результате образуется двойной электрический слой. Подобное явление внутри самого кристалла невозможно, поскольку там действуют правила Бернала - Фаулера.

Название «квазижидкий» дано этому слою потому, что он и не жидкий, и не кристаллический. Расположение молекул воды внутри него хаотично, как в жидкости, но ориентация диполей по сравнению с самим кристаллом льда отличается упорядоченностью.

§1.3 Диэлектриметрия дисперсных систем

Диэлектрическая проницаемость вещества зависит не только от величины дипольного момента молекул и концентрации диполей, но и от степени, с которой молекулы наводят дипольные моменты друг у друга, а также от степени, с которой коррелируют направления осей этих диполей. Сильная корреляция направлений диполей означает, что, когда одна молекула ориентируется по полю, она оказывает ориентирующее действие на соседние молекулы. Лед имеет большие значения диэлектрической проницаемости вследствие того, что его структура обуславливает большие дипольные моменты каждой молекулы и сильную корреляцию дипольных моментов соседних молекул [112]. Результаты экспериментальных исследований диэлектрических свойств льда различных модификаций можно найти, например, в [129,142,161,162].

Статическая диэлектрическая проницаемость обычного льда (льда I_h) имеет величину ~ 100 [16,17,55,76,84,105,112,125,144], высокочастотная диэлектрическая постоянная льда I_h имеет меньшие значения, поскольку действительная часть диэлектрической проницаемости должна убывать с

ростом частоты, как следует из соотношений Крамерса-Кронига [13], а также из механизмов поляризации в диэлектриках, связанных с дипольной ориентацией молекул.

Как уже говорилось, некоторые авторы [19,108,122] считают, что лед из связанной воды не отличается по своим свойствам ото льда, образовавшегося из свободной, и представляет собой одну и ту же его модификацию – лед I_h. В то же время нет однозначных экспериментальных данных, которые подтверждали бы этот вывод. Более того, результаты экспериментов [8,101,103] свидетельствуют о том, что из связанной воды может образовываться лед и других модификаций, обладающий большими значениями высокочастотной диэлектрической проницаемости.

Методы исследований. Диэлектрические измерения свойств дисперсных систем являются весьма информативными, в первую очередь, потому, что они дают возможность учесть вклад каждой из компонент ДС в суммарную диэлектрическую проницаемость. Кроме того, с диэлектрическими характеристиками ДС неразрывно связаны их радиофизические характеристики: собственная радиояркостная температура, коэффициенты поглощения, отражения, обратного рассеяния. Таким образом, измерение диэлектрических характеристик является физической основой дистанционных методов исследования ДС и, в первую очередь, природных систем: почв, снега и др.

В ряде работ [10,18,25-27,32,43,57,69,70,78,80,81,115,121,157,164] лабораторные измерения диэлектрической проницаемости мерзлых почв, которые моделируют реальную природную ситуацию, можно рассматривать как фундаментальные исследования ДС. При этом авторы цитируемых работ обращают основное внимание на зависимости ϵ от температуры и частоты [115]. Однако используемый температурный диапазон, определяемый природными условиями, явно недостаточен для понимания всей полноты физических процессов, происходящих в них. Как показывают оценки [157], процессы, которые могут дать информацию, например, о механизмах диполь-

дипольного взаимодействия в компонентах ДС, происходят в существенно более широком, чем в [19,69,80,81,101,103,108] температурном диапазоне, а часто и гораздо более низких (криогенных) температурах.

Следует также отметить, что достаточно удобными объектами для исследования физических процессов, происходящих в ДС, являются искусственные материалы (порошки из материалов с заданной однородной структурой поверхности гранул), к числу которых можно отнести и механическую смесь льда и песка.

Экспериментальные исследования диэлектрических свойств дисперсных систем при отрицательных температурах. Одной из важных электродинамических характеристик ДС является комплексная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$), где мнимая часть показывает наличие диссипативных потерь в среде [19,108]. При этом диэлектрическая проницаемость ДС определяется, в первую очередь, диэлектрическими свойствами компонент. Для диэлектрической проницаемости справедливы дисперсионные уравнения Дебая [119], которые для действительной и мнимой частей принимают вид:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2}; \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{\sigma_s}{\omega\varepsilon_0},$$

где $\varepsilon_s, \varepsilon_{\infty}$ - статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости, τ - время релаксации, σ_s - статическая удельная проводимость.

Для анализа диэлектрических свойств, вместо ε'' часто используют тангенс угла диэлектрических потерь:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty} + (\omega\tau)^2} \omega\tau.$$

Зависимость диэлектрической проницаемости ε' и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты при различных температурах в релаксационном диапазоне частот представлена в работе [16], из которой видно, что время релаксации с уменьшением температуры становится большим.

В соответствии с моделью Н. Бьерума [130] электрофизические свойства льда объясняются поведением ионных (H_3O^+ и OH^-) и ориентационных (D и L) дефектов. В фундаментальных работах Жаккарда [146-148] исследована динамика дефектов и развита феноменологическая теория переноса зарядов. Диэлектрическая проницаемость в зависимости от частоты определяется аналогом формулы Дебая:

$$\varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s}{1 + i\omega\tau}.$$

Общая картина частотных зависимостей действительной части диэлектрической проницаемости ε' и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ для льда представлен на рис. 1.3.1 [16].

М.П. Тонконоговым [109] была создана кинетическая теория поляризации в кристаллах с водородной связью. В соответствии с этой теорией:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{8\mu q n_0}{\varepsilon_0 \pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\tau_k}{k^2} \frac{\sin^2(\pi k/2)}{1 + \omega^2 \tau_k^2}; \quad \varepsilon'' = \frac{8\mu q n_0}{\varepsilon_0 \pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\tau_k}{k^2} \frac{\sin^2(\pi k/2) \omega \tau_k}{1 + \omega^2 \tau_k^2},$$

где μ - подвижность; q - заряд иона; n_0 - концентрация ионов.

Время релаксации:

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{1}{\tau_M} + \frac{1}{\tau_{DK}} = \frac{\mu q n_0}{\varepsilon \varepsilon_0} + \frac{\pi^2 k^2 D}{d^2},$$

где d - толщина диэлектрика; D - коэффициент диффузии; k - целочисленный параметр, τ_M, τ_{DK} - максвелловское и диффузионное время релаксации.

Влагосодержащие дисперсные системы являют собой пример многокомпонентных гетерогенных структур. При температурах больших 0°C это либо двухкомпонентная среда (гранулы матрицы дисперсной среды - вода), либо трехкомпонентная (гранулы - вода - воздух). В области отрицательных температур компоненты включают гранулы, лед, незамерзшую воду, воздух. По мере уменьшения температуры происходит вымерзание воды, и система

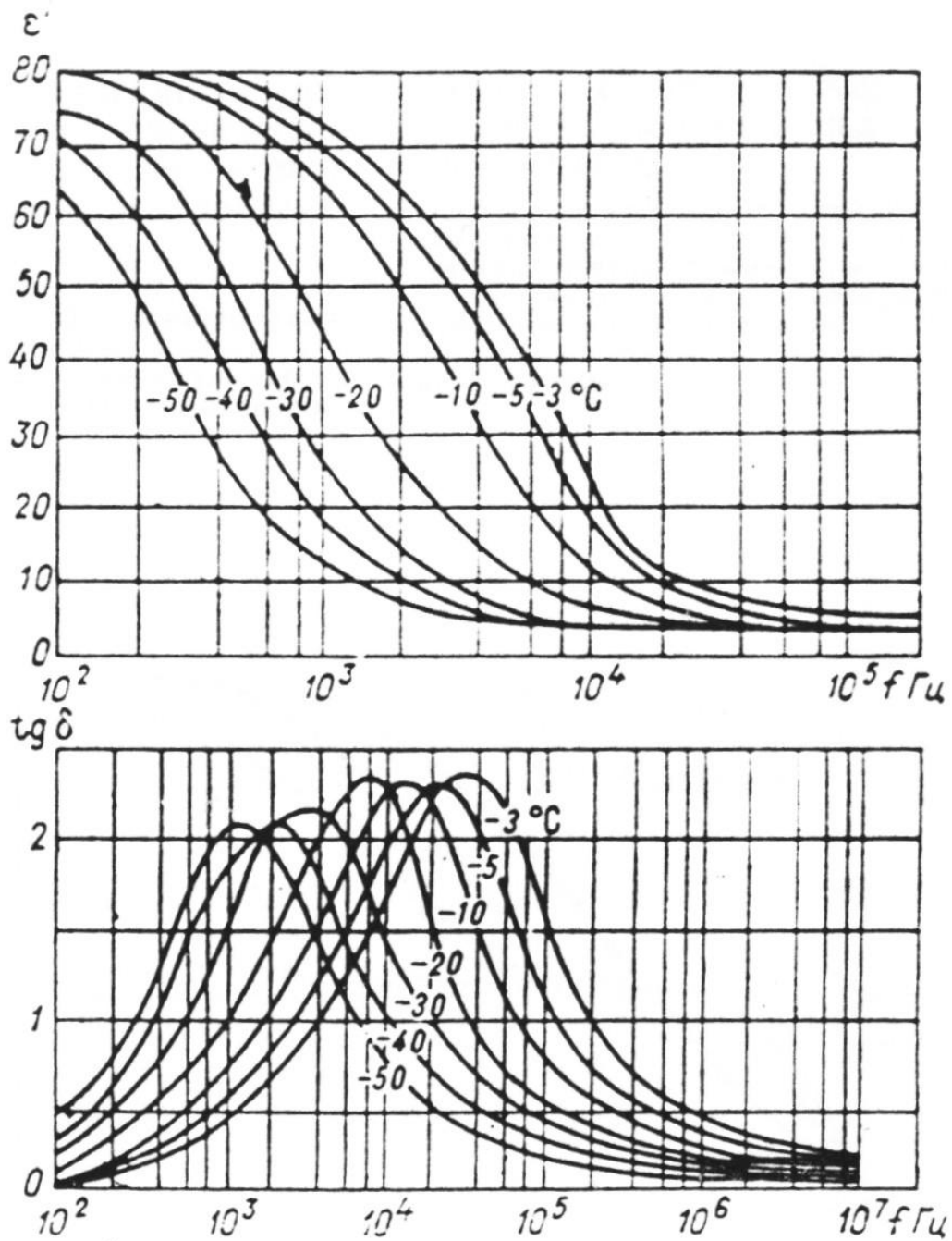


Рис. 1.3.1 Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для льда [16].

переходит в трехкомпонентную. Гетерогенность системы увеличивается, если учесть поликристалличность льда при анизотропии микровключений льда, а также неоднородность по свойствам самих микровключений.

Всякую гетерогенную систему измерительная установка воспринимает как единое целое с определенным набором характеризующих ее физических величин. Эти физические величины по своей сути являются эффективными (эффективная диэлектрическая проницаемость, эффективная удельная электрическая проводимость и т.п.). Эффективные значения определяются по сигналу измерительной информации и макрогеометрическим параметрам системы. Встает вопрос о связи эффективных величин с подобными величинами, характеризующими отдельные компоненты гетерогенной структуры.

Представления эффективной диэлектрической проницаемости двухкомпонентной среды, следуя [46,119], сведены в таблице 1.3.1.

Большой список приведенных формул не означает, что какая-либо из них точно опишет поведение конкретной дисперсной системы. По сути, эти формулы получены на основе модельного подхода. Но всегда остается вопрос о том, насколько используемая модель отражает физическую реальность.

Примером, связанным с моделированием диэлектрической проницаемости влажной почвы, является модель, состоящая из трех сортов частиц грунта (песок, алевроит и глина) и капелек свободной воды. Частицы грунта покрыты пленкой связанной воды. Развив теоретическую модель в работах [28,131-133], Д.А. Боярский и В.В. Тихонов получили формулу для расчета эффективной диэлектрической постоянной в комплексном представлении:

$$\frac{1}{\varepsilon} = 1 - \sum_{i=1}^4 \frac{4\pi \cdot n_i (\varepsilon_i + 2)}{2\varepsilon + \varepsilon_i} \cdot \frac{\langle f_i \rangle}{k^2},$$

где индекс i относится к компонентам системы, $\langle f_i \rangle$ – усредненные по размерам частиц амплитуды рассеяния для компонент.

Модели диэлектрической проницаемости двухкомпонентных ДС

$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_1} \cdot (1 - v_2) + \frac{v_2}{\varepsilon_2}$	Дж. Максвелл, модель слоистого диэлектрика
$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{1}{3} \varepsilon_1 v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}$	Л.Д. Ландау и Е.Н. Лившиц, разбавленная эмульсия среды 2 в среде 1 [74] (формула Максвелла)
$\frac{1}{\varepsilon + U} = \frac{v_1}{\varepsilon_1 + U} + \frac{v_2}{\varepsilon_2 + U}$	О. Винер, формула Максвелла с фактором формы элементов системы U
$\varepsilon^k = \varepsilon_1^k v_1 + \varepsilon_2^k v_2$	К. Лихтенеккер, $k = -1$ при слоях перпендикулярных полю и $k = +1$ – параллельных ему [119]
$\ln \varepsilon = v_1 \ln \varepsilon_1 + v_2 \ln \varepsilon_2$	К Лихтенеккер [15,119], в системе нет явно выраженной структуры параллельных или последовательных слоев
$\varepsilon = \varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) v_2 f_2, \text{ где } f_2 - \text{фактор поля}$	Используя формализм введения средних значений для напряженности E и электрического смещения D
$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_1 v_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) (\varepsilon_1 + (1 - v_2/3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1))^{-1}$	По Лоренцу и Лорентцу, учитывая $f_2 = (\varepsilon + 2\varepsilon_1)/3$
$\varepsilon = \varepsilon_1 + 3\varepsilon_2 v_2 \left(\frac{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} v_2 - 1,31 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \frac{4}{3}\varepsilon_1} \cdot v_2^{10/3} \right)^{-1}$	Д. Рэлей, для упорядоченной кубической системы сфер
$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon + 2\varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} v_2$	О. Винер и К. Вагнер при беспорядочном распределении сферических частиц
$d\varepsilon = 3\varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \cdot dv_2$	интегральный метод, приращение $d\varepsilon$ смеси при введении в нее малой порции частиц
$\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon} \right)^{1/3} = 1 - v_2$	Д. Бруггеман, используя интегральный метод
$\varepsilon^{1/3} = \varepsilon_1^{1/3} + (\varepsilon_2^{1/3} - \varepsilon_1^{1/3}) \cdot v_2$	Х. Луенга [119]

здесь v_2 – объемная доля второй компоненты системы в ДС.

Такую же формулу они применяли и для мерзлого грунта, заменив капельку воды льдинкой. Как и всякая модель, она не в полной мере соответствует реальности. Так как частицы грунта покрыты не только пленкой связанной воды, но и отдельных капелек свободной воды не существует.

Диэлектрическая проницаемость грунтов зависит от влажности, засоленности, минералогического состава, температуры. Поэтому для расшифровки сигналов СВЧ-зондирования необходимы знания о частотных, влажностных, температурных зависимостях компонентов ε' и ε'' комплексной диэлектрической проводимости. Эти знания необходимы и при контактных методах определения влажности материалов (древесина, кирпич, бетон и т.п.). Многообразие факторов, влияющих на исследование дисперсных систем, делает задачу исследования диэлектрической проницаемости чрезвычайно сложной.

Часто исследователей интересуют значения комплексной диэлектрической проницаемости в СВЧ-диапазоне волн. Это связано с тем, что данный диапазон в силу ряда причин (всепогодность, малое поглощение в атмосфере [45,88], наличие высокоточной аппаратуры) часто используется для дистанционного зондирования природных объектов, значительная часть которых может рассматриваться как ДС. Это в полной мере относится к содержащим воду ДС, находящимся при отрицательных температурах, в том числе, к мерзлым почвам. К настоящему времени разработаны достаточно точные методы их исследования в СВЧ диапазоне волн.

СВЧ-диапазон представляет особый интерес и еще по ряду причин. Во-первых, на эти частоты приходится переходная область частотной дисперсии ε' для воды. Во-вторых, для льда эта область расположена в высокочастотной области дисперсии, где $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_{\infty}$. В-третьих, на этих частотах практически отсутствует миграционная поляризация, больший относительный вклад дают атомная и электронная поляризация, и поэтому значения ε более чувствительны к структурным особенностям льда, включая и возможные модификации кристаллической структуры.

Общая картина частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости пресного кварцевого песка представлена на рис. 1.3.2 [115]. Из рисунка видно:

- зависимость времени релаксации от температуры (максимум ε'' при $\omega\tau = 1$);
- зависимость ε_s от размеров гранул (по максимальным значениям ε' и ε'')

В исследованиях под руководством В.А. Ильина измеряется комплексная диэлектрическая проницаемость влагосодержащих дисперсных систем на основе различных материалов (песок, дробленый кварц, стеклянные шарики, древесина, целлюлоза, бумага и пр.) на частотах 10 и 20 ГГц методом холостого хода и короткого замыкания [29]. Высказав в работе [59] предположение о возможности существования сегнетоэлектрических состояний льда, они в дальнейшем обнаруживают сегнетоподобное поведение льда в дисперсной системе на основе песка в области температур около -100°C .

Особенность исследований Г.С. Бордонского с сотрудниками заключается в использовании резонансной методики измерения диэлектрической проницаемости в СВЧ-области электромагнитных полей [19-23]. Действительная часть ε' комплексной диэлектрической проницаемости в этой методике определяется по смещению резонансной частоты резонатора при заполнении средой $\varepsilon' = (f_0 / f_\varepsilon)^2$, где f_0 и f_ε – резонансные частоты соответственно пустого и заполненного резонатора. Мнимая часть ε'' находится по ширине резонансного максимума $\varepsilon'' = \Delta f \varepsilon' / f_\varepsilon$. Весьма интересным в исследованиях этой группы является сравнительный анализ льда из H_2O и льда из D_2O [20].

В работе [19] Г.С. Бордонским предложена перколяционно-кластерная модель, на основе которой объясняется, в частности, переход к большим значениям ε' , наблюдаемым в экспериментах при приближении к $t = 0^\circ\text{C}$.

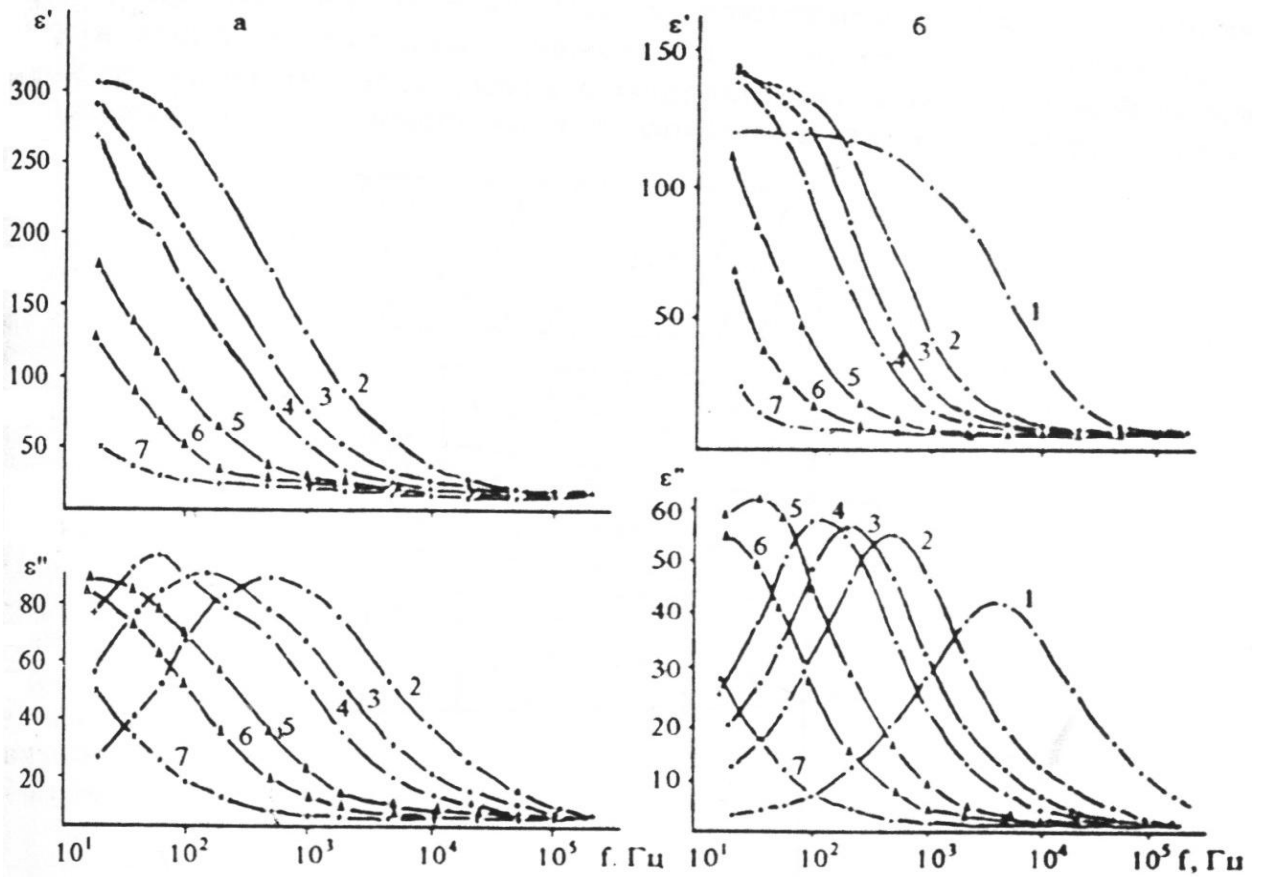


Рис. 1.3.2 Частотная зависимость ε' и ε'' пресного кварцевого песка: а – фракция 0,25–0,10 мм, влажность 20%; б – фракция 0,10–0,05 мм, влажность 2%; при температурах (°C) 1 – +3,5; 2 – -0,7; 3 – -2,6; 4 – -4,8; 5 – -11; 6 – -16; 7 – -25 [115]

Значительный вклад в исследование диэлектрической проницаемости промерзающих влагосодержащих грунтов внесли работы А.Д. Фролова с сотрудниками. Результаты этих работ обобщены в монографии А.Д. Фролова [115]. Особенностью проводимых ими исследований являются: широта частотного интервала ($10 \div 10^7$ Гц), варьирование влажностей, обширный спектр минералогического состава. К сожалению, область температурных зависимостей ограничивается диапазоном температур, приближенных к естественным условиям, когда не наблюдается полного вымораживания воды во влагосодержащих дисперсных системах.

В монографии Г.Д. Копосова [72] подробно рассмотрены как диэлектрическая, так и магнитная проницаемость ДС (первая из них - в различных частотных диапазонах), их электропроводность, тепловые свойства (удельная теплоемкость), а также ряд явлений, характер которых пока еще не является общепризнанным и которые находятся в стадии изучения. К ним относятся: двумерный аналог сегнетоэлектрического эффекта, наблюдающийся в тонких пленках влаги на поверхности гранул ДС, перколяционная электропроводность по тем же пленкам, образование в ДС ситуации, при которой в системе наблюдается отрицательная дисперсия, что приводит к необычным диэлектрическим явлениям, не объясненный пока парамагнетизм, имеющий место в ДС на основе ряда органических и неорганических материалов [72].

Коллектив Н. Маэно [76] проводил исследования в широком диапазоне частот на образцах различного минералогического состава и в диапазоне температур до -100°C .

В ряде ДС [49,51] в СВЧ области наблюдалось наличие точки вблизи -55°C , где все графики зависимости ε' в диапазоне влажностей 0–9% сходятся, а при влажности от 12 до 24% в диапазоне температур $-20 \div -40^\circ\text{C}$ имеют малое отличие по значениям $\varepsilon' \approx 3,3$. Как объясняют авторы [49,51], данная особенность связана с появлением двух модификаций льда: соответственно льда II и льда III с малыми значениями ε . Кроме этого, ε' при влажности $W =$

3% в диапазоне температур $-100\div-160^{\circ}\text{C}$ принимает значения, близкие к 1. Значения же ε' в минимуме для $W = 12,3\%$ при температуре -80°C имеет значения, близкие к величинам, характерным для сухого состояния ДС.

Однако автор [7] объясняет указанные особенности иначе. Суть объяснения заключается в признании нулевого или даже отрицательного вклада льда в диэлектрическую восприимчивость дисперсной системы. Это предположение не представляется противоестественным в свете исследований композитных систем с отрицательной дисперсией [9,11,30,31,163]. Наличие внешних признаков с подобными композитами объяснимо, если учесть, что на границе гранула ДС – лед существуют области с повышенной проводимостью, задающие плазменную частоту колебаний. Однако, по мнению автора [7], данная гипотеза требует более тщательного анализа.

§1.4 Электрическая спектроскопия дисперсных сред

Исследования электропроводимости мерзлых влагосодержащих дисперсных систем имеет несомненную научную и практическую значимость. Лед из свободной воды в ДС и объемный лед должны обладать одинаковыми свойствами. Однако пока достоверно не подтверждено, вымораживается ли связанная вода, покрывающая гранулы дисперсной системы. Исследование влажностных зависимостей электрической проводимости в совокупности с температурными позволило бы просканировать зависимость свойств воды (льда) от толщины пленки, покрывающей гранулы дисперсной системы.

Лед, как и вода, электропроводен. Удельное сопротивление льда зависит от температуры. Проводимость льда ионная. Характерные свойства, связанные с электрической проводимостью, на основании работы Б.Х. Бальмера [136] представлены в таблице 1.4.1.

Механизм направленного движения ионов в структуре льда в полной мере не установлен. Многие авторы используют модель туннельного движения протона по системе водородных связей во льду, предложенную Б.Е. Конуэем [71].

При этом предполагается, что ионные дефекты H_3O^+ и OH^- перемещаются по решетке кристалла путем туннельных переходов протонов до тех пор, пока они не рекомбинируют.

Вместе с тем туннельный механизм перемещения ионов H_3O^+ и OH^- реализуется при низких температурах, пока вероятность туннельных переходов будет больше, чем надбарьерных. Согласно [109], переход от туннельного механизма к надбарьерному происходит при температуре $T = \frac{1}{2k} \left(\frac{\hbar^2 4}{2\delta^2 m} \right)^{1/2} \approx 145 \text{ K}$,

где δ – ширина барьера, m – масса протона.

Г.Н. Зацепиной в работе [55] была проанализирована модель каналированного движения ионов H_3O^+ (радиус которых $\sim 1,0\text{--}1,1 \text{ \AA}$) по пустотам гексагональной структуры, допускающим перемещения частиц радиусом $\leq 1,2 \text{ \AA}$. При своем движении ионы рассеиваются на каркасе, но движение их продолжается до случайного столкновения с ионом противоположного знака, приводящего к рекомбинации.

Если учесть, что энергия связи в решетке льда на одну молекулу составляет 0,61 эВ [148], для концентрации междуузольных атомов получим $1,7 \cdot 10^{16} \text{ 1/м}^3$ при $T=250 \text{ K}$, что близко к концентрации ионных дефектов.

Каждая из указанных моделей имеет свои недостатки и достоинства. В первой модели возникает противоречие с экспериментами по изучению самодиффузии молекул во льду [55], но при таком механизме тока не возникает пустот в структуре кристалла. Во второй модели объясняется константа скорости диссоциации ($\sim 2 \cdot 10^{-9} \text{ с}$), но появление молекулы в междуузольях предполагает разрыв четырех водородных связей и образование точечных дефектов.

Анализ результатов по измерению электрической проводимости льда [134,135,137,162] показывает, что для одной и той же температуры $-10\text{--}-11^\circ\text{C}$ результаты разных авторов значительно расходятся как для поли-, так и для монокристаллов. Например, для поликристаллических образцов [135,137] приводятся значения $1,0 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^{-7} \text{ См/м}$, а для

Электрические свойства льда при $t = -10^\circ\text{C}$ [136]

Свойство	Вещество	
	H ₂ O лед	D ₂ O лед
Электропроводность $\lambda, \text{см}^{-1} \cdot \text{ом}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$
Концентрация ионов $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-}, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$0,32 \cdot 10^{-10}$
Постоянная скорости диссоциации $K_D, \text{с}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$
Постоянная скорости рекомбинации $K_R, \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$	$8,6 \cdot 10^{12}$	$1,3 \cdot 10^{12}$
Энергия на образование пары ионов, ккал \cdot моль ⁻¹	17,5	25
Подвижность, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$

Концентрация ($n_+ = n_-$)	$8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$
Энергия образования пары дефектов (энергия активации диссоциации)	0,98 эВ (= 22,5 ккал/моль)
Частота перескоков	$6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$
Энергия активации перемещения	≈ 0 (туннельный эффект)
Подвижность ионов H ₃ O ⁺ (μ_+)	0,0075 $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
Подвижность ионов OH ⁻ (μ_-)	$\mu_+/\mu_- = 10 \sim 100$

Концентрация ($n_D = n_L$)	$7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$
Энергия образования	0,68 эВ (= 15,64 ккал/моль)
Частота перескоков	$2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$
Энергия активации перемещения	0,235 эВ (= 5,41 ккал/моль)
Подвижность L-дефектов (μ_L)	$2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
Подвижность D-дефектов (μ_D)	$\mu_L/\mu_D \approx 1$

монокристаллов [134,146,162] соответственно $2,2 \cdot 10^{-7}$; $1,1 \cdot 10^{-8}$; $1,5 \cdot 10^{-8}$ См/м. Обращает на себя внимание различие значений для поликристаллов и монокристаллов, что, возможно, связано с проводимостью по поверхности границ между монокристаллическими включениями.

При понижении температуры проводимость льда падает. Зависимость от температуры, согласно [134,135,137], при этом имеет вид:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-W / kT),$$

где W – энергия активации проводимости.

Отметим, что значения энергии активации, приводимые разными авторами [125,126,128], находятся в пределах от 0,30 до 0,53 эВ, что в принципе согласуется с энергией активации проводимости по ориентационным дефектам.

Серьезным фактором, препятствующим получению качественных результатов при измерениях электрической проводимости (электрического сопротивления), является поверхностная проводимость льда. Лед всегда покрыт тонкой пленкой воды. Эта пленка возникает по причине более слабой связи с кристаллом поверхностно расположенных молекул льда.

При измерениях объемной электрической проводимости проводников с ионной проводимостью существует более серьезное препятствие – электрическая поляризация, обусловленная накоплением объемных зарядов в приэлектродных областях.

Жаккард [146-148] для объяснения электрофизических свойств льда впервые ввел конфигурационный вектор Ω , который обеспечивал учет направления в пространстве водородных связей:

$$\bar{\Omega} = \int_0^T (\bar{j}_1 - \bar{j}_2 - \bar{j}_3 - \bar{j}_4) dt$$

Здесь Ω – характеризует поток дефектов H_3O^+ , OH^- , D , L . Величина j_i находится соответственно:

$$\bar{j}_i = \frac{n_i \mu_i}{e_i} (e_i \bar{E} - \Phi \bar{\Omega}),$$

где $\Phi = \frac{8}{\sqrt{3}} kTr_{\infty}$ и $r_{\infty} = 2,67 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Плотность тока тогда выражается $\vec{J} = \sum e_i \vec{j}_i$.

Высокочастотная проводимость определяется вкладом всех носителей

$$\sigma_{\infty} = \sigma_i + \sigma_{DL}.$$

Низкочастотная электрическая проводимость $\frac{1}{\sigma_s} = \frac{0,62^2}{\sigma_i} + \frac{0,38^2}{\sigma_{DL}}$.

Поскольку механизм проводимости носит релаксационный характер, можно, как и в случае диэлектрических исследований, воспользоваться понятием времени релаксации τ . Тогда для σ выполняются дисперсионные уравнения Дебая [119].

$$\sigma = \sigma_{\infty} - \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_s}{1 + j\omega\tau}.$$

Здесь σ_{∞} определяются при $\omega \rightarrow \infty$, а σ_s – при $\omega \rightarrow 0$.

Тогда зависимость комплексной σ^* от частоты будет следующей:

$$\sigma^* = \sigma_{\infty} - \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_s}{1 + j\omega\tau} + j\omega\varepsilon_o\varepsilon_{\infty}.$$

После несложных преобразований получаем:

$$\sigma^* = \left(\sigma_{\infty} - \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_s}{1 + (\omega\tau)^2} \right) + j \left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma_s}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau + \omega\varepsilon_o\varepsilon_{\infty} \right).$$

Последние соотношения приведем к виду:

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'', \text{ где } \sigma' = \sigma_{\infty} - \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_s}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1.4.1.)$$

$$\text{и } \sigma'' = \frac{(\sigma_{\infty} - \sigma_s)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} + \omega\varepsilon_o\varepsilon_{\infty}.$$

Из уравнения (1.4.1) следует, что если $\omega\tau \ll 1$ (область низких частот), то $\sigma' \approx \sigma_s$, σ_s – статическая проводимость. Напротив, если $\omega\tau \gg 1$ (область высоких частот), то $\sigma' \approx \sigma_{\infty}$.

Общий вид графика частотной зависимости удельной электрической проводимости льда представлен на рис. 1.4.1.

В области частот 10^2 – 10^4 Гц наблюдается переход от низкочастотной области к высокочастотной, а отношение $\sigma_\infty/\sigma_s > 100$. При переходе к более низким температурам, чем $T = -10^0\text{C}$, необходимо учитывать температурную зависимость времени релаксации. Если предположить, что время релаксации электрической проводимости совпадает со временем релаксации диэлектрической проницаемости (что не обязательно, учитывая различие механизмов процесса проводимости и поляризации), то можно воспользоваться данными по температурной зависимости времени релаксации диэлектрической поляризации. Согласно [55,129], эта зависимость имеет вид:

$$\tau = A \cdot e^{\frac{U_d}{kT}},$$

где $A = 5,3 \cdot 10^{-16}$ с и $U_d = 13,2$ ккал/моль $\cong 0,57$ эВ.

М.П. Тонконоговым [109] с помощью метода термостимулированной поляризации для четырех типов релаксаторов в поликристалле льда были получены следующие значения при $\tau_i = \tau_{0i} e^{-\frac{U_i}{kT}}$:

$\tau_{01} = 3 \cdot 10^{-5}$ с, $U_1 = 0,1$ эВ; $\tau_{02} = 1,73 \cdot 10^{-9}$ с, $U_2 = 0,23$ эВ; $\tau_{03} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ с, $U_3 = 0,28$ эВ; $\tau_{04} = 2,5 \cdot 10^{-16}$ с, $U_4 = 0,5$ эВ.

Энергия активации второго пика [109] хорошо совпадает с энергией активации $U = 0,235$ эВ, полученной Жаккардом для диффузии L-дефектов [147].

Практический интерес определил и объектное поле – мерзлые грунты. Изучение электрической проводимости мерзлых грунтов проводилось как в натуральных условиях, так и в лабораторных на модельных объектах, где основой дисперсной системы являются либо реальные грунты, либо основные грунтообразующие компоненты: пески, глины. Добавки солей в лабораторных исследованиях осуществляются дозированно, в отличие от натуральных.

Натурные эксперименты проводились на постоянном токе в различных частях криолитозоны планеты (Россия, Аляска). Результаты исследований можно найти, например, в работах [1, 145] и др. Краткий, но обстоятельный обзор результатов натуральных исследований представлен в работе [115]. Из-за

малой сопоставимости этих результатов по причине различия условий измерений они мало что дают для понимания физических процессов, происходящих в мерзлых влагосодержащих ДС.

Более интересны в этом отношении результаты лабораторных исследований. Однако следует признать немногочисленность сведений об электрической проводимости ДС по причине ориентированности большинства исследователей на изучение диэлектрических свойств.

В качестве примера приведем результаты эксперимента, осуществленного Н. Маэно с сотрудниками [154] (см. рис. 1.4.2 и 1.4.3).

Анализ графиков показывает следующее.

а) Наблюдается сильная температурная зависимость σ' в интервале до -100°C . Так, для глины с $W = 11\%$ на частоте 100 Гц σ' изменяется не менее, чем на 4 порядка при изменении температуры от -15 до -100°C . Следует полагать, что эта зависимость близка к экспоненциальной.

б) Имеет место частотная дисперсия удельной электрической проводимости.

При -100°C проводимость увеличивается более чем на два порядка при изменении частоты от 20 Гц до 10^5 Гц. При -15°C дисперсия мала, что можно объяснить наличием в исследуемой ДС льда и воды с резко отличающимися временами релаксации. Это подтверждает и рис. 1.4.3 для образцов илистого грунта, когда при большей влажности дисперсия менее выражена при температурах, близких к 0°C .

Большой цикл исследований по измерению удельного электрического сопротивления грунтов различных влажностей, различного минералогического состава, при разных температурах ($0 \div -40^{\circ}\text{C}$) в широком частотном интервале ($10-10^7$ Гц) проведен А.Д. Фроловым с сотрудниками [115]. Однако он в большей степени анализирует проводимость в области положительных температур.

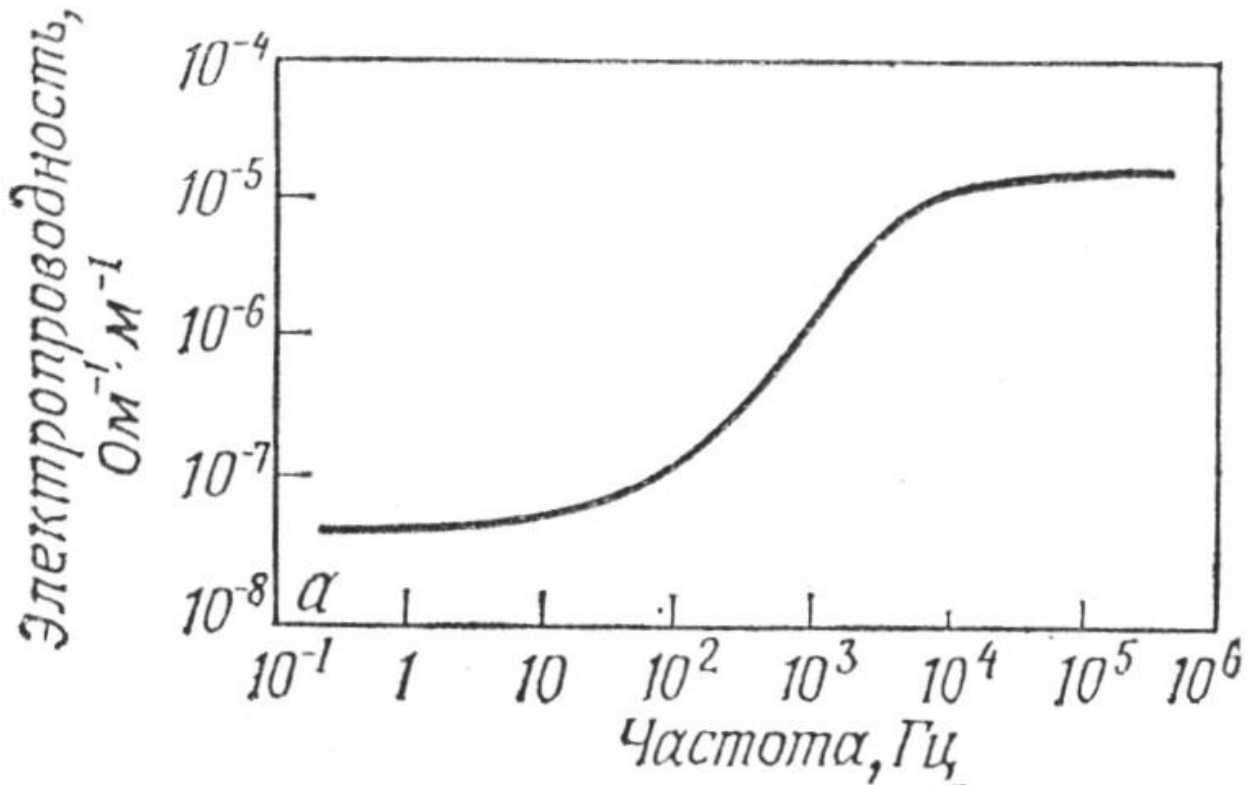


Рис. 1.4.1. Зависимость электрической проводимости льда от частоты электрического поля при $T = -10^\circ\text{C}$ [67]

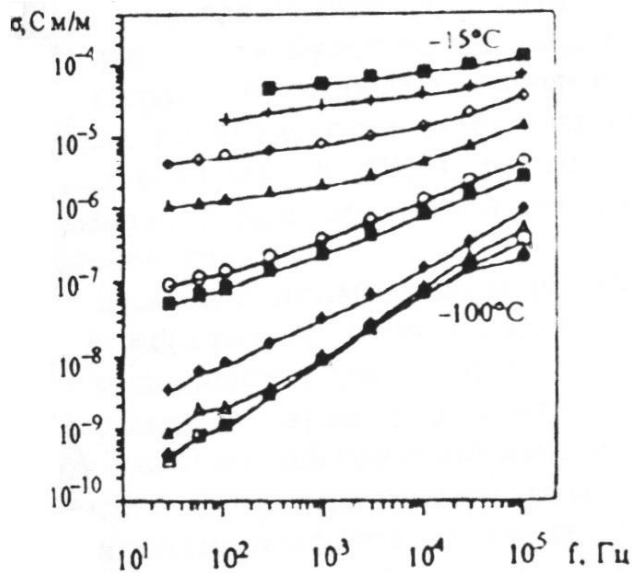


Рис. 1.4.2. Зависимость удельной электрической проводимости мерзлой глины $W = 11\%$ от частоты при разных температурах (интервал 10°) ([154])

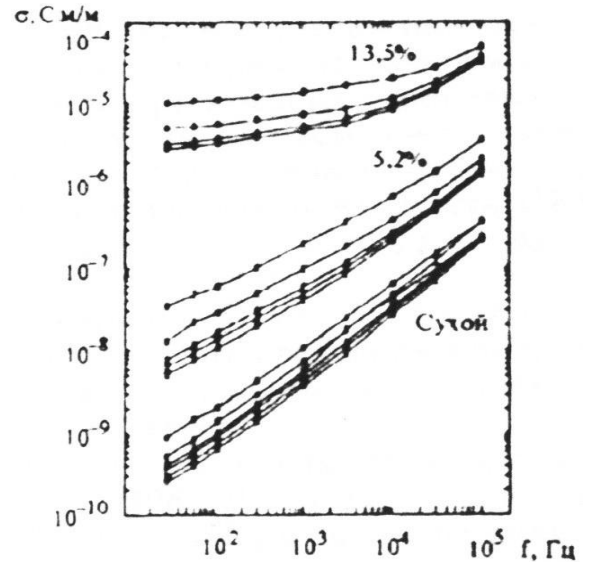


Рис. 1.4.3. Частотная зависимость удельной электрической проводимости мерзлого илистого грунта при температурах $0 - -20^\circ$ и разных влажностях ([154])

Следует отметить неполноту как самих экспериментальных исследований, так и анализа полученных при этом результатов. Отсутствуют исследования по электрической проводимости при температурах более низких, чем -100°C , как для объемного льда, так и для влагосодержащих дисперсных сред. В большинстве исследований наблюдается фрагментарность в выборе влажностей, как, впрочем, и температур. Выбор температур в интервале $-20\div 0^{\circ}\text{C}$ не является удачным по причине существования в ДС незамерзшей воды. Влажностное сканирование не используется авторами как метод изучения изменений свойств воды при переходе от свободной воды к связанной.

§1.5 Выводы и задачи исследования

Анализ литературы показал, что:

1. Большинство работ, посвященных исследованию свойств увлажненных ДС, проводились на материалах, имеющих в основе кремний (пески, глины, кварц), что связано с широким распространением данных материалов в местах, подверженных частому и глубокому спутниковому дистанционному зондированию.

2. Ни в одной из рассмотренных публикаций не проводилось исследование механических смесей. Однако исследования подобных смесей дает уникальную возможность получения информации о свойствах как ДС в целом, так и отдельных ее компонент в частности.

В связи с этим, актуальным является выбор **объекта исследования** – ВДС, представляющей собой механическую смесь гранулированного льда и песка. Указанная система при сохранении независимости компонент дает возможность получить в ДС влажность, превышающую предел влагоемкости песка, проверить указанные в п. 1.3 формулы смесей, расширить возможности влажностных методик.

3. Большинство исследований влагосодержащих дисперсных сред ограничивалось диапазоном температур, характерных для поверхности Земли ($t = 0\div -60^{\circ}\text{C}$). Однако охлаждение до таких температур не гарантирует

вымораживания воды и не позволяет в полной мере исследовать влияние тепловой генерации дефектов в структуре льда и их влияние на физические свойства льда, находящегося в дисперсной фазе.

4. Количество исследований электрофизических свойств ДС в низкочастотной области излучения ограничены. Тем не менее при низких температурах время релаксации носителей во льду очень большое и становится сравнимо с периодом излучения. Это позволяет исследовать механизмы электрической проводимости и диэлектрической проницаемости более полно.

5. Ранее проводимые исследования осуществлялись с фрагментарным набором влажностей, что затрудняет обработку результатов. Причем стоит отметить, что вода в ВДС вводилась до замерзания. Это приводило к образованию тонкой пленки воды на поверхности гидрофильных гранул вследствие смачивания.

Поэтому **целью работы** является проведение исследований тепловых и электрических свойств диспергированного льда и механической смеси гранулированного льда - песка в диапазоне температур $(-196 \div -10) ^\circ\text{C}$, а также исследование квазижидкого слоя.

В результате можно сформулировать следующие **задачи диссертации**:

1. Изучение температурных зависимостей теплофизических свойств объемного и гранулированного льда и проведения их сравнительного анализа;
2. Изучение температурных и концентрационных зависимостей теплофизических свойств механической смеси гранулированный лед – песок
3. Изучение температурных зависимостей электрических свойств объемного и диспергированного льда и проведения их сравнительного анализа; определение дебаевских параметров по трехчастотной методике;
4. Изучение температурных и концентрационных зависимостей электрических свойств механической смеси гранулированный лед – песок, полученных по трехчастотной методике; определение дебаевских параметров по трехчастотной методике;

5. Изучение температурных зависимостей диэлектрических свойств объемного и диспергированного льда и проведения их сравнительного анализа; определение дебаевских параметров по трехчастотной методике;

6. Изучение температурных и концентрационных зависимостей диэлектрических свойств механической смеси гранулированный лед – песок, полученных по трехчастотной методике; определение дебаевских параметров по трехчастотной методике;

ГЛАВА II. МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В этой главе приведены методики и условия проведения основных экспериментов, описаны характеристики образцов, методы обработки экспериментальных результатов и способы подготовки образцов к измерениям.

Все измерения проводились в диапазоне температур $80\div 265\text{K}$. Данный диапазон продиктован спецификой исследуемых дисперсных систем, о которых будет рассказано чуть позже.

Теплофизические свойства исследовались с использованием микрокалориметра на анизотропных термоэлементах, что дает возможность построить температурные зависимости удельной теплоемкостей образца.

Исследования электрофизических свойств проводились на частотах 100Гц, 1 и 10кГц методом измерительного конденсатора. Для этих целей была использована лабораторная установка, позволяющая исследовать электрическую проводимость и электрическую емкость, а также добротность конденсатора, заполненного исследуемым материалом в широком диапазоне температур.

§2.1 Методика подготовки образцов

Спецификой исследуемых дисперсных систем, о которой было упомянуто выше, было то, что помимо льда, полученного путем обычного замораживания дистиллированной воды в измерительных ячейках (объемный лед), исследуемые образцы представляли собой лед, полученный с использованием различных способов диспергирования (гранулированный лед, дробленый лед и гранулировано-дробленый лед), а также механическую смесь гранулированного льда и песка.

Методика получения гранулированного льда. Гранулированный лед получался путем осаждения капель дистиллированной воды в жидкий азот. Для этого в сосуд Дьюара помещался специальный стакан для сбора гранул, и вся система заполнялась жидким азотом. Далее дистиллированная вода с помощью пульверизатора распылялась таким образом, чтобы мелкие капли попадали на

поверхность азота. При попадании в азот капли кристаллизовались и осаждались на дно стакана в виде гранул льда, размер которых составлял не более 90 мкм. Это достигалось варьированием расстояния от сосуда Дьюара до пульверизатора, настройкой самого пульверизатора и контрольными измерениями размеров гранул.

Стакан с полученными гранулами извлекался из сосуда Дьюара таким образом, чтобы большая часть азота стекла, и помещался в специально сконструированную термокамеру, в которой поддерживалась постоянная температура $-12 \div -10$ °С. В этой термокамере происходила дальнейшая подготовка образцов и заполнение ячеек для проведения эксперимента.

Методика получения дробленого льда. Дробленый лед представлял собой обычный объемный лед, полученный в результате замораживания дистиллированной воды в холодильнике с последующим дроблением его до размеров, близких к размерам гранулированного льда. Процесс дробления проходил в термокамере, охлажденной до -12 °С, что препятствовало его таянию. Размеры полученных осколков определялись при контрольных измерениях.

Методика получения гранулировано-дробленого льда. Получение гранулировано-дробленого льда объединяет оба описанных выше метода. На первом этапе в сосуде Дьюара из дистиллированной воды получались гранулы льда размером свыше 200 мкм. На втором этапе полученные гранулы дробились в термокамере при температуре -12 °С до размеров $10 \div 90$ мкм.

Методика получения дробленого песка. В качестве песчаной матрицы для проведения экспериментов был выбран обычный речной песок. Однако при использовании подобного материала существовала проблема сильной загрязненности песка. К загрязнениям, с одной стороны, можно отнести инородные включения, такие как: дерево, шлак, остатки ракушек. С другой стороны, к загрязнениям можно отнести химические примеси.

Решение данной проблемы было достигнуто путем проведения ряда манипуляций по очистке. Для устранения крупных примесей песок рассыпался

по листу чистой белой бумаги, и с помощью пинцета устранялись крупные частицы посторонних примесей (древесные опилки, крупинки шлака, остатки ракушек).

Очистка от солей происходила путем промывки. Песок заливался кипящей дистиллированной водой и тщательно перемешивался для растворения солей и устранения мелкодисперсной, глинистой фазы. После каждого цикла кипячения раствор сливался и производилось измерение его электрического сопротивления. Промывка прекращалась, когда значения удельного сопротивления раствора переставали изменяться.

Промытый и высушенный песок подвергался диспергированию до размеров $10\div 90$ мкм.

Методика составления смеси. Исследование механической смеси гранулированный лед – песок основано на варьировании объемного соотношения компонент. В силу специфики исследуемой ДС, перед каждым новым экспериментом происходила подготовка смеси с нужными пропорциями. Для этого использовались следующие инструменты и приспособления: сосуд для смешивания компонентов; мешалка (пластиковая или стеклянная палочка малого диаметра); пробирки для определения объема компонентов смеси (со шкалой); измерительная ячейка; нагревательная камера.

Все инструменты и приспособления для составления смеси заранее помещались в холодильную камеру, где охлаждались до температуры $-10\div -12$ °С. Также в одной из пробирок охлаждался заранее отмеренный объем песка. Сосуд Дьюара, в котором был подготовлен лед, тоже помещался в холодильную камеру.

Составление смеси происходило с помощью манипуляторов. стакан с приготовленным льдом извлекался из сосуда Дьюара. Небольшая часть азота оставалась на дне стакана для предотвращения смерзания гранул льда. Этот азот вместе с плавающим в нем льдом выливался в емкость для дозирования льда. Азот постепенно испарялся, и в чаше оставался порошкообразный лед.

Необходимое количество льда (по объему) отмерялось с помощью пробирки, при этом лед отсыпался из чаши мешалкой.

Отмеренные по объему порции льда и песка затем помещались в сосуд для смешивания компонентов (использовалась чаша Петри). Перед этим для лучшего высыпания вещества из пробирки она на несколько секунд опускалась дном в жидкий азот, находящийся в сосуде Дьюара.

После высыпания компоненты тщательно перемешивались для образования равномерной по консистенции смеси. Необходимо было следить за тем, чтобы не возникало крупных комков по причине адсорбции паров воды.

Измерительная ячейка плотно заполнялась полученной смесью. Для однородного заполнения измерительная ячейка постоянно встряхивалась и уплотнялась специальным поршнем. Количество смеси было таким, чтобы внутри ячейки не оставалось пустого пространства, а также, чтобы ячейка плотно закрывалась со всех сторон, т. е. между пластинами ячейки и тефлоновой прокладкой не было щелей.

Перенос ячейки к установке с последующим подключением к измерительной схеме осуществлялся в заранее охлажденной нагревательной камере. Поскольку камера обладала большей теплоемкостью, чем ячейка, то при соприкосновении с внешней средой она нагревалась медленнее, что предотвращало преждевременное смерзание или таяние льда в ячейке.

После завершения измерений содержимое ячейки взвешивалось, затем просушивалось и повторно взвешивалось. Таким способом находились массы компонентов смеси в ячейке: $m_{см} = m_{сух} + m_{л}$, $m_{сух} = m_{яч} + m_{п}$, где $m_{см}$, $m_{сух}$ – массы ячейки соответственно до и после сушки, $m_{яч}$ – масса пустой ячейки, $m_{п}$ – масса песка, $m_{л}$ – масса льда.

§2.2 Калориметрические измерения теплофизических свойств дисперсных сред

Изучение дисперсных систем в рамках диссертационного исследования началось с калориметрических измерений удельных теплофизических свойств.

Калориметрические исследования позволяют измерить удельную теплоемкость ДС и исследовать фазовые переходы. Измерения проходили с использованием микрокалориметра на анизотропных термоэлементах [50].

При проведении калориметрических измерений основная трудность связана с определением количества теплоты. Наиболее приемлемой является двухкамерная схема измерений, предполагающая наличие в калориметре наружной (фоновой) и внутренней (измерительной) камер. При этом между ними с помощью электрического нагревателя на наружной камере поддерживается нулевая разность температур. Количество теплоты, идущей на нагревание внутренней камеры с исследуемым образцом, определяется по мощности встроенного в нее электрического нагревателя.

Подобная методика, если в установке для измерения температур используются только термопары, имеет ряд недостатков. При разбалансировке, например, при фазовом переходе, теряется информация о величине теплового потока. По той же причине на подобных установках затруднены измерения в динамическом режиме. От этого недостатка свободны калориметры с использованием анизотропных термоэлементов (АТЭ) [6], располагающихся между двумя камерами и позволяющих измерять тепловые потоки между ними.

Физическая основа калориметрии с использованием АТЭ заключается в возникновении поперечной термо-ЭДС в анизотропных веществах.

Работу анизотропного термоэлемента можно пояснить с помощью рис. 2.2.1. При наличии градиента температуры вдоль оси X по оси Z возникает разность потенциалов (поперечная термо-ЭДС)[51]:

$$\Delta\varphi_z = \varepsilon_z = \frac{\alpha_{33} - \alpha_{11}}{2} \cdot \sin 2\varphi \cdot \frac{\Delta T_x}{b} \cdot l_z, \quad (2.2.1)$$

где α_{33} и α_{11} – коэффициенты продольных термо-ЭДС при градиенте вдоль тригональной оси C_3 кристалла и перпендикулярно к C_3 ; φ – угол между тригональной осью C_3 и осью образца (осью Z); l_z – длина кристалла вдоль оси Z. Учитывая связь между градиентом температуры и мощностью теплового

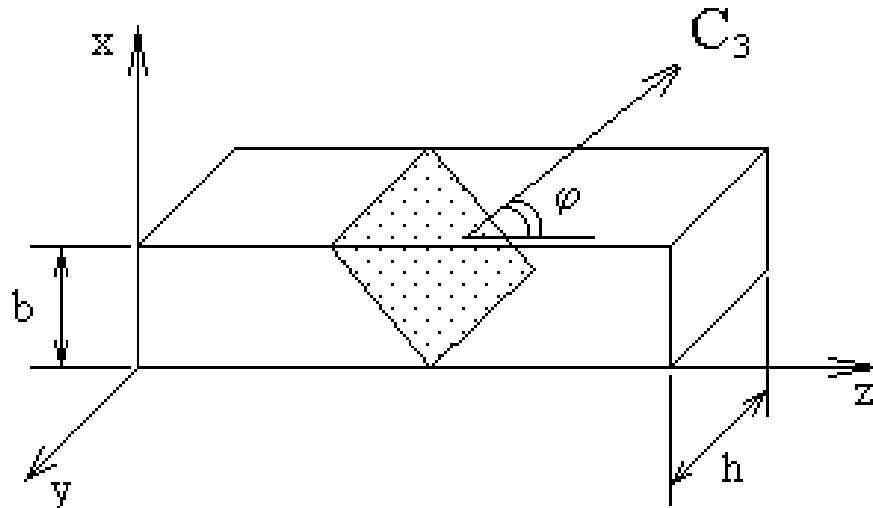


Рис. 2.2.1 Монокристалл анизотропного термоэлемента (АТЭ)

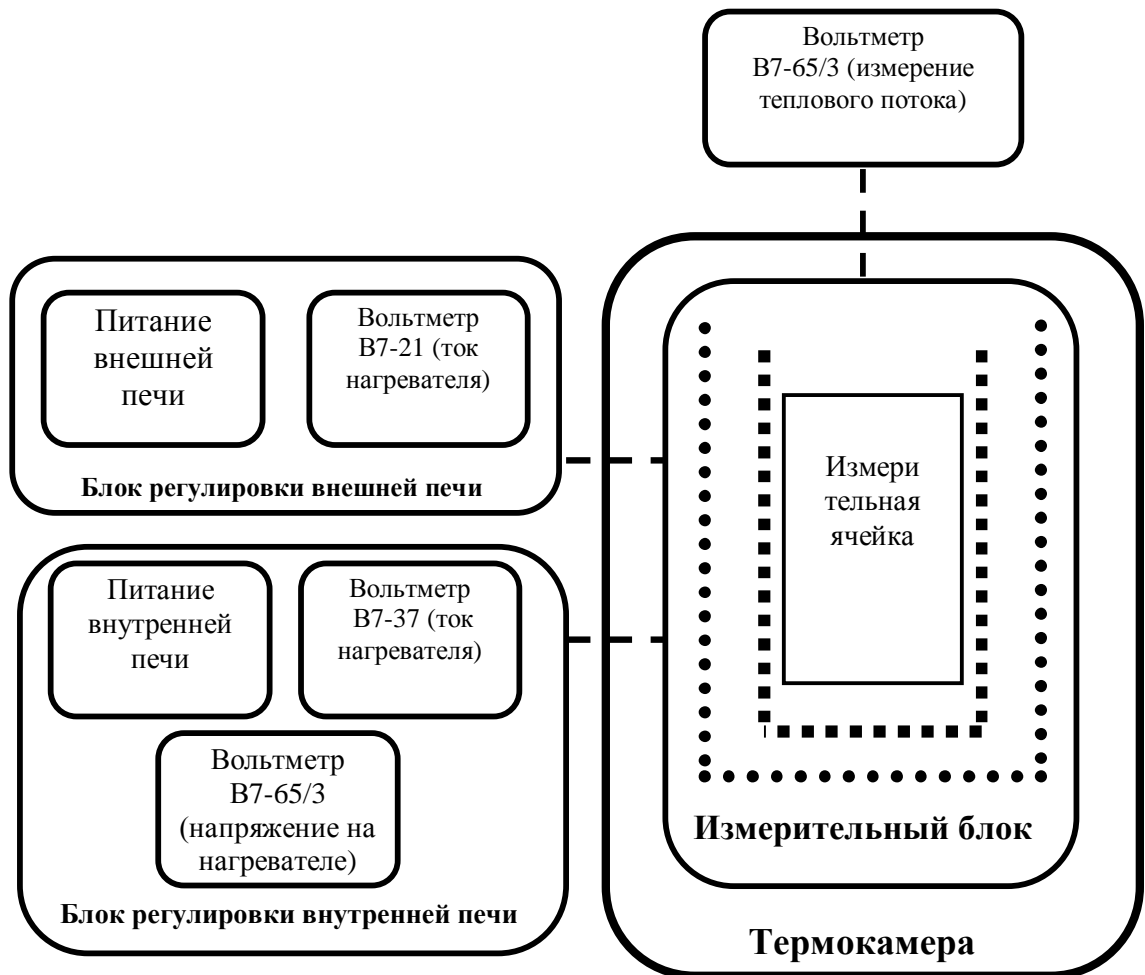


Рис. 2.2.2 Блок-схема стенда для проведения калориметрических измерений

потока \dot{Q} и представив коэффициент теплопроводности вдоль оси X через компоненты тензора теплопроводности λ_{11} и λ_{33} ($\lambda_x = \lambda_{11} \cdot \cos^2 \varphi + \lambda_{33} \cdot \sin^2 \varphi$), уравнение (1) можно привести к виду:

$$\varepsilon_z = \frac{\alpha_{33} - \alpha_{11}}{\lambda_{11}} \cdot \frac{1}{h} \cdot \frac{\operatorname{tg} \varphi}{1 + A_\lambda \cdot \operatorname{tg}^2 \varphi} \cdot \dot{Q}, \quad (2.2.2)$$

где $A_\lambda = \lambda_{33} / \lambda_{11}$ – коэффициент анизотропии теплопроводности.

При соединении термоэлементов в термобатарею с учетом полярности сигнала ε_z вид уравнения (2.10) не изменяется, и его можно представить:

$$\varepsilon = B \cdot \dot{Q}, \quad (2.2.3)$$

где B – вольт-ваттная чувствительность батареи.

Одним из наиболее удобных материалов для создания таких термоэлементов является висмут, для которого $B \approx 8$ мкВ/мВт при $T = 273$ К и убывает при понижении температуры [50]. Величина B зависит от чистоты материала и качества монокристаллов.

Конструкция измерительного стенда для калориметрических измерений в виде блок-схемы представлена на рис. 2.2.2. На рисунке пунктирами в измерительном блоке обозначены тепловые экраны, служащие для выравнивания температуры внутри измерительной ячейки.

Основной частью установки является измерительная ячейка калориметра (рис. 2.2.3). Она состоит из двух камер – внутренней и наружной. Внутренняя камера (1) представляет собой алюминиевый стакан диаметром 25 мм и высотой 34 мм. На его боковые стенки наклеены 256 термоэлементов (2), объединенных в термобатарею. Ко дну камеры приклеена теплоизоляционная прокладка (3). Внутри камеры расположена внутренняя печь (4), изготовленная в форме алюминиевого цилиндра с наружной резьбой, в пазы которой уложена нагревательная спираль, намотанная бифилярно. В нее помещается цилиндрический алюминиевый стакан (5) диаметром 20 мм и высотой 30 мм, в

который помещается исследуемый образец. Термоэлементы отделяет от наружной камеры медная фольга и защитный алюминиевый экран (6). Наружная камера (7) – это алюминиевый цилиндр с крышками. На его боковой поверхности находится наружная печь (8), покрытая гипсовой теплоизоляцией (9). Алюминиевый стакан с исследуемым образцом подвешивается к верхней крышке наружной камеры. В конструкцию измерительной ячейки входят две термопары медь-константан, позволяющих измерять температуру в центре образца и на боковой поверхности образца.

Для питания наружной и внутренней печей, а также для контроля и измерения электрических величин (силы тока, напряжения и мощности) использовались схемы, изображенные на рис. 2.2.4 а и 2.2.4 б соответственно. Питание внешней печи осуществляется от двух последовательно соединенных понижающих автотрансформаторов РНШ, питающихся от сети переменного тока. Сопротивление R_1 и вольтметр V_1 (В7-16А) позволяют контролировать силу тока в цепи, а, следовательно, и тепловую мощность печи.

Питание внутренней печи производится от выпрямителя Б5-45, питающегося от сети переменного тока. Для регулировки силы тока в цепи используется магазин сопротивлений Р33; сопротивление R_2 и вольтметр V_2 (В7-37) позволяют контролировать силу тока в цепи печи, вольтметр V_3 (В7-65/3) контролирует напряжение на внутренней печи.

Методика измерений. При работе на калориметре с АТЭ возможны два режима проведения измерений:

Квазиадиабатный режим: батарея АТЭ используется в качестве нуля-индикатора. При нагревании устанавливается определенное значение тока внутренней печи (70 – 100 мА), которое поддерживается постоянным. Изменяя ток нагревателя наружной камеры, систему приводят в состояние, при котором отсутствует теплообмен через АТЭ, при этом тепловая мощность, затрачиваемая на нагревание внутренней камеры, равна электрической мощности внутренней печи. С учетом возможного ненулевого (малого) теплового потока через АТЭ:

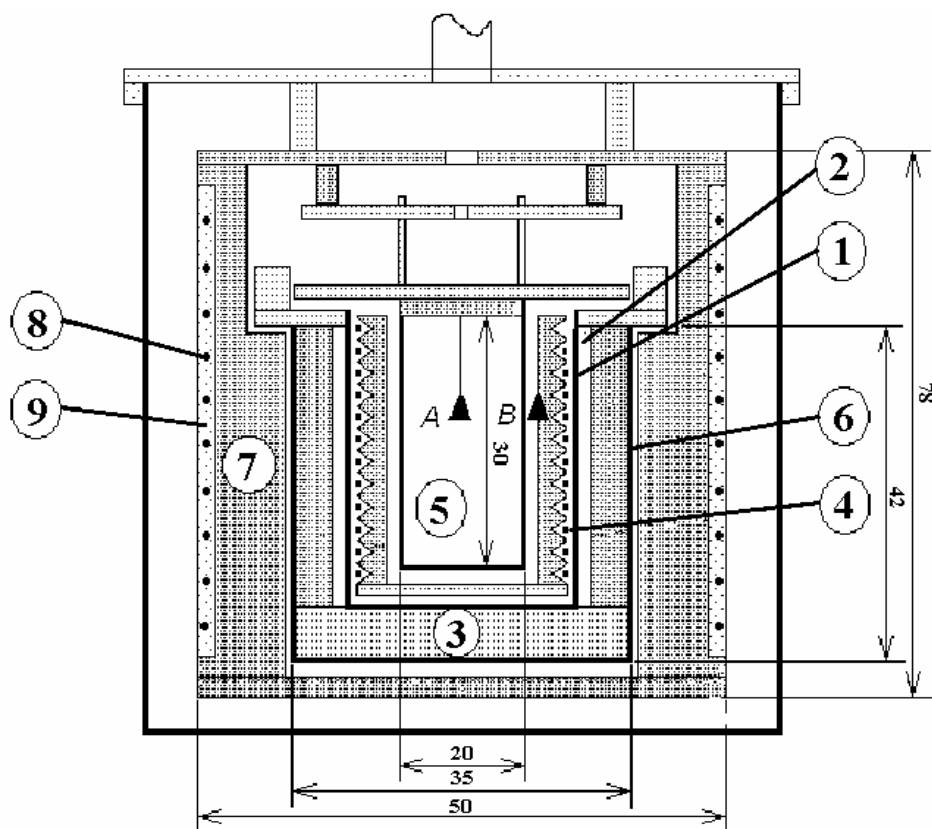


Рис. 2.2.3 Конструкция измерительной ячейки (размеры даны в мм):

1 – внутренняя камера; 2 – батарея термоэлементов; 3 – теплоизоляционная прокладка; 4 – внутренняя печь; 5 – алюминиевый стакан; 6 – медная фольга и защитный алюминиевый экран; 7 – наружная камера; 8 – нагреватель наружной камеры; 9 – гипсовая теплоизоляция

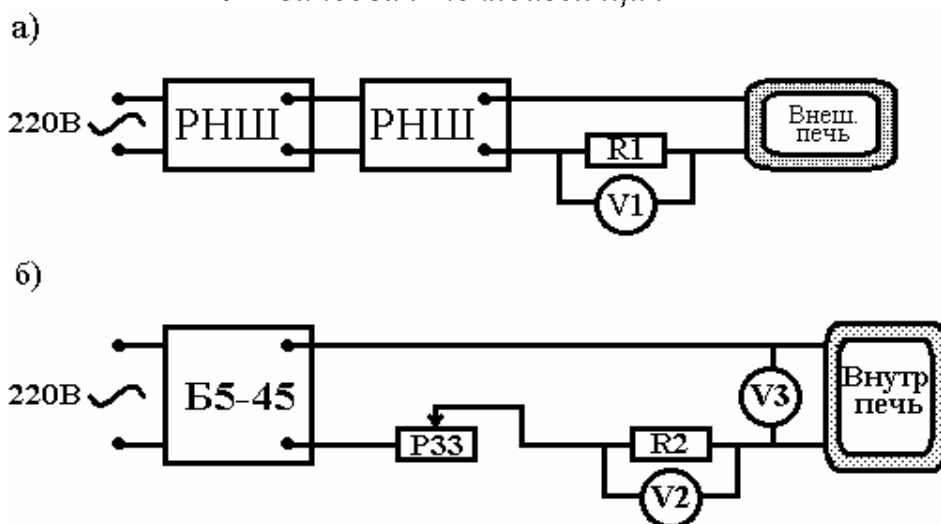


Рис. 2.2.4 Схемы электропитания наружной (а) и внутренней (б) печей калориметра на анизотропных термоэлементах (АТЭ): РНШ – ЛАТР РНШ; R_1 , R_2 – эталонное сопротивление; V_1 – вольтметр В7-16А; V_2 – вольтметр В7-37; V_3 – вольтметр В7-65/3; Б5-45 – выпрямитель; P33 – магазин сопротивлений P33.

$$C\Delta T = JU\tau + \Delta P\tau, \quad (2.2.4)$$

где J и U – сила тока и напряжение на внутренней печи, ε – поперечная термо-ЭДС батареи АТЭ, B – вольт-ваттная чувствительность батареи АТЭ при данной температуре, $\Delta P = \varepsilon/B$ – поправочный член, учитывающий приток или отток тепла при неполном тепловом равновесии, τ – временной интервал между измерениями.

Теплоемкость внутренней (по отношению к термоэлементам) камеры, т.е. суммарная теплоемкость образца, алюминиевой камеры и внутренней печи определяется по отношению тепловой мощности к скорости изменения температуры в центре образца. Теплоемкость исследуемого вещества находится по разности теплоемкостей внутренней камеры с образцом и без него.

Динамический режим: Тепловая мощность внутренней печи в ходе динамического режима устанавливается больше, чем в квазиadiaбатном режиме. Для частичной компенсации потерь тепла через боковые поверхности устанавливают некоторое значение тока внешней печи. Тепловая мощность определяется по значениям поперечной термо-ЭДС АТЭ с помощью калибровочного графика температурной зависимости вольт-ваттной чувствительности батареи АТЭ.

Калибровка установки была осуществлена в работе [50].

В нашем случае предпочтение отдавалось первой из предложенных методик измерений. Относительно небольшая скорость изменения температуры в ходе эксперимента позволяла более точно контролировать тепловые потоки. Измерения осуществлялись в парах жидкого азота при нагревании измерительной ячейки со скоростью 0,3 – 1 К/мин. Кроме этого, при скорости изменения температуры 0,3 – 1 К/мин градиент температур в образце в направлении «центр – боковая поверхность» составил 0 – 0,3 К, что позволило считать температуру образца одинаковой по всему объему.

Вычисления теплоемкости образцов ДС производились по разностной методике между теплоемкостью заполненной веществом измерительной ячейки $C_{заполн}$ и теплоемкостью пустой измерительной ячейки $C_{пуст}$. В результате $C_x = C_{заполн} - C_{пуст}$. Удельная теплоемкость ДС с водой соответственно $c_{уд} = C_x / m_{ДС}$.

Оценка погрешности. В результате измерений величин, характеризующих тепловые потоки и мощности, затрачиваемые на нагревания ДС, выяснилось, что основная погрешность связана с измерением температуры и термо-ЭДС АТЭ.

Учитывая, что $C \cong \frac{JU}{\Delta T / \tau}$, для относительной погрешности имеем:

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta J}{J}\right)^2 + \left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \tau}{\tau}\right)^2} \quad (2.2.4)$$

Величина $\frac{\Delta J}{J}$ при измерении вольтметром В7-37 составляла $\frac{0,1}{70}$; отношение $\frac{\Delta U}{U}$ составляло $\frac{0,001}{2,5}$; при ΔV_T за 3 минуты примерно 40-60 мкВ, отношение $\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{\Delta(\Delta V_T)}{\Delta V_T} \approx \frac{0,5}{50}$; при выбранном интервале $\tau = 3 \text{ мин}$ измерения V_T длились не более 3с, что дает $\frac{\Delta \tau}{\tau} = \frac{3}{180}$. В итоге $\frac{\Delta C}{C}$ составляет 1,9 %.

Так как $C_x = C_{зан} - C_{пуст}$, абсолютная погрешность $\Delta C_x = \Delta C_{зан} + \Delta C_{пуст} \cong (C_{зан} + C_{пуст}) \frac{\Delta C}{C}$. Учитывая типичные значения $C_{пуст} \approx C_x$, получаем $\frac{\Delta C_x}{C_x} \approx 3 \frac{\Delta C}{C}$, то есть составляет около 6%.

Поскольку погрешность массы $\frac{\Delta m}{m} < 0,1\%$, то для удельной теплоемкости погрешность $\frac{\Delta C_{уд}}{C_{уд}}$ составляет около 6%.

При дальнейших вычислениях использовались значения теплоемкостей, усредненных по 5 точкам вблизи выбранной температуры. Это позволило уменьшить ошибку отдельного измерения в $\sqrt{5}$ раз.

§2.3 Измерение электрофизических свойств дисперсных сред на частотах 0,1; 1 и 10 кГц

Физические основы. Исследования электрофизических свойств ДС в электрических полях частотой 0,1; 1 и 10 кГц проводились с помощью измерительного конденсатора. В основе методики лежат исследования температурных зависимостей таких характеристик как проводимость (G), электрическая емкость (C) и добротность (Q) заполненного дисперсной средой конденсатора.

Электрическая емкость плоского конденсатора, как и его электрическая проводимость и добротность, измерялись непосредственно с помощью измерителя иммитанса Е7-14 на частотах 0,1; 1 и 10 кГц. На основании измеренной проводимости G плоского конденсатора, которая рассчитывается по формуле:

$$G = \sigma \frac{S}{d}, \quad (2.3.1)$$

где S – площадь электродов ячейки, а d – расстояние между электродами, можно оценить удельную электрическую проводимость σ ДС.

Диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной и определяется следующим выражением:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - j \cdot \varepsilon_2$$

Действительная часть ε_1 показывает, во сколько раз напряженность электрического поля в среде меньше, чем в вакууме.

Мнимая часть ε_2 характеризует потери энергии при реполяризации в переменном электрическом поле.

Действительная часть ε_1 комплексной диэлектрической проницаемости определяется по измерениям емкости пустого и заполненного конденсатора (измерительной ячейки).

Запишем выражение для измеряемой емкости пустого конденсатора:

$$C_{\text{ПЯ}} = \frac{\varepsilon_0 \cdot S}{d_{\text{ПЯ}}} + C_{\text{Л}}, \quad (2.3.2)$$

где $C_{\text{Л}}$ - емкость двухпроводной линии, соединяющей прибор и конденсатор.

Запишем выражение для определения емкости заполненного конденсатора:

$$C_{\text{ЗЯ}} = \frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{d_{\text{ЗЯ}}} + C_{\text{Л}} \quad (2.3.3)$$

Различие расстояний между обкладками $d_{\text{ЗЯ}}$ и $d_{\text{ПЯ}}$ обусловлено особенностями заполнения конденсатора исследуемым веществом.

Решая систему уравнений (2.3.2) и (2.3.3), получаем расчетную формулу для ε_1 :

$$\varepsilon_1 = \frac{(C_{\text{ЗЯ}} - C_{\text{ПЯ}}) \cdot d_{\text{ЗЯ}}}{\varepsilon_0 \cdot S} + \frac{d_{\text{ЗЯ}}}{d_{\text{ПЯ}}}, \quad (2.3.4)$$

где S - площадь электродов измерительной ячейки, $C_{\text{ЗЯ}}$ и $C_{\text{ПЯ}}$ - емкости соответственно заполненной и пустой ячейки.

Величины $d_{\text{ЗЯ}}$ и $d_{\text{ПЯ}}$ находятся по измерениям толщины (D) соответственно заполненной и пустой ячеек: $d = D - d' - d''$, где d' и d'' - толщина пластин ячейки. Величина D находится как среднее значение по пяти точкам (4-х по краям и одной в центре)

Измерения добротности (Q) позволяют рассчитать мнимую часть комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 - j\varepsilon_2$.

Из теории диэлектриков мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости ε_2 связана с действительной ε_1 : $Q = \varepsilon_1 / \varepsilon_2$, где Q - добротность.

Тогда
$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 / Q \quad (2.3.5)$$

Поэтому для определения ε_2 необходимо измерение добротности вещества.

При параллельном включении резистора с сопротивлением R и емкости C добротность равна:

$$Q = R \cdot C \cdot \omega \quad (2.3.6)$$

Значение добротности пустой ячейки определяется следующим выражением:

$$Q_{ПЯ} = \frac{1}{\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_{Л}}} C_0 \cdot \omega, \quad (2.3.7)$$

где $R_{Л}$ - сопротивление двухпроводной линии, соединяющей прибор и конденсатор, R_0 - токи утечки через пустую измерительную ячейку.

Значение добротности заполненной ячейки определяется следующим выражением:

$$Q_{ЗЯ} = \frac{1}{\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_{Л}} + \frac{1}{R_x}} C_0 \cdot \omega \quad (2.3.8)$$

Из формул (2.3.7) и (2.3.8) получаем:

$$\frac{1}{R_x} = \left(\frac{C_{ЗЯ}}{Q_{ЗЯ}} - \frac{C_{ПЯ}}{Q_{ПЯ}} \right) \omega \quad (2.3.9)$$

Разделив (2.3.9) на $(C_x \cdot \omega)$, имеем:

$$\frac{1}{Q_x} = \frac{1}{C_x} \left(\frac{C_{ЗЯ}}{Q_{ЗЯ}} - \frac{C_{ПЯ}}{Q_{ПЯ}} \right) \quad (2.3.10)$$

Используя (2.3.10) и (2.3.5) и учтя, что $C_x = \frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{d_{зан}}$, получаем:

$$\varepsilon_2 = \frac{d_{ЗЯ}}{\varepsilon_0 \cdot S} \left(\frac{C_{ЗЯ}}{Q_{ЗЯ}} - \frac{C_{ПЯ}}{Q_{ПЯ}} \right), \quad (2.3.11)$$

где $d_{ЗЯ}$ - толщина заполненной ячейки, S - площадь электродов измерительной ячейки, $C_{ЗЯ}$, $C_{пуст}$, $Q_{ЗЯ}$, $Q_{пуст}$ - соответственно емкости и добротности

заполненной и пустой ячеек, являются показаниями прибора, соответственно, для заполненной и пустой ячейки.

Определение характеристических параметров дебаевской частотной дисперсии. На основании формул Дебая для частотной дисперсии электрических свойств:

$$\sigma = \sigma_{\infty} - \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.3.12)$$

где σ - проводимость, σ_{∞} - высокочастотная проводимость, σ_0 - статическая проводимость, ε - диэлектрическая проницаемость, ε_{∞} - высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ε_s - статическая диэлектрическая проницаемость, ω - частота, τ - время релаксации; используя результаты измерений на трех частотах ω_1 , ω_2 и ω_3 , определялись параметры, входящие в формулы Дебая. Методика определения характеристических параметров основана на решении системы трех уравнений, записанных для частот ω_1 , ω_2 и ω_3 . Схема расчета является следующей:

Расчет времени релаксации проводимости и диэлектрической проницаемости τ_{σ} и τ_{ε} :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{\sigma} = \frac{1}{\omega_2} \sqrt{\frac{0,01\sigma_3 - 1,01\sigma_2 + \sigma_1}{1,01\sigma_2 - \sigma_3 - 0,01\sigma_1}} \\ \tau_{\sigma} = \frac{1}{\omega_3} \sqrt{\frac{A-1}{1-A \cdot 10^{-2}}} \\ \tau_{\sigma} = \frac{1}{\omega_1} \sqrt{\frac{B-1}{1-B \cdot 10^2}} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \tau_{\varepsilon} = \frac{1}{\omega_2} \sqrt{\frac{0,01\varepsilon_3 - 1,01\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{1,01\varepsilon_2 - \varepsilon_3 - 0,01\varepsilon_1}} \\ \tau_{\varepsilon} = \frac{1}{\omega_3} \sqrt{\frac{C-1}{1-C \cdot 10^{-2}}} \\ \tau_{\varepsilon} = \frac{1}{\omega_1} \sqrt{\frac{D-1}{1-D \cdot 10^2}} \end{array} \right.$$

$$A = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 - \sigma_3} \cdot 101, \quad B = \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{\sigma_1 - \sigma_3} \cdot 1,01$$

(2.3.13)

$$C = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3} \cdot 101, \quad D = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3} \cdot 1,01$$

(2.3.14)

Значения, полученные в расчетах по трем формулам, усредняются.

Расчет значений удельной проводимости и диэлектрической проницаемости на бесконечности σ_{∞} и ε_{∞} :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\infty} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{0,99\omega_2^2\tau^2} + \frac{(\sigma_2 - 0,01\sigma_1)}{0,99} \\ \sigma_{\infty} = \frac{\sigma_3 - \sigma_2}{0,99\omega_3^2\tau^2} + \frac{(\sigma_3 - 0,01\sigma_2)}{0,99} \\ \sigma_{\infty} = \frac{\sigma_3 - \sigma_1}{0,9999\omega_2^2\tau^2} + \frac{(\sigma_3 - 0,0001\sigma_1)}{0,9999} \end{array} \right.$$

(2.3.15)

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{\infty} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{0,99\omega_2^2\tau^2} + \frac{(\varepsilon_2 - 0,01\varepsilon_1)}{0,99} \\ \varepsilon_{\infty} = \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_2}{0,99\omega_3^2\tau^2} + \frac{(\varepsilon_3 - 0,01\varepsilon_2)}{0,99} \\ \varepsilon_{\infty} = \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_1}{0,9999\omega_2^2\tau^2} + \frac{(\varepsilon_3 - 0,0001\varepsilon_1)}{0,9999} \end{array} \right.$$

(2.3.16)

Значения, полученные в расчетах по трем формулам, усредняются.

Расчет разности между σ_{∞} и статическим значением удельной электрической проводимости σ_s :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\sigma = (\bar{\sigma}_{\infty} - \sigma_1)(1 + \omega_1^2\tau^2) \\ \Delta\sigma = (\bar{\sigma}_{\infty} - \sigma_2)(1 + \omega_2^2\tau^2) \\ \Delta\sigma = (\bar{\sigma}_{\infty} - \sigma_3)(1 + \omega_3^2\tau^2) \end{array} \right. \quad (2.3.17)$$

Отсюда $\sigma_s = \sigma_{\infty} - \Delta\sigma$.

Аналогично рассчитывается разность между ε_{∞} и статическим значением диэлектрической проницаемости ε_s :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left[\frac{(1 + \omega_1^2\tau^2)(1 + \omega_2^2\tau^2)}{(\omega_2^2 - \omega_1^2)\tau^2} \right] \\ \Delta\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_3) \left[\frac{(1 + \omega_1^2\tau^2)(1 + \omega_3^2\tau^2)}{(\omega_3^2 - \omega_1^2)\tau^2} \right] \\ \Delta\varepsilon = (\varepsilon_2 - \varepsilon_3) \left[\frac{(1 + \omega_2^2\tau^2)(1 + \omega_3^2\tau^2)}{(\omega_3^2 - \omega_2^2)\tau^2} \right] \end{array} \right. \quad (2.3.18)$$

Отсюда $\varepsilon_s = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon$.

Значения измеряемых величин зависят от множества физико-механических и химических свойств ДС, находящейся между обкладками конденсатора, таких как: влажность, температура, химический и структурный состав, плотность. Все эти параметры в той или иной мере определяют взаимодействие электромагнитных полей с ДС, и, следовательно, ее электродинамические свойства и характеристики.

При исследованиях ДС на частотах 0,1; 1 и 10 кГц была собрана лабораторная установка, позволяющая измерять величины проводимости, электрической емкости и добротности при различных температурах. Установка включает в себя два основных функциональных блока: измерительный блок и блок регулирования и измерения температуры.

Измерительный блок включает в себя измерительную ячейку с выводами, подключаемыми к R-L-C измерителю E7-14.

Измерительная ячейка, показанная на рис. 2.3.1, представляет собой плоский конденсатор, выполненный из двух пластин фольгированного стеклотекстолита (1), на внутренней стороне каждой из которых находятся медные обкладки (2), покрытые оловянно-свинцовым припоем, необходимым для предотвращения появления окислов на медной основе электродов. От обкладок для удобства соединения с измерителем R-L-C сделаны выводы в виде тонких электродов (3). Пластины текстолита разделены между собой тефлоновыми прокладками (4). В работе использовались конденсаторы с площадью электродов $S=27 \text{ см}^2$ при расстоянии между ними $d=1,5 \text{ мм}$. Обкладки и прокладки соединялись в герметичный единый блок винтами (5).

Блок регулирования и измерения температур, представленный на рис. 2.3.2., состоит из термокамеры и устройств для регулировки, контроля и измерения температуры.

Термокамера представляет собой деревянный ящик (4), на внутренние стенки и дно которого нанесена теплоизолирующая полимерная пена (3). Для исключения тепловых потоков термокамера закрыта сверху пенопластовой или поролоновой крышкой (2). Внутри термокамеры на специальном держателе (1) помещается измерительная ячейка (5), расположенная в нагревательном элементе (6), позволяющем изменять рабочую температуру образца, а также скорость нагревания образцов. Охладителем в установке является жидкий азот (8), который заливается на дно термокамеры.

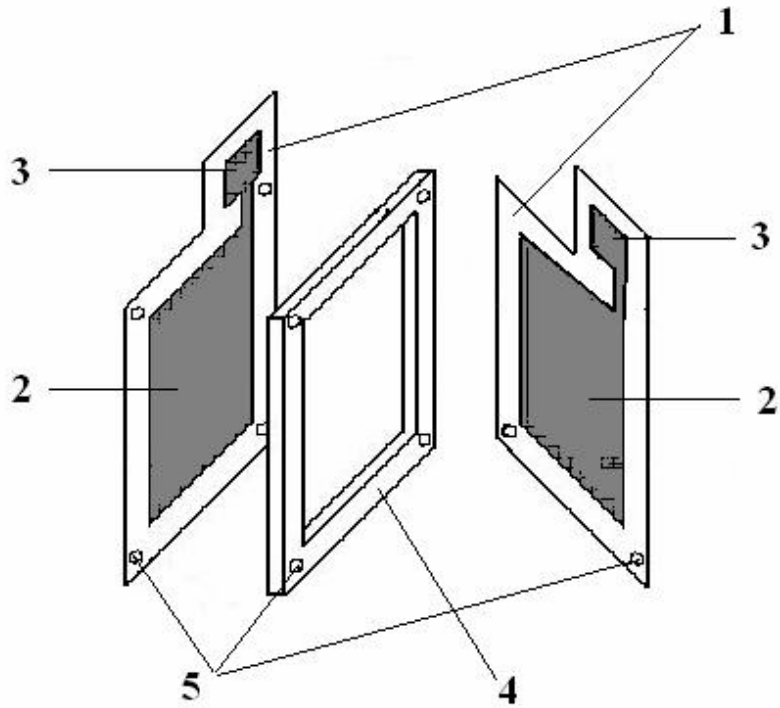


Рис. 2.3.1 Конструкция измерительной ячейки.

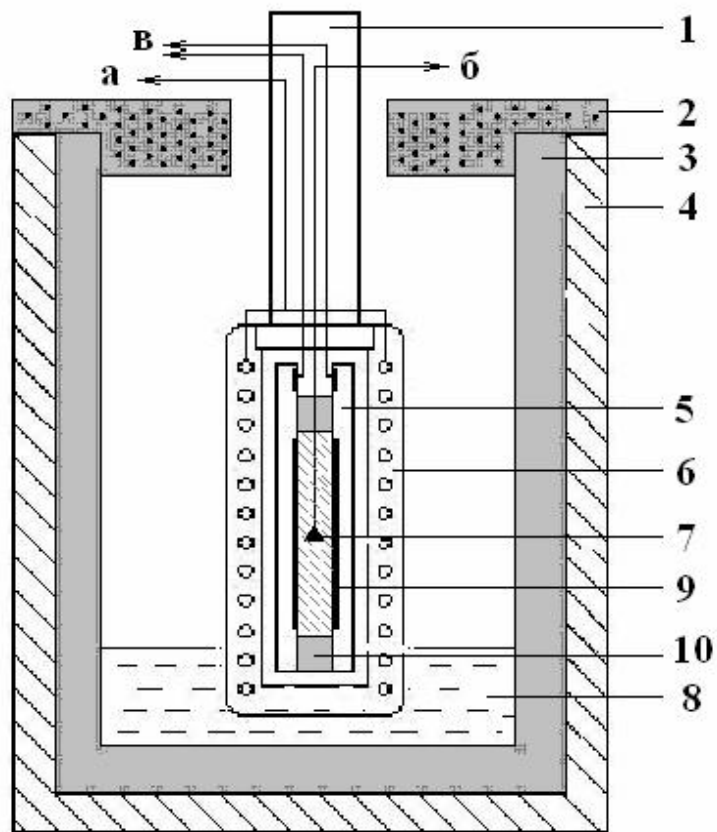


Рис. 2.3.2 Блок регулирования и измерения температур.
 а – выводы к источнику питания нагревательного элемента (Б5-71/2М),
 б – выводы к измерителю термо-ЭДС (вольтметр В7-54), в – выводы к
 измерителю R-L-C (Е7-14).

Охлаждение измерительной ячейки и нагревателя осуществляется как парами жидкого азота, так и непосредственно при контакте с жидким азотом. Нагревательный элемент выполнен в виде короба из оцинкованного железа (6), облегающего измерительную ячейку, на боковых поверхностях которого уложена бифилярно электронагревательная спираль. Между внутренними стенками нагревателя и измерительной ячейкой существует зазор, позволяющий добиться более однородного распределения теплового потока и, соответственно, нагрева измерительной ячейки. Для оценки мощности, передаваемой нагревателю, а, следовательно, и скорости нагревания, использовался стабилизированный источник питания Б5-71/2 М, позволяющий контролировать напряжение и силу тока, подаваемые в схему. Скорость нагрева измерительной ячейки выбиралась из расчета однородности прогрева образца во всех точках. В опытах она составляла $0,5 \div 1$ К/мин. Измерение температур производится с помощью медь-константановой термопары (7), которая крепится на стыке тефлоновой прокладки и образца в измерительной ячейке. Значения термо-ЭДС фиксировались цифровым вольтметром В7-54.

Оценка погрешности. В результате измерений электрофизических характеристик среды основная погрешность связана с точностью измерителя иммитанса Е7-14.

Учитывая, что $\varepsilon_1 = \frac{(C_{зЯ} - C_{ПЯ}) \cdot d_{зЯ}}{\varepsilon_0 \cdot S} + 1$, для относительной погрешности имеем:

$$\frac{\Delta \varepsilon_1}{\varepsilon_1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C}{(C_{зЯ} - C_{ПЯ})} \right)^2 + \left(\frac{\Delta d_{зЯ}}{d_{зЯ}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S} \right)^2} \quad (2.3.20)$$

Для определения величины $\frac{\Delta C}{(C_{зЯ} - C_{ПЯ})}$ необходимо учитывать, что исследователь во время эксперимента записывает показания прибора с точностью до 2 знака после запятой, округляя показания прибора. Таким образом, $\frac{\Delta C}{(C_{зЯ} - C_{ПЯ})}$ составило $\frac{0,02}{30,68 - 22,36}$ (взяты типичные данные при

$T=80\text{K}$). Величина $\frac{\Delta d_{3Я}}{d_{3Я}}$ при измерениях микрометром составляла $\frac{0,03}{1,75}$.

Соотношение $\frac{\Delta S}{S}$, исходя из того, что измерялись линейные параметры обкладок измерительной ячейки, можно представить в виде $2\frac{\Delta l}{l}$. При измерениях штангенциркулем эта величина составила $\frac{0,1}{53,8}$. В итоге величина

относительной погрешности $\frac{\Delta \varepsilon_1}{\varepsilon_1}$ составила 1,7 %.

Определение электрической проводимости осуществлялось, исходя из формулы $\sigma = \frac{G \cdot d}{S}$. Следовательно, для определения относительной погрешности можно воспользоваться формулой:

$$\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{\Delta G}{G}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d_{3Я}}{d_{3Я}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta G}{G}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d_{3Я}}{d_{3Я}}\right)^2 + \left(2\frac{\Delta l}{l}\right)^2} \quad (2.3.21)$$

В итоге имея $\frac{\Delta G}{G} = \frac{0,01}{10,77}$; $\frac{\Delta d_{3Я}}{d_{3Я}} = \frac{0,03}{1,75}$; $2\frac{\Delta l}{l} = \frac{0,1}{53,8}$, получаем для

величины относительной погрешности $\frac{\Delta \sigma}{\sigma}$ значение 1,7 %.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ЛЕД - ПЕСОК

§ 3.1 Объемный и гранулированный лед

3.1.1 Сравнительный анализ теплоемкости

Всестороннее исследование свойств подобных ДС невозможно осуществить без проведения калориметрических измерений. Посредством таких исследований удастся изучать фазовые переходы (ФП) в ДС в широком температурном диапазоне. Калориметрические измерения позволяют непосредственным образом определить род перехода, измерить его удельную теплоту и/или скачок теплоемкости, а также дают возможность идентифицировать различные фазовые состояния льда (воды) в ДС.

Лед, по мнению многих авторов [35,90,91], даже при низких температурах окружен квазижидким слоем, который может находиться под действием поверхностных сил, и его свойства (плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость и т.п.) отличаются от свойств объемной воды.

Проблема существования водной пленки не нова. Авторы монографий по физике льда не обходят ее стороной [159]. Термодинамический анализ позволяет связать эту проблему с фазовым переходом лед – вода, происходящим на поверхности льда. Превращение g молекул фазы лед в зародыш фазы “вода” согласно модели гетерофазных флуктуаций [113] соответствует возрастанию термодинамического потенциала

$$\Delta\Phi = (\varphi_B - \varphi_A)g + \alpha g^{2/3}, \quad 3.1$$

Однако, если флуктуационный переход совершается с поверхности льда, то

$$\Delta\Phi = (\varphi_B - \varphi_A)g + \alpha g \quad 3.2$$

где $\varphi_B - \varphi_A$ - разность химических потенциалов воды и льда, α - энергия поверхностного натяжения в расчете на одну молекулу, g - число молекул во флуктуации. Величина α на границе лед - вода составляет $0,029 \text{ эВ}$.

$$\text{В соответствии с [113] величина } \varphi_B - \varphi_A \text{ равна } \varphi_B - \varphi_A = - \int_{T_0}^T \frac{\lambda}{t} dt, \quad 3.3$$

где λ - теплота плавления на одну молекулу льда, а T_0 - температура плавления. Для льда $\lambda = 0,0622 \text{ эВ}$.

Тогда вероятность перехода определяется

$$\omega = \exp\left(-\left\{\frac{\lambda}{kT}\left(\frac{T_0 - T}{T_0}\right)g - \frac{\alpha}{kT}g\right\}\right) = \left(\exp\left(-\frac{\lambda + \alpha}{kT}\right)\right)^g \cdot \left(\exp^{\frac{\lambda}{kT_0}}\right)^g \quad 3.4$$

Второй множитель равен 14^g . В итоге вероятность перехода можно определить $\omega = Ae^{-\frac{(\lambda + \alpha)g}{kT}} = Ae^{-\frac{\Delta E}{kT}}$, где ΔE - энергия активации процесса перехода льда в воду.

Авторы [65] по результатам исследований методом ядерного магнитного резонанса приводят значение $\Delta E = 0,069 \div 0,077 \text{ эВ}$. В работе [64] из рисунка, изображающего температурную зависимость толщины пленок жидкой воды, следует, что толщина пленки воды при $T = 260 \text{ K}$ составляет $0,5 \text{ нм}$. Это значение соответствует 2 слоям молекул воды, что маловероятно.

Вместе с тем анализ главы, посвященной поверхности льда в работе [159] свидетельствует о нерешенности проблемы существования водной пленки на поверхности льда. Поэтому остается актуальной постановка экспериментов по изучению динамики формирования и поведения пленок воды на поверхности льда.

Для увеличения возможностей калориметрии в исследовании энергетики поверхностных явлений необходимо увеличение отношения площади к объему. Такую возможность предоставляет исследование гранулированного льда.

Первоочередной задачей лабораторных исследований было изучение температурных зависимостей удельной теплоемкости ГЛ в широком

температурном интервале $(-180 \div 0^\circ\text{C})$ и выявления закономерных отличий в свойствах от объемного льда.

Условия проведения эксперимента и методика расчета удельной теплоемкости вещества образца по экспериментальным результатам, а также об особенностях подготовки образцов подробно описаны в главе 2.

На рисунке 3.1.1 представлена температурная зависимость удельной теплоемкости гранулированного и объемного льдов.

Анализ графиков показал, что с ростом температуры и при приближении ее к значениям $(-7 \div -5)^\circ\text{C}$, теплоемкость образца увеличивается плавно, монотонно, без каких-либо линейных участков или экстремумов. При достижении указанного интервала температур наблюдается резкое возрастание теплоемкости. Такое поведение удельной теплоемкости на подобных графиках в калориметрии соответствует предплавлению льда. [49]

Однако следует отметить, что, во-первых, значения удельной теплоемкости гранулированного льда меньше, чем объемного льда, во всем интервале температур. Этот факт может быть связан с тем, что в гранулированном льду происходят процессы, сопровождаемые выделением энергии, которых нет в объемном льду. Во-вторых, наблюдается нарушение линейности температурной зависимости удельной теплоемкости для гранулированного льда, что может быть связано с формированием пленки воды на поверхности льда.

Используя формулу

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_{об} dT - \int_{T_1}^{T_2} C_{гр} dT, \quad 3.5$$

где T_1 и T_2 – температура начала и конца эксперимента соответственно, $C_{об}$ и $C_{гр}$ – удельные теплоемкости объемного и гранулированного льда соответственно, можно оценить, на сколько больше объемный лед поглощает

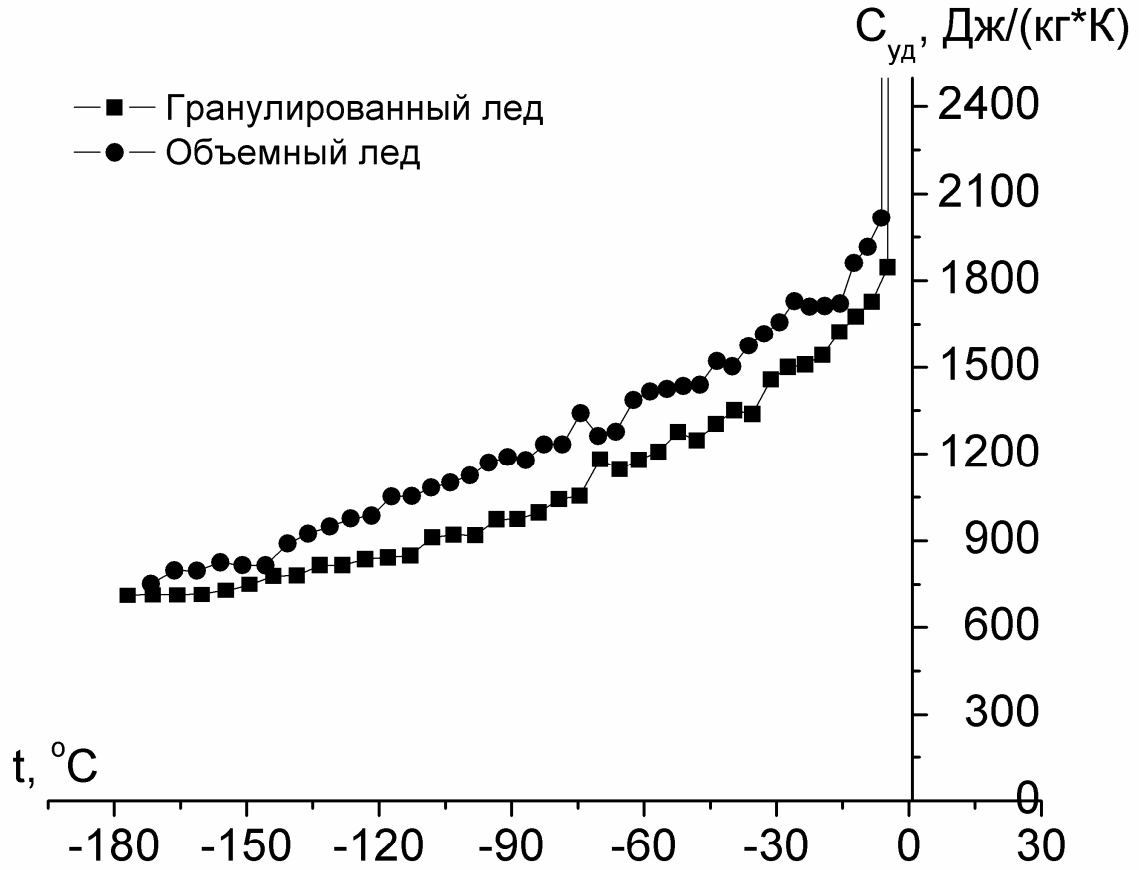


Рис. 3.1.1 Температурная зависимость гранулированного и объемного льда

энергии на плавление единицы масса образца по сравнению с гранулированным льдом. Исходя из сравнительной температурной зависимости для гранулированного и объемного льда (рис. 3.1.1) $\Delta Q_1 \approx 21,5$ кДж/кг, что свидетельствует о том, что в гранулированном льду имеется источник выделения энергии, которая и позволяет использовать меньшее количество теплоты для нагрева образца.

Для выявления причин такого аномального поведения зависимости $C_{\text{уд}} = f(t)$ гранулированного льда необходимо проведение дополнительных экспериментов по измененной методике.

3.1.2 Сдвоенные эксперименты

Данная серия отличалась от первой тем, что в ходе эксперимента образец подвергался повторному замораживанию, т.е. измерения проводились в два прохода. Первый проход начинался сразу же после получения гранулированного льда и длился до тех пор, пока система не нагреется до температуры $-15 \div -10$ °С. Данный интервал температур был выбран из соображения того, что при температурах выше -10 °С начинается объемное предплавление льда, в результате которых происходят необратимые преобразования в структуре и свойствах дисперсной системы. При достижении обозначенной температуры образец повторно охлаждался до температуры жидкого азота, и эксперимент повторялся в обычном режиме.

Подобного рода методика позволит выявить, действительно ли в гранулированном льду происходят процессы, приводящие к избыточности энергии по сравнению с объемным льдом, о чем говорилось в предыдущем пункте, а также позволит избавиться от подозрений, связанных с точностью работы измерительной установки.

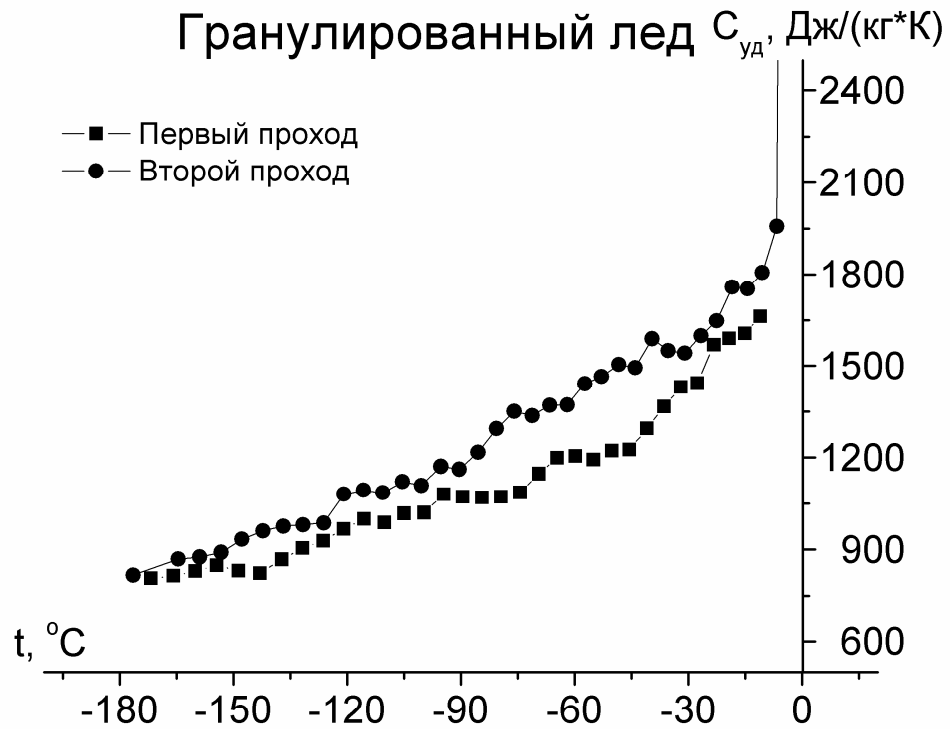
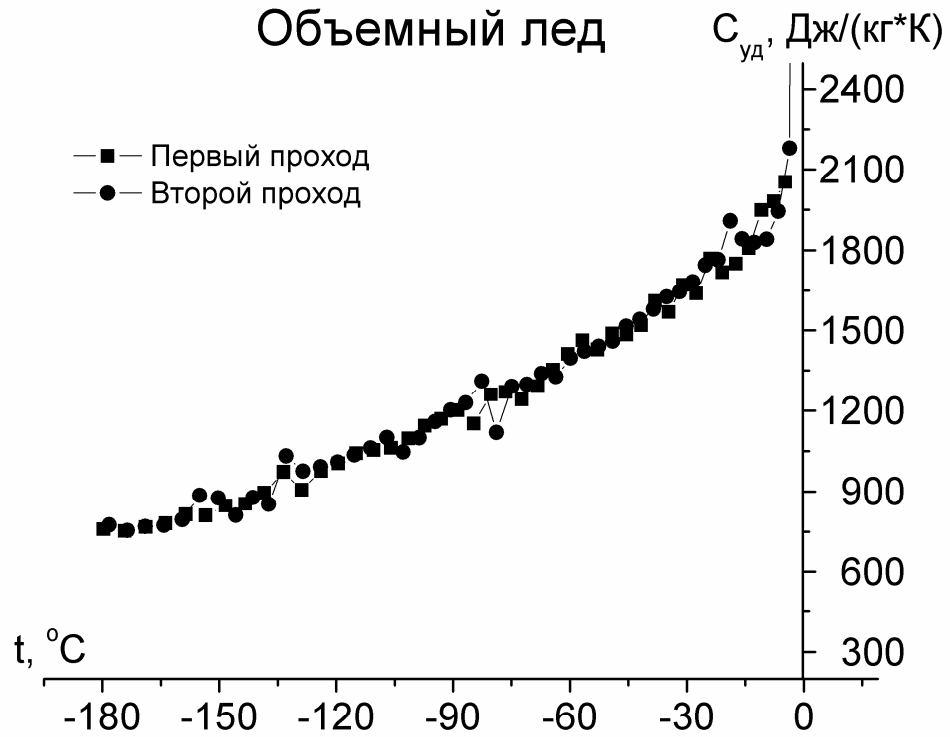


Рис. 3.1.2 Температурная зависимость гранулированного и объемного льда.

Сдвоенный эксперимент

Если температурные зависимости для одного образца в разных подходах будут подобны температурной зависимости представленной на рисунке 3.1.2 для гранулированного и объемного льдов, то можно будет сделать вывод о том, что в гранулированном льду и ДС на его основе происходят «неучтенные» процессы, которых нет в объемном льду.

На рисунке 3.1.2 представлены температурные зависимости удельной проводимости гранулированного льда и объемного льда, полученные по описанной выше методике.

Из рисунков видно, что, во-первых, температурная зависимость удельной теплоемкости гранулированного льда при первом проходе во всей области отрицательных температур ведет себя аналогичным образом, что и при первой серии экспериментов, т.е. значения теплоемкости несколько меньше, чем у объемного льда. При повторном проходе наблюдается увеличение теплоемкости до значений, близких к объемному льду.

Во-вторых, различий между значениями удельной теплоемкости при первом и втором проходах для объемного льда не наблюдается.

Эти факты свидетельствуют о том, что в гранулированном льду наблюдается выделение энергии, которое уменьшается при втором проходе.

Для полного соответствия анализа результатов п.3.1.1 и описанных выше экспериментов можно посчитать значение величины ΔQ_2 для гранулированного льда. Исходя из формулы 3.5 $\Delta Q_2 \approx 26,7$ кДж/кг, что хорошо согласуется с представленным в п. 3.1.1 результатом.

Исходя из всего выше сказанного, можно сделать вывод, что в гранулированном льду происходят процессы, которых нет в объемном льду.

Возможными причинами различий в результатах при сдвоенных экспериментах могут быть:

1. Изменение кристаллической структуры гранулированного льда. В силу специфики получения подобного льда можно предположить, что образуется, по крайней мере, одна из известных модификаций «экзотических», неустойчивых при нормальных условиях, льдов.

2. Наличие структурных дефектов в кристаллах льда. Появление дефектов также связано с особенностью получения гранулированного льда. При резком охлаждении капля воды рост кристаллов льда происходил практически мгновенно. В таком режиме могут сформироваться как *нульмерные (точечные)* дефекты кристаллической структуры, такие как вакансии, так и *одномерные* дефекты – дислокации. Дефекты повышают энергию кристалла, так как на их образование была затрачена определенная энергия.

3. Эффект смачивания, появление которого связано с существованием на поверхности льда квазижидкого слоя.

При нагреве образца в процессе эксперимента на поверхности гранул льда, возможно, образуется слой связанной воды, которая переходит на поверхность стенок измерительной ячейки. После того, как образовавшийся слой воды перешел с поверхности гранулы льда на стенки ячейки, лед снова начинает «подтаивать», что приводит к восстановлению водяного слоя. В результате эффекта смачивания происходит выделение энергии, которая и оказывает влияние на теплоемкость всей системы.

При повторном измерении эффект смачивания должен уменьшаться.

4. Эффект стекания жидкостной пленки в гравитационном поле. Водная пленка, покрывающая гранулы льда, вследствие действия силы тяжести по причине текучести, опускается в нижние слои гранул. Увеличение воды в нижних слоях переводит часть ее в ранг свободной, которая замерзает с выделением энергии. В дополнение к этому, спуск воды вниз приводит к заполнению межгранульного объема и уменьшению площади пленки воды, покрывающей гранулы (см. рис 3.1.3)

Первые две модели в рамках калориметрических исследований проверить достаточно сложно, так как изменение кристаллической структуры льда и появление дислокаций это не единственные процессы, протекающие в

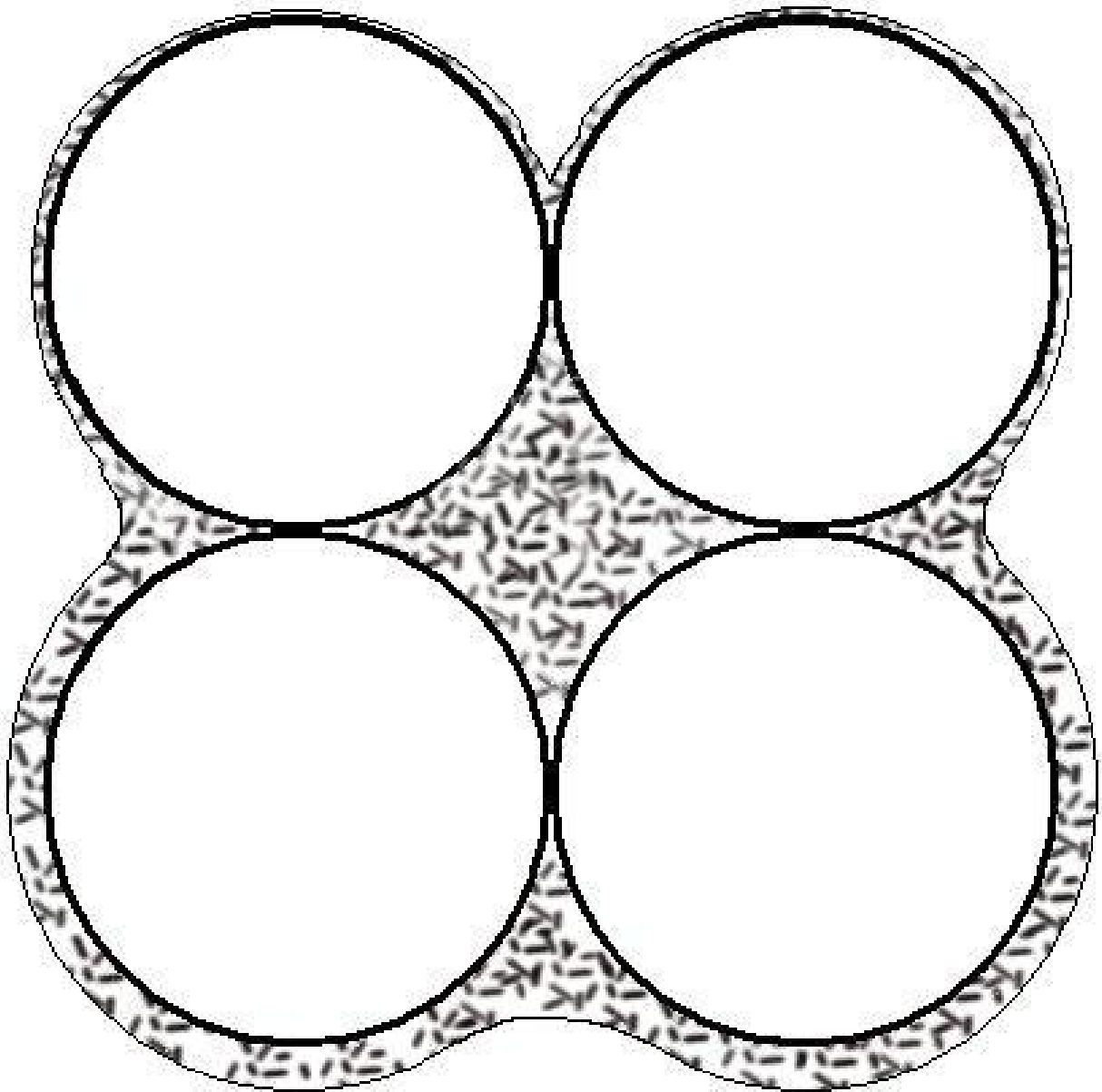


Рис. 3.1.3 Модель динамики водной пленки на поверхности гранул льда

системе. Выявить их без специального оборудования в нашей лаборатории напрямую не удастся.

Иначе обстоит дело с последними двумя моделями. В рамках калориметрических исследований в нашей лаборатории возможно провести эксперименты, которые, возможно, покажут, что в гранулированном льду действительно возникают эффект смачивания и переход воды из связанного состояния в свободное с последующей ее кристаллизацией.

3.1.3 Адсорбционная методика экспериментального обоснования существования пленки воды на поверхности гранул льда

Для экспериментального обоснования существования жидкостного слоя на поверхности гранул льда был проведен эксперимент. Так как, по мнению многих авторов, на поверхности льда образуется жидкий слой, то его можно отделить каким-нибудь материалом, который обладает высокой адсорбцией. Для воды, в данном случае, хорошо подойдут обычные бумажные носовые платки.

Методика проведенного эксперимента заключалась в следующем. Обычный бумажный носовой платок имеет трехслойную структуру, поэтому для проведения эксперимента слои разделялись и разрезались на квадраты площадью 10 см^2 (промокашки), после чего каждая промокашка взвешивалась. Затем все они помещались в термокамеру, температура в которой поддерживалась практически неизменной $-12 \div -10 \text{ }^\circ\text{C}$, для охлаждения. Это необходимо для того, чтобы при соприкосновении со льдом промокашка не оказывала влияния на плавление льда, так как это могло бы привести к увеличению количества переданной ей воды с поверхности отдельно взятой гранулы льда.

Гранулированный лед после получения, взвешивался и также помещался в термокамеру. Масса льда использованного в эксперименте была 3,4 г.

Эксперимент начинался после того, как в системе наступит термодинамическое равновесие. Лед, дабы минимизировать трение между

гранулами, чашкой Петри и промокашкой, осторожно рассыпался по промокашке равномерным слоем и находился на ней в течение нескольких секунд, после чего осторожно пересыпался обратно в чашку. После этого промокашка взвешивалась и откладывалась в сторону. Описанные выше манипуляции проделывались с новой промокашкой. Всего было проведено 70 циклов. Далее определялась масса оставшегося льда, которая составила 1,9 г. Определив разность масс промокашек до взаимодействия с гранулированным льдом и после, было выяснено, что в результате эксперимента промокашками было впитано $1,5 \pm 0,1$ г. жидкости, что согласуется с расчетами по массе льда и свидетельствует о существовании пленки воды на поверхности гранул льда.

3.1.4 Влияние гидрофобной пленки на стенках измерительной ячейки на результат измерения удельной теплоемкости

Для проверки гипотезы о существовании эффекта смачивания был проведен эксперимент, отличие которого от описанного в п. 3.1.2 эксперимента заключалось в том, что на внутреннюю часть измерительной ячейки была нанесена тонкая пленка парафина. Парафин, являясь гидрофобным материалом, обеспечивает изоляцию стенок ячейки от гранулированного льда, тем самым должен исключаться эффект смачивания стенок измерительной ячейки. Результат эксперимента представлен на рисунке 3.1.4. Для удобства анализа на рисунке также представлен второй проход температурной зависимости удельной теплоемкости гранулированного льда без гидрофобной пленки.

Из рисунка видно, что при наличии гидрофобной пленки различия в значениях теплоемкости гранулированного льда в разных проходах практически не наблюдается, в то время как без гидрофобной пленки значения удельной теплоемкости во втором проходе увеличиваются. Этот

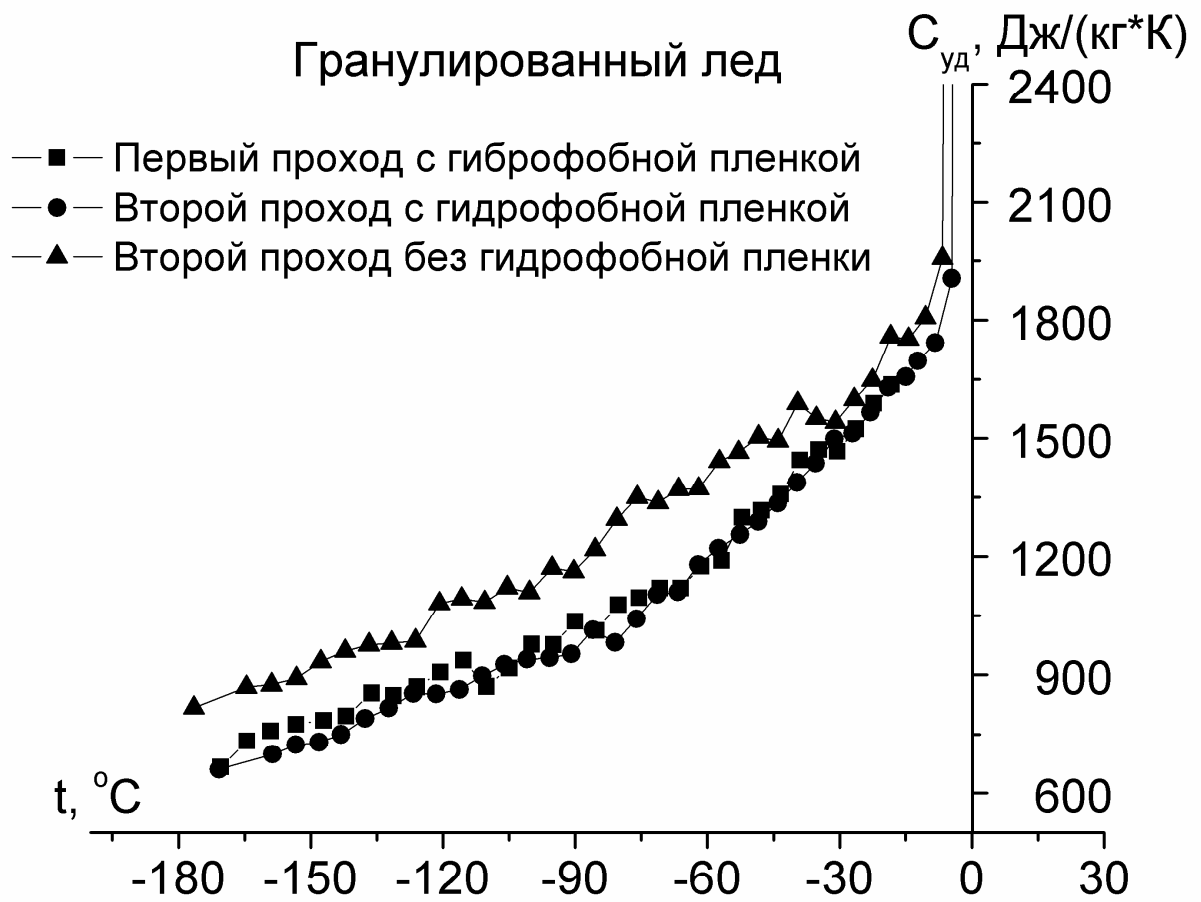


Рис. 3.1.4 Температурная зависимость удельной теплоемкости гранулированного льда. Эксперимент с гидрофобной пленкой

факт свидетельствует о том, что при повышении температуры на поверхности гранулированного льда начинает формироваться жидкостный слой, который при достаточно большой толщине может переходить на соседние поверхности, т.е. происходит **эффект смачивания** стенок измерительной ячейки.

Также обращает на себя внимание тот факт, что, как и в предыдущих экспериментах, значения теплоемкости гранулированного льда меньше, чем объемного. Этот факт может косвенно подтверждать реструктуризацию кристаллической решетки, но, вероятнее всего, это является подтверждением четвертой модели рассмотренной выше. Т.е. речь идет о переходе связанной воды в свободную. Исключив в этом эксперименте поверхность измерительной ячейки, мы тем самым исключили поверхность, участвующую в эффекте смачивания. Но гранулы льда все также покрываются жидкостным слоем при увеличении температуры. При достижении некоторой толщины данного слоя наступает такой момент, когда он уже не способен удерживаться вокруг гранулы льда и под действием силы тяжести и капиллярного эффекта стекает ко дну ячейки, т.е. связанная вода переходит в свободную. Весь этот процесс происходит при достаточно низких температурах, чтобы образовавшаяся свободная вода вновь кристаллизовалась. Таким образом, энергия, которая выделяется в результате этого процесса и оказывает влияние на удельную теплоемкость.

3.1.5. Энергетика образования пленки воды на поверхности льда

На рис. 3.1.5 представлены результаты изучения температурных зависимостей удельной теплоемкости объемного и гранулированного льда.

Обращает на себя внимание два факта требующих объяснения. Первый факт – различие в температурных зависимостях удельных теплоемкостей объемного и гранулированного льда. Если для объемного льда функция $C_{уд} = f(T)$ практически линейна, то для гранулированного льда $C_{уд}$ как функция от температуры явно нелинейная.

Второй факт связан с различием общей энергии, расходуемой на нагревание образцов: $Q_{об} = \int C_{y\delta}^{об} dT$ и $Q_{ep} = \int C_{y\delta}^{ep} dT$. Причем $Q_{об} > Q_{ep}$

В п. 3.1.1 было высказано предположение, что, нарушение линейности связано с формированием пленки воды на поверхности льда. Вероятнее всего, что процесс образования пленки воды с изменением температуры происходит по флуктуационному механизму. Температурная зависимость концентрации флуктуаций имеет вид $n_f = n_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$, 3.6

где ΔE - энергия, затрачиваемая на переход одной флуктуации в жидкую фазу (энергия активации). Тогда вклад в теплоемкость процесса образования пленки воды можно представить в виде $\Delta C_{y\delta} = \Delta E \frac{dn_f}{dT}$, 3.7

где n_f - число флуктуаций на единицу массы. Исходя из (3.6) и (3.7) получаем

$$\Delta C_{y\delta} = \frac{\Delta E^2 n_0}{T^2 k} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad 3.8$$

Для проверки зависимости строится график $\ln(\Delta C \cdot T^2) = f(1/T)$.

$$\text{Согласно (3.8) } \ln(\Delta C_{y\delta} \cdot T^2) = \ln\left(\frac{\Delta E^2 n_0}{k}\right) - \frac{\Delta E}{kT} \quad 3.9$$

Для нахождения $\Delta C_{y\delta}$ в диапазоне температур $-107 \div -4$ °С, строим линейную зависимость $C_{y\delta}(T)$ для интервала температур $-165 \div -107$ °С и экстраполируем ее на указанный температурный интервал (рис. 3.1.6), в результате чего находим

$$\Delta C_{y\delta} = C_{y\delta}^{экср} - C_{y\delta}^{экстрап}.$$

График зависимости $\ln(\Delta C_{y\delta} \cdot T^2) = f(1/T)$ представлен на рис. 3.1.7.

Коэффициент линейной функции от $1/T$ составляет $\frac{\Delta E}{k}$, что позволяет найти энергию активации, которая равна $\Delta E = 0,16 \text{ эВ}$. Учитывая, что

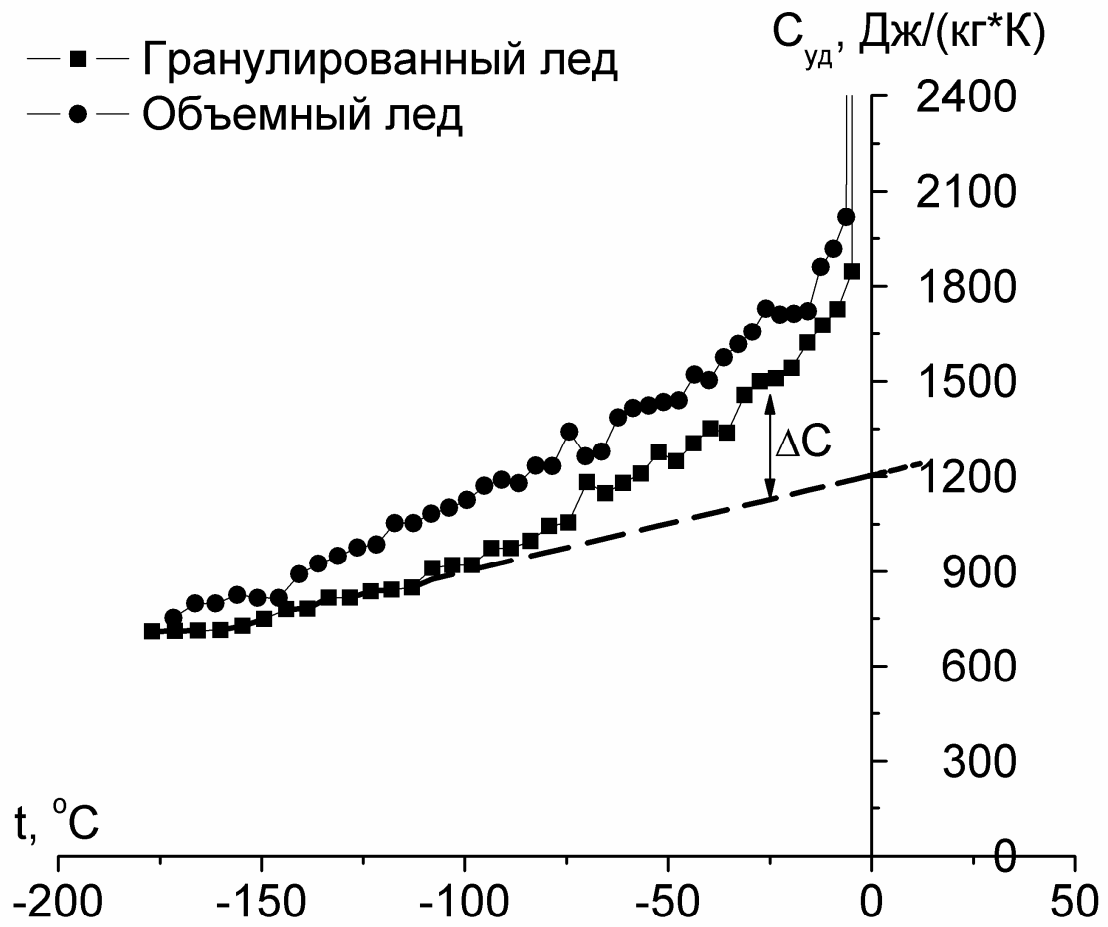


Рис. 3.1.5 Температурные зависимости удельной теплоемкости объемного и гранулированного льда

$$g = \frac{\Delta E}{\lambda + \alpha}, \quad 3.10$$

где g - число молекул в одной флуктуации, α - энергия поверхностного натяжения в расчете на одну молекулу (на границе лед – вода составляет $0,029 \text{ эВ}$), λ - теплота плавления на одну молекулу льда ($\lambda = 0,0622 \text{ эВ}$), получаем, что на одну флуктуацию в среднем приходится 1 - 2 молекулы.

Также весьма любопытным было определить число молекул перешедших из льда в воду в диапазоне температур $-107 \div -4 \text{ }^\circ\text{C}$. Для этого мы нашли общее количество теплоты (Q), израсходованное на увеличение

водяной пленки, как
$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{\text{уд}} dT \quad 3.11$$

Расчет показал, что $Q = 22,5 \text{ кДж / кг}$.

Тогда число молекул воды участвующих в фазовом переходе равняется

$$N = \frac{Q}{\lambda + \alpha} \quad 3.12$$

и оно составляет $1,54 \cdot 10^{24} \frac{1}{\text{кг}}$. Учитывая размеры используемых в

эксперименте гранул ($d = 90 \text{ мкм}$) можно определить количество гранул в

килограмме ($n = 2,8 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{кг}}$). Зная поверхность гранул $S = 4\pi r^2$ 3.13

определим общую поверхность в расчете на 1 кг гранулированного льда. Она

составила $S = 72 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$. Это означает, что в процессе фазового перехода с

единицы поверхности льда участвовали $2,1 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{м}^2}$ молекул.

Учитывая, что число молекул на единице поверхности можно оценить как $N_s = N_v^{2/3}$, 3.14

где N_v - концентрация молекул в 1 м^3 ($N_v = 3 \cdot 10^{28} \frac{1}{\text{м}^3}$), для N_s получаем

$9,6 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{м}^2}$. Это позволяет утверждать, что в температурном интервале

$-107 \div -4 \text{ }^\circ\text{C}$ участвовало 2250 молекулярных слоев воды.

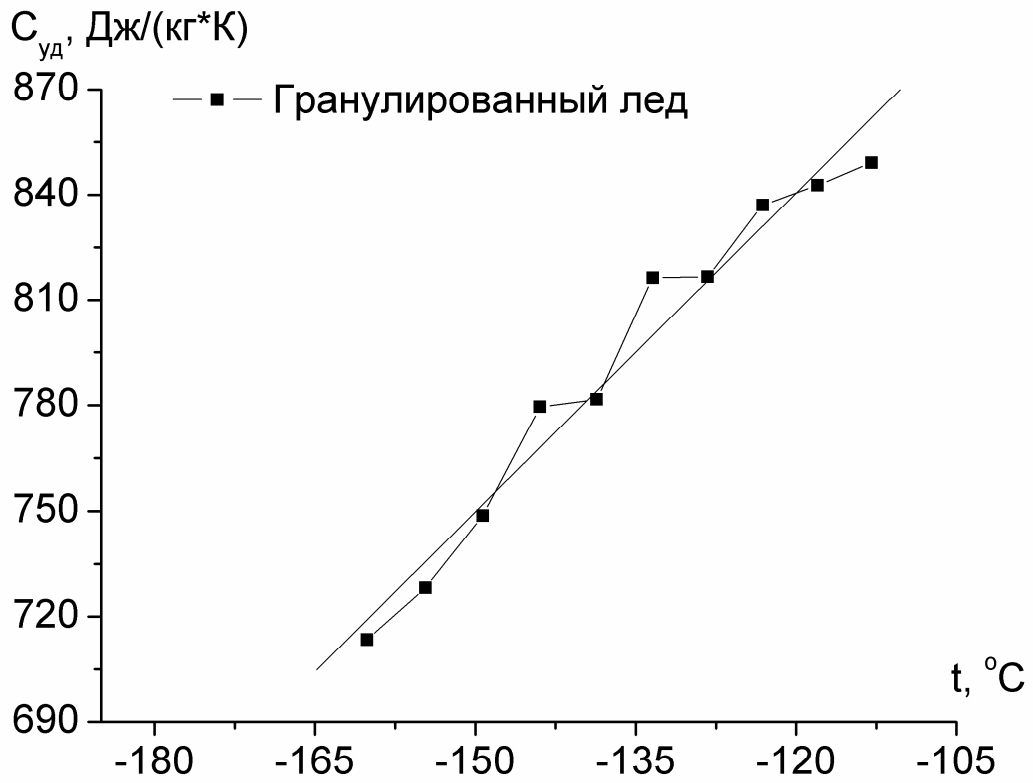


Рис. 3.1.6 Экстраполяция температурной зависимости удельной теплоемкости гранулированного льда

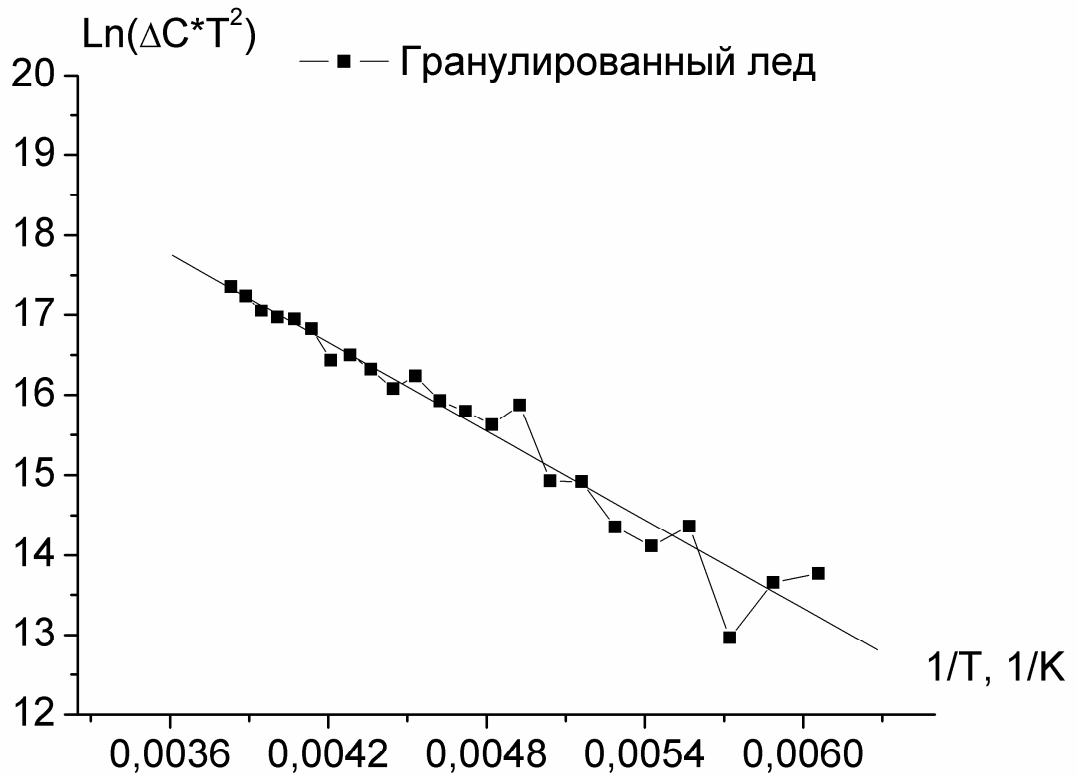


Рис. 3.1.7 Температурная зависимость расчетной величины $\Delta C_{уд} \cdot T^2$

Хотелось бы отметить внутреннюю согласованность результатов. Количество молекул на поверхности должно быть равно

$$n_0 = \frac{n_s \cdot A \cdot S}{g}, \quad 3.15$$

$$\text{Значение } n_0 \text{ определяется по значению } B = \ln \left(\frac{\Delta E^2 n_0}{k} \right), \quad 3.16$$

полученному в эксперименте ($B = 24,41$). Тогда $n_0 = \frac{e^B \cdot k}{\Delta E^2} \approx 8,5 \cdot 10^{26}$.

Следовательно, количество молекул на единице поверхности будет определяться как $n_s = \frac{n_0 \cdot g}{A \cdot S} = 1,2 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{м}^2}$, что близко к значению $2,1 \cdot 10^{22} \frac{1}{\text{м}^2}$ для числа молекул участвующих в фазовом переходе с единицы поверхности льда, полученному через количество теплоты.

Учитывая геометрию кристаллической структуры льда можно оценить толщину водной пленки на поверхности льда при температуре -4°C .

$$d = d_0 n_{\text{слоев}}, \quad 3.17$$

где $d_0 = 0,276 \text{ нм}$. Тогда $d = 0,621 \text{ мкм}$.

Полученное число слоев не означает, что реальная толщина пленки $d = 0,621 \text{ мкм}$. Причина кроется в том, что удаленные от поверхности молекулы воды под действием силы тяжести стекают вниз измерительной ячейки. Эта вода является свободной, а, следовательно, должна замерзнуть с выделением количества теплоты, которое обуславливает различие $C_{\text{yd}}^{\text{об}}$ и $C_{\text{yd}}^{\text{сп}}$ (рис. 3.1.5). Это количество теплоты можно определить по формуле

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_{\text{yd}}^{\text{об}} dT - \int_{T_1}^{T_2} C_{\text{yd}}^{\text{сп}} dT, \quad 3.18$$

где T_1 и T_2 – температура начала и конца эксперимента соответственно, $C_{\text{yd}}^{\text{об}}$ и $C_{\text{yd}}^{\text{сп}}$ – удельные теплоемкости объемного и гранулированного льда соответственно.

Расчет по этой формуле (3.18) показал, что $\Delta Q_1 = 21,5 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$. Это означает, что в процессе кристаллизации участвовало $1,47 \cdot 10^{24} \frac{1}{\text{кг}}$ молекул. Сравнив полученный результат с ранее приведенным для числа молекул участвовавших в фазовом переходе лед – вода, видим близость полученных чисел. Следовательно, реального увеличения толщины пленки на поверхности гранул льда не происходит за счет стекания части воды, участвовавшей в фазовом переходе лед – вода.

Хочется отметить ряд фактов изложенных в литературе в последние годы и имеющих прямое отношение к обсуждаемой проблеме. В работе [35] наблюдался эффект восстановления поверхности льда после индетирования льда при измерениях микротвердости. Поверхностный квазижидкий слой льда (КЖС) стремясь к минимуму поверхностной энергии, естественно, “залечивает раны” на поверхности льда. Этому факту способствует текучесть КЖС в гравитационном поле Земли. Скатывающаяся в лунки вода является переохлажденной и начинается типичный процесс роста микрокристаллов льда и их последующая перекристаллизация.

В работе [90] Рыжкиным И.А. и Петренко В.Ф. описан эксперимент Фарадея, связанный с наблюдением роста перемычки между приведенными в соприкосновение ледяными шарами, подвешенными на нитях. Диффундирующие с верхней части шаров молекулы воды КЖС удерживаются капиллярным эффектом. КЖС в области соприкосновения растет по толщине. Это приводит к нарушению динамического равновесия между граничащими поверхностью льда и КЖС. В итоге состояние воды вблизи границы становится квазисвободным и вода замерзает.

В работе [91] предпринята попытка построения теории квазижидкого слоя льда на основе теории суперионного фазового перехода первого рода. С сожалением приходится отметить, что приводимая авторами толщина КЖС при $t = -10^\circ\text{C}$ близка к межатомному расстоянию. Слой в 1 атом трудно

назвать слоем и этот результат не согласуется с приведенным в настоящей работе.

3.1.6 Временная зависимость энерговыделения в гранулированном льду

В предыдущих экспериментах было обнаружено, что в гранулированном льду происходят тепловые явления. Эти тепловые явления связаны с протеканием эффекта смачивания, в результате чего происходит выделение некоторого количества теплоты, которое приводит к увеличению температуры исследуемого образца по сравнению с окружающей средой. Особенно это должно быть заметно при достаточно низкой температуре окружающей среды. Для более детального рассмотрения данной ситуации был проведен эксперимент, суть которого заключалась в длительном выдерживании гранулированного льда при температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и снятии разности температур между ячейкой с образцом и окружающей средой.

Для проведения этого эксперимента в ячейку, с заранее прикрепленным концом термодпары, помещался гранулированный лед, и вся эта система помещалась в герметичный сосуд с азотной атмосферой. Азотная атмосфера была необходима для того, чтобы исключить влияния паров воды, содержащихся в атмосфере, на результат эксперимента, так как они будут конденсироваться на поверхности гранулированного льда, что приведет к его «спеканию» и нарушению чистоты эксперимента.

Затем герметичный сосуд помещался в термокамеру охлажденную до температуры $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура термокамеры регулировалась с помощью термостата и измерялась с помощью термодпары идентичной той, что использовалась для измерения температуры образца.

Эксперимент проводился в течение 71 суток.

Результат эксперимента представлен на рисунке 3.1.8

Из графика видно, что в первые часы эксперимента наблюдается уменьшение разности температуры с 7 до $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, это объясняется тем, что

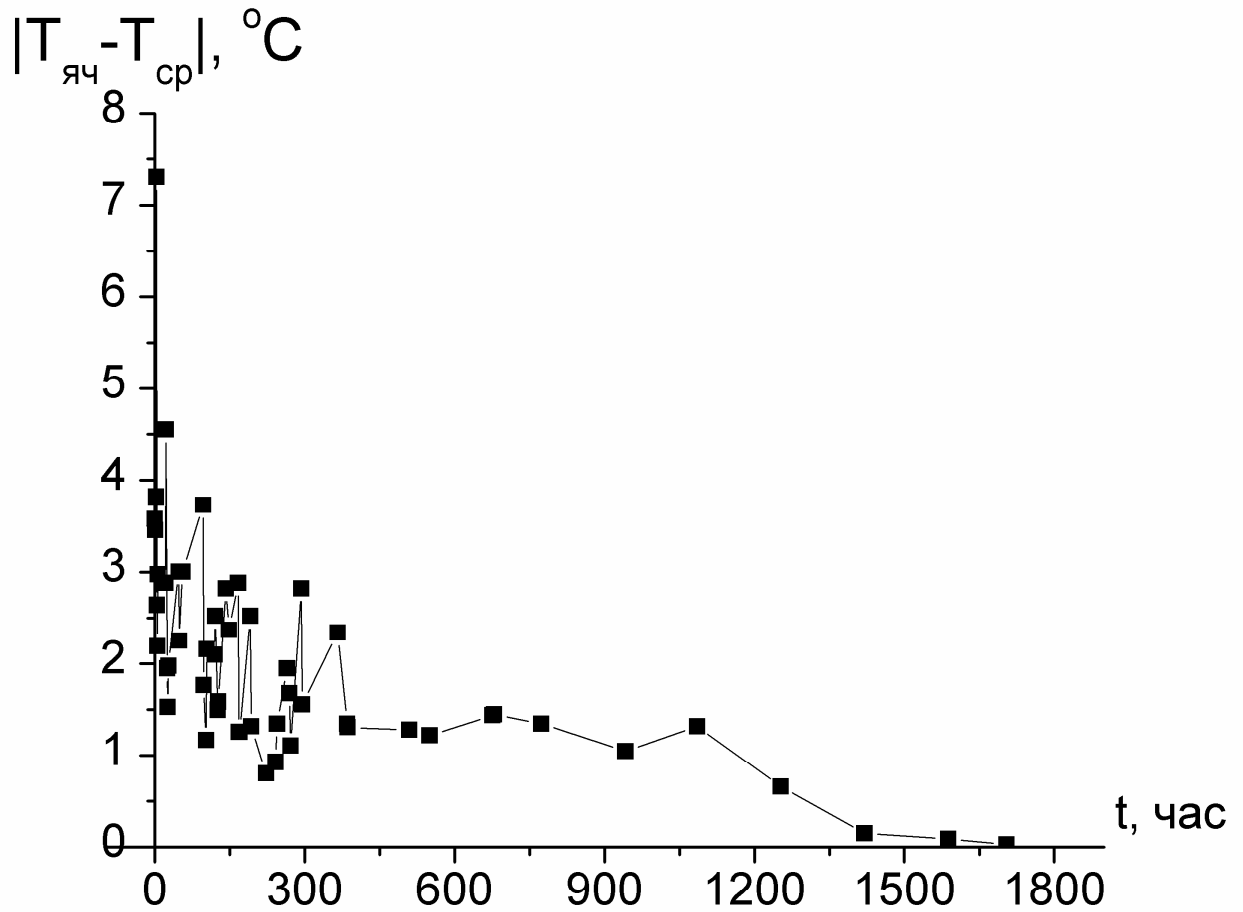


Рис. 3.1.8 Временная зависимость разности температур ячейки с гранулированным льдом и окружающей средой, при температуре -30 °C.

система приходила в тепловое стационарное состояние. Затем, по мере увеличения времени протекания эксперимента, разность температур находится на постоянном уровне в пределах 1,5 °С. В данном состоянии система находится на протяжении 600 часов. После чего наблюдается ее постепенное уменьшение, что свидетельствует об уменьшении процесса кристаллизации по причине заполнения межпорового пространства замерзшим льдом.

Колебательный процесс, который наблюдается в начале эксперимента, вероятнее всего связан с бурным прохождением двух процессов. Первый – это формирование свободной воды путем спуска образовавшегося на поверхности гранул льда жидкого слоя на дно ячейки под действием силы тяжести и капиллярного эффекта, в результате чего температура в ячейке понижалась. Второй - это замерзание свободной воды, что приводило к выделению энергии и, как следствие, повышению температуры.

Стабильную разность температур между окружающей средой и образцом можно объяснить выравниванием энерговыделения при кристаллизации и уменьшением поверхностной энергии с одной стороны и поглощением энергии на восстановление квазижидкого слоя с другой.

3.1.7 Экспериментальное подтверждение эффекта стекания

Утверждение об образовании свободной воды, путем спуска жидкостного слоя с гранул льда на дно измерительной ячейки под действием силы тяжести и капиллярного эффекта с последующим ее замерзанием, требовало дополнительной проверки, в результате чего было проведено 2 эксперимента. Методика первого заключалась в следующем. На дно герметично закрывающегося сосуда предварительно намораживался слой льда, в который на равноудаленном расстоянии, около 2 см, помещались ледяные стержни, диаметром 5 мм и длиной 5 см. Затем в сосуде создавалась азотная атмосфера, и он герметично закрывался. Азотная атмосфера создавалась с целью удаления водяных паров, которые могли бы

конденсироваться на стенках сосуда и исследуемых стержнях, что оказывало бы отрицательное действие. Эксперимент длился 86 дней, на протяжении которых, с периодичностью в $7 \div 10$ дней проводилась фотосъемка. Анализ результатов показывает, что происходит увеличение толщины ледяного основания в районе расположения стержней на 3 мм. Также следует отметить, что поперечный размер стержней, с течением времени оставался постоянным, равным 5 мм. Эти факты говорят о том, что жидкостный слой обладает текучестью даже в области температур $-32 \div -25$ °С.

Второй эксперимент проводился по схожей методике, только вместо ледяных стержней использовался снег. Анализ полученных результатов показывает, что с течением времени структура снега меняется от рыхлой до кристаллической. В результате этого выделилось 3 слоя.

Первый слой располагается на границе с воздухом и представляет собой скопление мелкодисперсных кристаллов смерзшихся между собой. Образование данного слоя вероятнее всего связано с тем, что у снежинок на поверхности иголок существует избыточное поверхностное натяжение, и со временем, переходя в равновесное состояние, снежинки превращаются в гранулы льда.

Второй слой находится в толще образца и состоит из скопления крупных монокристаллов. Рост кристаллов связан с эффектом перекристаллизации.

Третий слой находится у основания сосуда и представляет собой уплотненный слой кристаллов, который переходит в объемный лед.

Данные результаты позволяют дать новое качественное описание появлению наста в зимний период.

По общим представлениям наст образуется либо в результате подтаивания и последующего замерзания снега, либо в результате ветрового уплотнения. Однако из нашего эксперимент видно, что даже при постоянной отрицательной температуре и абсолютном отсутствии ветра на поверхности льда появляется корка льда благодаря наличию на поверхности снежинок квазижидкого слоя.

§ 3.2 Калориметрические исследования механической смеси гранулированный лед – песок

3.2.1 Температурные зависимости удельной теплоемкости механической смеси гранулированный лед – песок

В предыдущем параграфе было показано, что при переходе льда от объемного к гранулированному последнем начинают проходить процессы, которые приводят к избыточности энергии внутри исследуемой системы. Так же были высказаны и обоснованы предположения о возможных причинах появления этой избыточной энергии. В частности были высказаны две модели, которые связаны с эффектом смачивания стенок измерительной ячейки и переходом поверхностно связанной воды в свободное состояние. Для того чтобы окончательно убедиться в правомерности данных гипотез необходимо провести исследования более сложной системы, на примере механической смеси гранулированный лед – песок. Выбор данной системы для исследования был не случаен, так как, во-первых, в рамках исследований нашей лаборатории теплофизические свойства песка были достаточно хорошо изучены. Во-вторых это позволит увеличить удельную поверхность, на которой происходит эффект смачивания за счет распределения гранул песка по всему объему исследуемой системы, а также за счет варьирования количества песка системе.

Исследования механической смеси гранулированного льда – песка проводились по той же методике, что и исследования чистого гранулированного льда. Первые эксперименты были направлены на то, чтобы выявить отличия в теплофизических свойствах механической смеси от обычного очищенного от посторонних примесей песка.

На рисунке 3.2.1 представлены температурные зависимости удельной теплоемкости ($C_{уд}$) смеси для различных объемных соотношений компонент в широком температурном интервале ($-180\div 0^{\circ}\text{C}$). Для удобства рассмотрения и чтобы не загромождать рисунки были выбраны соотношения

наиболее отличительные по значениям удельной теплоемкости. В указании соотношения первая цифра означает объемное содержание гранулированного льда, вторая – объемное содержание песка. Графики представлены попарно для близлежащих соотношений.

Анализ графиков зависимости удельной теплоемкости механической смеси от температуры $C_{уд} = f(t)$ при различных соотношениях показал, что при приближении температуры к значениям $(-7 \div -5)^\circ\text{C}$, теплоемкость образцов увеличивается плавно, монотонно без каких либо экстремумов. Для всех образцов, кроме, естественно, сухого песка, наблюдается резкое возрастание теплоемкости вблизи 0°C , которое на подобных графиках в калориметрии соответствует предплавлению льда. [49]

При детальном рассмотрении представленных графиков можно отметить следующее: удельная теплоемкость сухого песка в области отрицательных температур изменяется монотонно, без каких-либо особенностей, увеличиваясь при повышении температуры.

Обращает на себя внимание тот факт, что различие в теплоемкости для сухого песка и смеси с соотношением компонент 3:7 минимально и проявляется только при температурах выше -110°C . По мере того как объемная доля льда в смеси увеличивается, происходит увеличение теплоемкости, при этом ее значения стремятся к значениям гранулированного льда, но не достигают их. Т.е. механическая смесь гранулированный лед – песок обладает еще большей избыточной энергией, чем просто гранулированный лед. Сей факт можно объяснить увеличением удельной поверхности на которой происходит эффект смачивания.

Если в экспериментах с гранулированным льдом в эффекте смачивания участвовали только стенки измерительной ячейки (рис. 3.1.1), то при добавлении небольшого количества песка (рис. 3.2.1, соотношение 7:3) эффект смачивания начинает происходить и на поверхности гранул песка,

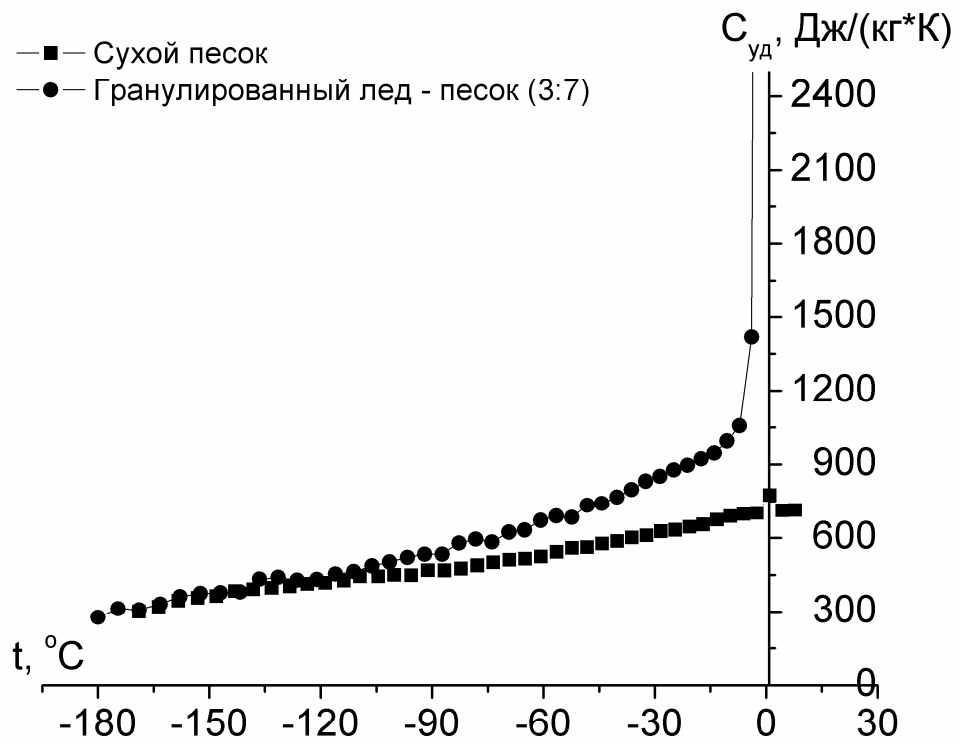
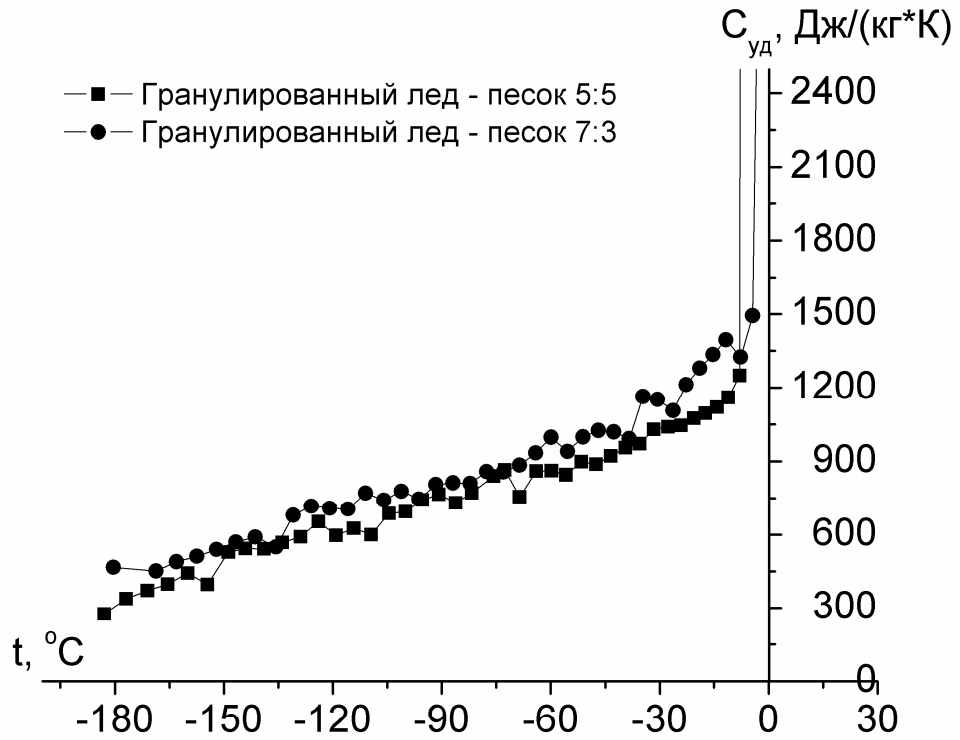


Рис. 3.2.1 Температурная зависимость удельной теплоемкости механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент (указана на графиках) от температуры.

что приводит к увеличению выделяемой энергии и соответственно к уменьшению удельной теплоемкости.

С другой стороны чем больше объемное содержание в системе песка, тем больший эффект он оказывает. Это объясняет тот факт, что при соотношении 5:5 и 3:7, т.е. когда в системе льда становится все меньше, значения удельной теплоемкости смеси стремятся к значениям удельной теплоемкости сухого песка.

3.2.2 Сдвоенные эксперименты

Также как при исследовании гранулированного льда при исследованиях механической смеси гранулированный лед - песок были проведены сдвоенные эксперименты, суть которых была подробно описана в п.3.1.2.

На рисунке 3.2.2 представлены температурные зависимости удельной теплоемкости механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент. В данных экспериментах, для удобства анализа, соотношения компонент были выбраны такими же как и в однократных исследованиях. Графики представлены отдельно для каждого из соотношений.

Анализ температурных зависимостей показывает, что для всех представленных соотношений имеет место небольшое увеличение удельной теплоемкости при повторном проходе во время эксперимента. Это, может быть связано с прекращением эффекта смачивания. Но увеличения значений теплоемкости настолько малы, что ставят под сомнение высокое энерговыделение процесса смачивания в исследуемой системе. Однако уменьшения разброса значений теплоемкости при повторных экспериментах может быть связано всего лишь с сильным влиянием песчаной матрицы.

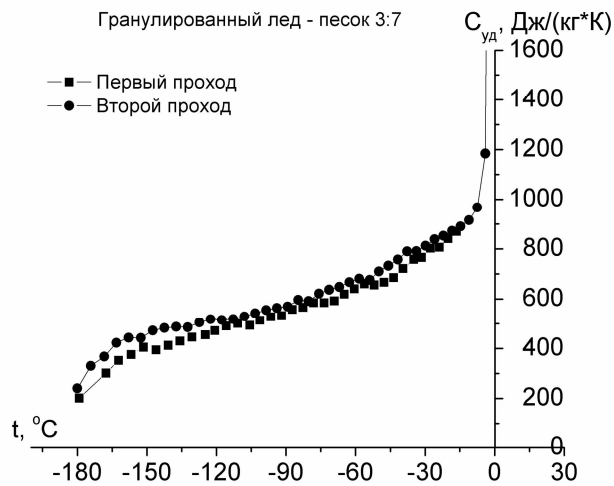
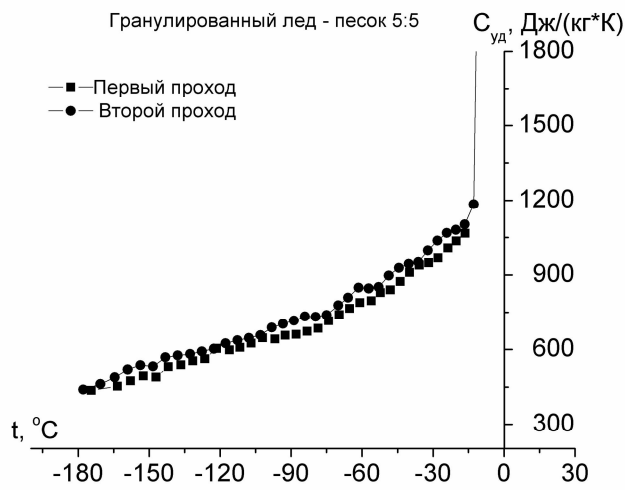
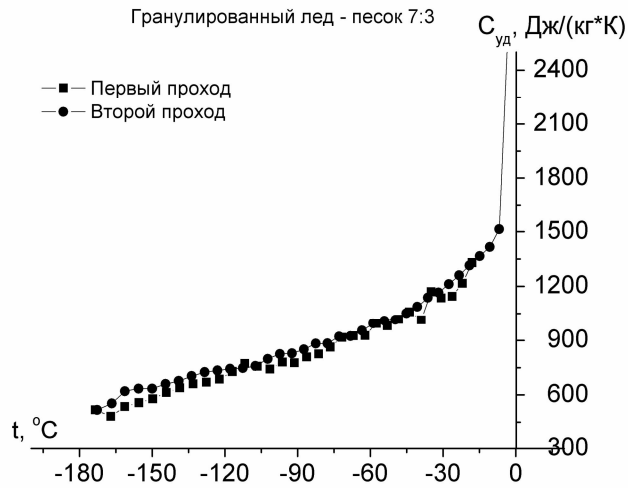


Рис. 3.2.2 температурные зависимости удельной теплоемкости механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент (указано на графиках). Сдвоенные эксперименты.

3.2.3 Анализ теплоемкости механической смеси

гранулированный лед – песок с точки зрения формулы смеси

Весьма любопытным является проверка механической смеси гранулированный лед – песок на выполнение формулы смеси. Удельная теплоемкость смеси складывается из удельных теплоемкостей каждой компоненты в отдельности, т.е.

$$C_{расч} = C_l \alpha_l + C_n \alpha_n$$

где C_l и C_n - удельные теплоемкости льда и песка соответственно, α_l и α_n - процентное соотношение компонент в смеси, вычисляемые по формулам:

$$\alpha_l = \frac{m_l}{m_l + m_n}, \quad \alpha_n = \frac{m_n}{m_l + m_n}.$$

В качестве C_l будем использовать значения удельной теплоемкости объемного льда $C_l^{об}$ (см. п. 3.1.2). Если в механической смеси взаимодействия между компонентами не происходит, то температурная зависимость расчетной удельной теплоемкости будет аналогичной экспериментальным зависимостям, которые были проиллюстрированы ранее. В противном случае если температурная зависимость расчетной удельной теплоемкости будет отличаться от экспериментальной, то можно будет сделать выводы о характере взаимодействия компонент.

Сравнительные графики температурных зависимостей расчетных и экспериментальных удельных теплоемкостей для механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент представлены на рисунках 3.2.3. Для сокращения количества графиков были выбраны только некоторые соотношения.

Из рисунков видно, что при соотношениях 7:3 и 3:7 при первом проходе график температурной зависимости расчетной удельной теплоемкости лежит выше по сравнению с экспериментально снятой зависимостью. Данное различие является свидетельством того, что в системе гранулированный лед

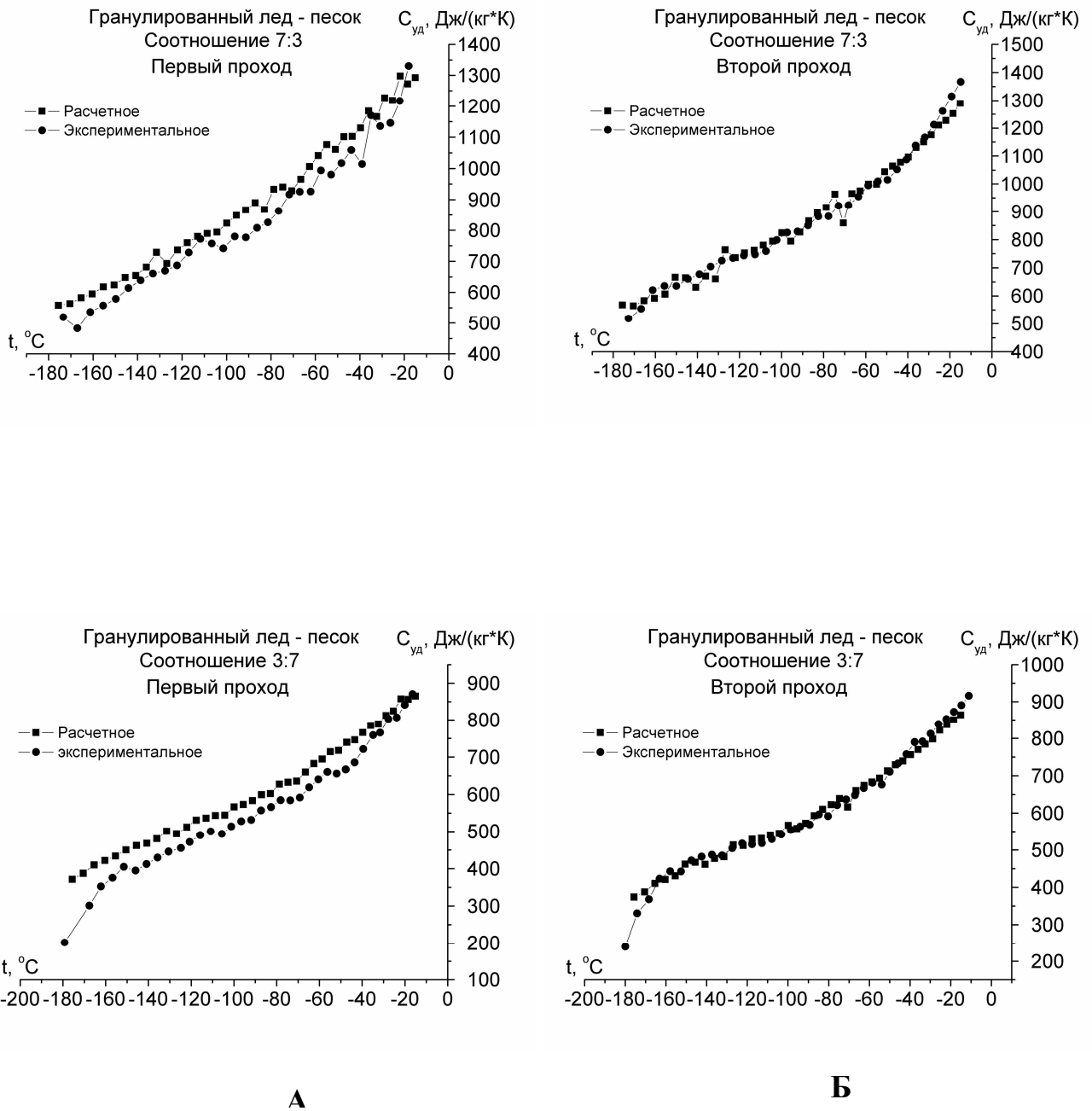


Рис 3.2.3 Температурные зависимости расчетной и экспериментальной удельной теплоемкости механической смеси гранулированный лед – песок
 А- первый проход, Б - второй проход

– песок во всем температурном интервале существуют три конкурирующих процесса, сопровождающиеся выделением энергии. Этими процессами, вероятнее всего, являются процессы поглощения энергии, необходимой для обновления квазижидкого слоя, процесс смачивания гранул песка, и выделение энергии при замерзании воды, образовавшейся в результате эффекта стекания.

При втором проходе для приведенных соотношений различия между расчетной и экспериментально снятой температурными зависимостями удельной теплоемкости не наблюдаются. Это свидетельствует о прекращении процессов сопровождаемых энерговыделением.

3.2.4 Временная зависимость энерговыделения в механической смеси гранулированный лед – песок

Для подтверждения факта присутствия в механической смеси гранулированный лед – песок процессов, приводящих к выделению тепла, был проведен эксперимент, суть которого заключалась в определении изменения теплового потока из калориметра с механической смесью гранулированный лед - песок.

Методика эксперимента заключалась в следующем: гранулированный лед, находящийся при температуре $-12 \div -8$ °С, смешивался с песчаной матрицей, находящейся при той же температуре. В ячейку сначала тонким слоем насыпался гранулированный лед, затем засыпался слой песка. Этот процесс повторялся до тех пор, пока ячейка не была полностью заполнена. Если водяной слой действительно существует на поверхности гранул льда, то в момент смешивания он должен переходить на поверхность гранул песка, т.е. происходит процесс смачивания, в результате которого происходит выделение тепла. Именно это тепло и фиксирует калориметром.

В эксперименте исследовалась смесь гранулированный лед – песок с различным соотношением компонент (указаны на рисунке). Процесс смешивания компонент происходил без механического перемешивания. Это

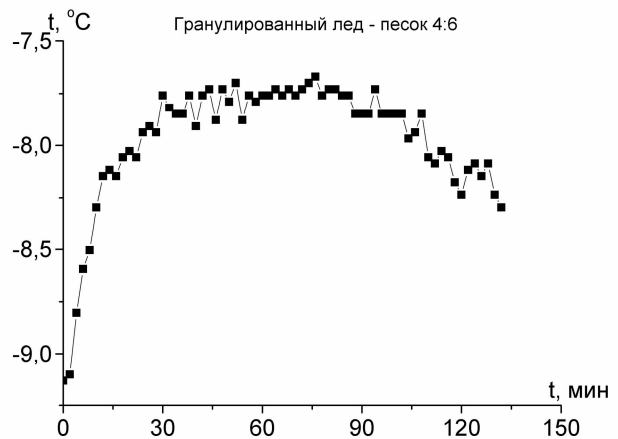
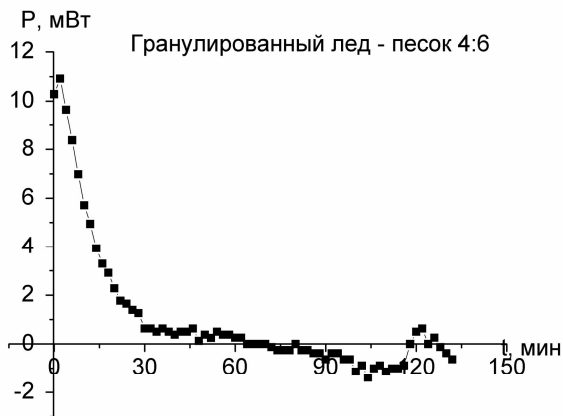
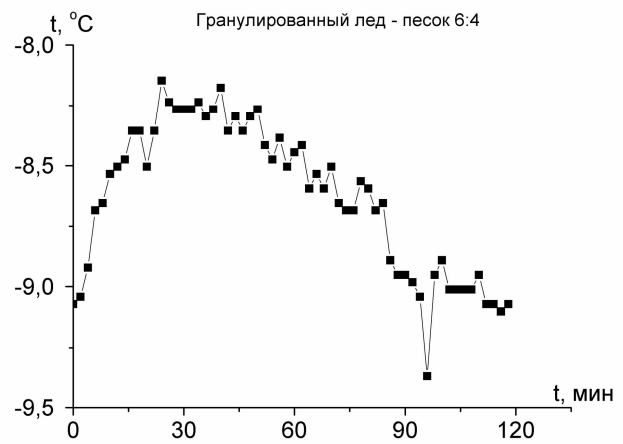
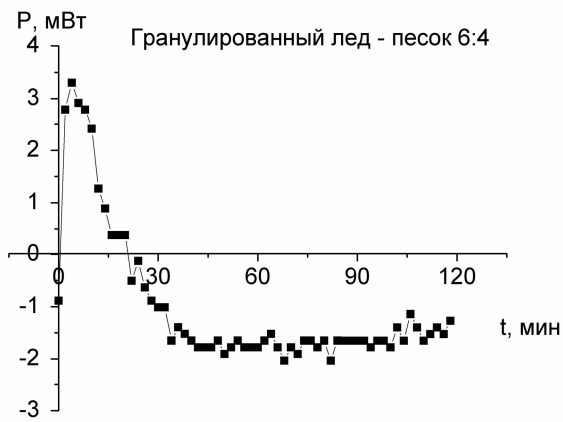
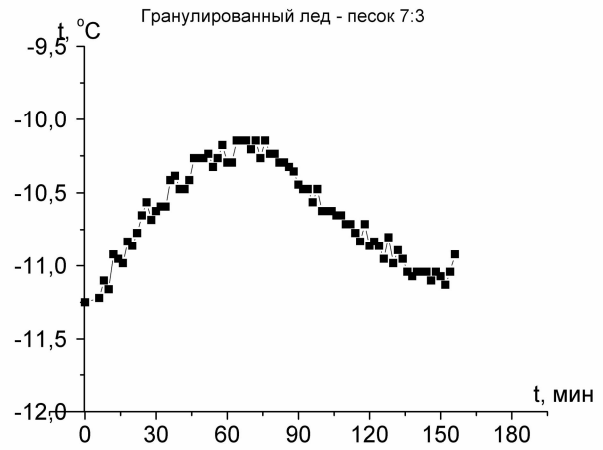
было необходимо для того, чтобы исключить нагрев системы в результате трения компонент друг о друга и о стенки ячейки. Эксперименты проходили до тех пор, пока в системе не наступало термодинамическое равновесие.

Эксперименты проводились в термокамере при температуре $-12 \div -8$ °С. Результаты представлены на рис. 3.2.4а и б.

На рисунке 3.2.4а представлены временные зависимости теплового потока из калориметра с механической смесью гранулированный лед – песок, а на рисунке 3.2.4б представлены временные зависимости изменения температуры ячейки с механической смесью гранулированный лед – песок в калориметре, находившемся в термодинамическом равновесии с термокамерой до засыпки смеси.

Знак минус в значениях мощности означает, что происходит выделение энергии, что может быть связано преобладанием с эффектом смачивания.

Из анализа графиков временных зависимостей мощности теплового потока можно сделать вывод, что в первые минуты происходит достаточно сильное выделение энергии, что приводит к повышению температуры образцов. В этот момент в системе происходит переход жидкостного слоя с поверхности гранул льда на поверхность гранул песка и стенки измерительной ячейки. Такое энерговыделение длится в среднем $25 \div 30$ минут с постепенным уменьшением. По истечению 30 минут тепловой поток стабилизируется. В это время наблюдается уменьшение температуры образцов до температуры термокамеры, что свидетельствует о переходе системы в термодинамическое равновесие с окружающей средой.



А

Б

Рис 3.2.4 Временная зависимость изменения

А – теплового потока из калориметра, Б - температуры ячейки с механической смесью гранулированный лед – песок в калориметре, находившемся в термодинамическом равновесии с термокамерой до засыпки смеси

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ЛЕД - ПЕСОК

Электрическая спектроскопия – один из распространенных методов исследования вещества. Обзор литературы, приведенный в первой главе, выявил, что исследования механических смесей льда и гранул какой-либо среды ранее не проводилось. В основе логики проведения исследования был выбран метод пошагового перехода в направлении: объемный лед → диспергированный лед → смесь гранул льда с песком. Такой подход позволяет проследить динамику изменения свойств льда.

В механической смеси гранул с песком проводящей средой является лед. Лед – протонный полупроводник [76], электрические свойства которого определяются движением протонов по сетке водородных связей. Электрический ток во льду – это направленное перемещение ионных (H_3O^+ , OH^-) и ориентационных (L^- , D^+) дефектов [55,147]. Если представить подобную механическую смесь как систему изолированных частиц, то при исследовании концентрационных зависимостей электрической проводимости должен наблюдаться перколяционный скачок.

Теоретической базой для анализа электрической проводимости являются теории Дебая и Жаккарда. Измерения электрической проводимости на трех частотах позволяют рассчитать характеристические параметры дебаевской модели: дебаевское время релаксации τ , статическую σ_s и высокочастотную σ_∞ проводимости. В соответствии с теорией Жаккарда [146,147]

$$\frac{1}{\sigma_s} = \frac{\alpha_{op}^2}{\sigma_{op}} + \frac{\alpha_{ион}^2}{\sigma_{ион}} \quad \text{и} \quad \sigma_\infty = \sigma_{op} + \sigma_{ион} ,$$

где σ_{op} и $\sigma_{ион}$ - соответственно вклады ориентационных и ионных дефектов в

электрическую проводимость. $\alpha_{op} = 0,38$ и $\alpha_{ион} = 0,62$. Решая эти уравнения можно найти σ_{op} и $\sigma_{ион}$.

Следует заметить, что в силу специфики режима охлаждения при проведении измерений, объемный лед был поликристаллическим. Определить влияние внутренних примесей на электрическую проводимость можно, исследуя лед из воды однократной и двукратной дистилляции. Исследование различным образом диспергированных льдов (гранулированный, дробленый, гранулировано-дробленый) позволило с одной стороны установить влияние деформации на свойства льда, а с другой стороны – выбрать гранулированный лед в качестве компоненты механической смеси.

§ 4.1 Электрические свойства объемного и диспергированного льда

4.1.1 Температурные зависимости удельной электрической проводимости

Температурные зависимости удельной электрической проводимости объемного льда (однократной и двукратной дистилляции) в поликристаллическом состоянии представлены на рис. 4.1.1а. На рисунке 4.1.1б представлены подобные зависимости для приведенных к объемному состоянию значений удельных электрических проводимостей диспергированного льда (гранулированный (ГЛ), дробленый (ДЛ), дроблено-гранулированный (ДГЛ)).

Приведенные значения рассчитывались по формуле $\sigma^{np} = \frac{\sigma_{изм}}{V_l}$, где $\sigma_{изм}$ - измеренные эффективные значения удельной электрической проводимости, V_l - относительное объемное содержание льда.

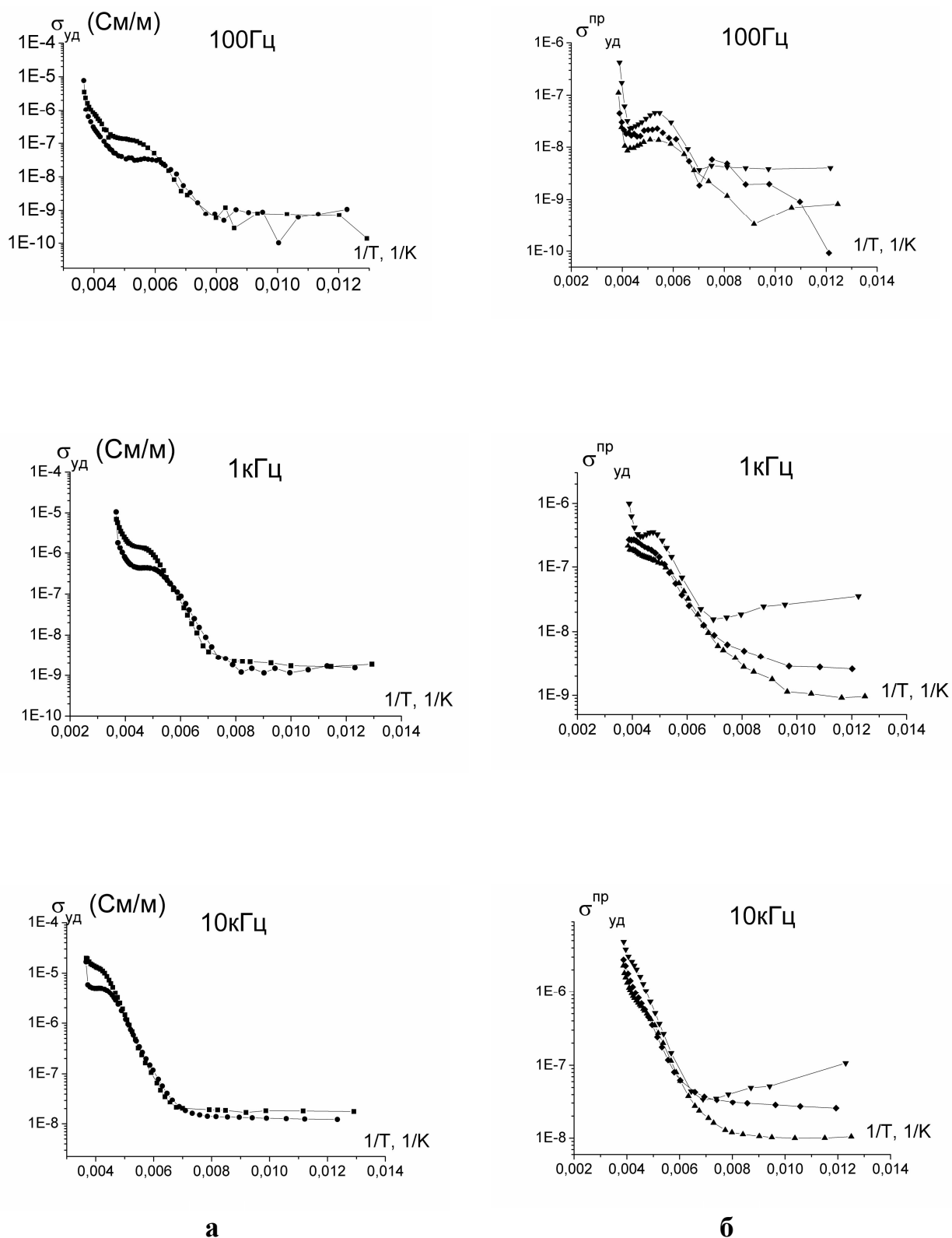


Рис. 4.1.1 Температурные зависимости удельной электрической проводимости а – объемных (■ – однократная дистилляция; ● – двукратная дистилляция) и б – приведенная удельная проводимость для диспергированных льдов (▲ – гранулированный; ▼ – дробленый; ◆ – дроблено – гранулированный).

Вполне естественно удельная электрическая проводимость для объемного льда однократной дистилляции больше, чем при двукратной, по причине влияния примесей.

Сравнение проводимостей различных видов диспергированных льдов указывает на возрастание проводимости по направлению ГЛ→ДГЛ→ДЛ. Особенно это относится к области температур 80÷150К. Этот факт свидетельствует о генерации носителей при разрывах связей в процессе дробления.

На температурных зависимостях можно выделить 4 температурные области. В первой области температур 80÷150К проводимость слабо зависит от температур. Во второй области 150÷200К наблюдается экспоненциальный рост по закону $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$. Энергия активации этой области температур представлена в таблице 4.1

Таблица 4.1

	Энергия активации электрической проводимости ΔE_e		
	100 Гц	1кГц	10кГц
Лед однократной дистилляции	0,20 эВ	0,24 эВ	0,25 эВ
Лед двойной дистилляции	0,18 эВ	0,20 эВ	0,20 эВ
Гранулированный лед	0,09 эВ	0,13 эВ	0,14 эВ
Дробленный лед	0,16 эВ	0,15 эВ	0,16 эВ
Дроблено-гранулированный лед	0,04 эВ	0,12 эВ	0,14 эВ

Третья область температур расположена при 200±20К. В данной области температур при 100 Гц удельная проводимость или убывает, или является постоянной. При больших частотах на зависимости наблюдается выход к

$$\frac{d\sigma}{dT} = 0.$$

Возможно следующее объяснение значений $\frac{d\sigma}{dT}$ равных нулю. Связь между удельной электрической проводимостью и мнимой частью комплексной диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon_2 \omega ,$$

где σ - удельная электрическая проводимость, ε_2 - мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости. Следовательно, зависимость, $\varepsilon_2 = f(1/T)$ и зависимость $\sigma = f(1/T)$ подобны.

В соответствии с теорией Дебая

$$\varepsilon_2 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} .$$

Взяв производную по температуре получим:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \varepsilon_0 \omega \frac{d\varepsilon_2}{dT} = \varepsilon_0 \omega \left[\frac{d(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{dT} \cdot \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} + \right. \\ \left. + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \frac{\omega(1 - \omega^2 \tau^2)}{(1 + (\omega \tau)^2)^2} \cdot \frac{d\tau}{dT} \right] .$$

Смена знака $\frac{d\sigma}{dT}$ связана со вторым членом в квадратных скобках.

Величина τ убывает по закону $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E / kT)$, т.е. $\frac{d\tau}{dT} < 0$. Переход к

отрицательным значениям $\frac{d\sigma}{dT}$ возникает при переходе $1 - (\omega \tau)^2$ через нулевое значение.

В четвертой области температур при $T > 250\text{K}$ наблюдается рост σ по причине предплавления льда.

4.1.2 Дебаевские характеристические параметры

В соответствии с законом Дебая

$$\sigma = \sigma_{\infty} - \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_s}{1 + j\omega\tau},$$

где индексы “ ∞ ” относятся к предельным значениям при $\omega \rightarrow \infty$, индексы “S” – при $\omega \rightarrow 0$, τ - время релаксации, ω - частота переменного электрического поля.

Действительная часть комплексной электрической проводимости

$$\sigma_1 = \sigma_{\infty} - \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_s}{1 + \omega^2\tau^2}$$

Измеряя σ_1 на тех частотах и решая систему из трех уравнений, можно найти характеристические параметры дебаевской модели: статическую проводимость σ_s , высокочастотную проводимость σ_{∞} и время релаксации τ_{σ} .

Низкочастотная и высокочастотная удельная электрическая проводимость. На рис. 4.1.2 а и б представлены температурные зависимости полученных в результате расчетов низкочастотных σ_s и высокочастотных σ_{∞} проводимостей для всех исследованных льдов. На температурных зависимостях можно выделить характерные области о которых говорилось в разделе 4.1.1.

Для области 2, где наблюдается экспоненциальная зависимость от $1/T$ определены энергии активации (таблица 4.2)

Таблица 4.2

Энергия активации электрической проводимости

	для σ_s	для σ_{∞}
Лед однократной дистилляции	0,24 эВ	0,25 эВ
Лед двойной дистилляции	0,18 эВ	0,21 эВ
Гранулированный лед	0,09 эВ	0,15 эВ
Дробленый лед	0,14 эВ	0,16 эВ
Дроблено-гранулированный лед	0,05 эВ	0,15 эВ

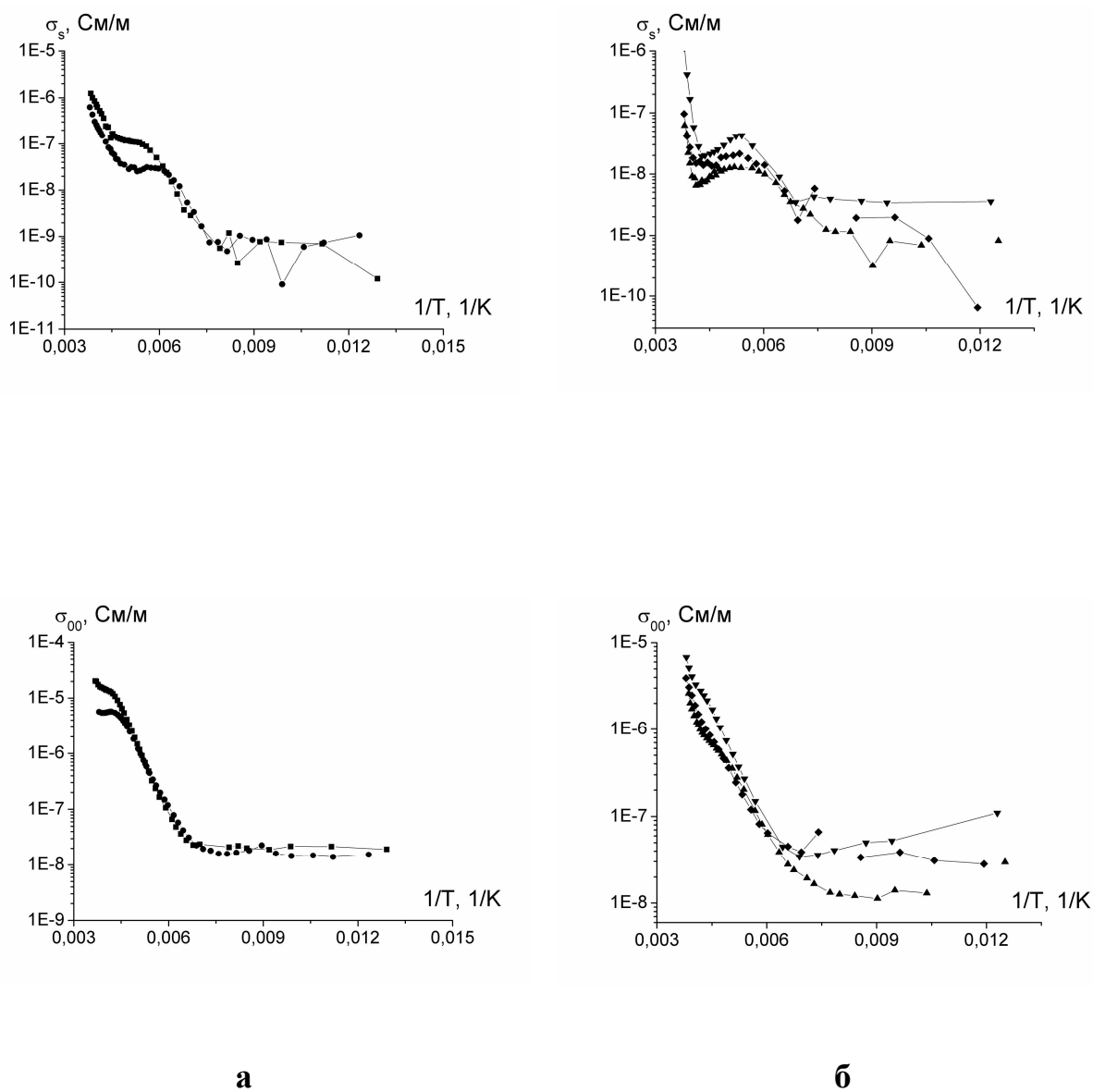


Рис. 4.1.2 Температурные зависимости дебаевской проводимости σ_s и σ_{∞} для а – объемных (■ – однократная дистилляция; ● – двукратная дистилляция) б – диспергированных льдов (▲ – гранулированный; ▼ – дробленый; ◆ – дроблено – гранулированный).

Отметим, что для объемного льда энергия активации близка к энергии активации миграции L-дефектов (согласно [55] $\Delta E=0,235$ эВ).

Первая полуфеноменологическая теория электрофизических свойств льда была предложена Жаккардом [146,147]. Основные положения этой теории были изложены в обзоре Тонконогова М.П. [109] и монографии Петренко В.Ф. и Витворда Р.В. [159].

В соответствии с этой теорией для электрической проводимости льда справедливы следующие соотношения:

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{op} + \sigma_{ион} ; \frac{e^2}{\sigma_s} = \frac{e_{ион}^2}{\sigma_{ион}} + \frac{e_{op}^2}{\sigma_{op}}$$

Здесь σ_{op} и $\sigma_{ион}$ – соответственно вклады в электрическую проводимость ионных (H_3O^+ и OH^-) и ориентационных (L и D) дефектов, $e_{ион}$ и e_{op} – эффективные заряды ионных и ориентационных дефектов. Заметим, что

$$\frac{e_{ион}}{e} = 0,62, \frac{e_{op}}{e} = 0,38 \text{ [109,159]}$$

Введя обозначение $X = \frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}}$, получаем квадратное уравнение для

нахождения X:

$$0,62^2 X^2 + \left(0,62^2 + 0,38^2 - \frac{\sigma_{\infty}}{\sigma_s} \right) X + 0,38^2 = 0.$$

Температурные зависимости отношения $\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}}$ для всех типов исследованных льдов представлены на рис. 4.1.3 а и б.

Для объемного льда в интервале температур 80÷125К величина $\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}}$ слабо зависит от температуры, принимая значения в интервале 40 - 90. При внимательном рассмотрении обнаруживается рост $\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}}$ для льда из более

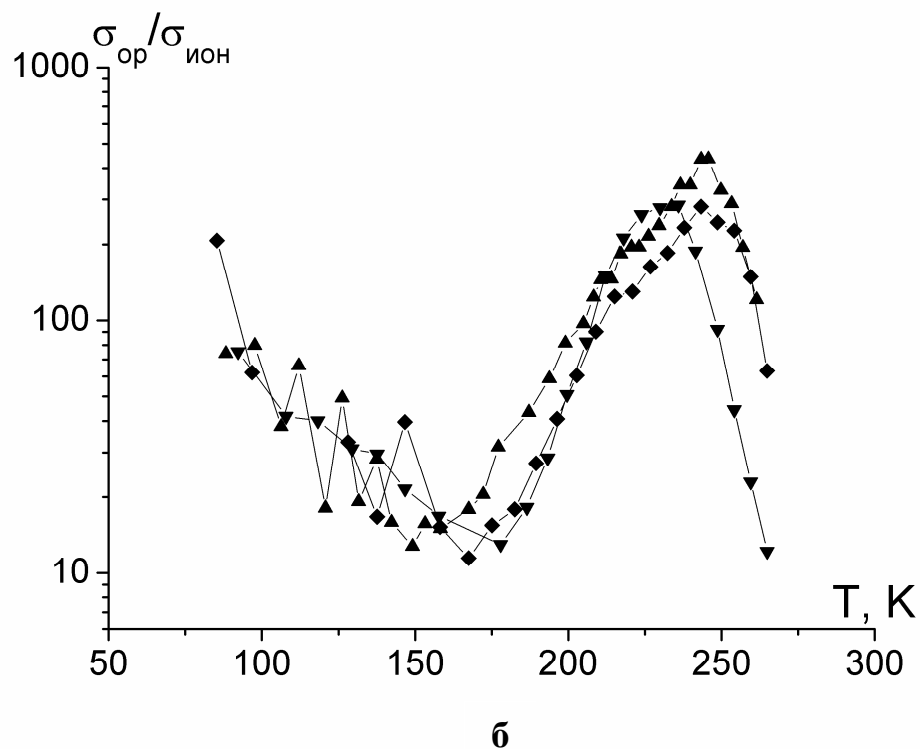
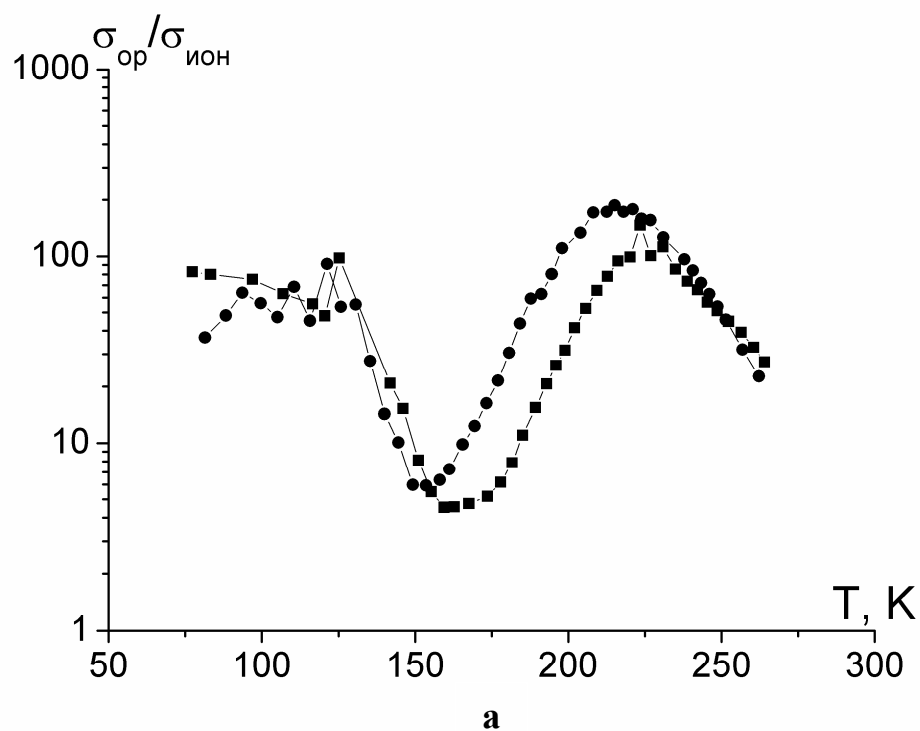


Рис. 4.1.3 Температурные зависимости отношения проводимостей по ориентационным и ионным дефектам σ_{op} и σ_{ion}
 а – объемных (■ – однократная дистилляция; ● – двукратная дистилляция)
 б – диспергированных льдов (▲ – гранулированный; ▼ – дробленый;
 ◆ – дроблено – гранулированный).

чистой воды. В диапазоне температур 125÷160К значения $\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}}$ резко падают до

значений $\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}} = 5$. Этот факт является неожиданным, если учесть, что, начиная

со 127К в соответствии с результатами исследования термостимулированных токов во льду [36] начинается интенсивная генерация L – дефектов.

Уменьшение $\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}}$ можно связать с появлением комплексов H^3O^+ + L-дефект.

Появление подобных комплексов связано с туннелированием протонов по сетке водородных связей. При температурах $T > 150K$ основную роль начинают играть надбарьерные переходы протонов. В диапазоне температур 160÷230К

$\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}}$ возрастает до значений 200. Это естественно, т.к. энергия образования L –

дефектов 0,68 эВ, а ионного дефекта 0,98 эВ [55]. В этом диапазоне температур примеси оказывают влияние на поведение ориентационных дефектов, т.к.

двойная дистилляция увеличивает отношение $\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}}$. При температурах

$T > 230K$ отношение $\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}}$ вновь начинает падать по причине появления нового

механизма генерации носителей на примесях и дефектах кристаллической структуры.

В диспергированных льдах отсутствует первая область, а в остальном

поведение $\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}}$ аналогично объемному льду. При $T > 150K$ значения $\frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}}$ для

гранулированного льда являются наибольшими. В то же самое время дробленый лед имеет меньшие значения. Это свидетельствует о том, что дефекты кристаллической структуры в первую очередь ограничивают миграционное движение L – дефектов.

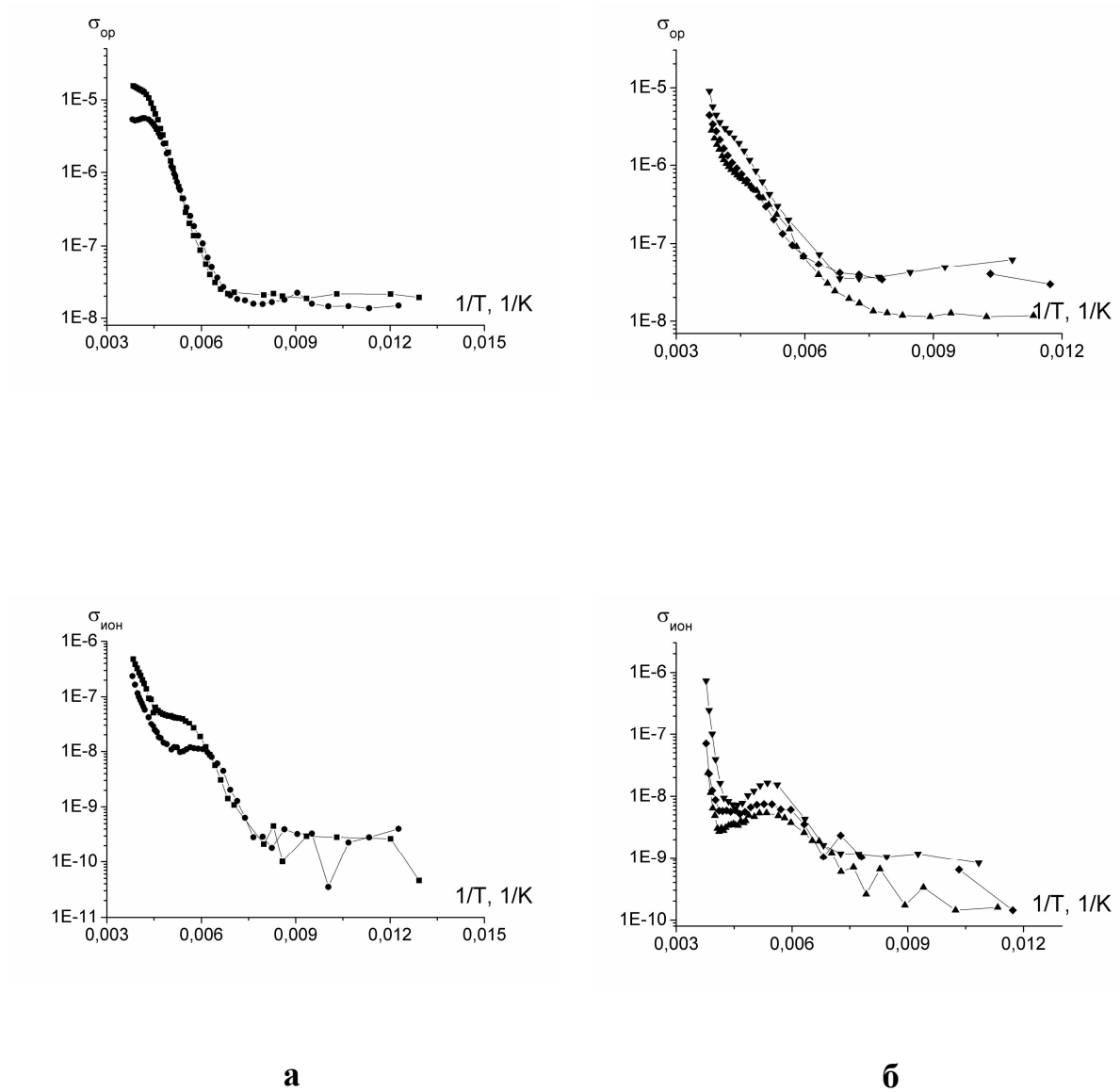


Рис. 4.1.4 Температурные зависимости проводимостей по ориентационным и ионным дефектам σ_{op} и $\sigma_{ион}$ для
 а – объемных (■ – однократная дистилляция; ● – двукратная дистилляция)
 б – диспергированных льдов (▲ – гранулированный; ▼ – дробленный; ◆ – дроблено – гранулированный).

Используя полученные значения $X = \frac{\sigma_{op}}{\sigma_{ион}}$ и ранее полученные значения σ_{∞} на основе уравнения $\sigma_{\infty} = \sigma_{op} + \sigma_{ион}$ получены значения σ_{op} и $\sigma_{ион}$. Температурные зависимости σ_{op} и $\sigma_{ион}$ для всех видов исследованных льдов представлены на рис. 4.1.4 а и б. Отметим, что область перегиба в температурной зависимости относится к ионной проводимости. Для этой проводимости рост начинается с температуры 130К, а для проводимости по ориентационным дефектам – с температуры 140К. Рост проводимости характеризуется энергией активации, значения которой представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Энергия активации электрической проводимости

	для σ_{op}	для $\sigma_{ион}$
Лед однократной дистилляции	0,26 эВ	0,20 эВ
Лед двойной дистилляции	0,22 эВ	0,22 эВ
Гранулированный лед	0,14 эВ	0,11 эВ
Дробленый лед	0,15 эВ	0,16 эВ
Дроблено-гранулированный лед	0,16 эВ	0,08 эВ

Также хочется обратить внимание еще на одну особенность. При $T > 230\text{К}$ более активно нарастает ионная проводимость, чем ориентационная у всех исследованных типов льдов.

Дебаевское время релаксации τ_{σ} . Это время релаксации, получаемое из решения системы уравнений Дебая, включающих результаты измерений на различных частотах. Полученные результаты представлены на рис. 4.1.5 а и б.

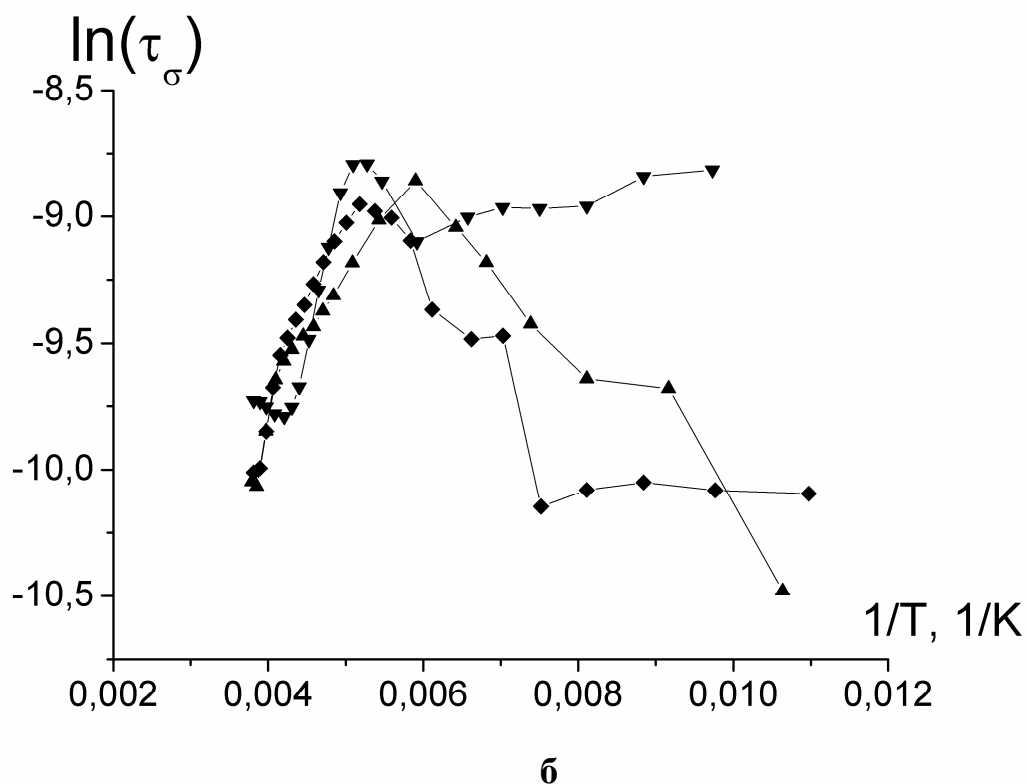
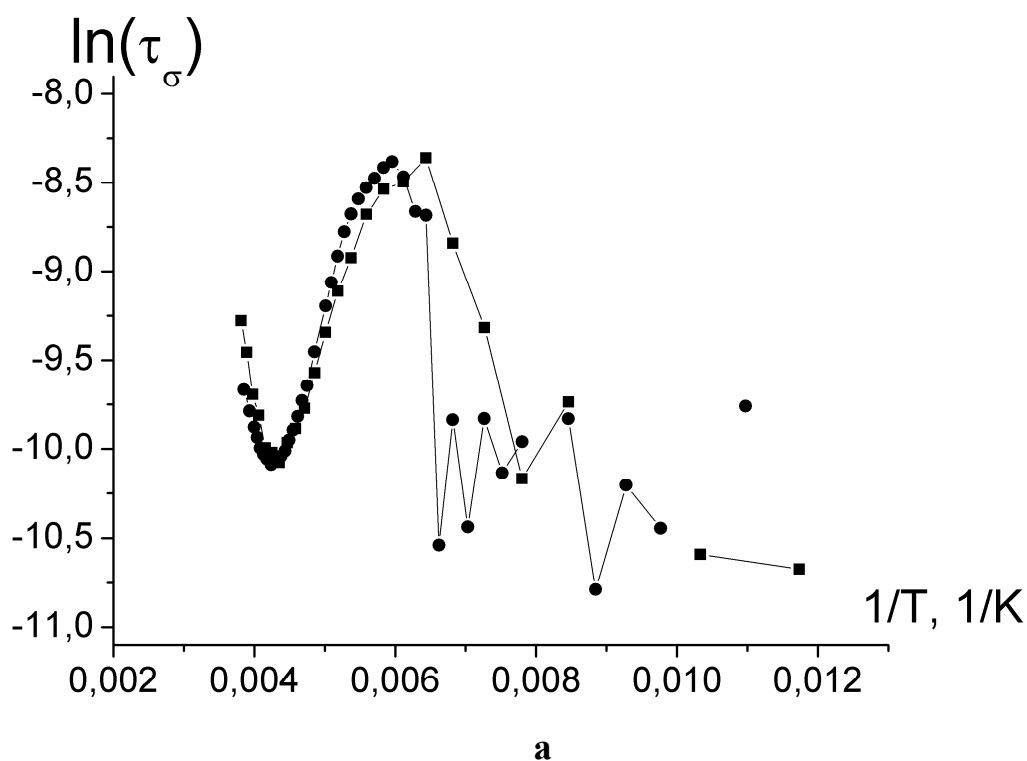


Рис. 4.1.5 Температурные зависимости времени релаксации электрической проводимости

а – объемных (■ – однократная дистилляция; ● – двукратная дистилляция)
 б – диспергированных льдов (▲ – гранулированный; ▼ – дробленый;
 ◆ – дроблено – гранулированный).

На температурной зависимости дебаевского времени релаксации можно выделить характерные области: область возрастания τ_{σ} при $T=80\div 170\text{K}$; область убывания τ_{σ} при $T=170\div 230\text{K}$; область при $T>230\text{K}$ в которой τ_{σ}

§ 4.2 Электрические свойства механической смеси гранулированный лед - песок

Причин выбора именно гранулированного льда в качестве основного объекта исследований было несколько. С одной стороны мерзлую влагосодержащую дисперсную среду можно представить как многокомпонентную систему, состоящую из гранул дисперсной среды, покрытых тонкой пленкой связанной воды, объемного льда и воздуха, занимающих поровое пространство. Объемный лед, который находится в толще образца между гранулами основы, можно трактовать как гранулированный. С другой стороны результаты представленные в предыдущем параграфе показывают, что электрофизические свойства гранулированного льда наименее отличаются от свойств объемного льда.

Вместе с этим исследование смесей гранулированный лед - песок позволяет проверить возможность использования формул смесей, при условии, что гранулы льда и песка не взаимодействуют.

С практической точки зрения исследование подобных систем позволяет смоделировать земную поверхность для ситуации, когда ветер приводит к смешиванию песка и снега. Расшифровка сигналов СВЧ зондирования земной поверхности в условиях ветровой эрозии почв требует знания свойств смесей снег – песок.

4.2.1 Температурные зависимости удельной электрической проводимости механической смеси гранулированный лед песок

При изучении механической смеси гранулированный лед - песок были получены и проанализированы температурные зависимости удельной электрической проводимости ДС от температуры $\sigma = f(T)$. Исследование этих зависимостей проводилось с целью выявления характерных для указанной смеси особенностей поведения $\sigma = f(T)$.

Температурные зависимости приведенной к значениям объемного льда удельной электрической проводимости в области отрицательных температур на частотах 0,1; 1; 10 кГц для смеси гранулированный лед - песок с различным соотношением компонент представлены на рис. 4.2.1. – 4.2.3. На рисунках также приведены температурные зависимости приведенных значений удельной проводимости для песка и приведенных значений удельной проводимости для гранулированного льда.

Анализируя полученные результаты можно выявить, что представленные зависимости подобны тем, которые описывались в предыдущих параграфах. Однако можно выделить некоторые отличия.

На рисунке 4.2.1 представлены температурные зависимости удельной электрической проводимости механической смеси гранулированный лед – песок на частоте 100 Гц для различных соотношений компонент. В диапазоне температур 80÷250К наблюдается слабая зависимость значений проводимости от температуры. Также в этом температурном интервале наблюдается разброс значений, который, вероятно, связан с особенностями функционирования прибора марки E7-14.

Температурные зависимости приведенной удельной электрической проводимости при частоте 1 кГц (рис. 4.2.2) ведут себя подобно температурным зависимостям приведенной удельной проводимости для гранулированного льда. Однако по мере добавления песка диапазон изменений проводимости уменьшается. Эти особенности характерны и при измерениях на частоте 10 кГц (рис. 4.2.3). Особый интерес представляют концентрационные зависимости. На

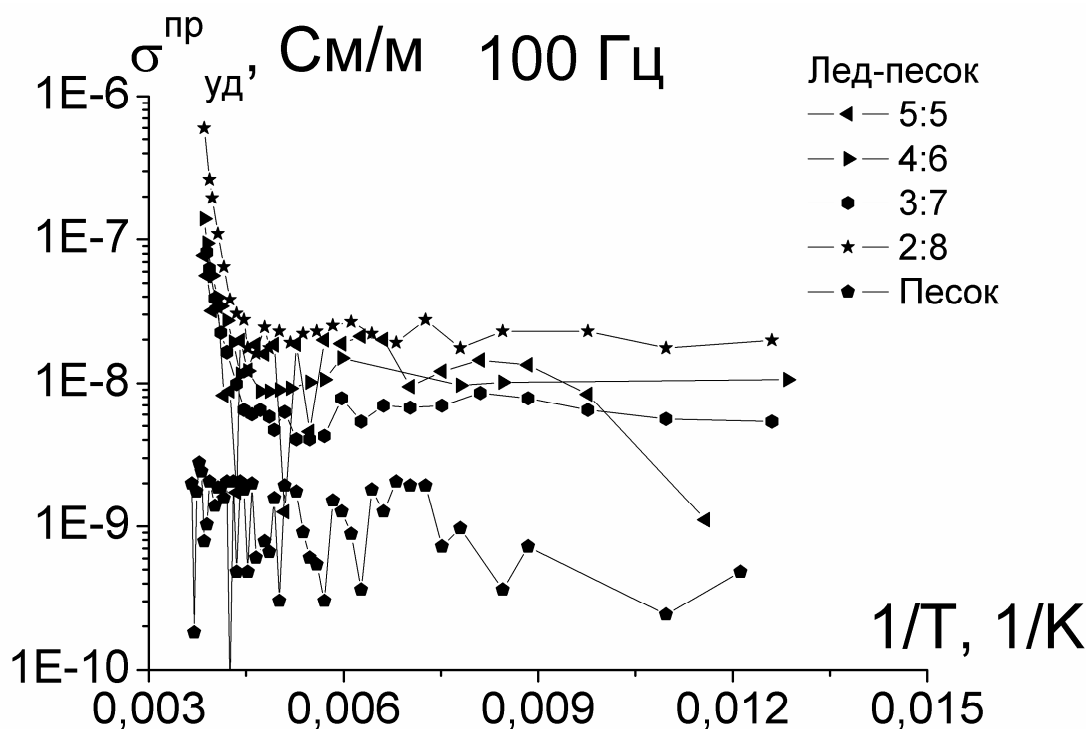
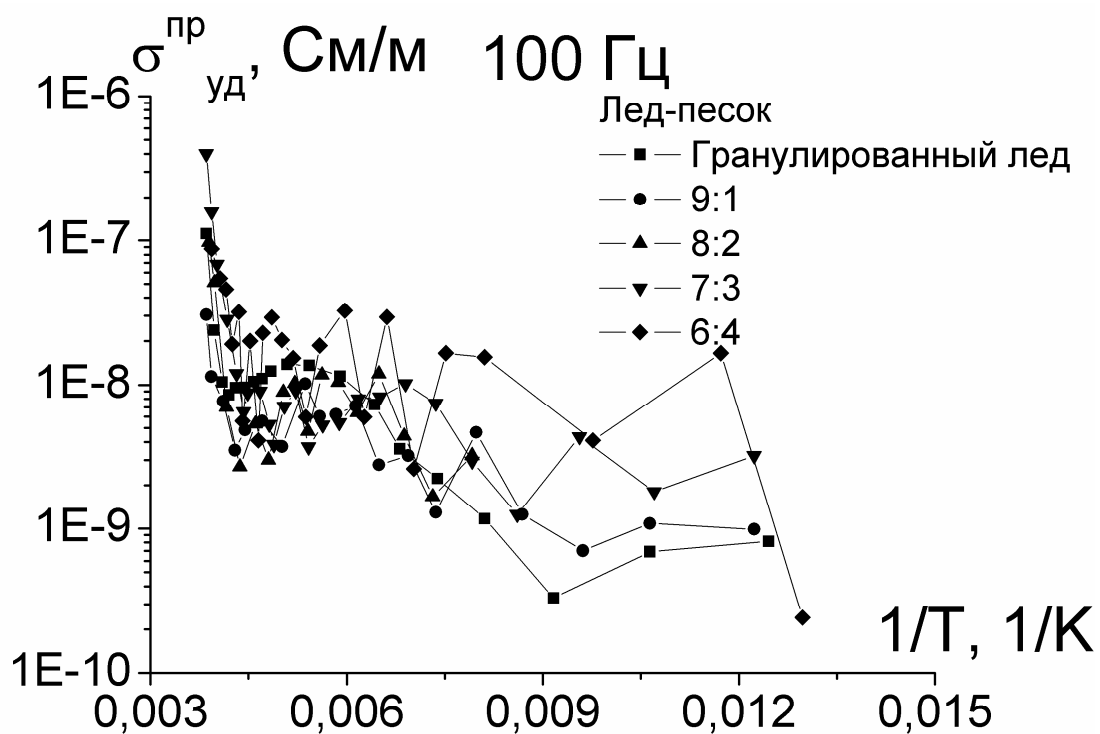


Рис. 4.2.1. Температурные зависимости приведенной удельной электрической проводимости механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент на частоте 100Гц

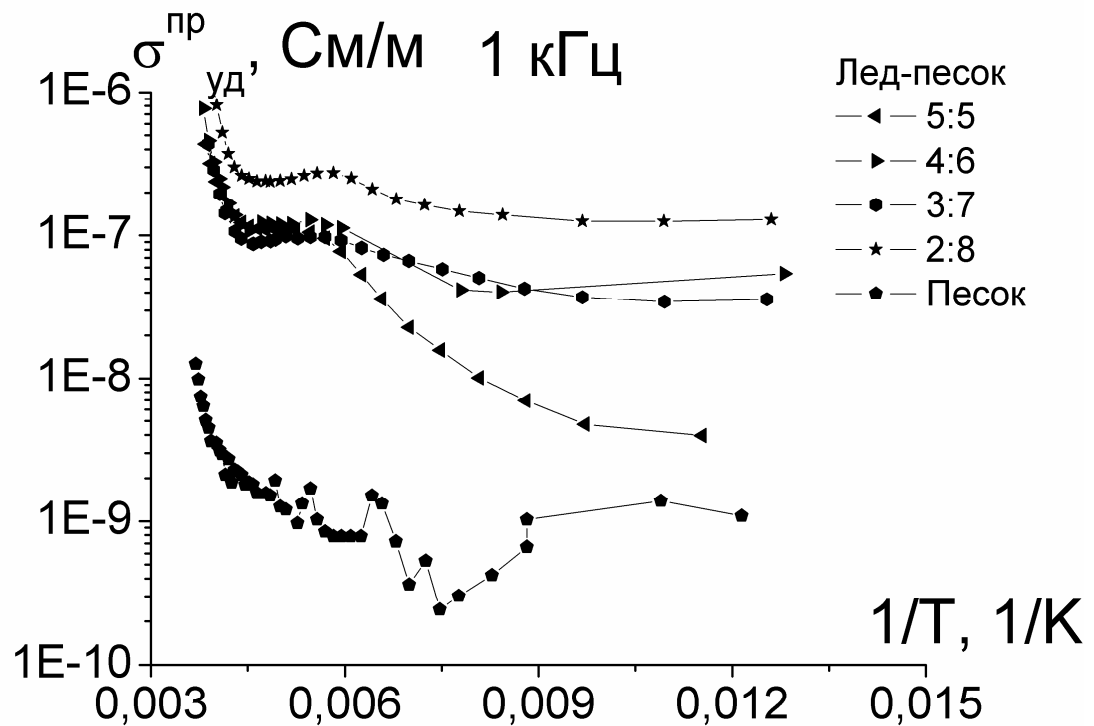
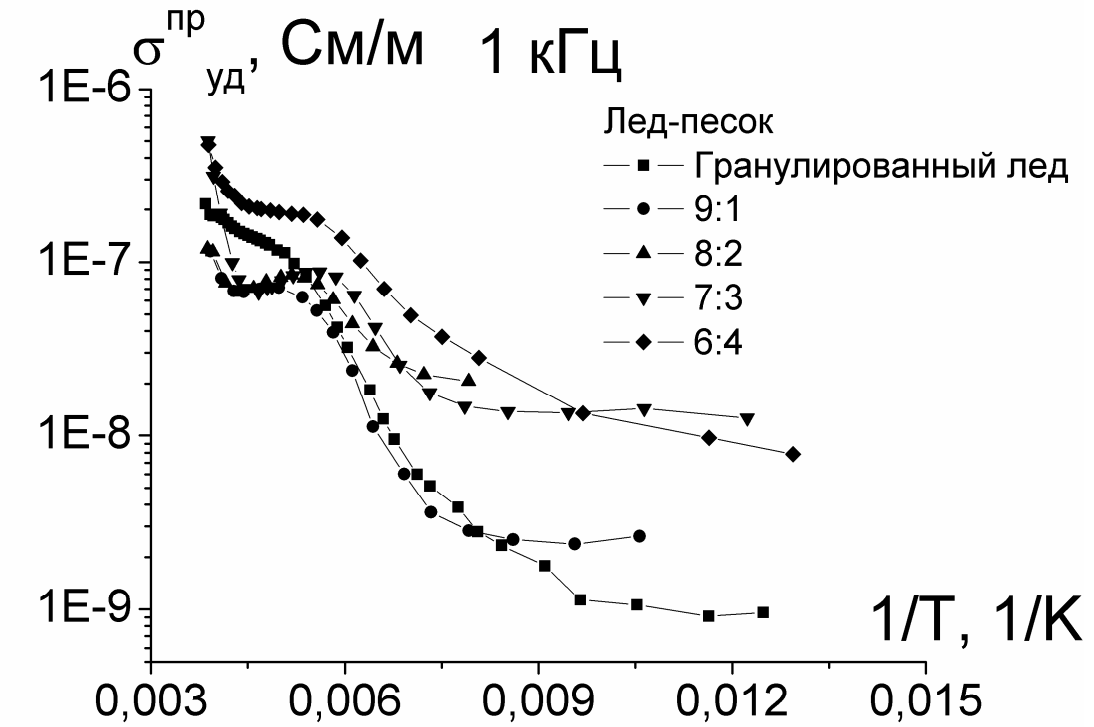


Рис. 4.2.2. Температурные зависимости приведенной удельной электрической проводимости механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент на частоте 1 кГц.

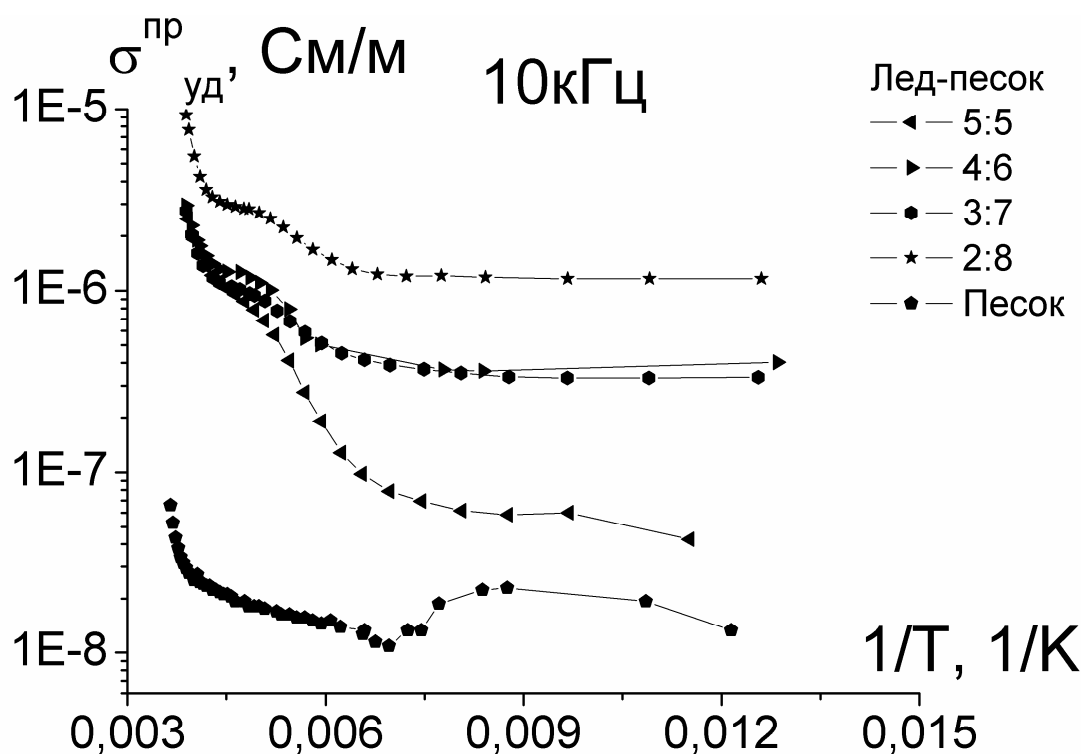
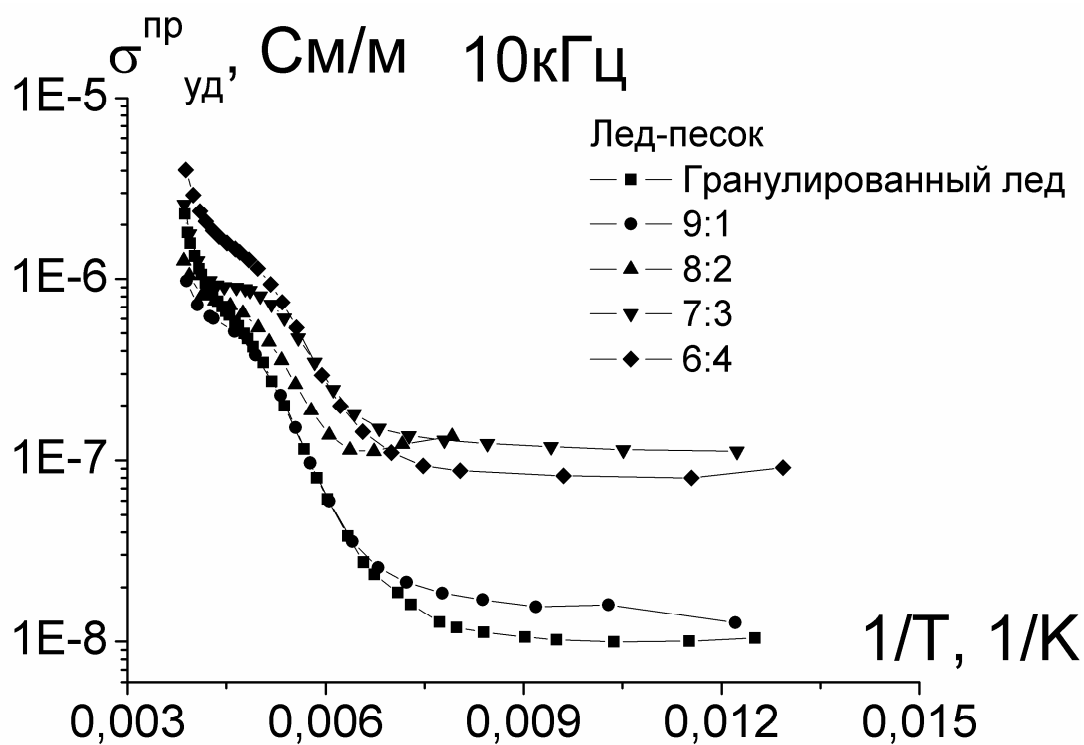


Рис. 4.2.3. Температурные зависимости приведенной удельной электрической проводимости механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент на частоте 10 кГц.

рис. 4.2.4а представлены зависимости приведенной к объемному льду удельной электрической проводимости от содержания льда. На рис 4.2.4б представлены такие же зависимости для экспериментально наблюдаемых значений удельной электрической проводимости.

Из рисунков видно, что между проводимостью приведенной к объемному льду и удельной проводимостью существует различие. Этот факт свидетельствует о том, что гранулы песка оказываются покрытыми пленкой воды, которая создает проводящие дорожки. Появление воды на гранулах песка является следствием перехода квазижидкого слоя с поверхности гранул льда на поверхность гранул песка. Об этом говорилось в главе 3.

Для определения объемной концентрации воды, перешедшей на гранулы песка найдем предельные значения $\sigma_l^{np}(0)$ и $\sigma_{yd}(0)$ при $\nu_l \rightarrow 0$. Взяв отношение $\sigma_{yd}(0)/\sigma_l^{np}(0)$ получим объемную концентрацию воды, перешедшей на гранулы песка.

Зависимость $\sigma_{yd}(0)/\sigma_l^{np}(0)$ от температуры представлена на рис. 4.2.5 для трех значений частоты. Из графиков рис. 4.2.5 видно, что относительное объемное содержание воды перешедшей на гранулы песка составляет примерно $0,07 \pm 0,01$ на частоте 100 Гц, $0,05 \pm 0,01$ на частоте 1кГц и $0,04 \pm 0,01$ на частоте 10кГц. Частотная зависимость полученного соотношения скорее всего является следствием различия дебаевской частотной дисперсии поверхностной пленки и объемной воды.

Заметим, что предложенная методика нахождения относительного объема содержания воды, абсорбированной гранулами песка, не отличается высокой точностью по причине методики экстраполяции для определения $\sigma_{yd}(0)$ и методики нахождения приведенных значений удельной электрической проводимости $\sigma_l^{np}(0)$, базирующейся на однородности распределения по объему льда (воды). Вторым методом определения относительного содержания воды, перешедшей на гранулы песка, могло бы быть соотношение $\sigma_{yd}(0)$ и

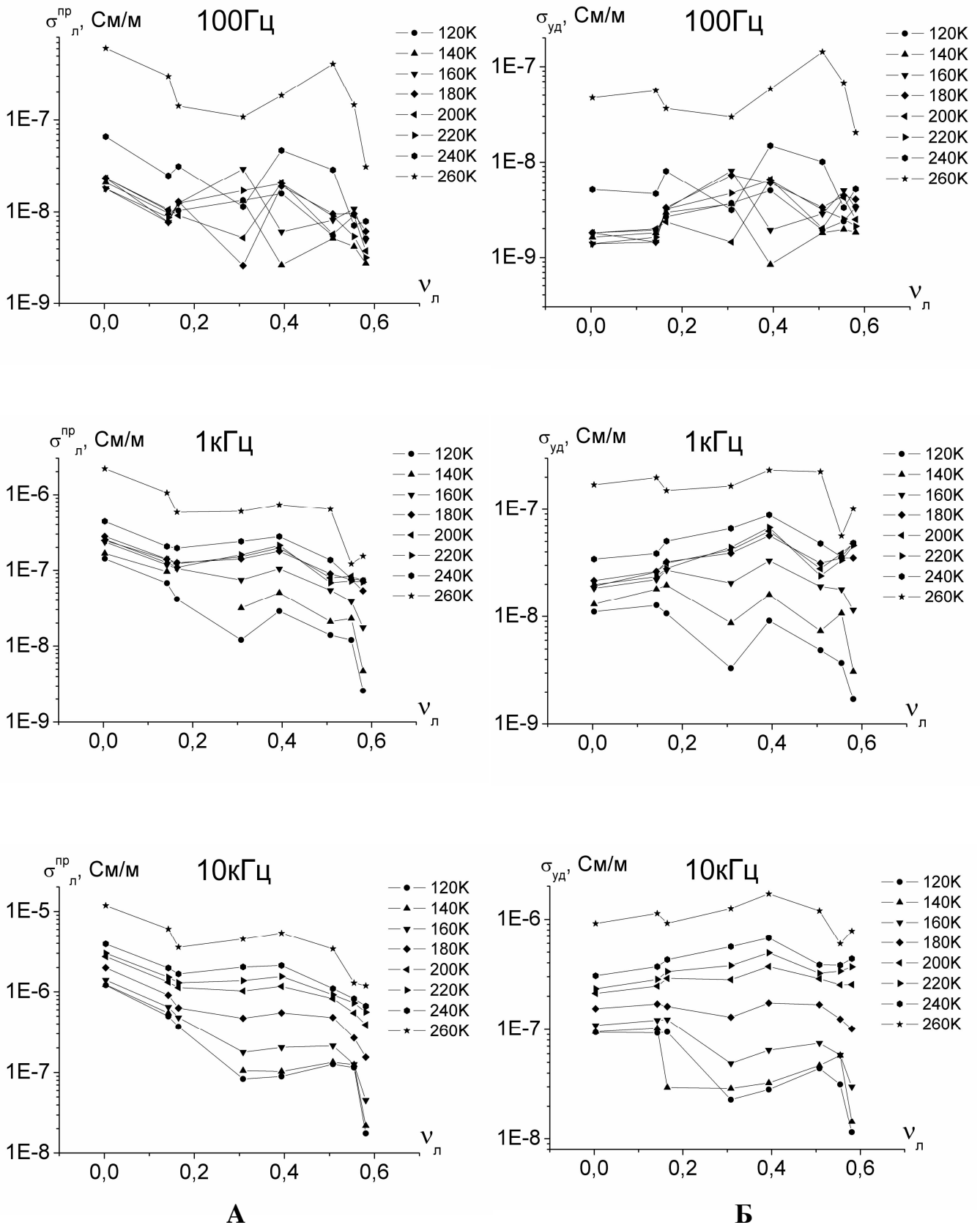


Рис. 4.2.4 Концентрационные зависимости приведенной к объемному льду (А) и удельной (Б) электрической проводимости механической смеси гранулированный лед – песок при различных температурах

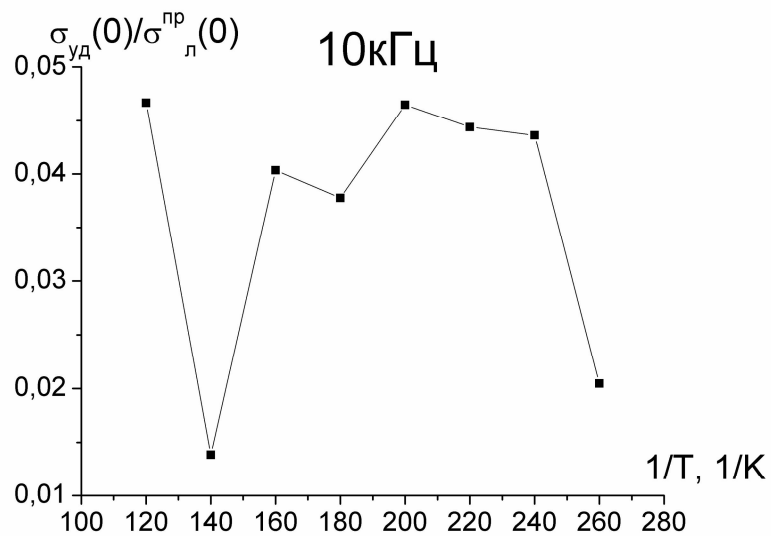
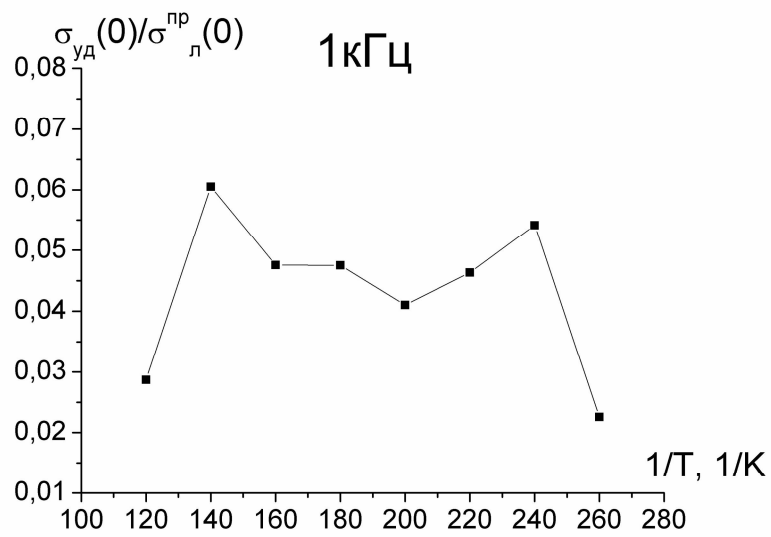
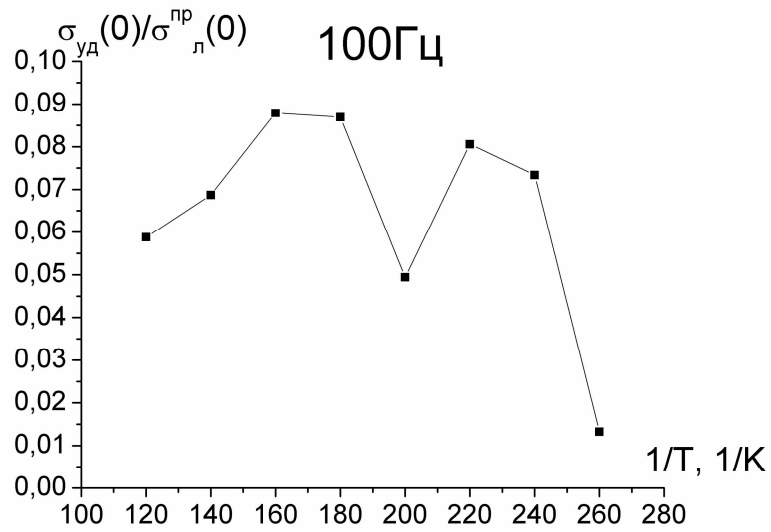


Рис 4.2.5 Температурные зависимости $\sigma_{уд}(0)/\sigma_{л}^{np}(0)$ механической смеси гранулированный лед – песок для различных частот

экспериментально найденных значений проводимости для замороженного увлажненного песка с различным влагосодержанием.

4.2.2 Дебаевские характеристические параметры

Продолжение анализа экспериментальных результатов по электрической проводимости механической смеси гранулированный лед – песок предполагает исследование по дебаевской модели.

Низкочастотная и высокочастотная проводимость. Результаты расчета характеристических параметров σ_s и σ_∞ представлены на рис. 4.2.6 а и б. Следует отметить главную особенность: величина σ_s в широком диапазоне температур испытывает малые изменения, а при больших концентрациях льда – подобна зависимости для гранулированного льда. Начиная с соотношения смешиваемых объемов 5:5, в диапазоне температур 80÷230К изменения не превышают 2 – 3 раз. Для σ_∞ при добавлении песка к гранулированному льду, размах значений уменьшается в диапазоне температур 80÷230К от 100 раз до 2,5. В диапазоне температур 150÷200К наблюдается экспоненциальный рост σ_∞ с энергией активации, представленной в таблице 4.4.

Таблица 4.4

Энергия активации ΔE , эВ	Энергия активации высокочастотной удельной электрической проводимости механической смеси гранулированный лед - песок									
	Соотношение объемов лед – песок в семи									
	10:0	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8	
Энергия активации ΔE , эВ	0,146	0,149	0,114	0,100	0,120	0,119	0,106	0,053	0,049	

Из таблицы 4.4. видно, что энергия активации высокочастотной удельной электрической проводимости уменьшается с увеличением содержания песка в смеси и в целом существенно меньше, чем для объемного льда.

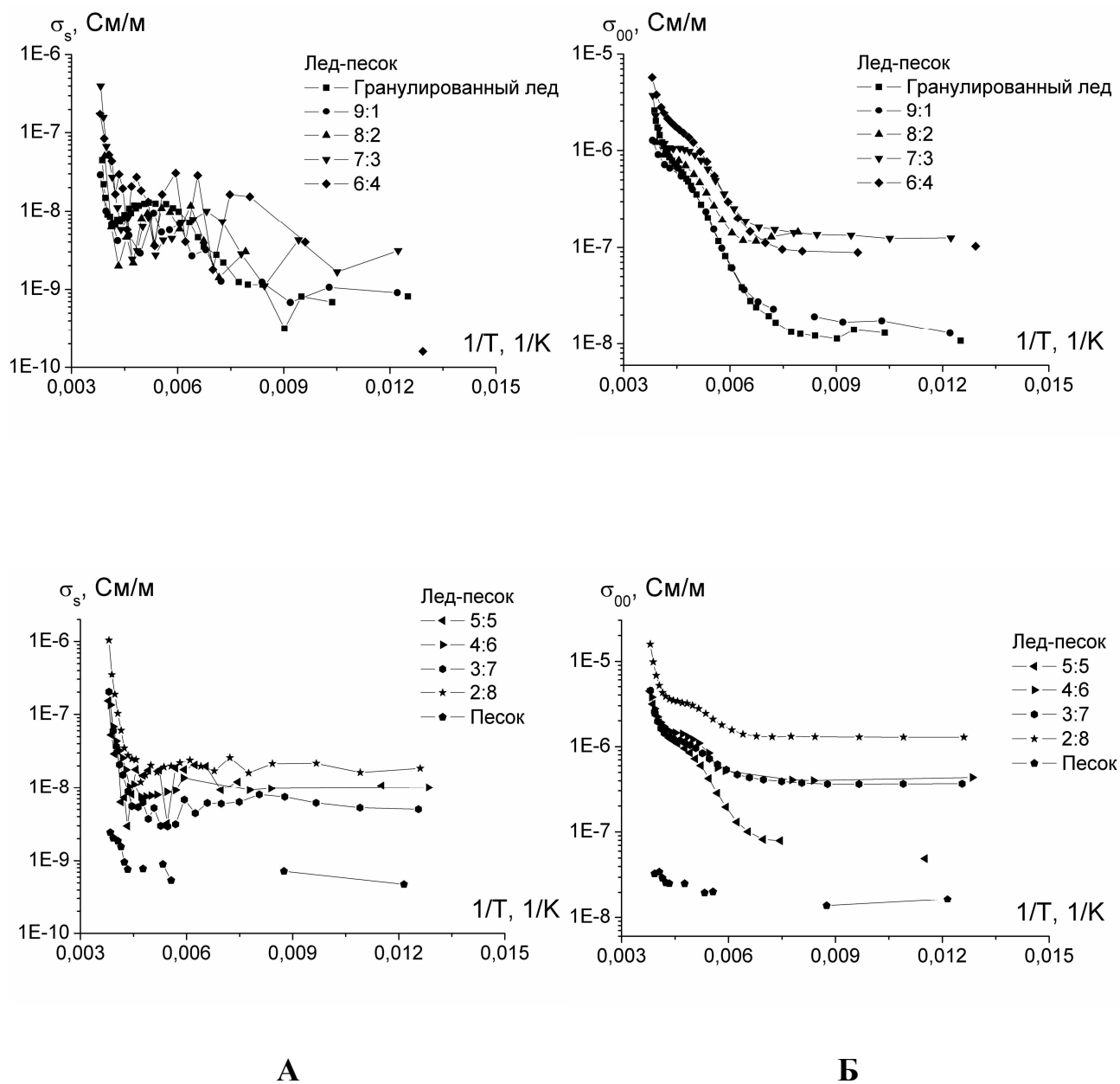


Рис. 4.2.6. Температурные зависимости дебаевской низкочастотной (А) и высокочастотной (Б) проводимости механической смеси гранулированный лед - песок при различных соотношениях компонент .

Применение теории Жаккарда позволило найти отношение проводимостей по ориентационным и ионным дефектам σ_{op} и $\sigma_{ион}$ (рис. 4.2.7). Добавление песка к гранулированному льду приводит к следующим изменениям:

- в диапазоне температур $80 \div 220\text{K}$ $\sigma_{op}/\sigma_{ион}$ увеличивается;
- максимум отношения смещается от 250K к 230K ;
- при температурах выше температуры максимума, добавление песка понижает значения $\sigma_{op}/\sigma_{ион}$.

Температурные зависимости σ_{op} и $\sigma_{ион}$ представлены на рис. 4.2.8 а и б. Необычным выглядит тот факт, что добавление песка к гранулированному льду приводит к повышению σ_{op} (в 200 раз при соотношении смешиваемых объемов лед – песок 2:8). Изменение $\sigma_{ион}$ менее значительны. Добавление песка к гранулированному льду уменьшает диапазон температурных изменений $\sigma_{ион}$, как впрочем и σ_{op} .

Дебаевское время релаксации. Температурные зависимости дебаевского времени релаксации удельной электрической проводимости представлены на рис. 4.2.9. Влияние добавления песка к гранулированному льду приводит к следующему:

- время релаксации уменьшается (исключение составляет лишь соотношение объемов лед – песок 6:4);
- уменьшение величины максимума и, как следствие, разница между максимумом и минимумом;

Начиная с соотношения смешиваемых компонент 7:3, при $T=230\text{K}$ появляется минимум. На участке $160 \div 250\text{K}$ наблюдается экспоненциальное уменьшение по закону $\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E_\tau}{kT}}$ с энергией активации, представленной в таблице 4.5

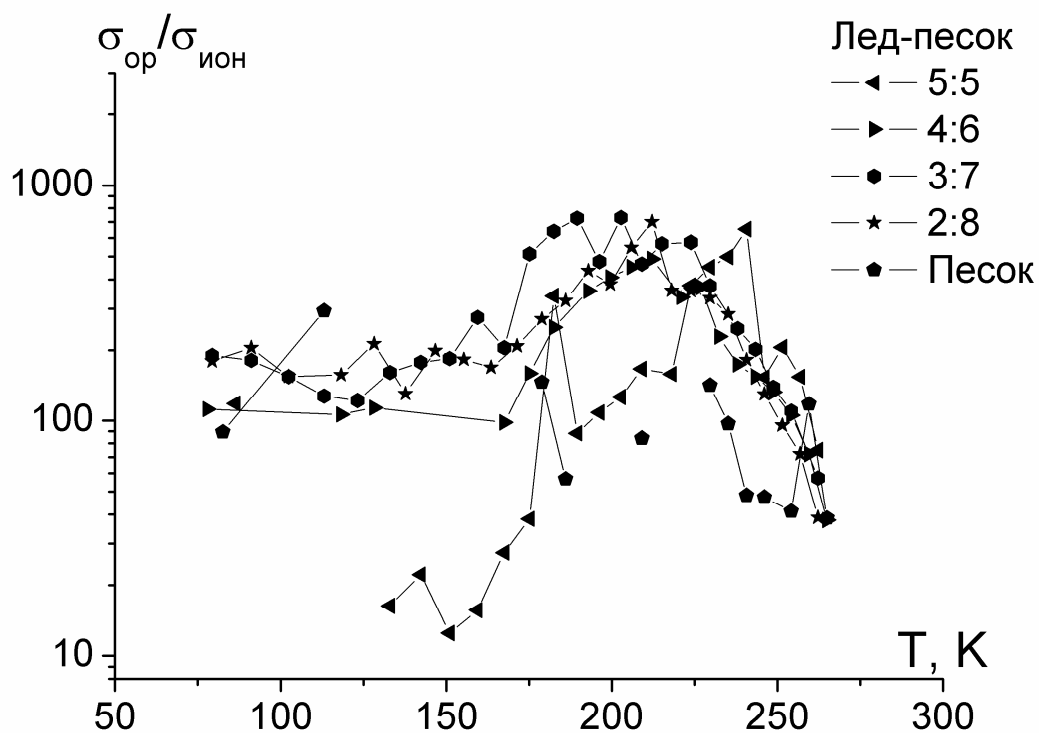
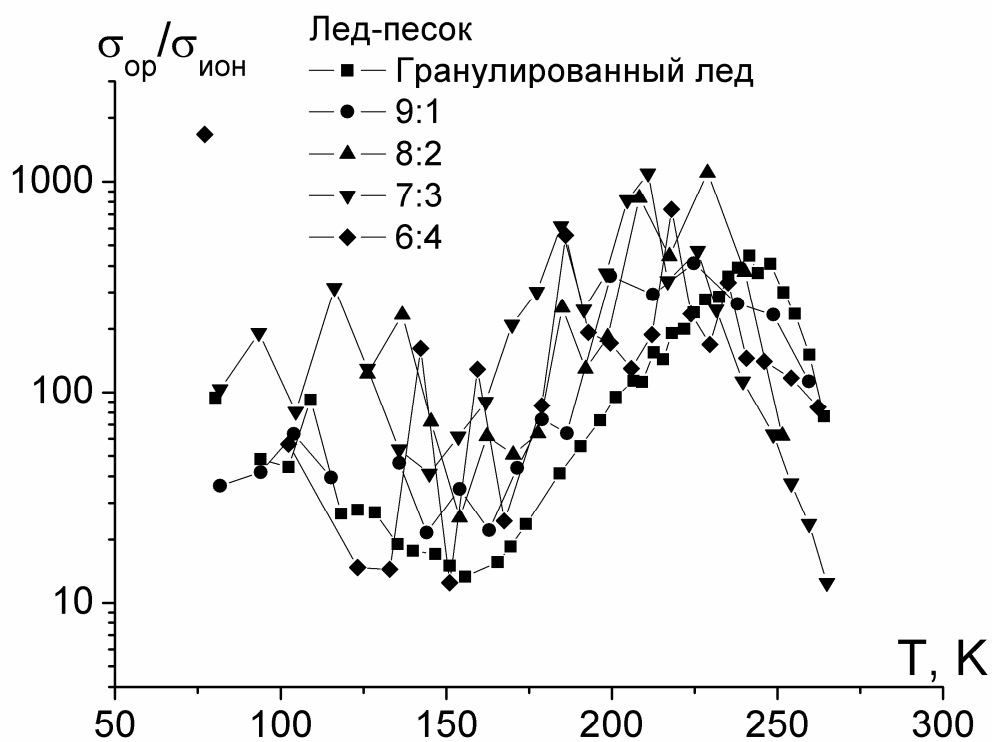


Рис. 4.2.7 Температурные зависимости отношения проводимостей по ориентационным и ионным дефектам для механической смеси гранулированный лед - песок при различных соотношениях компонент.

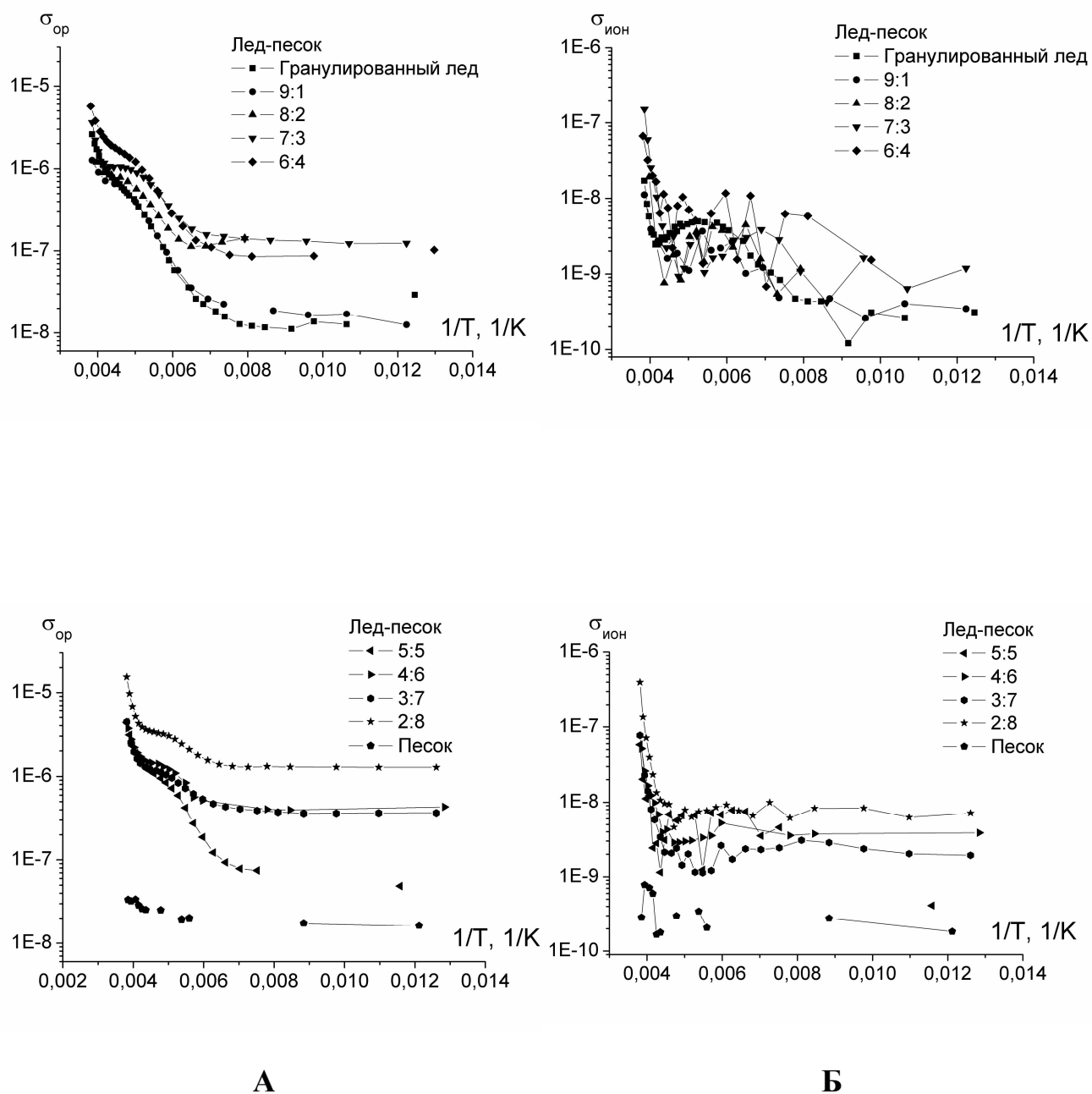


Рис. 4.2.8. Температурные зависимости проводимости по ориентационным (А) и ионным (Б) дефектам для механической смеси гранулированный лед - песок при различных соотношениях компонент .

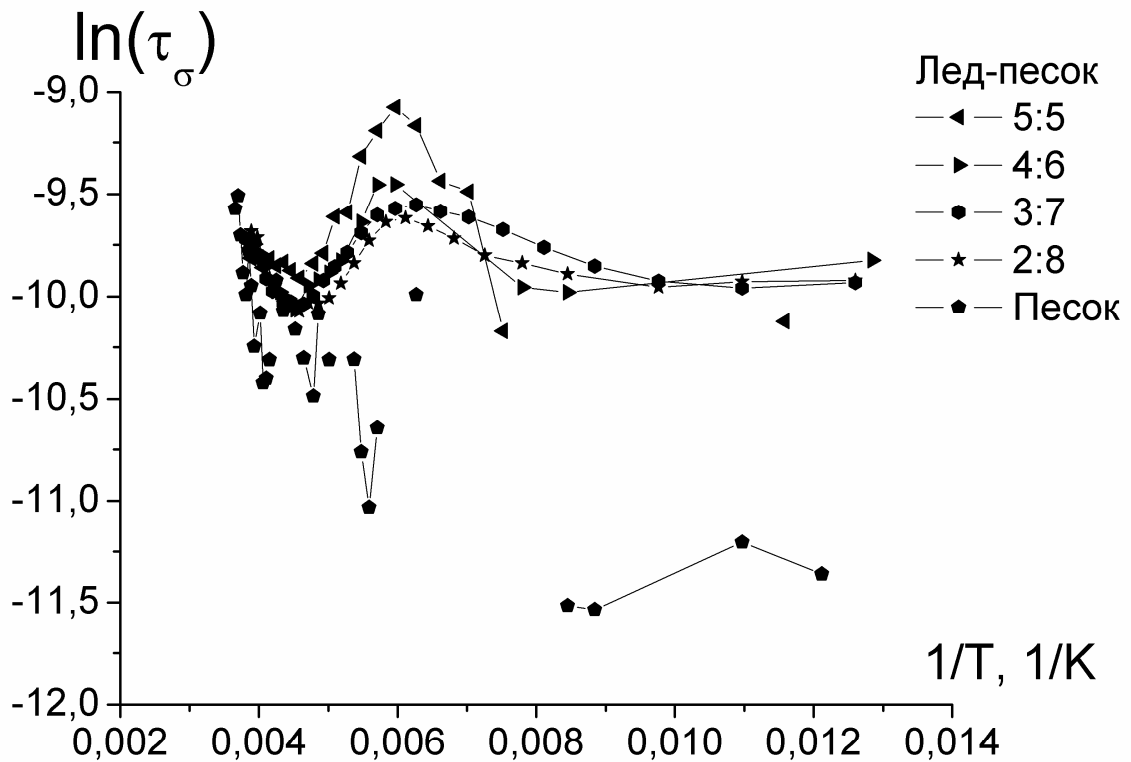
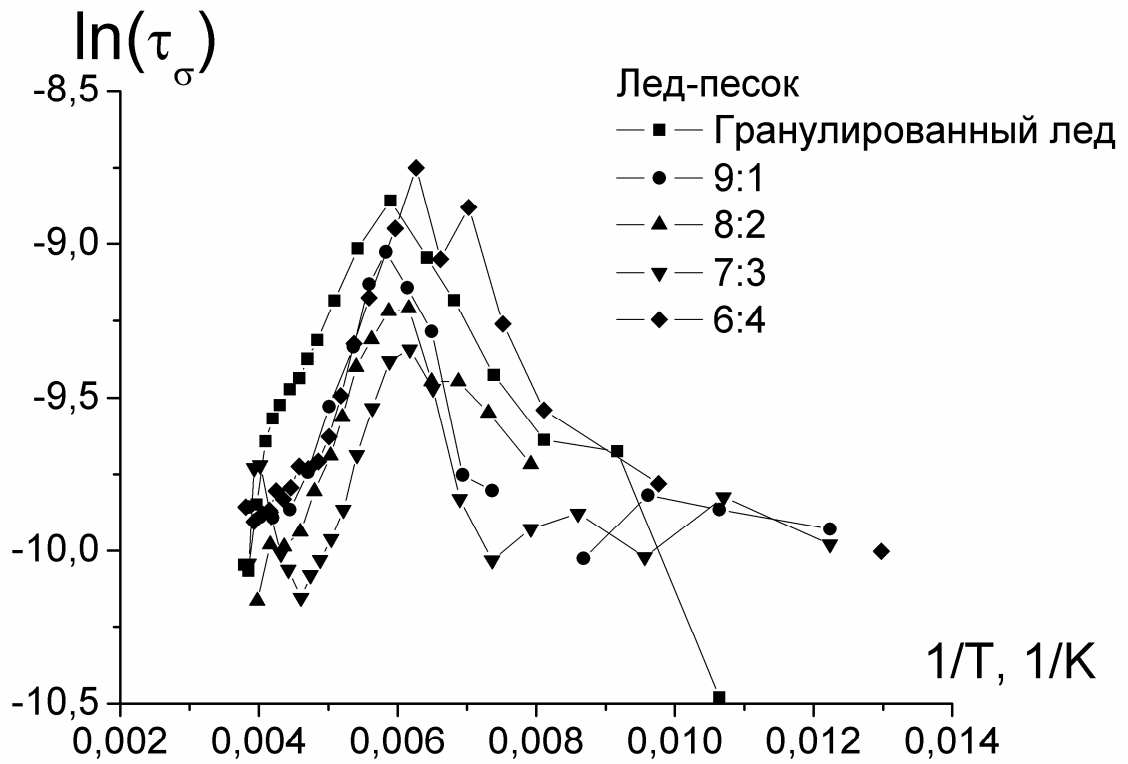


Рис. 4.2.9 Температурные зависимости дебаевского времени релаксации удельной проводимости для механической смеси гранулированный лед - песок при различных соотношениях компонент

Таблица 4.5

Энергия активации релаксационного процесса ΔE_τ

		Соотношение объемов лед – песок в смеси								
		10:0	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8
ΔE_τ , эВ		0,037	0,056	0,024	0,053	0,034	0,057	0,023	0,009	0,01

Учитывая $\sigma_{op} = \frac{qn\tau}{m^*}$, можно сделать вывод о том, что температурная

зависимость определяется двумя процессами: генерацией ориентационных дефектов и температурной зависимостью времени релаксации. Первый из

указанных процессов характеризуется $n = n_0 e^{-\frac{\Delta E_n}{2kT}}$, а второй $\tau = \tau_0 e^{-\frac{\Delta E_\tau}{kT}}$, где

ΔE_τ – значения, приведенные в таблице 4.5. На втором участке для σ_{op}

имеем $\sigma_{op} = \sigma_{op0} e^{-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}}$, где ΔE_σ – значения, приведенные в таблицы 4.4.

Из этого следует, что $\Delta E_\sigma = \frac{\Delta E_n}{2} - \Delta E_\tau$.

Отсюда можно определить ΔE_n для механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент. Полученные результаты представлены в таблице 4.6

Таблица 4.6

Энергия активации ΔE_n

		Соотношение объемов лед – песок в смеси								
		10:0	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8
ΔE_n , эВ		0,366	0,41	0,276	0,306	0,308	0,352	0,258	0,124	0,118

4.2.3 Проникновение воды с поверхности льда в слой песка при отрицательных температурах

Как уже отмечалось в п. 4.2.1 в механической смеси гранулированный лед – песок возможен переход квазижидкого слоя, находящегося на

поверхности гранул льда, на гранулы песка, что приводит к существенному различию между проводимостью приведенной к объемному льду и удельной проводимостью (рис. 4.2.4).

Методика эксперимента. Для детального изучения данного явления был проведен эксперимент, в котором использовалась измерительная ячейка в виде плоского конденсатора высотой 5 см с разделенными электродами шириной 8 мм и зазором между ними по 2 мм, расстояние между обкладками 5 мм. После засыпки ячейки песком, она была помещена в специальный герметично закрывающийся сосуд, который помещался в холодильную камеру при температуре $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ на сутки. После того, как ячейка с песком охладилась, на открытую сверху поверхность засыпки помещался ледяной стержень объемом $0,6\text{ см}^3$. В дальнейшем во время эксперимента ежедневно измерялись электрическая проводимость (G) и электрическая емкость (C) для каждой из пяти пар электродов по высоте ячейки на частотах 0,1; 1 и 10 кГц с помощью измерителя иммитанса E7-14. В ходе эксперимента температура в камере была $-17\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.2.10.

На рисунках хорошо видно:

- а) возрастание величин электрических характеристик свидетельствующие о появлении воды в дисперсной среде;
- б) переход воды осуществляется неравномерно, т.к. функция имеет насыщение;
- в) резкого различия между показаниями на различных уровнях не наблюдается;

Обсуждение результатов. Очевиден факт проникновения воды на глубину до 5 см. Наличие насыщения оказалось возможным по двум причинам. Во-первых, проникновения воды идет как связанной, а материалы имеют предел гигроскопичности. Во-вторых, насыщение связано с уменьшением боковой поверхности льдинок и скорости генерации квазижидкого слоя, который сразу удалялся в адсорбирующую среду.

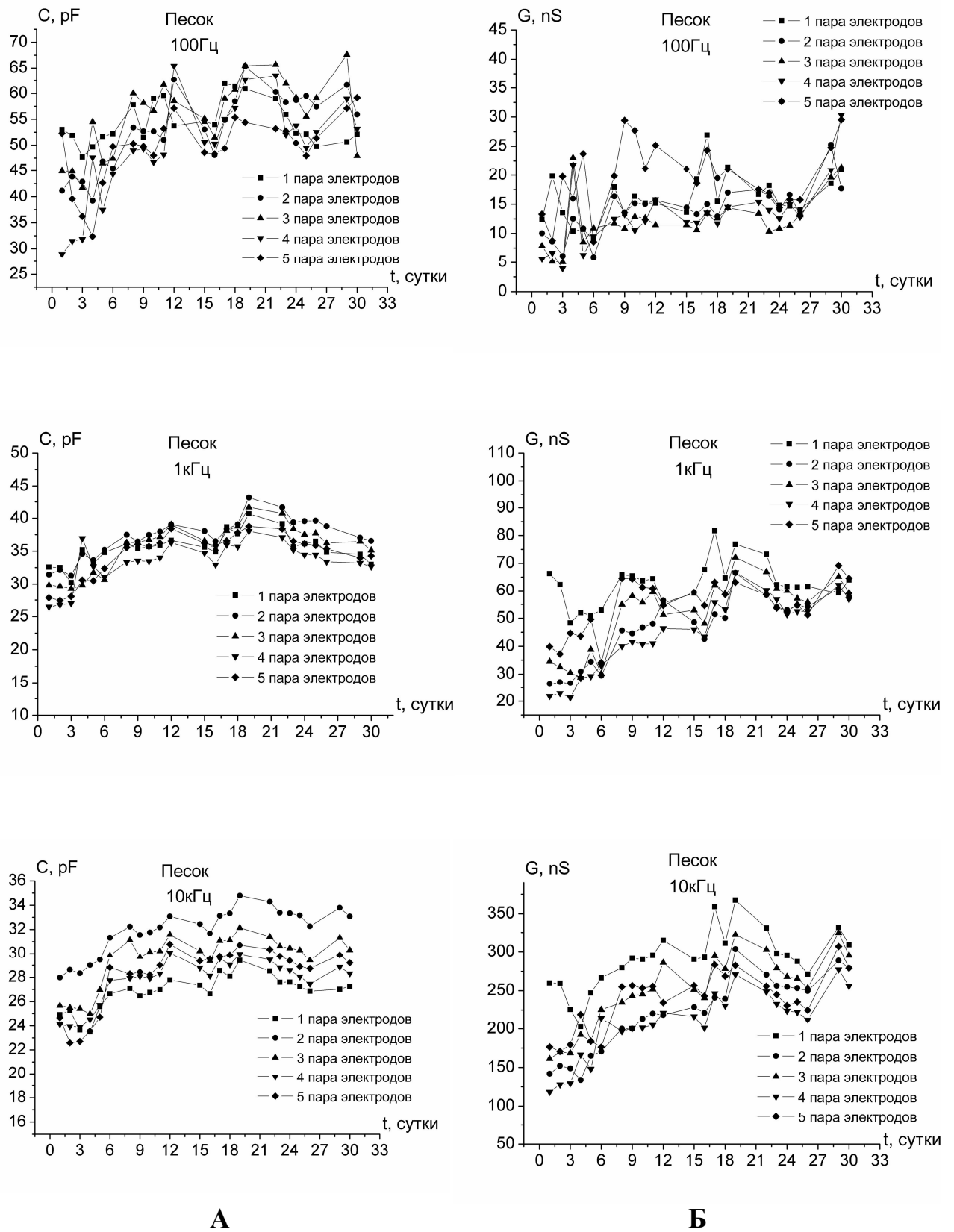


Рис. 4.2.10 Временная зависимость А - электрической емкости, Б - электрической проводимости песка на частоте 0,1; 1 и 10 кГц

После окончания эксперимента была определена влажность каждого из слоев. Она составила 0,5%, что говорит о равномерном распределении влаги внутри образца.

Одинаковость смачивания на разных уровнях свидетельствует о более высокой скорости перемещения связанной воды по сравнению со скоростью восстановления квазижидкого слоя на поверхности льда. Результаты эксперимента свидетельствуют о проникновении влаги в почву не только в период выпадения дождей и таяния снегов, но и при отрицательных температурах по причине стекания квазижидкого слоя с поверхности льда и снега.

ГЛАВА V. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ ЛЕД – ПЕСОК

Помимо изменения электрической проводимости (см. 4 главу) при переходе от объемного льда к диспергированному, а далее к механической смеси на основе песка происходит изменение и диэлектрических свойств.

Диэлектрическая проницаемость - одна из существенных физических величин, характеризующих электрические свойства вещества. Комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = \varepsilon_1 - j \cdot \varepsilon_2$ характеризуется двумя компонентами ε_1 и ε_2 , которые зависят от частоты электрического поля и величин статической - ε_s и высокочастотной - ε_∞ , диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \varepsilon_2 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}.$$

В первом параграфе данной главы приведены результаты исследований диэлектрической проницаемости объемного льда различной степени очистки и диспергированных льдов. Во втором параграфе приведены результаты исследований диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед - песка на частотах 0,1, 1 и 10 кГц при различных объемных соотношениях компонент в диапазоне температур от 80 до 264К.

§ 5.1 Диэлектрические свойства объемного и диспергированного льда

5.1.1 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости

Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = \varepsilon_1 - j\varepsilon_2$) для объемного льда различной степени очистки представлены на рис. 5.1.1а. Аналогичные зависимости для модификаций диспергированного льда (гранулированный (ГЛ), дробленый (ДЛ), дроблено-гранулированный (ДГЛ)) представлены на рис. 5.1.1б.

На представленных зависимостях для объемного льда можно выделить 3 температурные области. В первой области наблюдается отсутствие температурной зависимости диэлектрической проницаемости, однако верхняя граница этой области смещается со 150К к 200К с увеличением частоты. Расчет показывает, что теория Дебая выполняется не для всех температур. Это хорошо видно в низкотемпературной ($T < 150\text{К}$) области рассматриваемых графиков. Также в этой области отсутствует частотная дисперсия. Вторая область характеризуется резким увеличением значений диэлектрической проницаемости при росте температуры и отсутствием зависимости от чистоты льда. В третьей области ($T > 200\text{К}$) продолжается увеличение значений ϵ_1 и начинает сильно сказываться степень очистки льда.

Аналогичная ситуация по температурным областям складывается и с диспергированным льдом. Однако следует отметить, что для гранулированного льда в области низких температур $T < 150\text{К}$ наблюдаются значения ϵ_1 близкие к 1. При $T = 150 \div 200\text{К}$ отсутствует зависимость ϵ_1 от способа диспергирования.

С другой стороны наблюдается уменьшение значений диэлектрической проницаемости при переходе от объемного льда к диспергированным для всех исследуемых частот. Это, возможно, связано с возрастанием количества дефектов. Наиболее близкими к объемным льдам являются зависимости ϵ_1 для дробленого льда. Что не удивительно, учитывая способ его получения.

Для гранулированного льда ситуация обратная. Зависимости для дроблено-гранулированного льда обладают двойственной характеристикой. В низкотемпературной области зависимость ведет себя, так же как и у гранулированного льда, а в высокотемпературной области – как у дробленого.

На рисунке 5.1.2а представлены температурные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ_2) для объемного льда различной степени очистки. Аналогичные зависимости для диспергированных льдов представлены на рисунке 5.1.2б.

На зависимостях можно выделить 4 характерные температурные области.

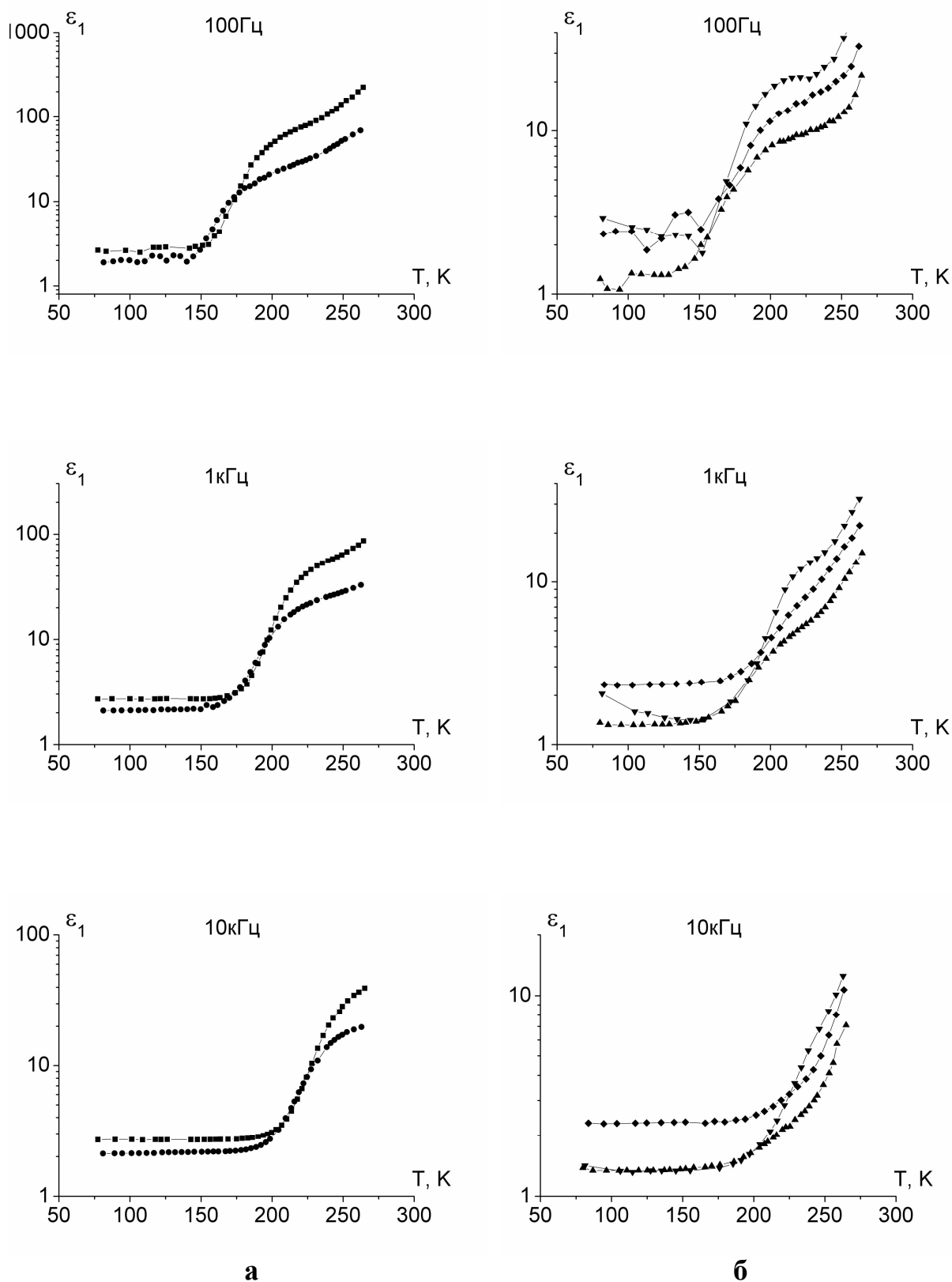


Рис. 5.1.1 Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости
 а – объемных (■ – однократная дистилляция; ● – двукратная дистилляция)
 б – диспергированных льдов (▲ – гранулированный; ▼ – дробленый; ◆ – дроблено – гранулированный).

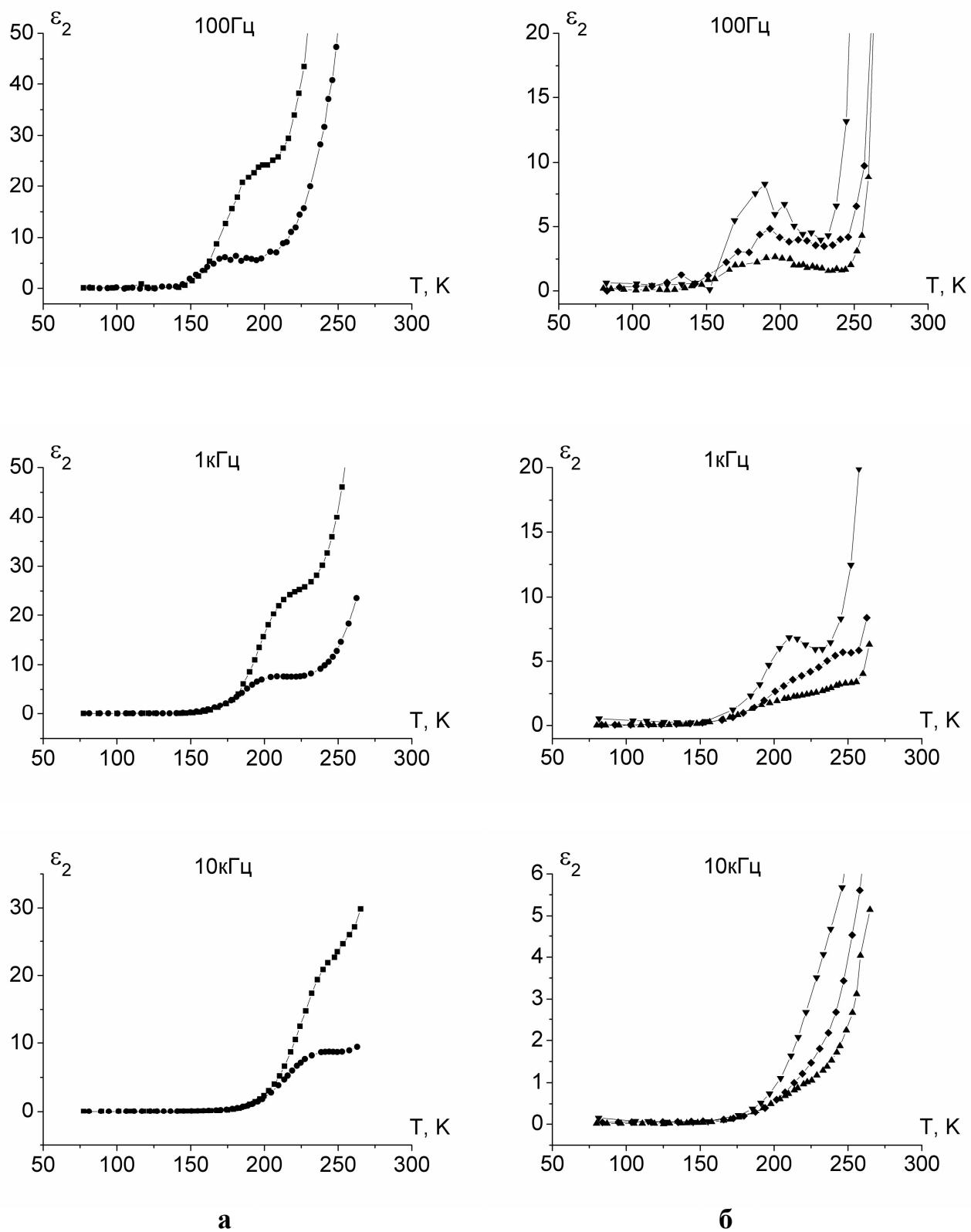


Рис. 5.1.2 Температурные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости
 а – объемных (■ – однократная дистилляция; ● – двукратная дистилляция) б – диспергированных льдов (▲ – гранулированный; ▼ – дробленый; ◆ – дроблено – гранулированный).

Поведение мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости в этих областях хорошо согласуются с поведением удельной электрической проводимости (рис. 4.1.1). Первая область характеризуется отсутствием температурной зависимости диэлектрических потерь. Вторая область характеризуется резким увеличением ε_2 . Третья область вновь демонстрирует слабую зависимость ε_2 от температуры. Однако для диспергированных льдов на частоте 100Гц и для дробленого льда на частоте 1кГц наблюдается уменьшение значений ε_2 . Четвертая область характеризуется повторным резким увеличением значений ε_2 , которое связано с предплавлением.

5.1.2 Дебаевские характеристические параметры

Низкочастотная (ε_s) и высокочастотная (ε_∞) диэлектрическая проницаемость. На рис. 5.1.3 представлены температурные зависимости низкочастотной и высокочастотной диэлектрической проницаемости. Поведение представленных зависимостей аналогично поведению температурных зависимостей действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 5.1.1). На зависимостях можно выделить 3 характерных температурных интервала. При температурах $T < 150\text{K}$ для низкочастотной диэлектрической проницаемости наблюдается отсутствие температурной зависимости. Подобное наблюдается и для высокочастотной диэлектрической проницаемости, однако температурный интервал увеличился до значений 200К. Вторая температурная область ($T = 150 \div 200\text{K}$ для ε_s и $T = 200 \div 250$ для ε_∞) сопровождается резким увеличением значений. В третьей температурной области ($T > 200\text{K}$ для ε_s и $T > 250$ для ε_∞) скорость изменения несколько спадает.

Дебаевское время релаксации τ_ε . На рис. 5.1.4 представлены температурные зависимости дебаевского времени релаксации диэлектрической

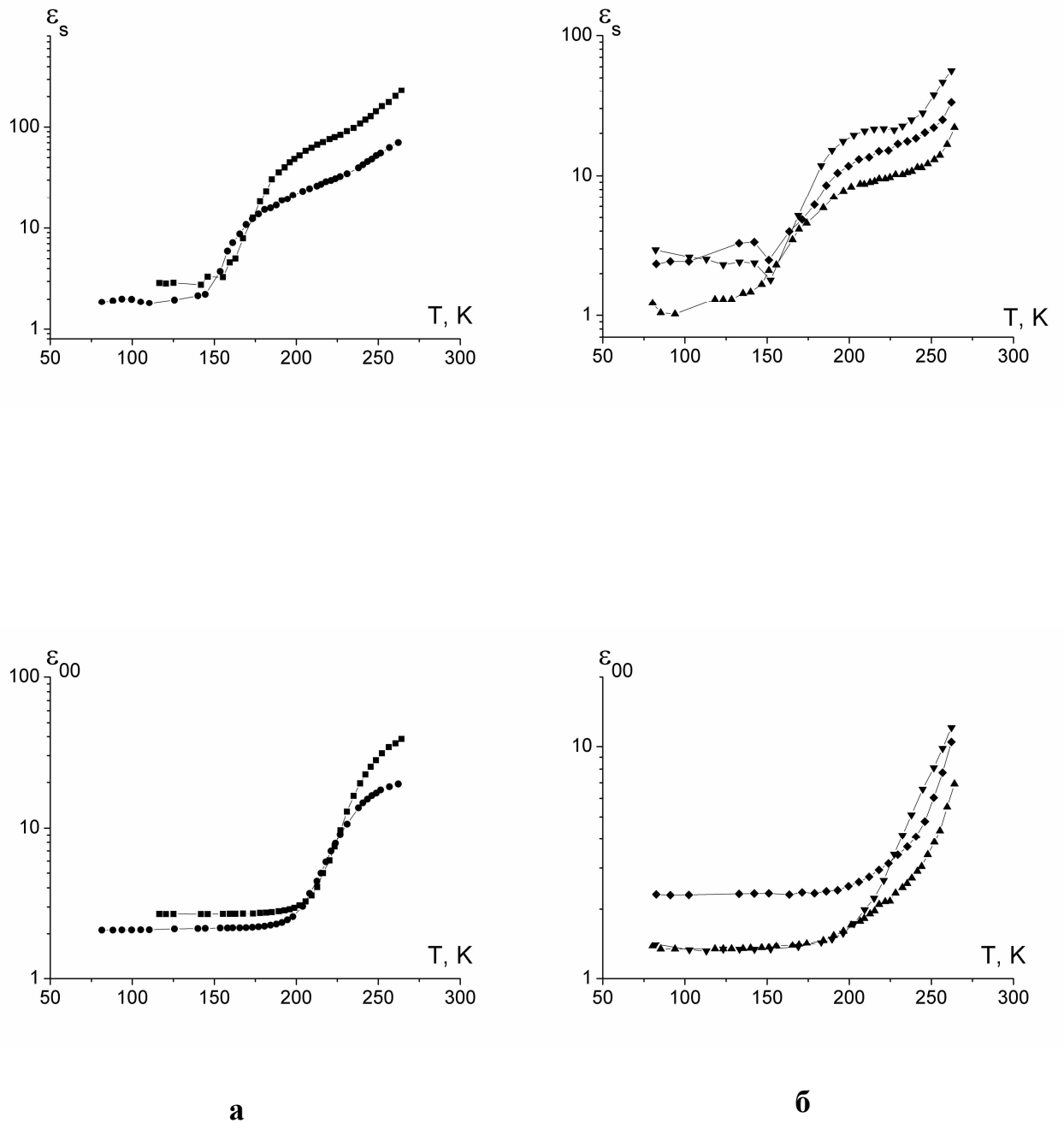


Рис. 5.1.3 Температурные зависимости дебаевской диэлектрических проницаемостей ϵ_s и ϵ_{∞} для а – объемных (■ – однократная дистилляция; ● – двукратная дистилляция)
 б – диспергированных льдов (▲ – гранулированный; ▼ – дробленый; ◆ – дроблено – гранулированный).

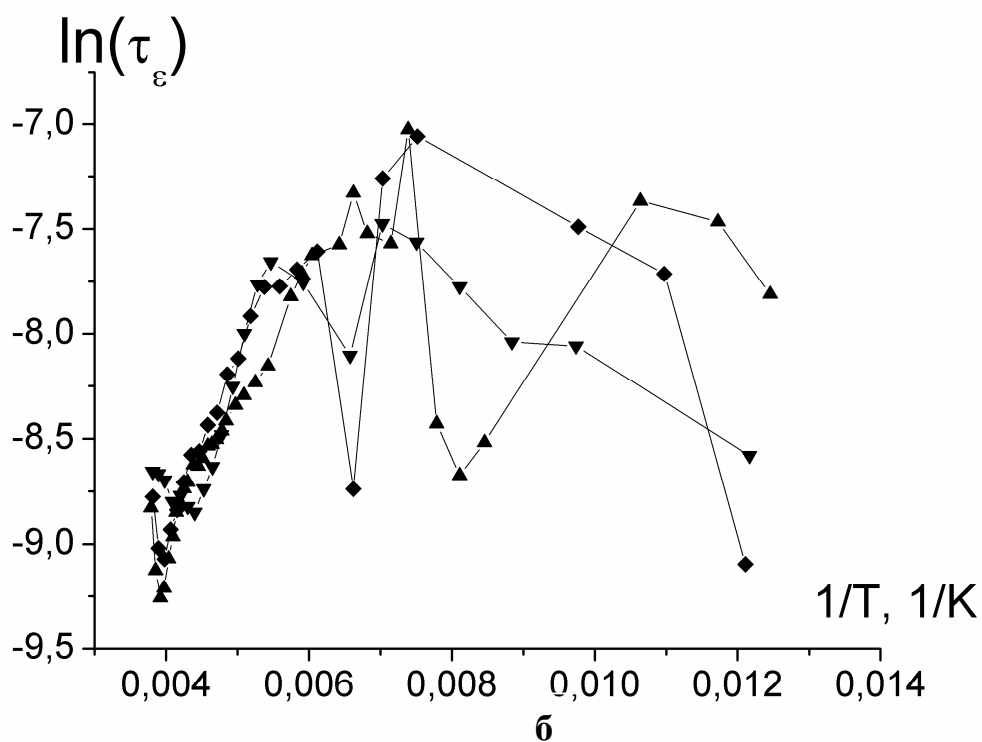
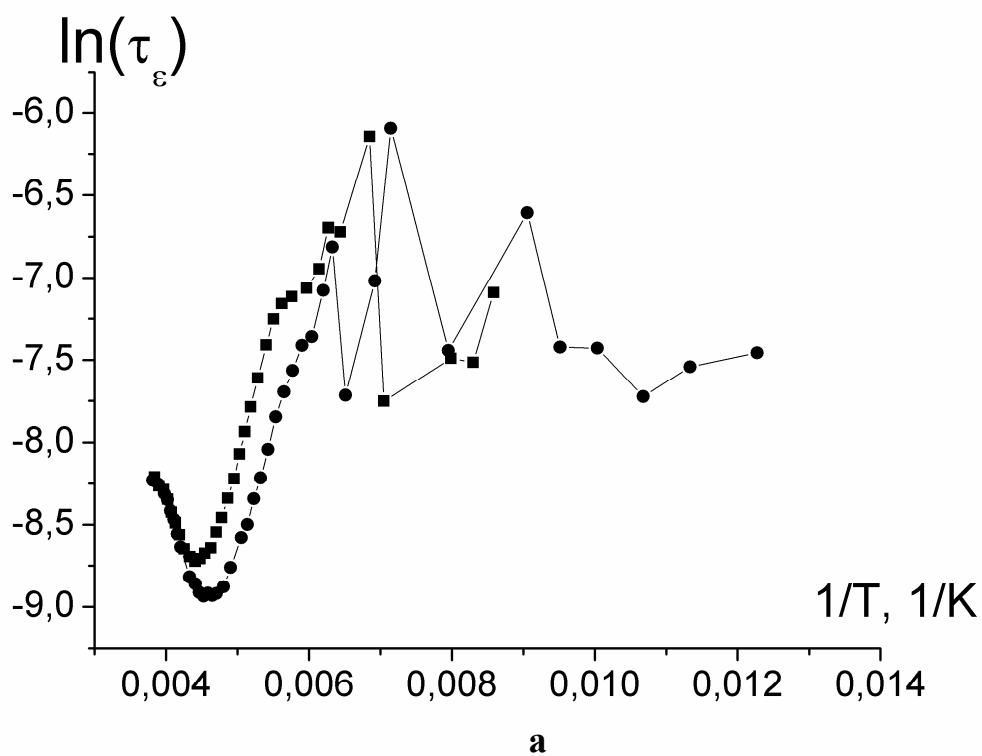


Рис. 5.1.4 Температурные зависимости времени релаксации диэлектрической проницаемости
 а – объемных (■ – однократная дистилляция; ● – двукратная дистилляция)
 б – диспергированных льдов (▲ – гранулированный; ▼ – дробленый;
 ◆ – дроблено – гранулированный).

проницаемости для объемного (а) и диспергированного (б) льдов. На температурной зависимости дебаевского времени релаксации можно выделить характерные области: область почти полного отсутствия температурной зависимости значений τ_ε при $T=80\div 170\text{K}$; область убывания τ_ε при $T=170\div 250\text{K}$; область возрастания τ_ε при $T>250\text{K}$, причем у объемных льдов возрастание происходит медленнее, чем у диспергированных льдов. Следует также отметить, что большой разброс значений τ_ε в первой области связан с частичным невыполнением дебаевской модели.

5.1.3 Теория диэлектрических свойств льда в низкочастотной области электрических полей

Диэлектрические свойства льда Ih были впервые объяснены Б. Бьеррумом [130] и Х. Гранишаром [143] через поведение ориентационных дефектов. Несколько позднее Жаккардом [147] была создана теория электрических свойств, основанная на анализе динамики поведения ориентационных (L^- и D^+) и ионизационных (OH^- и H_3O^+) дефектов.

Первый механизм поляризации во льду связан с ориентацией молекулярных диполей вследствие прыжковой протонной проводимости по дефектам кристаллической структуры.

На рис. 5.1.5 представлен поворот молекулярных диполей в результате перемещения D^+ дефектов [76].

Следуя [159] величина χ'_S описывается выражением:

$$\chi'_S = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{G \cdot N \cdot p_0^2}{3\varepsilon_0 kT}, \quad (5.1.1)$$

где $G=3$, а поляризованность $p_0 = q_{op} r_0 / \sqrt{3}$. Для льда величина $q_{op} = 0.38e$, а $r_0 = 2,76 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Отметим, что число дефектов N может быть выражено как

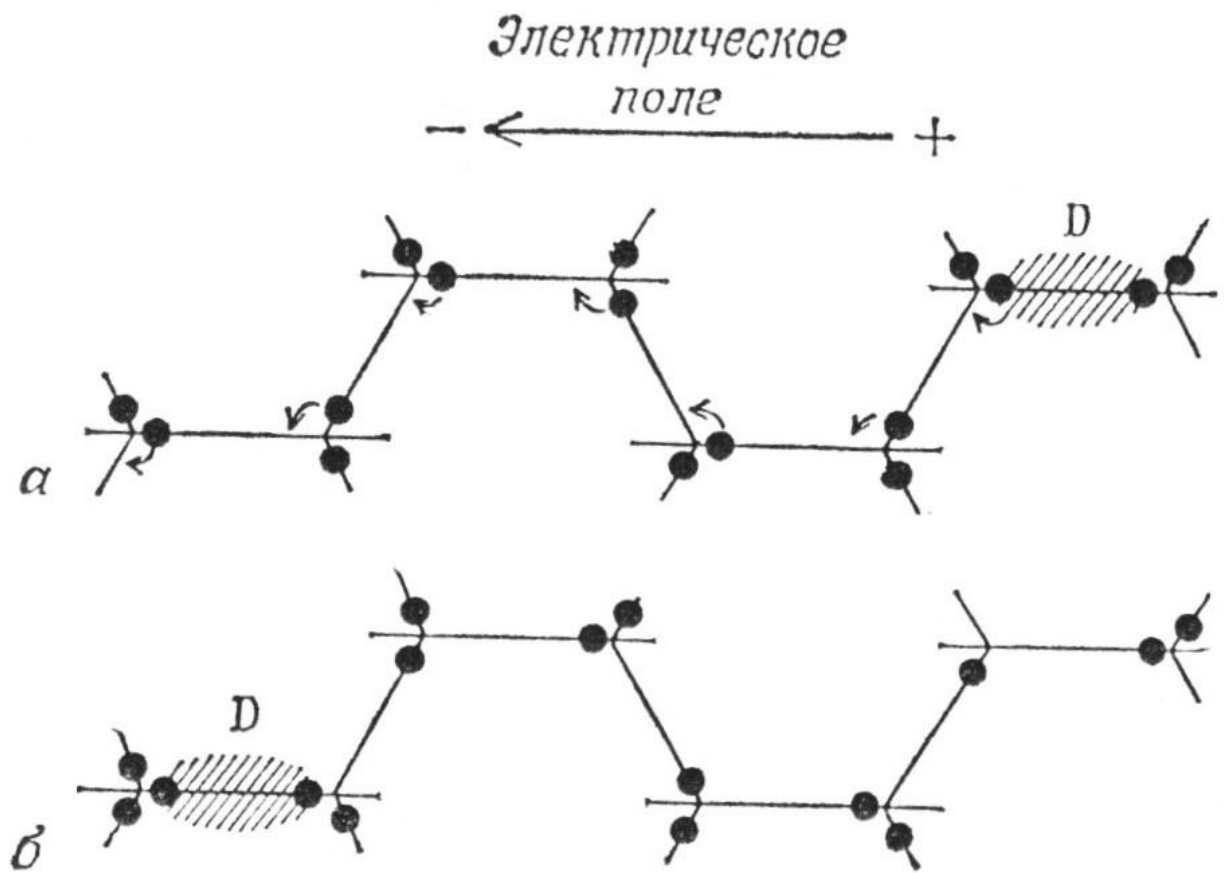


Рис. 5.1.5 Механизм поворота молекулярных диполей воды при перемещении D^+ дефекта [76]

$N = \frac{n_{op} \cdot l}{\Delta l}$, где l - длина пробега ориентационного дефекта, Δl - длина прыжка,

которая согласно [109] равна $\Delta l = \frac{4}{3} r_0$, а n_{op} - концентрация ориентационных дефектов. Согласно теории Жаккарда для электрофизических свойств льда:

$$n_0 = 3 \cdot 10^{29} e^{0,34эВ/kT} (1/м^3) \quad (5.1.2).$$

Если учесть перемещение как L^- , так и D^+ дефектов, то целесообразно принять $N = \frac{2n_{op} \cdot l_{op}}{\Delta l}$. В итоге:

$$\chi'_S = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{2n_{op} l_{op} p^2}{\varepsilon_0 kT \Delta l} \quad (5.1.3).$$

Второй механизм поляризации связан с пространственным перемещением основных носителей тока – ориентационных дефектов. Кинетическое уравнение установления поляризации для i -ого сорта релаксаторов имеет вид:

$$\frac{d(\Delta n_i)}{dt} + \frac{\Delta n_i}{\tau_i} = \frac{n_{0i} \cdot \Delta_i}{6 \cdot kT \cdot \tau_i}, \quad (5.1.4)$$

где $\tau_i = \frac{1}{2\nu_i} e^{\frac{\Delta E_\tau}{kT}}$ - время релаксации, обусловленное только термически

активированными переходами релаксаторов, величина $\Delta_i = \frac{1}{6} q_i l_i (\varepsilon_\infty + 2) E_0 e^{j\omega t}$. В последнем уравнении учтено различие среднего и действующего поля по Лоренцу и более ранняя поляризация во времени ε_∞ . Заметим, что подобный анализ характерен для ионного релаксационного механизма поляризации [83].

Для Δn_i получаем [109]:

$$\Delta n_i = \frac{n_{0i} q_i l_i (\varepsilon_\infty + 2)}{36kT(1 + j\omega\tau_i)} E_0 e^{j\omega t} \quad (5.1.5)$$

Тогда уравнение для поляризованности образца будет иметь вид:

$$p = 3\varepsilon_0 \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} E + \sum q_i l_i \Delta n_i \quad (5.1.6)$$

В итоге для ε получаем

$$\varepsilon = \left(1 + 3 \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \right) + \sum \frac{n_{0i} q_i^2 l_i^2 (\varepsilon_\infty + 2)}{36kT \varepsilon_0 (1 + j\omega\tau_i)} \quad (5.1.7)$$

Для $\chi_S'' = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty$ получаем:

$$\chi_S'' = \sum \frac{n_{0i} q_i^2 l_i^2 (\varepsilon_\infty + 2)}{36kT \varepsilon_0} \quad (5.1.8)$$

Если учесть равноправие L⁻ и D⁺ дефектов, то:

$$\chi_S'' = \frac{n_{op} q_{op}^2 2l_{op}^2 (\varepsilon_\infty + 2)}{36kT \varepsilon_0} \quad (5.1.9)$$

Вследствие независимости двух механизмов:

$$\chi_S = \chi_S' + \chi_S'' = \frac{2n_{op} l_{op} p^2}{\varepsilon_0 kT \Delta l} + \frac{2n_{op} q_{op}^2 l_{op}^2 (\varepsilon_\infty + 2)}{36kT \varepsilon_0} \quad (5.1.10)$$

Учитывая, что $\frac{p^2}{\Delta l} = \frac{q_{op}^2 r_0^2}{3 \frac{4}{3} r_0} = \frac{q_{op}^2 r_0}{4}$ получим

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{2n_{op} q_{op}^2}{\varepsilon_0 kT} \left[\frac{l_{op} r}{4} + \frac{l_{op}^2}{36} (\varepsilon_\infty + 2) \right] \quad (5.1.11)$$

Отсюда, используя экспериментальные результаты, можно найти длину пробега l_{op} ориентационных дефектов, решив уравнение вида:

$$l_{op}^2 + \frac{9l_{op} r_0}{(\varepsilon_\infty + 2)} - \frac{18(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \varepsilon_0 kT}{n_{op} q_{op}^2 (\varepsilon_\infty + 2)} = 0 \quad (5.1.12)$$

Расчетные значения l_{op} для объемного и диспергированного льдов представлены на рис. 5.1.6.

Следует отметить, что

$$\frac{\chi_S'}{\chi_S''} = \frac{4l_{op}}{36r_0} = \frac{l_{op}}{9r_0}$$

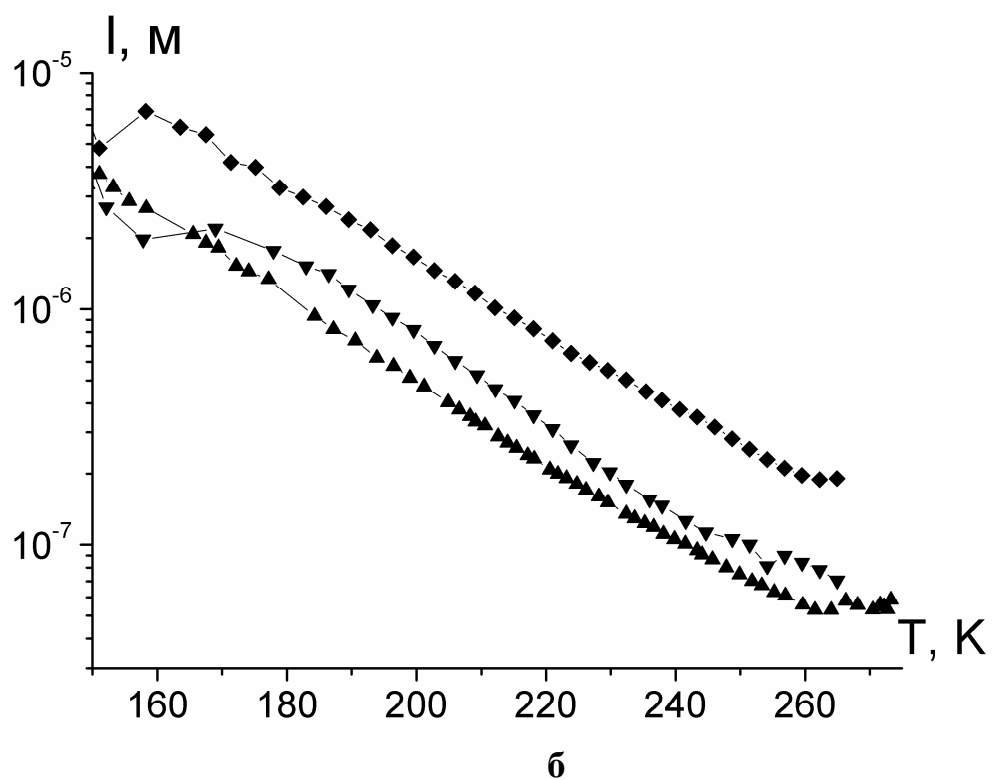
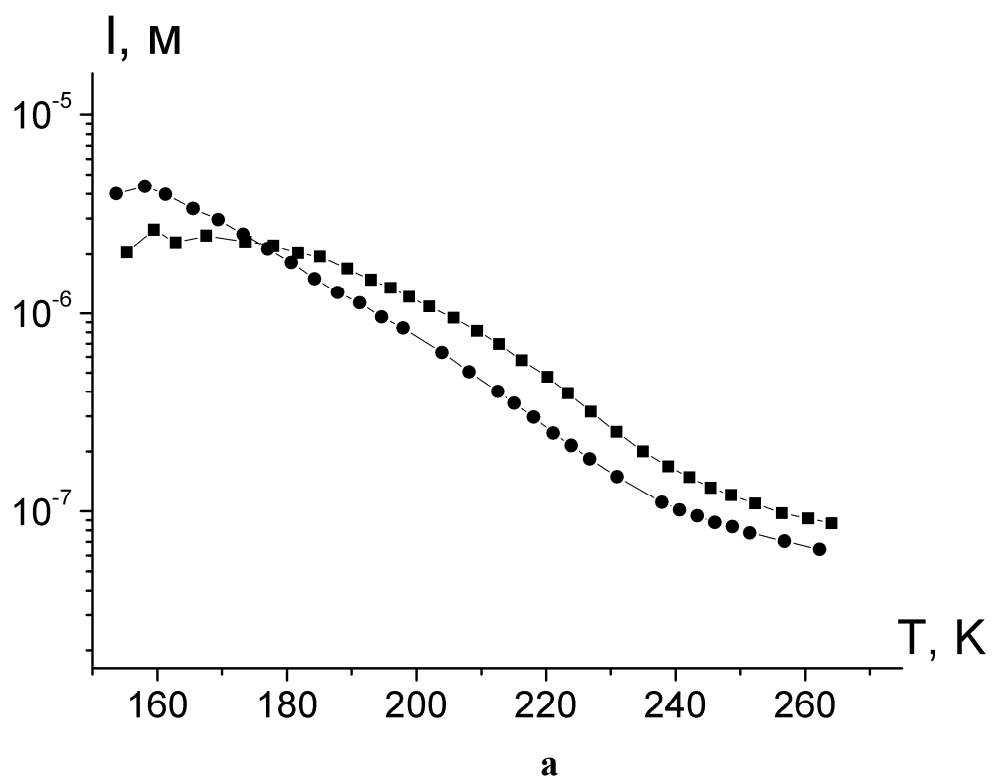


Рис. 5.1.6 Температурные зависимости длины пробега ориентационных дефектов а – в объемных (■ – однократная дистилляция; ● – двукратная дистилляция) б – в диспергированных льдах (▲ – гранулированный; ▼ – дробленый; ◆ – дроблено – гранулированный).

Учитывая, что $l_{op} \gg r_0$, можно заключить о преимущественном вкладе второго механизма поляризации в общую поляризацию льда.

Продолжая изложение теории электрофизических свойств, следуя логике [109], запишем выражение для плотности тока в среде:

$$\vec{j} = \vec{E}_0 e^{j\omega t} \left[\sigma_0 + j\omega \varepsilon_0 \left(1 + 3 \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \right) \right] + \sum q_i l_i \frac{d(\Delta n_i)}{dt} \quad (5.1.13)$$

Раскрыв последнее слагаемое имеем:

$$j = E_0 e^{j\omega t} \left[\sigma_0 + j\omega \varepsilon_0 \left(1 + 3 \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \right) + \sum \frac{q_i^2 l_i^2 n_{0i} (\varepsilon_\infty + 2) j\omega}{36kT (1 + j\omega \tau_i)} \right] \quad (5.1.14)$$

Для действительной части комплексной электрической проводимости получаем:

$$\sigma' = \sigma_0 + \sum \frac{q_i^2 l_i^2 n_{0i} (\varepsilon_\infty + 2) \omega^2 \tau}{36kT (1 + \omega^2 \tau_i^2)} \quad (5.1.15)$$

При $\omega \rightarrow 0$ получаем $\sigma_s = \sigma_0$, а при $\omega \rightarrow \infty$ получаем:

$$\sigma_\infty = \sigma_0 + \sum \frac{q_i^2 l_i^2 n_{0i} (\varepsilon_\infty + 2)}{36kT \tau_i} \quad (5.1.16)$$

Соответственно

$$\sigma_\infty - \sigma_s = \sum \frac{q_i^2 l_i^2 n_{0i} (\varepsilon_\infty + 2)}{36kT \tau_i} \quad (5.1.17)$$

Если учесть равноправие L^- и D^+ дефектов, то:

$$\sigma_\infty - \sigma_s = \frac{2q_{op}^2 l_{op}^2 n_{op} (\varepsilon_\infty + 2)}{36kT \tau_\sigma} \quad (5.1.18)$$

Сравнив (5.1.18) и (5.1.9) получаем:

$$\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)_{эксн}}{(\sigma_\infty - \sigma_s)_{эксн}} = \frac{\tau_{\sigma эксн}}{\varepsilon_0} \quad (5.1.19)$$

Заметим, что формулу (5.1.19) можно получить на основании формул Дебая:

$$\sigma = \sigma_{\infty} - \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_S}{1 + (\omega\tau_{\sigma})^2} \quad (5.1.20), \quad \varepsilon_2 = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})\omega\tau_{\varepsilon}}{1 + (\omega\tau_{\varepsilon})^2} + \frac{\sigma_S}{\omega\varepsilon_0} \quad (5.1.21)$$

и соотношения $\sigma = \varepsilon_0\omega\varepsilon_2$. При этом учтено различие τ_{σ} и τ_{ε} , наблюдаемое в эксперименте.

Преобразуем (5.1.20) к виду:

$$\sigma = \sigma_S + \frac{(\sigma_{\infty} - \sigma_S)(\omega\tau_{\sigma})^2}{1 + (\omega\tau_{\sigma})^2} \quad (5.1.22)$$

С использованием (5.1.21) для σ получаем

$$\sigma = \sigma_S + \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})\omega^2\tau_{\varepsilon}}{1 + (\omega\tau_{\varepsilon})^2} \quad (5.1.23)$$

Из (5.1.22) и (5.1.23) имеем соотношение

$$\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})\omega^2\tau_{\varepsilon}}{1 + (\omega\tau_{\varepsilon})^2} = \frac{(\sigma_{\infty} - \sigma_S)(\omega\tau_{\sigma})^2}{1 + (\omega\tau_{\sigma})^2} \quad (5.1.24)$$

Из уравнения (5.1.24) имеем:

$$\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})}{(\sigma_{\infty} - \sigma_S)\tau_{\sigma}} = \frac{1 + (\omega\tau_{\varepsilon})^2}{1 + (\omega\tau_{\sigma})^2} \cdot \frac{\tau_{\sigma}}{\tau_{\varepsilon}} \quad (5.1.25)$$

В области высоких частот при $\omega \rightarrow \infty$ уравнение (5.1.25) принимает вид:

$$\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})}{(\sigma_{\infty} - \sigma_S)\tau_{\sigma}} = \frac{\tau_{\varepsilon}}{\tau_{\sigma}} \quad (5.1.26)$$

В области же низких частот при $\omega \rightarrow 0$ уравнение (5.1.25) имеет вид:

$$\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})}{(\sigma_{\infty} - \sigma_S)\tau_{\sigma}} = \frac{\tau_{\sigma}}{\tau_{\varepsilon}} \quad (5.1.27)$$

Резюмируя (5.1.26) и (5.1.27) можем заключить, что значение

$$\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})}{(\sigma_{\infty} - \sigma_S)\tau_{\sigma}} = A \quad (5.1.28)$$

должно находиться между значениями

$$A_1 = \frac{\tau_{\sigma}}{\tau_{\varepsilon}} \quad (\omega \rightarrow 0) \quad \text{и} \quad A_2 = \frac{\tau_{\varepsilon}}{\tau_{\sigma}} \quad (\omega \rightarrow \infty) \quad (5.1.29)$$

Поэтому на рис. 5.1.7 представлены температурные зависимости как значений A , полученные на основе рассчитанных $\varepsilon_s, \varepsilon_\infty, \tau_\sigma, \sigma_\infty, \sigma_s$, так и значения A_1 и A_2 .

Из рис. 5.1.7 видно, что значения A , полученные из экспериментальных результатов, действительно лежат в пределах между значениями A_1 и A_2 . Обращает на себя внимание тот факт, что до температуры $T \approx 210\text{K}$ значения A близки к значениям A_2 , а после указанной температуры – к значениям A_1 .

§ 5.2 Диэлектрические свойства механической смеси гранулированный лед - песок

Внимание к механической смеси гранулированный лед – песок обусловлено необходимостью выявления специфических свойств льда находящегося в дисперсной фазе. Меняя соотношение компонентов в смеси и используя дифференциальную методику возможно с высокой долей вероятности определить вклад компонентов в диэлектрическую проницаемость.

5.2.1 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед - песок

На рис. 5.2.1 представлены температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент на частотах 0.1, 1 и 10кГц. Для сравнительного аспекта на рисунках также приведены температурные зависимости значений диэлектрической проницаемости для гранулированного льда и для чистого атмосферно сухого песка.

Поведение представленных зависимостей подобно зависимостям для льдов, которые были представлены в предыдущем параграфе. Можно выделить 3 температурные области, в которых скорость изменения значений

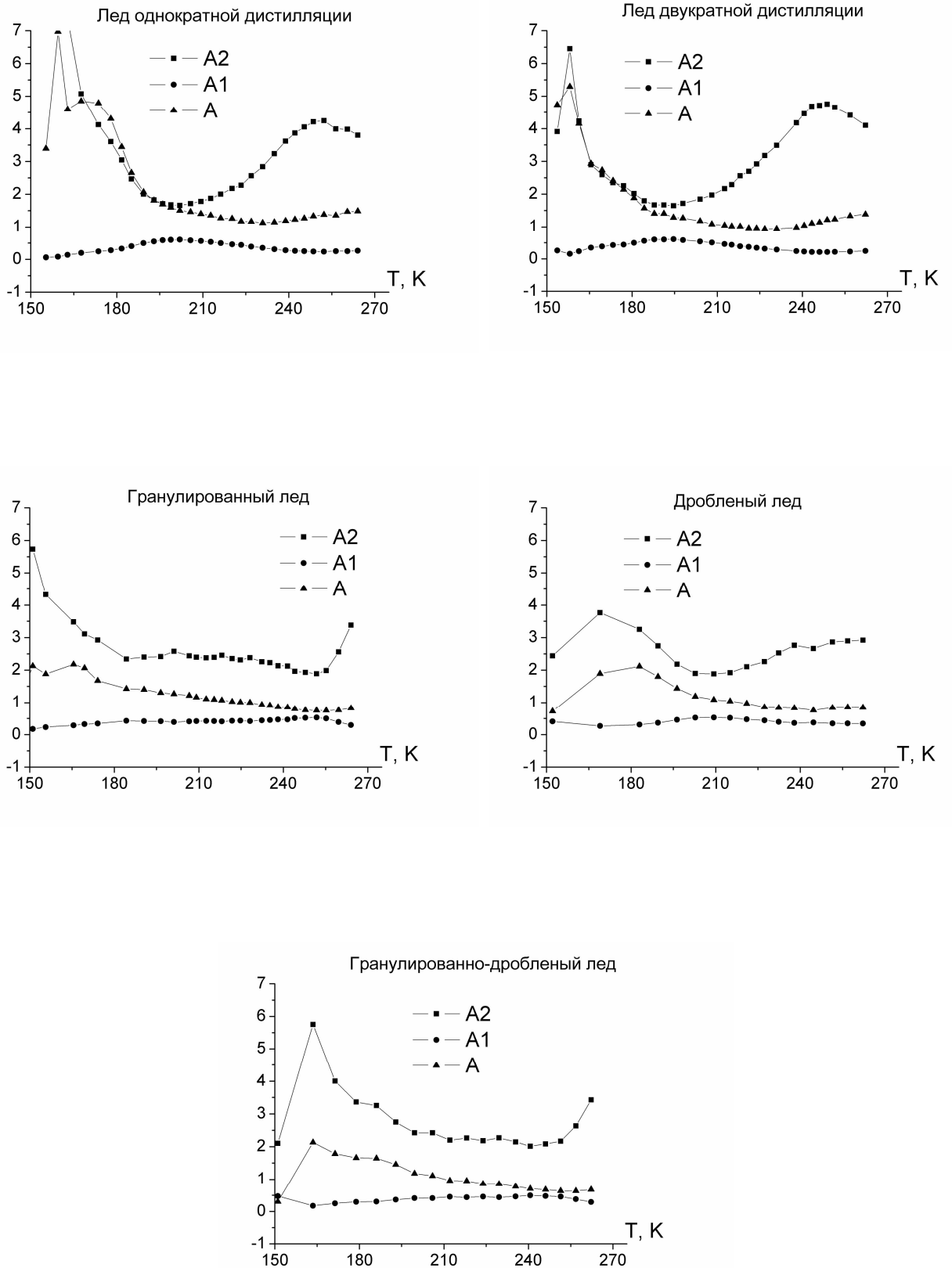


Рис. 5.1.7 Температурные зависимости значений

$$A = \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{(\sigma_\infty - \sigma_S) \tau_\sigma}, \quad A_1 = \frac{\tau_\sigma}{\tau_\varepsilon} (\omega \rightarrow 0), \quad A_2 = \frac{\tau_\varepsilon}{\tau_\sigma} (\omega \rightarrow \infty)$$

ϵ_1 изменяется. Первая область располагается в низкотемпературном интервале ($T=80\div 160\text{K}$). В данной области наблюдается почти полное отсутствие температурной зависимости значений ϵ_1 . Вторая область ($T=160\div 240\text{K}$) характеризуется увеличением ϵ_1 с температурой. Третья область, лежащая при температурах $T=240\div 260\text{K}$, соответствует возрастанию скорости изменения значений ϵ_1 при увеличении температуры. Такое поведение справедливо для всех рассматриваемых соотношений кроме, естественно, песка.

Также следует отметить, что изменение значений ϵ_1 находятся в обратной зависимости от концентрации льда в механической смеси, постепенно приближаясь к значениям атмосферно сухого песка.

Схожая ситуация наблюдается и с температурными зависимостями мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_2 представленными на рис. 5.2.2. На данных зависимостях можно выделить 4 температурные области. Первая область находится при температурах $T=80\div 150\text{K}$ и характеризуется отсутствием температурной зависимости ϵ_2 . Вторая область ($T=150\div 180\text{K}$) сопровождается возрастанием ϵ_2 при увеличении температуры. В третьей области ($T=180\div 240\text{K}$) вновь наблюдается либо почти полное отсутствие зависимости ϵ_2 от температуры, либо незначительное уменьшение значений ϵ_2 . Четвертая область ($T=240\div 260\text{K}$) характеризуется резким возрастанием значений ϵ_2 . Разброс значений на частоте 100Гц вероятнее всего связан с особенностью работы измерителя иммитанса Е7-14, на котором проходили исследования.

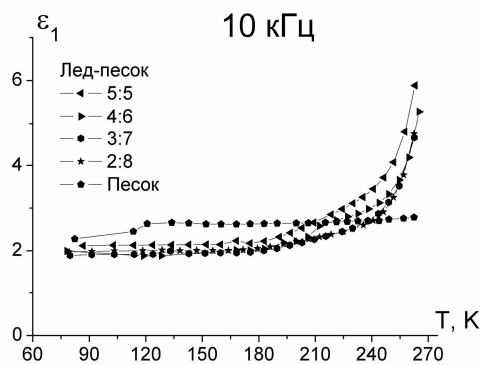
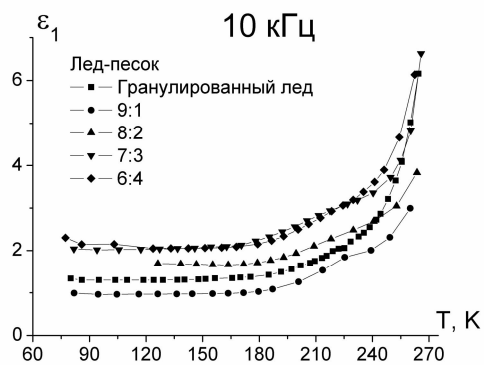
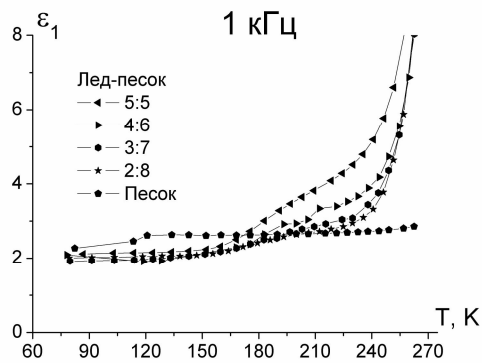
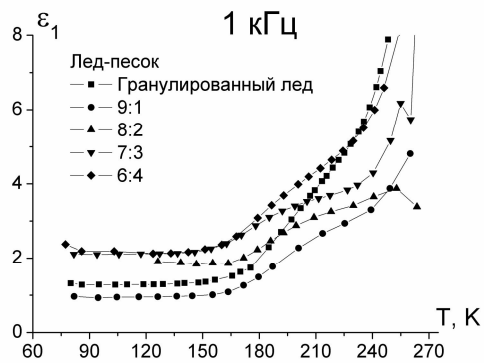
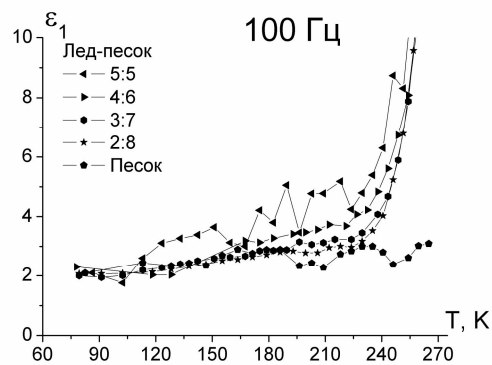
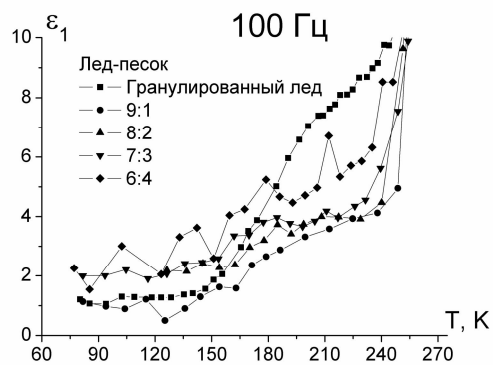


Рис. 5.2.1 Температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент на различных частотах

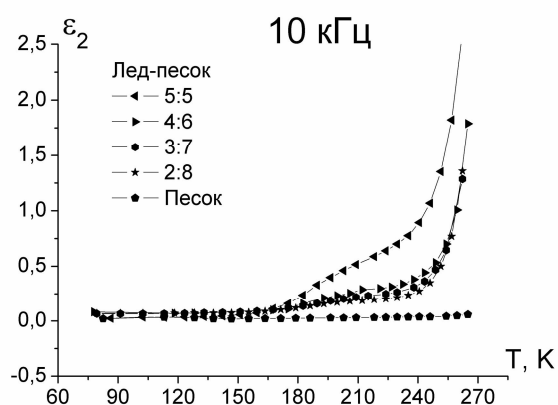
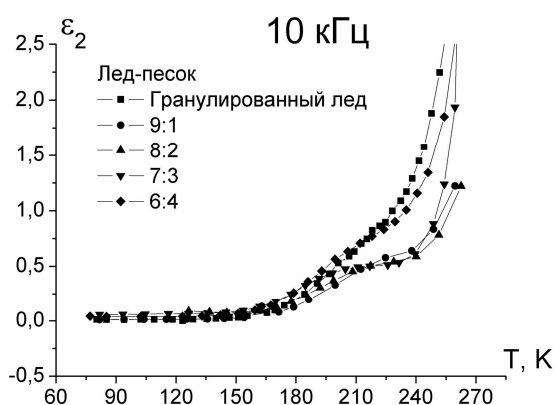
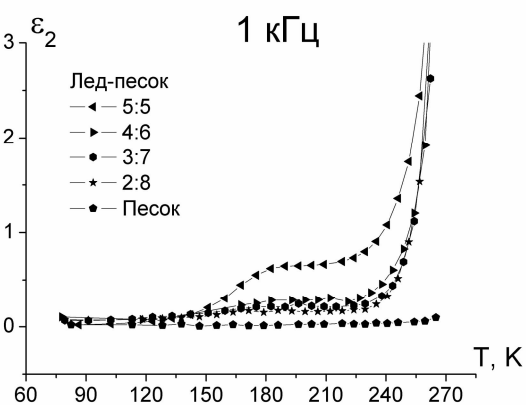
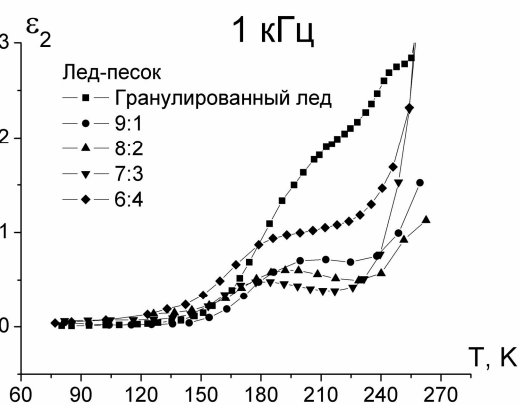
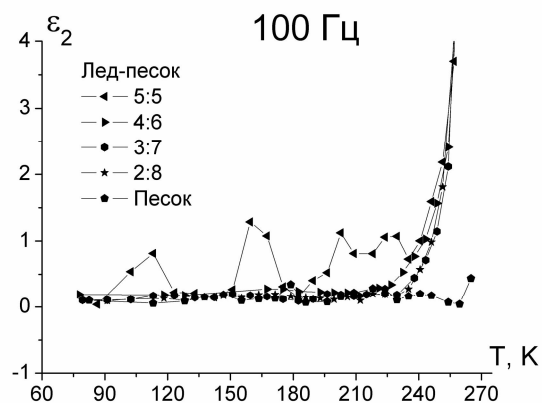
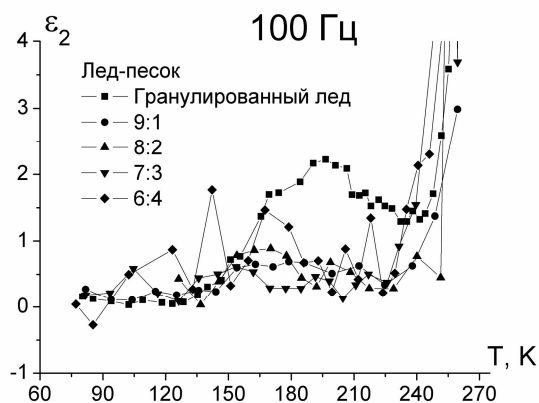


Рис. 5.2.2. Температурные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент на различных частотах

5.2.2 Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед – песок

Дальнейшее изучение механической смеси гранулированный лед – песок связано с анализом подведения значений действительно и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости при изменении содержания льда в системе. Для получения подобных зависимостей необходимо вычислить относительное объемное содержание льда, которое выражается формулой

$V_l = \frac{V_l}{V}$, где V_l - объемное содержание льда в смеси, а V - объем измерительной ячейки.

Изотермические срезы концентрационных зависимостей действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости представлены на рис. 5.2.3.

Незначительный рост значений ϵ_1 по мере увеличения концентрации льда связан, вероятно, с увеличением относительной толщины квазижидкого слоя на поверхности гранул. Минимум при $v_l = 0,58$, возможно, характеризуется появлением фракций связанной воды с отрицательными значениями ϵ_1 .

5.2.3 Дебаевские характеристические параметры механической смеси гранулированный лед – песок

Низкочастотная и высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

На рис. 5.2.4 представлены температурные зависимости низкочастотной и высокочастотной диэлектрической проницаемости. Поведение представленных зависимостей аналогично поведению температурных зависимостей низкочастотной и высокочастотной диэлектрической проницаемости объемного льда (рис. 5.1.3). На зависимостях можно выделить 3 характерных температурных интервала. При температурах $T < 150\text{K}$ для низкочастотной

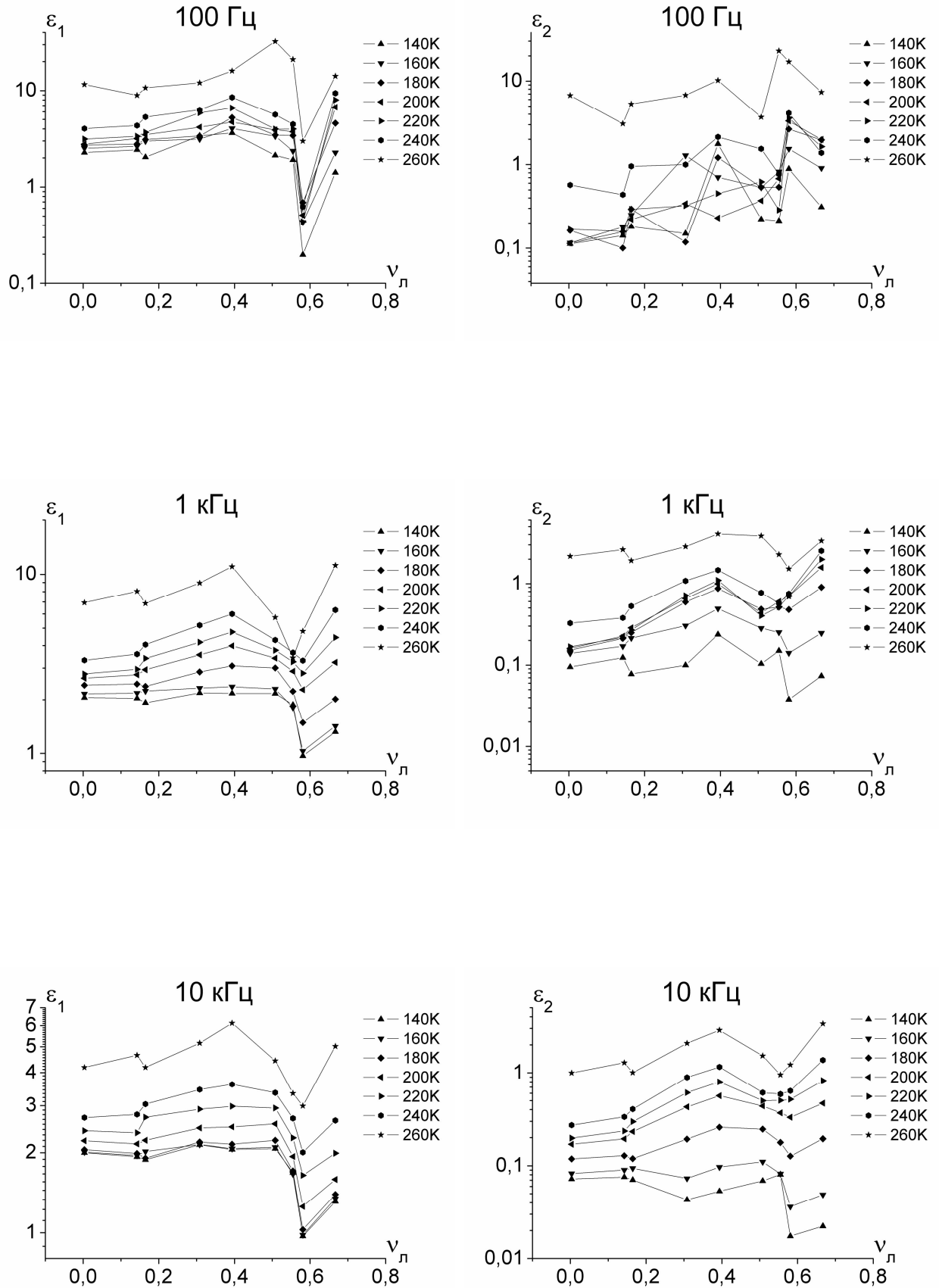


Рис. 5.2.3 Концентрационные зависимости действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед – песок на различных частотах

диэлектрической проницаемости наблюдается отсутствие температурной зависимости. Подобное наблюдается и для высокочастотной диэлектрической проницаемости, однако температурный интервал увеличился до значений 200К. Вторая температурная область ($T=150\div 200\text{К}$ для ϵ_s и $T=200\div 250$ для ϵ_∞) сопровождается резким увеличением значений. В третьей температурной области ($T>200\text{К}$ для ϵ_s и $T>250$ для ϵ_∞) скорость изменения несколько спадает. Отсутствие значений проницаемостей и нарушение их периодичности при температурах ниже 150К связано с невыполнимостью модели Дебая.

Дебаевское время релаксации τ_ϵ . На рис. 5.2.5 представлены температурные зависимости дебаевского времени релаксации диэлектрической проницаемости для механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях компонент. Представленные зависимости являются подобными таким же зависимостям для объемного и диспергированных льдов.

На графиках можно выделить характерные области: область почти полного отсутствия температурной зависимости значений τ_ϵ при $T=80\div 125\text{К}$; область убывания τ_ϵ при $T=125\div 170\text{К}$; область возрастания τ_ϵ при $T>170\text{К}$.

Обращает на себя внимание тот факт, что значения τ_ϵ для смеси, а также для чистого гранулированного льда меньше, чем значения τ_ϵ для атмосферно сухого песка.

Также следует отметить, что большой разброс значений τ_ϵ в первой области связан с частичным невыполнением дебаевской модели.

5.2.4 Связь теории и эксперимента для электрофизических свойств в смесях в низкочастотной области электрических полей

Следуя методике изложенной в п. 5.1.3 получим значения длины пробега ориентационных дефектов с учетом объемной концентрации льда в

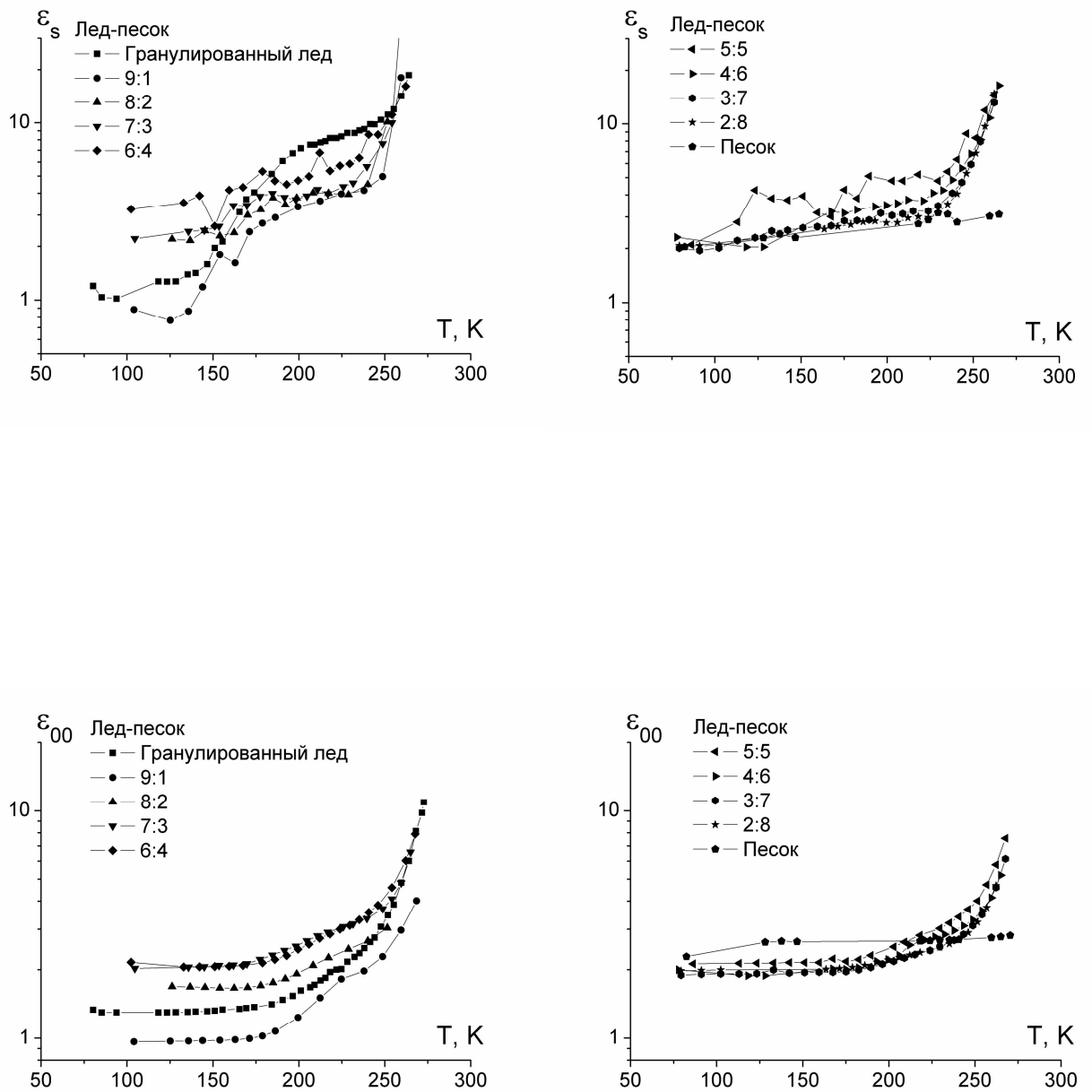


Рис. 5.2.4 Температурные зависимости дебаевской проницаемости ϵ_s и ϵ_{∞} для механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях

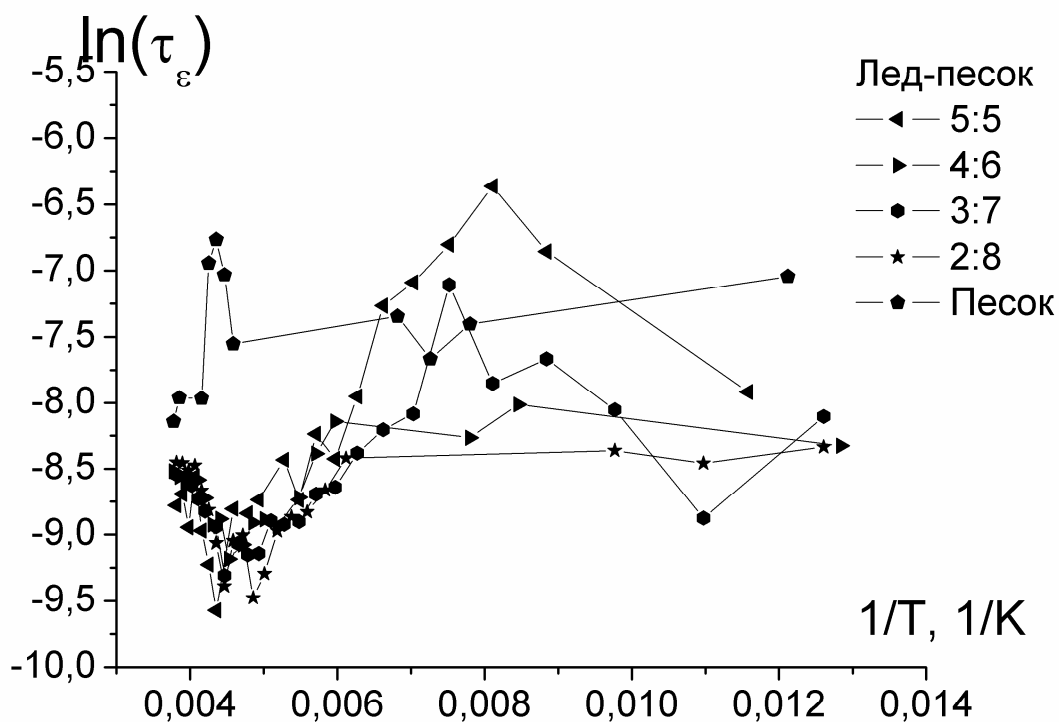
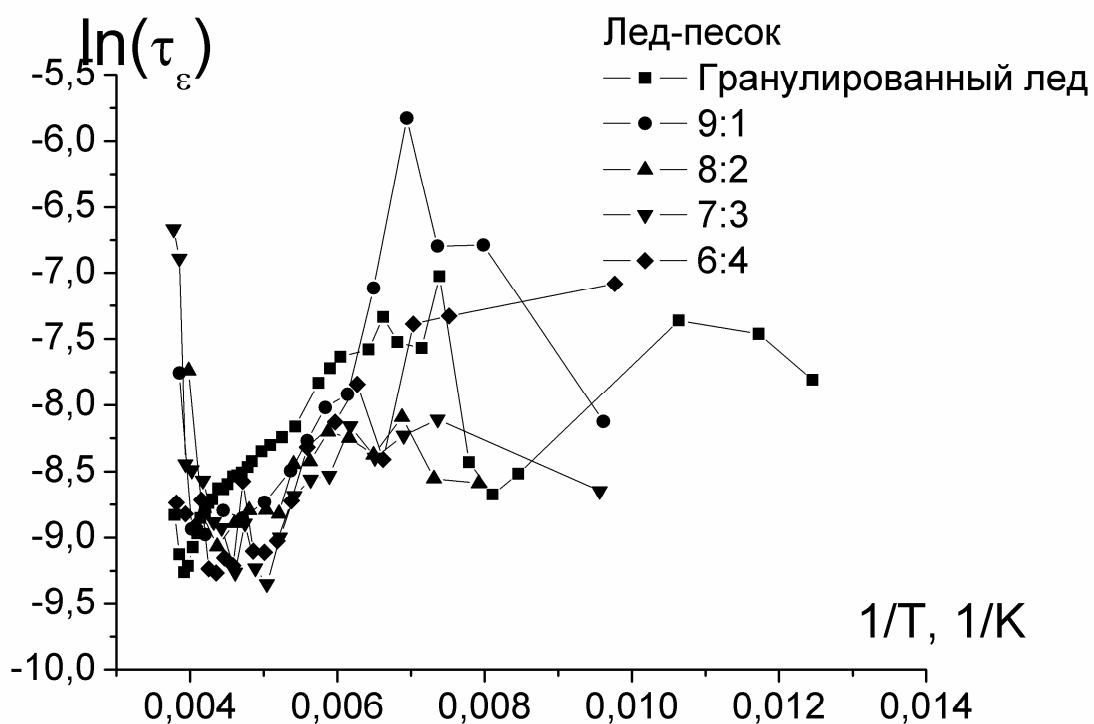


Рис. 5.2.5 Температурные зависимости времени релаксации диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях

механической смеси гранулированный лед – песок. Результаты расчетов представлены на рис. 5.2.6.

Из рисунка видно, при больших концентрациях гранулированного льда в системе значения длины пробега ориентационных дефектов почти такие же что и при низких концентрациях льда. Это может говорить о том, что изменение свойств подобного рода системы зависит лишь от того, присутствует в ней лед или нет, и почти не зависит от его концентрации. Следуя логике выстроенной в п. 5.1.3 на рис. 5.2.7 представлены температурные зависимости значений A , полученные на основе рассчитанных параметров $\varepsilon_s, \varepsilon_\infty, \tau_\sigma, \sigma_\infty, \sigma_s$ по формуле (5.1.28), а также температурные зависимости значений A_1 и A_2 рассчитанные по формулам (5.1.29).

Из рисунка видно, что значения расчетного параметра A при концентрация 9:1 и 8:2 лежат выше значений A_1 . При концентрациях 7:3, 6:4 и 5:5 значения $A=A_1$. При дальнейшем уменьшении содержания льда в исследуемой системе значения A становятся ниже предельных значений A_1 .

Появление заниженных значений A можно связать с отрицательным вкладом квазиплазменных колебаний.

Согласно [104] для вклада свободных носителей в диэлектрическую

$$\text{проницаемость: } \varepsilon' = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (5.2.1)$$

$$\text{Из уравнения (5.2.1) имеем: } \varepsilon_s = \varepsilon_\infty (1 - \omega_p^2 \tau^2) \text{ и } \varepsilon_\infty = \varepsilon'_\infty \quad (5.2.2)$$

Тогда из уравнений (5.2.2) следует, что $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = -\omega_p^2 \tau^2 \varepsilon'_\infty$. Это дает изменение ΔA .

$$\Delta A = \frac{-\omega_p^2 \tau^2 \varepsilon_\infty \varepsilon_0}{(\sigma_\infty - \sigma_s) \tau_\sigma} \quad (5.2.3)$$

В формуле (5.2.3) необходимо учесть, что квазиплазменные колебания наблюдаются не во всем объеме, а в относительной части V_{np} . Получаем

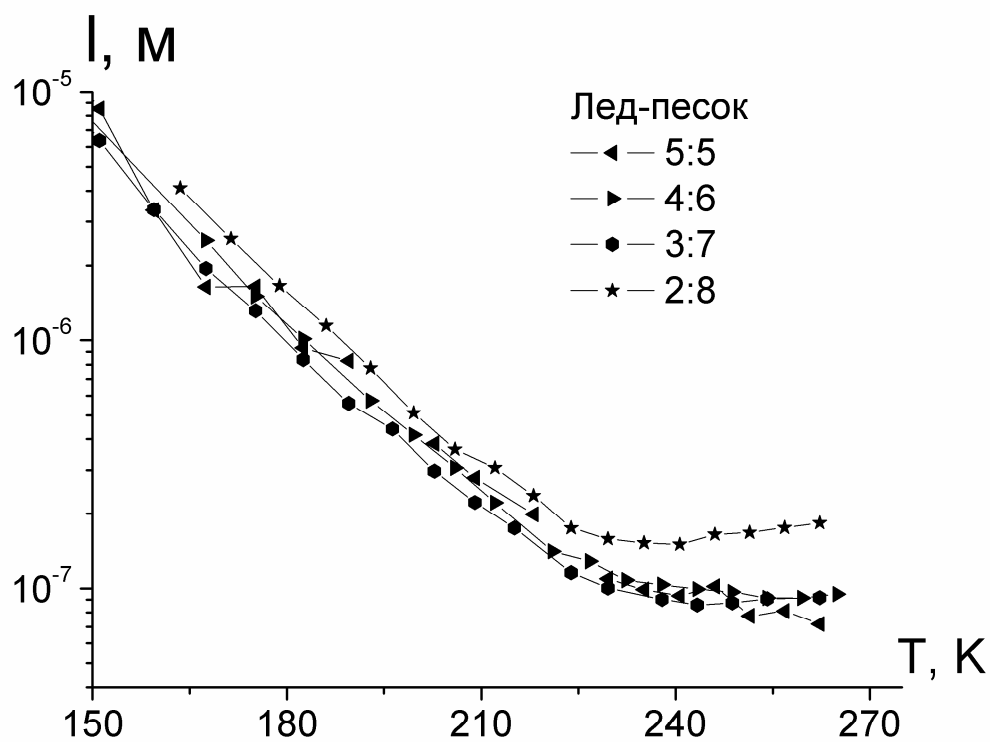
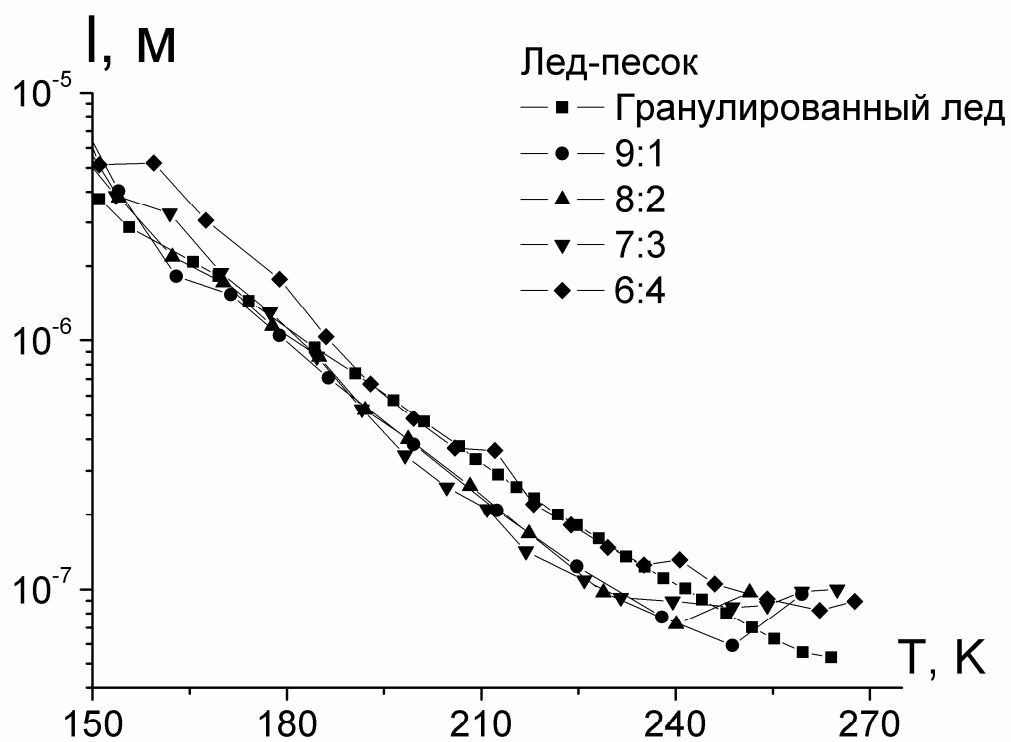


Рис. 5.2.6 Температурные зависимости длины пробега ориентационных дефектов в механической смеси гранулированный лед – песок при различных соотношениях

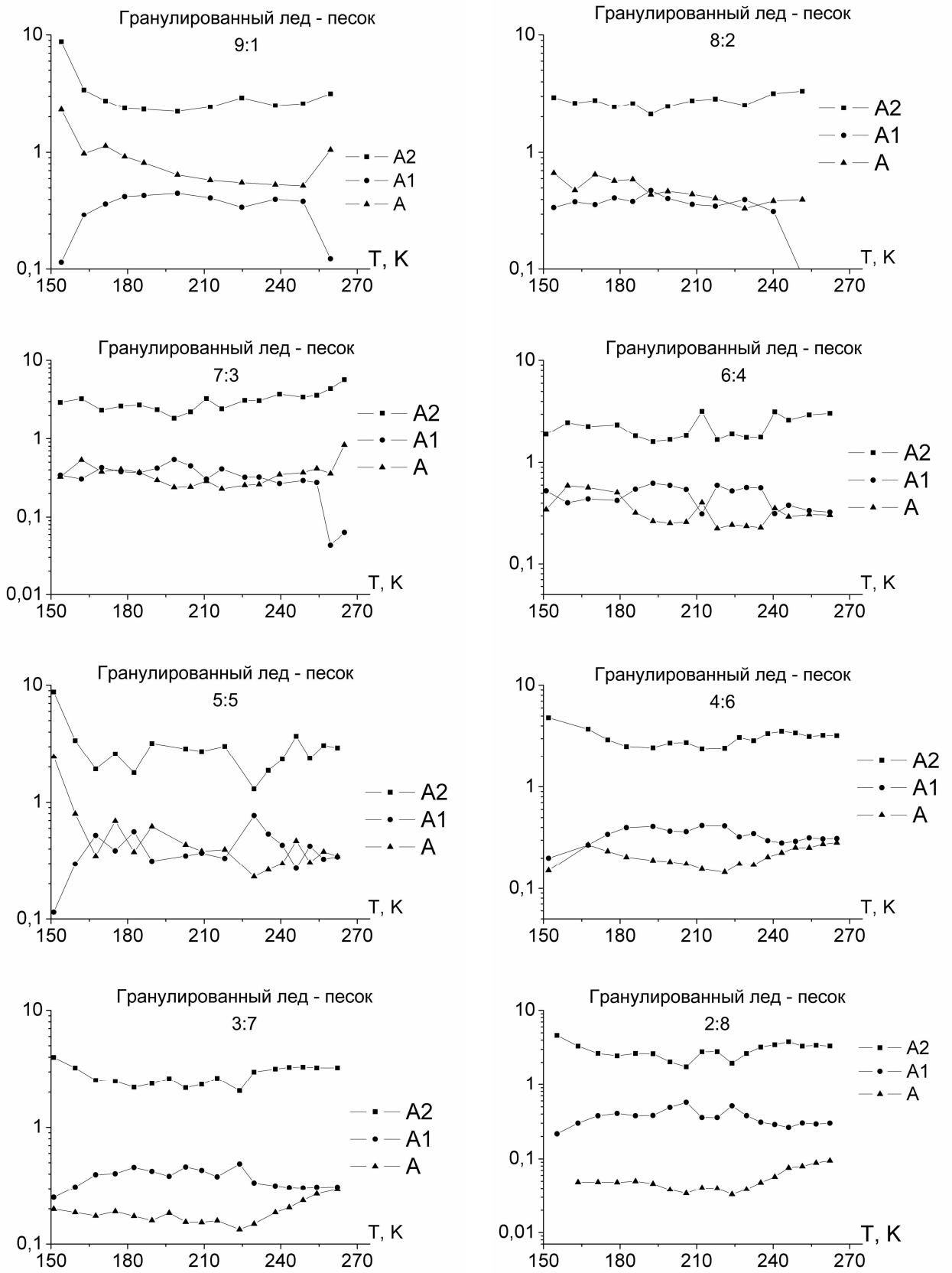


Рис. 5.2.7 Температурные зависимости значений

$$A = \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(\sigma_\infty - \sigma_s) \tau_\sigma}, \quad A_1 = \frac{\tau_\sigma}{\tau_\varepsilon} (\omega \rightarrow 0), \quad A_2 = \frac{\tau_\varepsilon}{\tau_\sigma} (\omega \rightarrow \infty)$$

$$\Delta A = \frac{-\omega_p^2 \tau_\varepsilon^2 \varepsilon_\infty \varepsilon_0}{(\sigma_\infty - \sigma_S) \tau_\sigma} \cdot v_{np} \quad (5.2.4)$$

Из уравнения (5.2.4) находим частоты квазиплазменных колебаний

$$v_{np} \omega_p^2 = \frac{(-\Delta A)(\sigma_\infty - \sigma_S) \tau_\sigma}{\varepsilon_\infty \varepsilon_0 \tau_\varepsilon^2} \quad (5.2.5)$$

Величина ω_p была рассчитана с использованием вариаций ΔA и ε_∞ .

Варианты варьирования ΔA : $\Delta A_1 = A - A_{ep.l}$ и $\Delta A_2 = A - 1$.

Варианты варьирования ε_∞ : ε_∞ - рассчитанные и $\varepsilon_\infty = 3,23$, характерные для льда.

На рис. 5.2.8 представлены температурные зависимости $\sqrt{v_{np}} \cdot \omega_p = f(T)$ для различных объемных соотношений механической смеси гранулированный лед – песок при различных вариациях параметров ΔA и ε_∞ .

С точки зрения эксперимента $\sqrt{v_{np}} \cdot \omega_p \approx 10^4 \text{ c}^{-1}$. Если $v_{np} = 0,01$ (1%), то для ω_p получаем $\omega_p = 10^5 \text{ c}^{-1}$. Для плазменной частоты невзаимодействующих свободных протонов $\omega_p = \sqrt{\frac{q^2 n}{\varepsilon_0 m}}$, где n – концентрация протонов. При $q = 0,38e$ и $n \approx 10^{22} \text{ 1/м}^3$ имеем $\omega_p = 10^{10} \text{ c}^{-1}$. Несоответствие теоретических и экспериментальных результатов можно связать с эффектом коллективных колебаний. Сближение результатов можно получить, опираясь на гипотезу о существовании областей синхронных колебаний молекул [55]. Если такая область содержит $N=10^{10}$ молекул [55], то плазменная частота уменьшается в необходимые 10^5 раз.

5.2.5 Анализ экспериментальных результатов на основе формул смеси для диэлектрической проницаемости

На основании представлений о существовании и динамики квазижидкого слоя на поверхности гранулы льда может быть выдвинута обобщенная модель

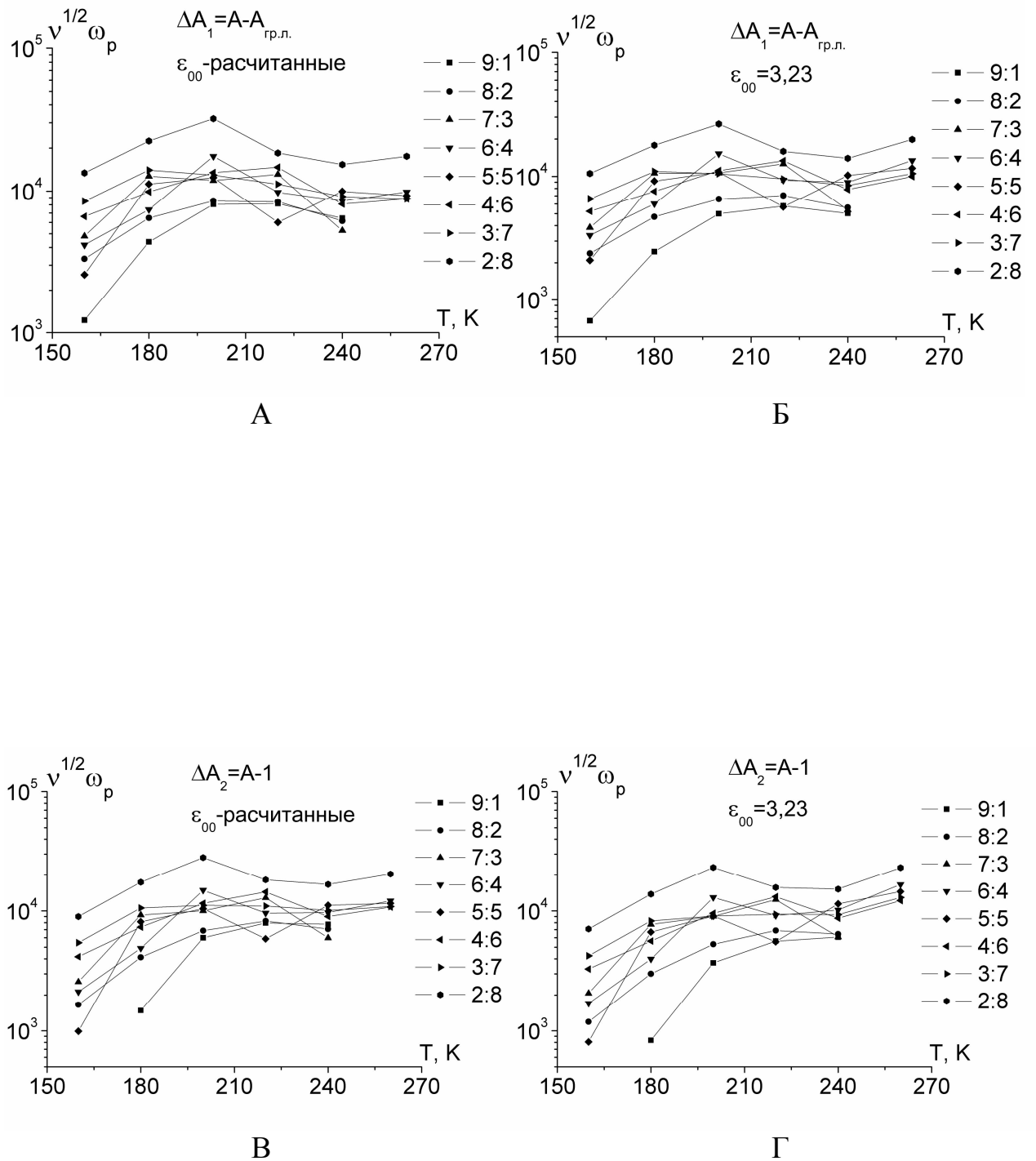


Рис. 5.2.8 Температурные зависимости частоты квазиплазменных колебаний для различных соотношений механической смеси гранулированный лед - песок

механической смеси песка и гранулированного льда: гранулы песка, покрытые пленкой связанной воды (частицы) + гранулы льда, покрытые квазижидким слоем + воздух. Относительное объемное содержание компонентов

характеризуется: $v_q = \frac{V_q}{V}$ – для частиц, $v_l = \frac{V_l}{V}$ – для гранулированного льда и

$v_{вз} = \frac{V_{вз}}{V}$ – для воздуха. При этом выполняется: $1 = v_q + v_l + v_{вз}$.

Анализ предложенной модели базировался на использовании формул смесей для диэлектрической проницаемости.

К Лихтенеккер, основываясь на идеях О. Винера, получил формулу [15]:

$$\varepsilon^n = \sum \varepsilon_i^n v_i, \text{ где } -1 \leq n \leq +1.$$

В случае, если $n = -1$ слой компонент, составляющих дисперсную систему, располагаются параллельно обкладкам конденсатора, а в случае, когда $n = +1$ – перпендикулярно. Поэтому, в качестве задачи данного параграфа поставим рассмотрение этих предельных случаев, а также случая когда $n = 1/2$.

Рефракционная модель. Согласно [68]

$$\varepsilon^{1/2} - 1 = (\varepsilon_q^{1/2} - 1)v_q + (\varepsilon_l^{1/2} - 1)v_l, \quad (5.2.6)$$

где ε_q и v_q – диэлектрическая проницаемость и относительный объем, занимаемый гранулами песка, покрытыми пленкой связанной воды, а ε_l и v_l – подобные величины для льда. В формуле (5.2.6) отражена простая физическая сущность – оптическая длина пути электромагнитной волны в исследуемой системе равна сумме оптических длин путей в компонентах дисперсной системы.

Полагая выполнимость приведенного соотношения (5.2.6) в комплексной форме для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, получаем систему уравнений:

$$f_1 = f_{1q}v_q + f_{1l}v_l \text{ и } f_2 = f_{2q}v_q + f_{2l}v_l,$$

в которой

$$f_{1\vartheta} = (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})^{1/2} \left[\cos \frac{1}{2} \arccos \frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}} \right] - 1, \quad f_{2\vartheta} = (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})^{1/2} \left[\sin \frac{1}{2} \arccos \frac{\varepsilon_1}{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}} \right].$$

Представим зависимость f_1 и f_2 от v_l в виде полиномов

$$f_1^\vartheta = a_1 + b_1 v_l + c_1 v_l^2 + d_1 v_l^3 + g_1 v_l^4 + h_1 v_l^5$$

$$f_2^\vartheta = a_2 + b_2 v_l + c_2 v_l^2 + d_2 v_l^3 + g_2 v_l^4 + h_2 v_l^5$$

Максимальный порядок степени выбирался так, чтобы коэффициент корреляции составлял не менее 0,95

С другой стороны, если представим, что f_{1l} и f_{2l} тоже полиномы вида

$$f_{1l} = A_1 + B_1 v_l + C_1 v_l^2 + D_1 v_l^3 + G_1 v_l^4$$

$$f_{2l} = A_2 + B_2 v_l + C_2 v_l^2 + D_2 v_l^3 + G_2 v_l^4$$

то для f_1 и f_2 получаем:

$$f_1^T = f_{1\vartheta} v_\vartheta + A_1 v_l + B_1 v_l^2 + C_1 v_l^3 + D_1 v_l^4 + G_1 v_l^5$$

$$f_2^T = f_{2\vartheta} v_\vartheta + A_2 v_l + B_2 v_l^2 + C_2 v_l^3 + D_2 v_l^4 + G_2 v_l^5$$

если учесть, что $\alpha_0 = v_\vartheta + v_l$ и $v_\vartheta = \alpha - v_l$, то получаем

$$f_1^T = f_{1\vartheta} \alpha_0 + (A_1 - f_{1\vartheta}) v_l + B_1 v_l^2 + C_1 v_l^3 + D_1 v_l^4 + G_1 v_l^5$$

$$f_2^T = f_{2\vartheta} \alpha_0 + (A_2 - f_{2\vartheta}) v_l + B_2 v_l^2 + C_2 v_l^3 + D_2 v_l^4 + G_2 v_l^5$$

При $v_l \rightarrow 0$ $f_1(0) = f_{1\vartheta} \alpha_0 = \alpha_1$ и $f_2(0) = f_{2\vartheta} \alpha_0 = \alpha_2$

При соотношении теоретических f_1^T и f_2^T и экспериментальных f_1^ϑ и f_2^ϑ имеем:

$$f_{1\vartheta} = \frac{\alpha_1}{\alpha_0}; \quad f_{2\vartheta} = \frac{\alpha_2}{\alpha_0} \quad A_1 = \beta_1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_0}; \quad A_2 = \beta_2 + \frac{\alpha_2}{\alpha_0} \quad B_1 = c_1; \quad B_2 = c_2; \quad C_1 = d_1;$$

$$C_2 = d_2 \text{ и т.д.}$$

Учитывая, что

$$f_{1л} = (\sqrt{\varepsilon_{1л}^2 + \varepsilon_{2л}^2})^{1/2} \left[\cos \frac{1}{2} \arccos \frac{\varepsilon_{1л}}{\sqrt{\varepsilon_{1л}^2 + \varepsilon_{2л}^2}} \right] - 1$$

$$f_{2л} = (\sqrt{\varepsilon_{1л}^2 + \varepsilon_{2л}^2})^{1/2} \left[\sin \frac{1}{2} \arccos \frac{\varepsilon_{1л}}{\sqrt{\varepsilon_{1л}^2 + \varepsilon_{2л}^2}} \right]$$

и решая эту систему, находим $\varepsilon_{1л}$ и $\varepsilon_{2л}$. Рассуждая аналогичным образом можно найти $\varepsilon_{1ч}$ и $\varepsilon_{2ч}$.

Результаты вычислений представлены на рис. 5.2.9 в форме зависимостей $\varepsilon_{1л}$ от $V_{л}$ и $\varepsilon_{1ч}$ от $V_{н}$.

Сравнение полученных результатов показывает, что значения диэлектрической проницаемости льда в смеси $\varepsilon_{1л}$ меньше, чем для гранулированного льда. Это позволяет высказать предположение о появлении фазы в системе с отрицательными значениями ε_1 . Минимум на рис. 5.2.9А при $V_{л} = 0,58$ обусловлен тем фактом, что в расчет бралось общее количество льда, однако в контакте с песком участвует только его часть. Это приводит к появлению фракций связанной воды с отрицательными значениями ε_1 , что и уменьшает среднее значение $\varepsilon_{1л}$.

В работе [110] при исследовании влагосодержащего мелкозернистого кварца наблюдалось уменьшение ε_1 при добавлении воды. Авторам при расчете с использованием подобной методики были получены отрицательные значения для ε_1 связанной воды, покрывающей гранулы кварца. Вполне естественно ожидать подобное и в наших экспериментах.

Аналогичным образом можно объяснить снижение $\varepsilon_{1ч}$ по сравнению с сухим песком. В этом случае происходит увеличение количества воды, перешедшей с гранул льда, которая имеет отрицательные значения ε_1 (рис. 5.2.9Б).

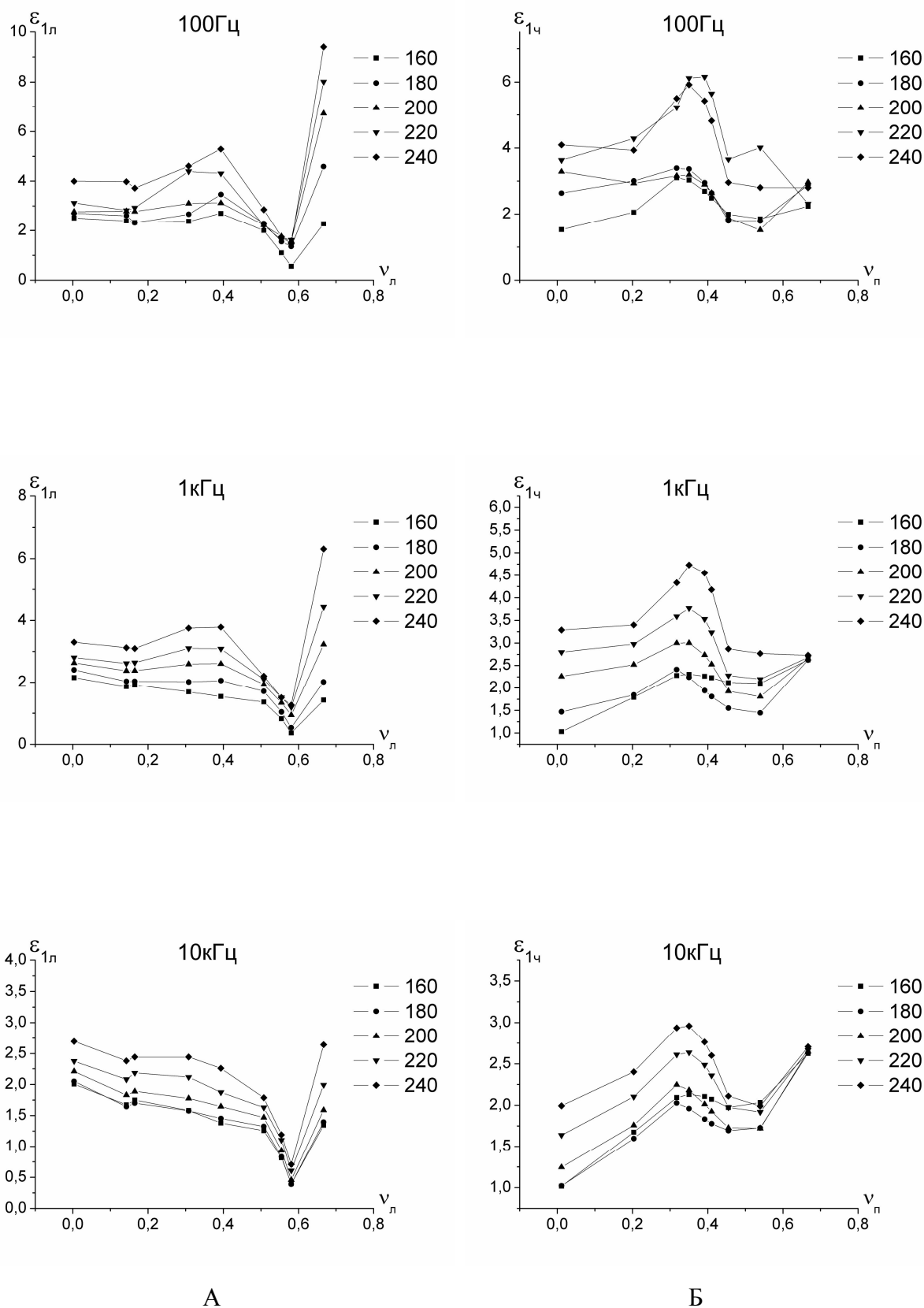


Рис. 5.2.9 Концентрационные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости гранулированного льда (А) и частиц песка (Б) в механической смеси, вычисленной по рефракционной модели

Появление максимума на графике зависимости $\varepsilon_{1ч}$ от V_n следует связать с утолщением пленки воды на поверхности гранул песка.

Модель параллельного расположения слоев обкладкам конденсатора. В этом варианте использовалась формула смесей

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{V_ч}{\varepsilon_ч} + \frac{V_л}{\varepsilon_л} + \frac{V_{\varepsilon 3}}{\varepsilon_{\varepsilon 3}}, \quad (5.2.7)$$

которая получается в модели параллельного расположения слоев с электродами измерительного конденсатора.

После представления (5.2.7) в комплексной форме и учета того, что для гранулированного льда $\frac{1}{\varepsilon_{2л}^0} = \frac{V_л^0}{\varepsilon_л} + V_{\varepsilon 3}^0$ получаем для действительной и комплексной компонент диэлектрической проницаемости:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \left(V_{\varepsilon 3} - \frac{V_{\varepsilon 3}^0}{V_л^0} \cdot V_л \right) - \frac{\varepsilon_{12л}^0 V_л}{[(\varepsilon_{12л}^0)^2 + (\varepsilon_{22л}^0)^2] \cdot V_л^0} = A = \frac{V_ч \cdot \varepsilon_{1ч}}{\varepsilon_{1ч}^2 + \varepsilon_{2ч}^2} \quad (5.2.8)$$

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \frac{\varepsilon_{22л}^0}{(\varepsilon_{12л}^0)^2 + (\varepsilon_{22л}^0)^2} = B = \frac{V_ч \cdot \varepsilon_{2ч}}{\varepsilon_{1ч}^2 + \varepsilon_{2ч}^2} \quad (5.2.9)$$

Рассчитав левые части в уравнениях (5.2.8) и (5.2.9), получим значения А и В и далее находим

$$\varepsilon_{1ч} = \frac{V_ч}{A \left(1 + \frac{B^2}{A^2} \right)}, \quad \varepsilon_{2ч} = \frac{V_ч}{B \left(1 + \frac{A^2}{B^2} \right)} \quad (5.2.10)$$

Используя аналогичные рассуждения можно получить выражения для нахождения $\varepsilon_{1л}$ и $\varepsilon_{2л}$.

На рис. 5.2.10 А и Б представлены зависимости $\varepsilon_{1л}$ от $V_л$ и $\varepsilon_{1ч}$ от V_n соответственно, рассчитанные по приведенной выше методике.

Если предположить что данная модель верна, то изменение знака значений диэлектрической проницаемости, как гранулированного льда, так и частиц

песка может быть связано с изменением свойств пленки воды, переходящей со льда на гранулы песка, о чем было указано выше.

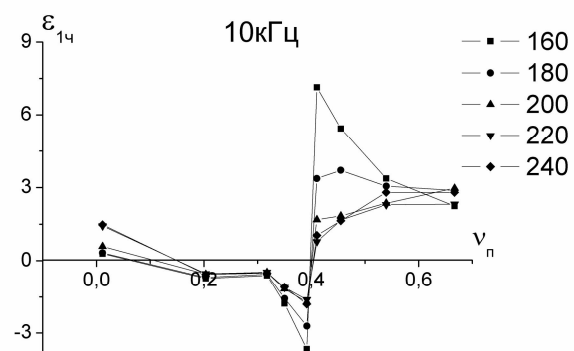
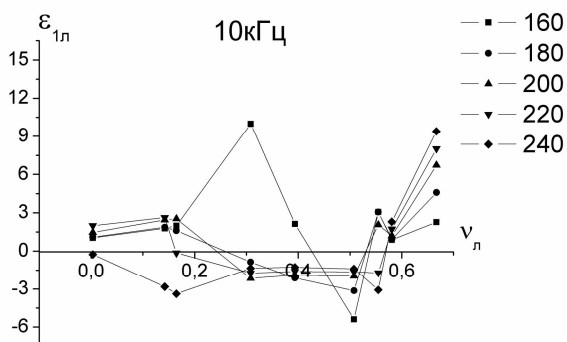
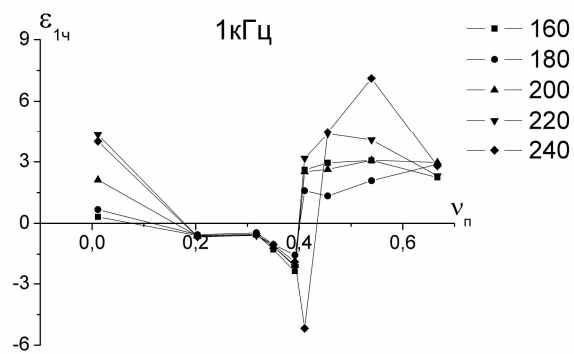
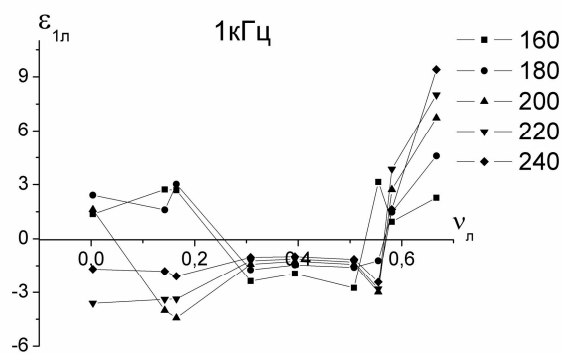
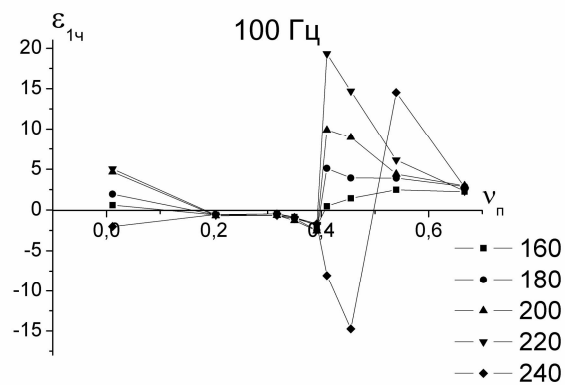
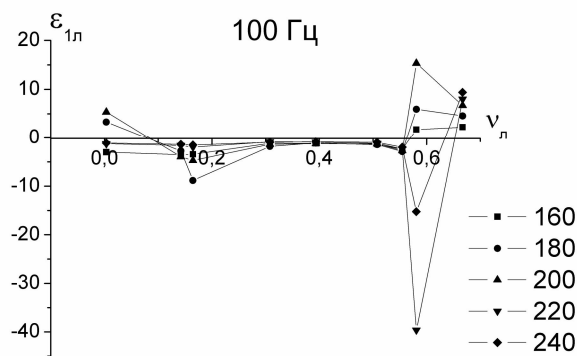
Из графиков видно, что при низких концентрациях песка в смеси наблюдается уменьшение значений $\varepsilon_{1,l}$ по сравнению с чистым гранулированным льдом (рис. 5.2.10). Последующее увеличение объемного содержания песка приводит к увеличению пленки воды на поверхности его гранул, которая, вероятно, имеет отрицательные значения ε .

Возвращение значений $\varepsilon_{1,l}$ в положительную область при малых концентрация льда и низких температурах также, вероятно, можно описать моделью перехода части поверхностного слоя воды на гранулы песка. В этом случае толщина жидкостного слоя на поверхности гранул песка не достаточна, для того чтобы его диэлектрическая проницаемость стала меньше единицы. Все выше сказанное согласуется с концентрационными зависимостями диэлектрической проницаемости частиц песка, покрытых слое воды (рис. 5.2.11). При высоких концентрациях песка толщина жидкостной пленки на них мала и поэтому значений $\varepsilon_{1,l}$ лежат в положительной области. Однако по мере увеличения толщина пленки ее вклад в диэлектрическую проницаемость частиц становится доминирующим, что приводит к отрицательным значениям.

Любопытным является тот факт, что при больших концентрациях песка в смеси ($v_n > 0,39$) значения $\varepsilon_{2,q}$ становятся отрицательными (рис. 5.2.11Б). Это может быть только в том случае, если частицы песка, покрытые водой, вместо того чтобы поглощать энергию станут излучать, а точнее сказать преобразовывать ее. Такое преобразование несколько странно и требует дополнительного изучения, что не входит в цели данного диссертационного исследования.

Модель перпендикулярного расположения слоев обкладкам конденсатора. На основании формулы:

$$\varepsilon = \sum \varepsilon_i \cdot V_i = \varepsilon_l \cdot V_l + \varepsilon_q \cdot V_q + \varepsilon_{вз} \cdot V_{вз} , \quad (5.2.11)$$



А

Б

Рис. 5.2.10 Концентрационные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости гранулированного льда (А) и частиц песка (Б) в механической смеси, вычисленной по модели параллельного расположения слоев обкладкам конденсатора

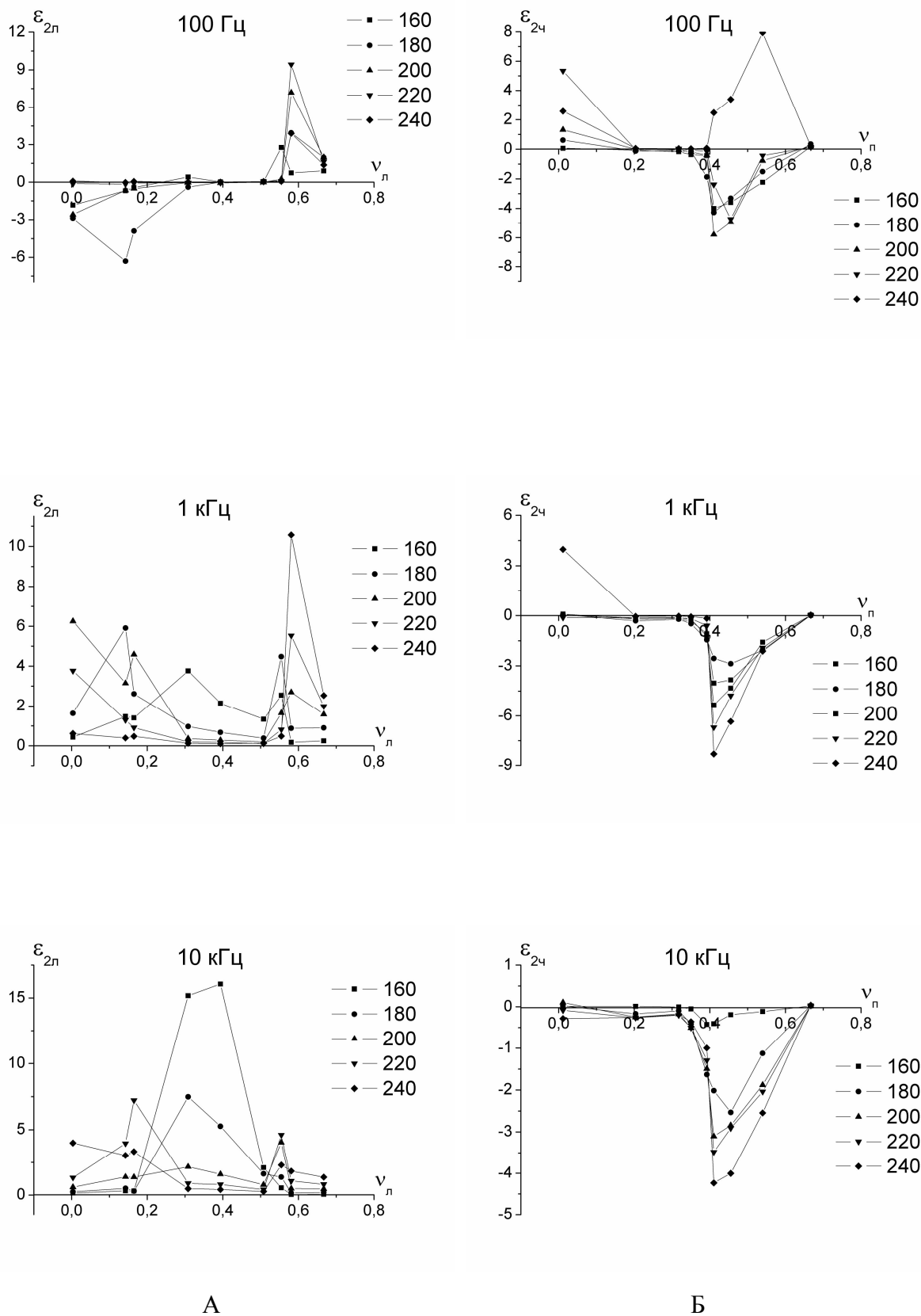


Рис. 5.2.11 Концентрационные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости гранулированного льда (А) и частиц песка (Б) в механической смеси, вычисленной по модели параллельного расположения слоев обкладкам конденсатора

справедливой для модели, когда слои расположены перпендикулярно обкладкам конденсатора для гранулированного льда получаем:

$$\varepsilon_{12л} = \varepsilon_{1л} \cdot v_l^0 + v_{вз}^0 \text{ и } \varepsilon_{22л} = \varepsilon_{2л} \cdot v_l^0. \quad (5.2.12)$$

Используя (5.2.11) и (5.2.12), получаем:

$$\varepsilon_1 - \frac{(\varepsilon_{12л} - v_{вз}^0)}{v_l^0} \cdot v_l - v_{вз} = \varepsilon_{1ч} \cdot v_ч \text{ и } \varepsilon_2 - \frac{\varepsilon_{22л}}{v_l^0} \cdot v_l = \varepsilon_{2ч} \cdot v_ч.$$

Выразив $\varepsilon_{1ч}$ и $\varepsilon_{2ч}$, имеем:

$$\varepsilon_{1ч} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{v_ч} - \left(\frac{\varepsilon_{12л} - v_{вз}^0}{v_l^0} - 1 \right) \frac{v_l}{v_ч} + 1 \text{ и } \varepsilon_{2ч} = \frac{\varepsilon_2}{v_ч} - \frac{\varepsilon_{22л}}{v_l^0} \cdot \frac{v_l}{v_ч}. \quad (5.2.13)$$

По аналогии можно получить расчетные формулы для $\varepsilon_{1л}$ и $\varepsilon_{2л}$.

Результаты расчетов $\varepsilon_{1ч}$ и $\varepsilon_{1л}$ по приведенному варианту представлены на рис. 5.2.12 А и Б.

Если предположить, что данная модель выполняется, то полученные с ее помощью результаты не противоречат вышеизложенному поведению системы, а именно, при добавлении незначительного количества песка в гранулированный лед, его диэлектрическая проницаемость уменьшается (рис. 5.2.12А), что связано с появлением связанной воды с отрицательным ε . Последующее увеличение объемной доли песка приводит к увеличению суммарной диэлектрической проницаемости льда за счет увеличения пленки воды. И по мере того, как льда в системе становится все меньше значения $\varepsilon_{1л}$ убывают.

С другой стороны при добавлении к атмосферно сухому песку небольшой концентрации льда, вплоть до $v_n = 0,39$ (рис. 5.2.12Б) не приводит к изменению $\varepsilon_{1ч}$. Это может говорить о том, что толщины пленки воды на поверхности гранул еще не достаточно, чтобы хоть как-то повлиять на общее

значение диэлектрической проницаемости частиц. При дальнейшем увеличении концентрации льда эта пленка увеличивается, что характеризует максимум при $v_n = 0,31$.

Вполне естественно, что результаты расчета по каждой из предложенных моделей отличаются и истинные результаты, которые отражают реальное поведение системы, находятся, по числовым значениям, в промежутке между ними.

Однако отметим общие факты.

Первое, на что следует обратить внимание – на изменение $\epsilon_{1ч}$ при повышении содержания в смеси гранул льда (уменьшение $V_ч$). Это изменение происходит по причине покрытия гранул песка тонкой пленкой воды, переходящей с гранул льда.

Второй факт из полученных результатов связан с переходом $\epsilon_{1ч}$ в область отрицательных значений. Т.к. для сухого песка $\epsilon_1 > 0$, то естественно предположить, что отрицательность $\epsilon_{1ч}$ следует связать с пленкой воды, покрывающей гранулы песка. Подобный эффект наблюдался ранее в работе [58].

Следует отметить, что увеличение частоты колебаний электрического поля смещает $\epsilon_{1ч}$ в область положительных значений. Этот факт становится объяснимым на основе гипотезы о существовании во льду плазменных колебаний. Согласно [104] плазменные колебания дают вклад в диэлектрическую проницаемость:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 (1 + i/\omega\tau)} \right).$$

Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon_1 = \epsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\tau^2} \right).$$

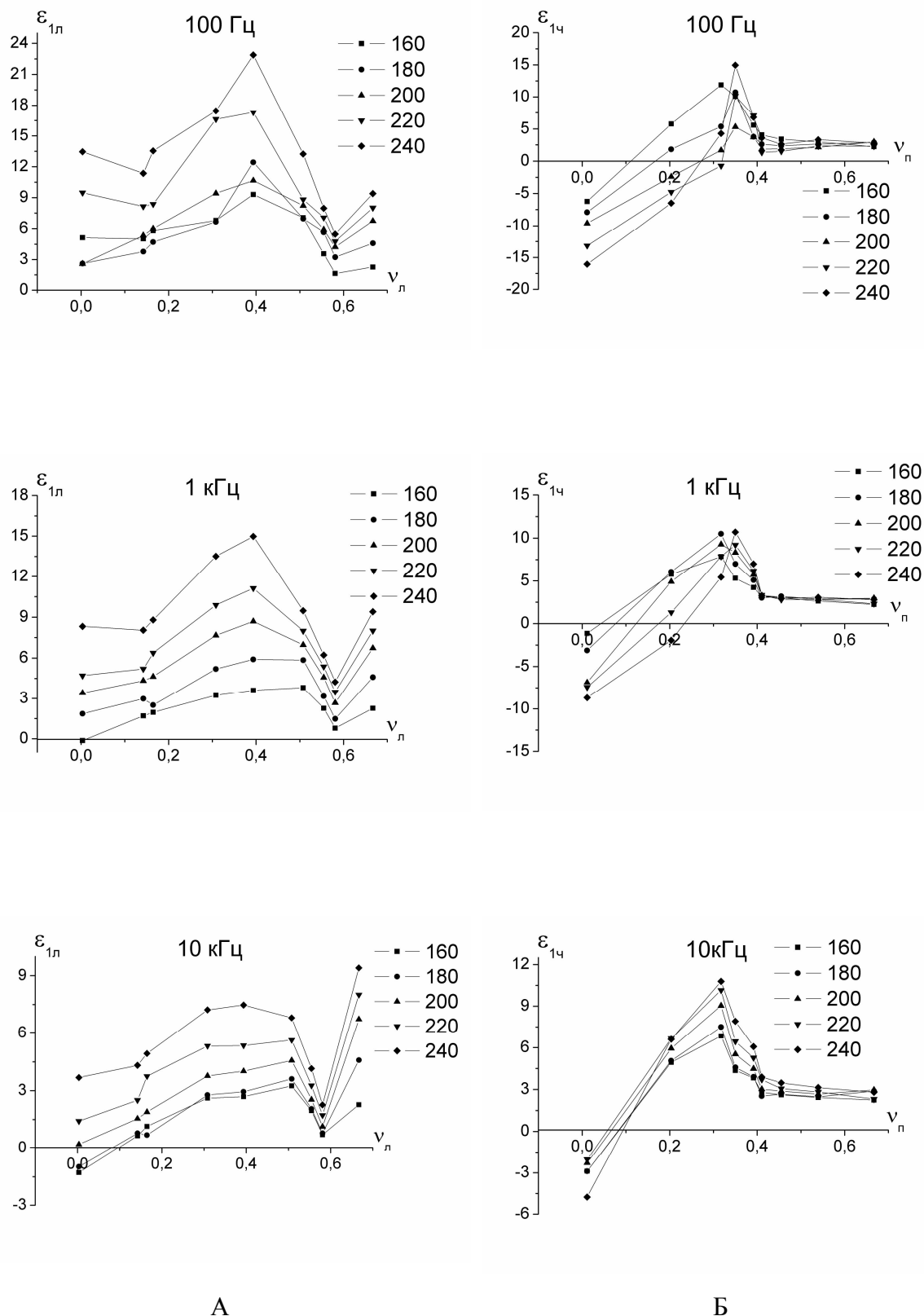


Рис. 5.2.12 Концентрационные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости гранулированного льда (А) и частиц песка (Б) в механической смеси, вычисленной по модели перпендикулярно расположения слоев обкладкам конденсатора

При $\omega > \frac{1}{\tau}$ (τ – время релаксации) и $\omega_p > \omega$ (ω_p – плазменная частота)

величина $\varepsilon_1 > 0$. Увеличение частоты при переходе $\omega_p = \omega$ ε_1 меняет знак на положительный. Согласно полученным результатам переход наблюдается в диапазоне 0,1–10 кГц. Для объяснения малых значений плазменной частоты в работе [58] высказана гипотеза о коллективном протонном плазменном резонансе. Основанием для такой гипотезы является существование во льду области синхронных колебаний молекул [55].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, полученные в диссертационном исследовании, состоят в следующем.

1. Исследованы температурные зависимости теплофизических свойств объемного и гранулированного льда. В результате:

а) установлено, что объемный лед обладает большей удельной теплоемкостью по сравнению с гранулированным льдом;

б) установлено, что, начиная с температуры $-107\text{ }^{\circ}\text{C}$, на поверхности льда формируется тонкая пленка воды (квазижидкий слой (КЖС)), которая увеличивается по мере повышения температуры;

в) определена энергия активации ($\Delta E = 0,16\text{эВ}$) образования КЖС;

г) в экспериментах с гранулированным льдом обнаружен эффект, в результате которого жидкостный слой с поверхности гранул может переходить на стенки измерительной ячейки, что сопровождается выделением теплоты;

д) в гранулированном льду обнаружен эффект стекания, в ходе которого связанная с поверхностью гранул льда вода под действием силы тяжести стекает на дно измерительной ячейки, где, становясь свободной, замерзает с выделением количества теплоты. Выделившееся при кристаллизации свободной воды количество теплоты вместе с теплом образования КЖС является причиной различия в температурных зависимостях удельных теплоемкостей объемного и гранулированного льда;

е) наличие КЖС на поверхности льда дает возможность по-новому объяснить явление сублимации (возгонки) льда. В данном случае сублимация - это не переход молекул H_2O с поверхности льда, а, по существу, переход молекул с поверхности КЖС и, следовательно, обычное испарение;

ж) высказана гипотеза образования снежного наста с учетом существования квазижидкого слоя на поверхности льда, а также эффектов смачивания и стекания.

2. Исследованы температурные и концентрационные зависимости теплофизических свойств механической смеси гранулированный лед – песок. При этом:

а) обнаружено, что механическая смесь гранулированного льда и песка самопроизвольно усложняется по мере протекания эксперимента. Это происходит из-за того, что к изначально трехкомпонентной системе гранулированный лед – песок - воздух добавляется еще как минимум два компонента: свободная и поверхностно связанная вода. Такая добавка приводит к возникновению процессов, которые ранее не рассматривались при изучении влагосодержащих дисперсных систем;

б) установлено, что происходит переход воды с поверхности гранул льда на гранулы песка, сопровождающийся выделением энергии и повышением температуры в измерительной ячейке;

в) обнаружено, что с течением времени механическая смесь гранулированного льда и песка переходит в стационарное состояние, при котором теплоемкость системы становится аддитивной величиной;

3. Исследованы температурные зависимости электрических свойств объемного и диспергированных льдов 3-х видов (гранулированный - ГЛ, дробленый -ДЛ, гранулировано-дробленый - ГДЛ) на частотах 0,1; 1 и 10 кГц, и проведен их сравнительный анализ; определены дебаевские характеристические параметры ($\sigma_s, \sigma_\infty, \tau_\sigma$) по трехчастотной методике. В итоге:

а) обнаружено, что удельная электрическая проводимость для объемного льда однократной дистилляции больше, чем при двукратной, по причине влияния примесей;

б) сравнение проводимостей различных видов диспергированных льдов указывает на возрастание проводимости по направлению ГЛ→ДГЛ→ДЛ, что связано с дополнительной генерацией носителей при разрывах связей в процессе дробления;

в) установлено, что значения электрической проводимости ГЛ приведенной к объемному льду, наиболее близки к значениям электрической проводимости объемного льда;

г) по результатам определения дебаевских характеристик (σ_s и σ_∞) были получены температурные зависимости проводимости по ориентационным и ионным дефектам, которые показали, что наибольший вклад в общую проводимость оказывают ориентационные дефекты во льду.

4. Исследованы температурные и концентрационные зависимости электрических свойств механической смеси гранулированный лед – песок на частотах 0,1; 1 и 10 кГц; определены дебаевские характеристические параметры ($\sigma_s, \sigma_\infty, \tau_\sigma$) по трехчастотной методике. В результате:

а) обнаружено увеличение приведенных к объемному льду значений электрической проводимости при добавлении песка к гранулированному льду;

Этот факт связан с тем, что в результате перехода КЖС с поверхности гранул льда, гранулы песка покрыты пленкой воды, которая создает проводящие дорожки;

б) по результатам определения дебаевских характеристик (σ_s и σ_∞) были получены температурные зависимости проводимости по ориентационным и ионным дефектам, которые показали, что добавление песка к гранулированному льду приводит к увеличению проводимости по ориентационным дефектам во всем интервале температур, но в то же время практически не сказывается на проводимости по ионным дефектам;

в) проведен дополнительный эксперимент по определению проникновения воды с поверхности льда в слой песка при отрицательных температурах, результат которого показал, что проникновение влаги в почву происходит не только в период выпадения дождей и таяния снегов, но и при отрицательных температурах по причине стекания КЖС с поверхности льда и снега.

5. Исследованы температурные зависимости действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости объемного и диспергированных льдов на частотах 0,1; 1 и 10 кГц, проведен их сравнительный анализ; определены дебаевские характеристические параметры $(\varepsilon_s, \varepsilon_\infty, \tau_\varepsilon)$ по трехчастотной методике. В итоге:

а) было обнаружено, что при переходе от объемного льда к диспергированным наблюдается уменьшение значений диэлектрической проницаемости;

б) на основании полученных данных для дебаевских характеристик $(\varepsilon_s$ и $\varepsilon_\infty)$ и теории Жаккарда было получено, что поляризация льда, связанная с перемещением ориентационных дефектов, осуществляет больший вклад в общую поляризацию льда, чем ориентационный механизм поляризации;

в) на основе модели ионной релаксационной поляризации и проводимости выведена формула, связывающая электрические и диэлектрические свойства

$$\frac{\tau_\varepsilon}{\tau_\sigma} > \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(\sigma_\infty - \sigma_s) \tau_\sigma} > \frac{\tau_\sigma}{\tau_\varepsilon}$$

6. Исследованы температурные и концентрационные зависимости действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости механической смеси гранулированный лед – песок на частотах 0,1; 1 и 10 кГц, определены дебаевские характеристические параметры $(\varepsilon_s, \varepsilon_\infty, \tau_\varepsilon)$ по трехчастотной методике. В результате:

а) отмечено, что значения ε_1 находится в обратной зависимости от концентрации льда в механической смеси гранулированный лед - песок, постепенно приближаясь к значениям атмосферно сухого песка, что, вероятно, связано с относительной толщиной КЖС на поверхности гранул;

б) обнаружен отрицательный вклад воды, перешедшей на гранулы песка с гранул льда в диэлектрическую проницаемость механической смеси гранулированный лед - песок;

в) определен критерий существования квазиплазменных колебаний

$$\frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)}{(\sigma_\infty - \sigma_S) \tau_\sigma} < \frac{\tau_\sigma}{\tau_\varepsilon};$$

г) обсуждены диэлектрические свойства механической смеси на основе формул смесей. Модель смеси включает: гранулы льда, воздух, гранулы песка, покрытые пленкой связанной воды (частицы). Главной целью обсуждения явилось обнаружение отличия диэлектрической проницаемости частиц от диэлектрической проницаемости гранул песка.

Работа выполнена в Лаборатории физики дисперсных систем Поморского государственного университета (г. Архангельск).

В заключение выражаю искреннюю благодарность научному руководителю – кандидату физико-математических наук, доценту Г.Д. Копосову за предложенную тему, а также за каждодневное внимание к работе, неоценимую помощь на всех этапах ее выполнения, конструктивные замечания и ценные советы.

Выражаю признательность студентам физического факультета Поморского государственного университета за помощь в проведении измерений.

Выражаю глубокую благодарность коллективу физического факультета и, в частности, кафедры общей физики ПГУ за внимание и поддержку в работе.

Литература

1. *Акимов А.Т.* Геофизические методы изучения мерзлых толщ в СССР. / А.Т. Акимов, В.И. Мельников, А.Д. Фролов. - М.: Изд-во ОНТИ ВИЭМС, 1979. - 51 с.
2. *Ананян А.А.* О значении короткодействующих сил при кристаллизации воды в тонкодисперсных горных породах / В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. Сб. науч. тр. Вып.2. – М.: Изд-во МГУ, 1972. - С. 175-179.
3. *Ананян А.А.* О понижении температуры замерзания грунтов и фазовых переходах воды в лед в мерзлых грунтах / В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. Сб. науч. тр. Вып.4. – М.: Изд-во МГУ, 1977.
4. *Ананян А.А.* Особенности воды в промерзающих тонкодисперсных горных породах / В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Сб. докладов IV конференции по поверхностным силам под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1972. - С. 269-270.
5. *Ананян А.А.* Исследование системы каолинит - вода методом спинового эха / А.А. Ананян, Г.Ф. Голованова, В.Ф. Волкова // В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. Сб. науч. тр. Вып.4. – М.: Изд-во МГУ, 1977. - С.172-177.
6. *Анатычук Л.И.* Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук. - Киев: Наукова думка, 1979.
7. *Бардюг Д.Ю.* Исследование свойств тонких пленок воды в дисперсных системах на основе углеродсодержащих материалов в тепловых и электромагнитных полях: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. - Архангельск, 2010. – 198 с.
8. *Бахтина Е.Ю.* Исследование диэлектрических свойств влажных дисперсных систем радиофизическими методами. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М, 1998. - 154 с.
9. *Бахтина Е.Ю.* Особенности фазовых переходов в пленках связанной воды на поверхности гранул дисперсных систем /Е.Ю. Бахтина, О.Ю.

Ешевский, В.А. Ильин, М.А. Коржавчиков, А.В. Фролов // Конденсированные среды и межфазные границы. - Воронеж, 2001, Том 3, № 2. – С. 136-142.

10. *Белая М.Л.* Молекулярная структура воды. / М.Л. Белая, В.Г. Левадный // Новое в жизни, науке, технике. Серия – Физика. - М, 1987. №11. - С. 3-61.

11. *Беспярых Ю.И.* Поверхностные поляритоны на границе раздела композитных сред, обладающих дисперсией диэлектрической и магнитной проницаемости / Ю.И. Беспярых, И.Е. Дикштейн, Д.И. Ермаков // Радиотехника и электроника. 2003, Т. 48, № 4. – С. 449–458.

12. *Бижигитов Т.Б.* Фазовая диаграмма льда и сжимаемость его различных модификаций при высоких давлениях (0 – 2500 МПа) и низких температурах (90 – 300 К). Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М, 1987.

13. *Блейкмор Дж.* Физика твердого тела. Пер с англ. / Дж. Блейкмор. – М.: Мир, 1988. 606 с

14. *Бобров П.П.* Собственное и рассеянное СВЧ-излучение почв, покрытых растительностью./ П.П. Бобров, Т.А. Сологубова, В.С. Эткин // ИКИ АН СССР ПР. - 1082, 1986. - 67 с.

15. *Богородицкий Н.П.* Теория диэлектриков / Н.П. Богородицкий и др. - Л.: Энергия, 1965. – 344 с

16. *Богородский В.В.* Лед. Физические свойства. Современные методы гляциологии. /В.В. Богородский, В.П. Гаврилов – Л.: Гидрометеиздат, 1980. – 384 с.

17. *Богородский В.В.* Физика льда и океана / В.В. Богородский. – Л.: Гидрометеиздат, 1980.

18. *Богородский В.В.* Радиотепловое излучение земных покровов. / В.В. Богородский, А.И. Козлов, Л.Т. Тучков – Л.: Гидрометеиздат, 1977. - 223 с.

19. *Бордонский Г.С.* Влияние перколяции на диэлектрические свойства мерзлых дисперсных сред /Г.С. Бордонский, Т.Г. Филиппова // Конденсированные среды и межфазные границы; 2002. Т. 4. № 1. – С. 21–26.

20. *Бордонский Г.С.* Диэлектрические свойства легкого (H_2O) и тяжелого (D_2O) льдов при измерениях в резонаторах. /Г.С. Бордонский, С.Д. Крылов, Т.Г. Филиппова //Деп. ВИНТИ 04.07.2000. № 774–800. – 40 с.

21. *Бордонский Г.С.* Использование многочастотной диэлектromетрии для изучения физико-химических процессов в мерзлых дисперсных средах. /Г.С. Бордонский, Т.Г. Филиппова //Деп. ВИНТИ 24.03.2000. № 778–800. – 40 с

22. *Бордонский Г.С.* Особенности низкочастотной диэлектрической проницаемости песка, содержащего различные жидкости, в области низких температур /Г.С. Бордонский, С.Д. Крылов, Т.Г. Филиппова //Сб. тр. «Естественные науки и экология». Омск: Изд-во ОГПУ, 1999. – С. 38–44.

23. *Бордонский Г.С.* Электромагнитное изучение криогенных природных сред. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. – М, 1994. - 321 с.

24. *Бороздин В.С.* Динамика образования льда на контакте смерзающихся частиц. / В.С. Бороздин // Физико-химические процессы в промерзающих грунтах и способы управления ими. Сб. трудов №64. – М.: Стройиздат, 1974.

25. *Боярский Д.А.* Нестатические модели эффективной диэлектрической проницаемости природных сред, учитывающие рассеяние на частицах среды / Д.А. Боярский, Н.И. Клиорин, В.Г. Мирковский, В.В. Тихонов //Изв. вузов. Радиофизика, 1992, Т.35, № 11-12. - С. 928-937.

26. *Боярский Д.А.* Частотно-зависимая модель эффективной диэлектрической проницаемости влажного снега / Д.А. Боярский, В.Г. Мирковский, В.В. Тихонов // Радиотехника и электроника. - Т.39, №10, 1994. - С. 1479-1485.

27. *Боярский Д.А.* Модель эффективной диэлектрической проницаемости влажных и мерзлых почв в сверхвысокочастотном диапазоне / Д.А. Боярский, В.В. Тихонов // Радиотехника и электроника. - Т.40. - №6, 1995. - С. 914-917.

28. *Боярский Д.А.* Учет диэлектрических свойств связанной воды при моделировании эффективной диэлектрической проницаемости почв в СВЧ-диапазоне / Д.А. Боярский, В.В. Тихонов // Радиотехника и электроника, 1998. - Т. 43, № 4. - С. 446–454.

- 29.** *Брандт А.А.* Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М.:Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1963. – 404 с.
- 30.** *Веселаго В.Г.* Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями ϵ и μ / В.Г. Веселаго // УФН, 1967, Т.92, Вып. 3. – С. 517–526.
- 31.** *Веселаго В.Г.* Электродинамика материалов с отрицательным коэффициентом преломления / В.Г. Веселаго // УФН, 2003, Т.173, № 7. – С. 790–794.
- 32.** *Виняйкин Е.Н.* Ослабление миллиметровых и сантиметровых радиоволн и изменение их фазы в среде, состоящей из сухих и обводненных пылевых частиц. / Е.Н. Виняйкин, М.Б. Зиничева, А.П. Наумов // Препринт Научно-исследовательского радиофизического института (НИРФИ). Н.Новгород, 1993. - Препринт Т-370. - 40 с.
- 33.** Вода и водные растворы при температурах ниже 0°C. Под ред. Ф.Франкса. Пер. с англ. – Киев: Наукова думка, 1985. - 338с.
- 34.** Геологический словарь. – М.: Недра, 1978. - 942 с.
- 35.** *Головин Ю.И.* Эффект полного восстановления поверхности льда после индетирования льда в температурном интервале 243 – 268К / Ю.И. Головин, А.А. Шибков, О.В. Шишкина // ФТТ, 2000, том 42, вып. 7. – С. 1250 – 1252.
- 36.** *Гороховатский Ю. А.* Основы термодеполяризационного анализа – М.: Наука, 1981г.
- 37.** *Гуриков Ю.В.* Структура воды в диффузной части двойного слоя. / Ю.В. Гуриков // В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках. Сб. докладов VI конференции по поверхностным силам. Отв. ред. Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1979.
- 38.** *Гусев А.А.* Спектры диэлектрической релаксации воды, адсорбированной на силикагеле / А.А. Гусев, Ю.А. Гусев, Н.Н. Непримеров // Связанная вода в дисперсных системах. Сб. науч. тр. Вып.5. – М.: Изд-во МГУ, 1980. - С.110.
- 39.** *Дерпгольц В.Ф.* Мир воды / В.Ф. Дерпгольц. – Л.: Недра, 1979. - 254 с.

40. *Дерягин Б.В.* Основные задачи исследований в области поверхностных сил / Б.В. Дерягин // В кн.: Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. Под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1983. – С. 3 - 12.
41. *Дерягин Б.В.* Исследования в области поверхностных сил. / Б.В. Дерягин, Н.Н. Федянин, М.В. Талаев – М.: Наука, 1961.
42. *Дерягин Б.В.* Поверхностные силы. / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер – М.: Наука, 1987.
43. Дистанционное зондирование в метеорологии, океанографии и гидрологии. Под ред. Крекнелла. – М.: Мир, 1984. – 535 с
44. *Дистлер Г.И.* Электрическая структура реальных поверхностей твердых тел и граничных слоев / Г.И. Дистлер // В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Сб. докладов IV конференции по поверхностным силам под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1972. – С. 245 - 261.
45. *Добровольский В.В.* Практикум по географии почв с основами почвоведения. М.: Просвещение. 1982. – 127 с
46. *Духин С.С.* Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных средах и полиэлектролитах. / С.С. Духин, В.Н. Шиллов – Киев: Наукова думка, 1972. – 258 с.
47. *Ершов Э.Д.* Структурообразование в промерзающих и мерзлых дисперсных породах / Э.Д. Ершов и др. // В кн.: Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах. Под ред. Е.Д. Щукина. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – С.180-189.
48. *Ершова Г.Ф.* Исследование полимолекулярных пленок воды на поверхностях кварца / Г.Ф. Ершова, З.М. Зорин, А.В. Новикова, Н.В. Чураев // В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках. Сб. докладов VI конференции по поверхностным силам. Отв. ред. Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1979.
49. *Ешевский О.Ю.* Исследование фазовых переходов в пленках связанной воды на поверхности гранул дисперсных систем диэлектрическими методами

/О.Ю. Ешевский, В.А. Ильин, Д.Ю. Бардюг и др. //Физический вестник Поморского университета, Архангельск: Изд-во Поморского ун-та, 2002, Вып.1. – С. 50 – 57.

50. *Ешевский О.Ю.* Низкотемпературный калориметр на анизотропных термоэлементах. / О.Ю. Ешевский, В.А. Ильин, Г.Д. Копосов //Учебный эксперимент в высшей школе, Саранск, 2000, №2. – С. 23 – 27.

51. *Ешевский О.Ю.* Фазовые переходы в пленках связанной влаги в многокомпонентных дисперсных средах природного и искусственного происхождения: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Архангельск, 2003. – 189 с.

52. *Жаппаров К.Т.* Фазовые диаграммы и физические свойства льда при высоком давлении и низких температурах. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М, 1996. - 120 с.

53. *Жиленков И.В.* Диэлектрический метод исследования воды в адсорбированном состоянии / И.В. Жиленков, Э.Г. Некрасова //Связанная вода в дисперсных системах, Сб. науч. тр., Вып.3. - М.: Изд-во МГУ, 1974. - С. 42 - 61.

54. Загоскин В.В. Зависимость диэлектрической проницаемости влажных дисперсных материалов от температуры / В.В. Загоскин, В.М. Нестеров, Е.А. Замотринская, Т.Г. Михайлова // Известия вузов. Физика, №1. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 1982. - С. 65-67.

55. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды / Г.Н. Зацепина. – М.: Изд-во МГУ, 1987. - 170 с.

56. *Злочевская Р.И.* Формы влаги в дисперсных системах / Р.И. Злочевская // В кн.: Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах. – М.: Изд-во МГУ, 1988. - С. 67-73.

57. *Золотарев В.М.* Оптические постоянные природных и технических сред. / В.М. Золотарев, В.Н. Морозов, Е.В. Смирнова. - Л.: Химия, 1984. - 243 с.

58. *Ильин В.А.* Особенности температурно-влажностных зависимостей диэлектрической проницаемости льда в мерзлой влагосодержащей

дисперсной среде на основе порошка кварца в низкочастотных электрических полях / В.А. Ильин, Д.Г. Копосов, Г.Д. Копосов // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2008): материалы XI междунар. конф., Санкт-Петербург, 3–7 июня 2008, СПб., 2008, Т.1. - С. 363–365.

59. *Ильин В.А.* О температурной зависимости диэлектрической проницаемости мерзлого песка /В.А. Ильин, В.Ю. Райзер и др. //Радиотехника и электроника. Т. 40. № 12. – С. 1882–1886.

60. *Кауричев И.С.* Почвоведение / И.С. Кауричев, Н.П. Панов, Н.Н. Розов и др. - Под ред. И.С. Кауричева. 4-е изд. перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1989. - 719 с.

61. *Квливидзе В. И.,* Киселев В. Ф., Ушакова Л. А., ДАН СССР 191, 1088 (1970).

62. *Квливидзе В.И.* Структура поверхностных пленок и слоев воды / В.И. Квливидзе и др. // В кн.: Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах. – М.: Изд-во МГУ, 1988. - С. 32 - 48.

63. *Квливидзе В.И.* Изучение адсорбированной воды методом ЯМР / В.И. Квливидзе // Связанная вода в дисперсных системах. Сб. науч. тр., Вып.1. – М.: Изд-во МГУ, 1970. - С. 41 - 45.

64. *Квливидзе В.И.* Свойства поверхностных пленок и слоев воды / В.И. Квливидзе, А.В. Краснушкин, Р.И. Злочевская // В кн.: Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах. – М.: Изд-во МГУ, 1988. - С. 48-67.

65. *Квливидзе В.И.* Свойства тонких слоев воды по данным метода ЯМР. / В.И. Квливидзе, А.Б. Курзаев // В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках. Сб. докладов VI конференции по поверхностным силам. Отв. ред. Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1979.

66. *Киселев А.Б.* Структурные эффекты в воде между пластинками слюды / А.Б. Киселев, В.А. Лиопо, М.С. Мецик // В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Сб. докладов IV конференции по поверхностным силам под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1972. – С. 194 - 196.

- 67.** *Колосовская Е.А.* Физические основы взаимодействия древесины с водой. / Е.А. Колосовская, С.Р. Лоскутов, Б.С. Чудинов. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1989. - 215 с.
- 68.** *Комаров С.А.* Микроволновое зондирование почв. / С.А. Комаров, В.Л. Миронов - Новосибирск, 2000.
- 69.** *Комаров С.А.* Аэрокосмическое зондирование гидрологического состояния почв радиофизическими методами. / С.А. Комаров, В.Л. Миронов, А.Н. Романов – Барнаул, 1997. - 101 с.
- 70.** *Кондратьев К.Я.* Метеорологическое зондирование подстилающей поверхности из космоса. / К.Я. Кондратьев, А.А. Григорьев, Ю.Н. Рабинович, Е.М. Шульгина – Л.: Гидрометеиздат, 1979. - 247 с.
- 71.** *Конузэй Б.Е.* Современные аспекты электрохимии / Б.Е. Конузэй. - М: Мир, 1967. – 55 с.
- 72.** *Копосов Г.Д.* Проблемы физики влагосодержащих дисперсных систем в области отрицательных температур: Монография. - Архангельск: Поморский университет, 2004. – 125 с.
- 73.** *Королев В.А.* Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы. / В.А. Королев // Соросовский образовательный журнал, 1996, №9. - С. 79-85.
- 74.** *Ландау Л.Д.* Теоретическая физика. /Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // Т.2. Теория поля. – М.: Наука, 1988
- 75.** *Манк В.В.* Радиоспектроскопическое исследование строения граничных слоев воды / В.В. Манк, Ф.Д. Овчаренко, А.В. Маляренко //В кн.: Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. Под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1983. - С. 126 - 131.
- 76.** *Маэно Н.* Наука о льде / Н. Маэно. - М.: Мир, 1988. - 232 с.
- 77.** *Мецик М.С.* Свойства водных пленок между пластинками слюды / М.С. Мецик //В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Сб. докладов IV конференции по поверхностным силам под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1972. - С. 189-193.

78. *Мецик М.С.* Диэлектрическая постоянная водных пленок / М.С. Мецик, В.Д. Перевертаев, А.К. Любавин // В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Сб. док. IV конф. по поверхностным силам. Под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1972. - С.200.

79. *Мецик М.С.* Изучение инфракрасных спектров поглощения тонких пленок воды между кристаллами слюды / М.С. Мецик, Т.И. Шишелова, Г.Т. Тимощенко // В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных структурах. – М.: Наука, 1972. - С.196 - 199.

80. *Миронов В.Л.* Влияние засоленности на диэлектрические свойства влажных грунтов при положительных и отрицательных температурах / В.Л. Миронов, С.А. Комаров, В.Н. Клещенко // ИЗК 1997, №2. - С.37 - 44.

81. *Миронов В.Л.* Влияние связанной воды на диэлектрические свойства увлажненных мерзлых грунтов / В.Л. Миронов, С.А. Комаров, В.Н. Клещенко // ИЗК – М, №3, 1996. - С.3 - 10.

82. *Набутовский В.М.* Структура тонкой жидкой пленки на искривленной поверхности / В.М. Набутовский, В.Р. Белослудов // В кн.: Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. Под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1983. - С.189-194.

83. Павлов П.В. Физика твердого тела. / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов - М.: Высшая школа, 2000. - 494 с.

84. *Паундер Э.* Физика льда. / Э. Паундер. – М.: Мир, 1967. - 189 с.

85. *Пешель Г.* Влияние электролитов на структуру воды вблизи поверхностей плавленого кварца / Г. Пешель, П. Белоушек // В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках. Сб. докладов VI конференции по поверхностным силам. Отв. ред. Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1979.

86. *Пешель Г.* Структурное расклинивающее давление тонких слоев водных растворов ПАВ и спиртов / Г. Пешель, М. Селиг, П. Белоушек, С. Эрфле // В кн.: Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. Под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1983. - С. 29 - 39.

- 87.** Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Сб. докладов IV конференции по поверхностным силам под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1972. - 327 с.
- 88.** Райзер В.Ю. Микроволновая диагностика поверхностного слоя океана. / В.Ю. Райзер, И.В. Черный. – СПб.: Гидрометеоздат, 1994. - 231 с.
- 89.** Русанов А.И. Метод двух разделяющих поверхностей в термодинамике тонких пленок / А.И. Русанов // Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. – М.: Наука, 1983. - С. 152-159.
- 90.** Рыжкин И.А. Протонная структура льда вблизи гранул лед – металл / И.А. Рыжкин, В.Ф. Петренко // ЖЭТФ, 2005, т.128, в2(8). – С. 364 – 369.
- 91.** Рыжкин И.А. Теория квазижидкого слоя льда, основанная на объемном фазовом переходе первого рода / И.А. Рыжкин, В.Ф. Петренко // ЖЭТФ, 2009, том. 135, вып. 1. – С. 77 – 81.
- 92.** Савельев И.Б. Изучение незамерзшей воды в некоторых дисперсных грунтах методом спинового эха / И.Б. Савельев // В кн.: Физика льда и льдотехника. – Якутск, 1974. - С.165-170.
- 93.** Сборник физических констант. М. - Л.: ОНТИ, 1937. - 568 с.
- 94.** Связанная вода в дисперсных системах. Сб. науч. тр., Вып. 1. – М.: Изд-во МГУ, 1970.
- 95.** Связанная вода в дисперсных системах. Сб. науч. тр., Вып. 2. – М.: Изд-во МГУ, 1972.
- 96.** Связанная вода в дисперсных системах. Сб. науч. тр., Вып. 3. – М.: Изд-во МГУ, 1974.
- 97.** Связанная вода в дисперсных системах. Сб. науч. тр., Вып. 4. – М.: Изд-во МГУ, 1977.
- 98.** Связанная вода в дисперсных системах. Сб. науч. тр., Вып. 5. – М.: Изд-во МГУ, 1980. - 200 с
- 99.** Синюков В.В. Вода известная и неизвестная. / В.В. Синюков. – М.: Знание, 1987. - 176 с.

100. *Синюков В.В.* Структура одноатомных жидкостей, воды, и водных растворов электролитов. / В.В. Синюков. – М.: Наука, 1976. - 256 с.

101. *Слободчикова С.В.* Диэлектрические и излучательные свойства мерзлых песчаных почв в СВЧ-диапазоне волн. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М, 1993. - 148 с.

102. *Соболев В.А.* Исследования свойств воды на поверхности аэросила методом количественной инфракрасной спектроскопии / В.А. Соболев, А.А. Чуйко, В.А. Тертых. В.М. Машенко // Связанная вода в дисперсных системах. Сб. науч. тр., Вып. 1 – М.: Изд-во МГУ, 1970. - С. 62-73.

103. *Сосновский Ю.М.* Влияние степени засоленности на электрофизические свойства песка в СВЧ диапазоне волн. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М, 1995. - 151 с.

104. *Степанов Н.П.* Взаимодействие электромагнитного излучения с кристаллами висмута и сплавов висмут – сурьма в области плазменных эффектов: Монография / Н.П. Степанов, В.М. Грабов. - СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2003. – 169с.

105. Сугисаки Н. Физика льда. / Н. Сугисаки, Х. Суго, С. Секи – Л.: Гидрометеиздат, 1973.

106. *Танкаева Л.К.* Исследование связанной воды в глинистых песчаниках. /Связанная вода в дисперсных системах. Сб. науч. тр. Вып.3. – М.: Изд-во МГУ, 1974. - С.20 - 32.

107. *Тарасевич Ю.И.* О структуре граничных слоев воды в минеральных дисперсиях / Ю.И. Тарасевич // Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. Сб. статей под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1983. - С. 147 _ 151.

108. *Тихонов В.В.* Электродинамические модели природных дисперсных сред в СВЧ-диапазоне. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М, 1996. - 195 с.

109. *Тонконогов М.П.* Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация / М.П. Тонконогов // УФН, 1998, т.168, №1. – С. 24-54

110. *Тягунин А.В.* Исследование электрофизических свойств механических смесей песок – гранулированный лед на частотах 0,1, 1, 10 кГц / А.В. Тягунин, Г.Д. Копосов // Физ. вестн. Помор. ун-та: сб. науч. тр., Вып. 6. Архангельск, 2007. - С. 110–120.

111. *Уолли Е.* Проблемы структуры льда / Е. Уолли // Международный симпозиум по физике льда 9-14 сент. 1968 г., г. Мюнхене, Обзор докладов. – Л.: Гидрометеиздат, 1973. - С.11.

112. Физика льда. Обзор докладов международного симпозиума по физике льда, состоявшегося 9-14 сент. 1968 г., г. Мюнхене, Обзор докладов. – Л.: Гидрометеиздат, 1973. - 156 с.

113. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. / Я.И. Френкель – Л.: Наука, 1975.

114. *Фридрихсбург Д.А.* Курс коллоидной химии. / Д.А. Фридрихсбург – Л.: Химия, 1984.

115. *Фролов А.Д.* Электрические и упругие свойства мерзлых пород и льдов. / А.Д. Фролов. – Пущино: Изд-во ОНТИ ПНЦ РАН, 1998. - 516 с.

116. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. / Ю.Г. Фролов. – М.: Химии, 1988, - 464с.

117. *Хюлст Г.* Рассеяние света малыми частицами. / Г. Хюлст. – М.: Изд-во иностр. литер, 1961.

118. *Чевереv В.Г.* Классификация влаги в мерзлых грунтах / В.Г. Чевереv // Мерзлые породы и криогенные процессы. Сб. науч. тр. Отв. ред. Г.И. Дубиков. – М.: Наука, 1991. - С.7-17.

119. *Челидзе Т.Л.* Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. / Т.Л. Челидзе, А.К. Дервянко, О.Д. Куриленко – Киев: Наукова думка, 1977. – 231 с.

120. *Черняк Г.Я.* Электрические и водно-физические свойства рыхлых горных пород. / Г.Я. Черняк. – М.: ОИТИ ВИЭМС, 1969. - 60 с.

121. *Черняк Г.Я.* Радиоволновые методы исследований в гидрогеологии и инженерной геологии. / Г.Я. Черняк, О.М. Мясковский - М.: Недра, 1973. - 176 с.

122. *Чудинов Б.С.* Вода в древесине. / Б.С. Чудинов. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1984. - 272 с.

123. *Чураев Н.В.* Влияние неньютоновских свойств воды на пленочное течение в пористых телах / Н.В. Чураев, М.М. Горохов // В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Сб. докладов IV конференции по поверхностным силам под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1972. - С.165 - 169.

124. *Эйгелес М.А.* О дальнедействующем влиянии поверхностных сил минеральных систем / М.А. Эйгелес, В.М. Моисеев, А.М. Блох, Л.И. Федоров, Н.Д. Миловидова, В.Б. Марченко // В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Сб. докладов IV конференции по поверхностным силам под ред. Б.В. Дерягина. – М.: Наука, 1972. - С. 271 - 276.

125. *Эйзенберг Д.* Структура и свойства воды. Пер. с англ. / Д. Эйзенберг, В. Кауцман. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. - 280с.

126. Юбельт Р. Определитель горных пород. / Р. Юбельт, П. Шрайтер – М.: Мир, 1977. - 240 с.

127. *Юхневич Г.В.* Применение инфракрасной спектроскопии для изучения воды в минералах / Г.В. Юхневич //Связанная вода в дисперсных системах. Сб. науч. тр., Вып.1. – М.: Изд-во МГУ, 1970. - С.11 - 24.

128. *Яшкичев В.И.* Вода, движение молекул, структура, межфазные процессы и отклик на внешнее воздействие. / В.И. Яшкичев. – М.: АГАР, 1996. - 86 с.

129. *Auty R.P.* Dielectric properties of ice and solid D₂O / R.P. Auty, R.H. Cole // The Journal of Chemical Physics, 1952, V.20, №5. - P.1309 - 1314.

130. *Bjerrum N.* // Science, 1952, 115. – P. 385.

131. *Boyarskii D.A.* The Influence of Stratigraphyon Microwave Radiation from Natural Snow Cover / D.A. Boyarskii, V.V. Tikhonov // Jn. of Electromagnetic Waves and Application, 2000, V. 14, № 9. - P. 1265 – 1285.

132. *Boyarskii D.A.* Inclusion of scattering losses in the models of the effective permittivity of dielectric mixtures and application to wet snow / D.A. Boyarskii, V.V. Tikhonov at al. // Jn. of Electromagnetic Waves and Application, 1994, V. 8, № 11. - P. 1395 – 1410.

133. *Boyarskii D.A.* Model, of dielectric constant of bound Water in soil for applications if microwave remote sensing / D.A. Boyarskii, V.V. Tikhonov, N.Y. Komarov // Progress In Electromagnetic Research, DTER. Progress In microwave remote sensing, 35, 2001. - P. 251–270.

134. *Bullemer B.* Bulk and conduction in ice / B. Bullemer, N. Riehl // CRREL Res. Rep, 1967, № 198. - 59 p.

135. *Bullemer B.* Bulk and surface conductivity of ice / B. Bullemer, N. Riehl // Solid St. Commun, 1966, № 4. -P. 447 – 448.

136. *Bullemer B.H.* at al. Jn: Physics of ice. New York: Riehl, 1969. – 190 p.

137. *Eigen M.* Uber das Kinetisone verhalten von hrjtonen und deutronen in eiskristalln / M. Eigen, L. Maeyer // Z. Elektrochem, 1964, № 68. - P. 19–29.

138. *Faraday M.*, Phil. Mag. 17, 162 (1859).

139. *Fletcher N. H.*, Surface structure of water and ice II. A revised model, Phil. Wag., 18, 1287 (1968).

140. *Goertz M. P.* Exploring the Liquid-like Layer on the Ice Surface / M. P. Goertz, X.-Y. Zhu, J. E. Houston, - Langmuir, 2009, 25 (12). - P. 6905–6908.

141. *Golecki I.* and Jaccard C., Phys. Lett. A 63, 374 (1977)

142. *Gough S.R.* Dielectric behavior of cubic and hexagonal ices at low temperatures / S.R. Gough, D.W. Davidson // The Journal of Chemical Physics, 1970. V.52. №26. - P. 5456-5459.

143. *Gränicher H.* at al. // Discusc. Faraday Soc, 1957? № 23. - P. 50.

144. *Hobbs P.V.* Ice Physics. Oxford Clarendon Press, 1974. - 837 p.

- 145.** *Hoekstra P.* Airborne resistivity mapping of near Fairbanka. / *P. Hoekstra, P.V. Sellman, A.Z. Delaney.* - Alaska, USA CRREL. - Res. Rep. 324, 1974. - 44 p.
- 146.** *Jaccard C.* Electrical conductivity of the surface layers of ice / *C. Jaccard* // *Physics of snow and ice: Proc. Int. Symp. V. 1. Hokkaido Univ, 1967.* – P. 173–179.
- 147.** *Jaccard C.* Étude théorique et expérimentale des propriétés électriques de la glace. / *C. Jaccard* // *Helv. Phys. Acta* 32 89 (1959)
- 148.** *Jaccard C.* *Phys. Condens.Mater.* 3 99 (1964)
- 149.** *Jellinek H. H. G.,* Liquid-like (transition) layer on ice, *J. Colloid & Interface Sci.*, 25, № 2, 192 (1967).
- 150.** *Kouchi A., Furukawa Y., and Kuroda T.,* *J. de Phys. CI* 48, 675 (1987)
- 151.** *Lobban C.* The structure of a new phase of ice. / *C. Lobban, J.L. Finney, W.F. Kuhs* // *Nature.* 15 Jan, 1998, Vol. 391. - P.268 – 270.
- 152.** *Maeno N. and Nishimura H.,* *J. Glaciol.* 21, 193 (1978).
- 153.** *Maeno N.,* in *Physics and Chemistry of Ice*, ed. by E. Whalley, S. J. Jones, and L. W. Gold, Royal Society of Canada, Ottawa (1973). - p. 140.
- 154.** *Maeno N. at al.* Dielectric response of water and ice in frozen soils // *Phys. And chem.. office. Hokkaido Univ. press. Sapporo. Japan. 1992.* - P. 381–386.
- 155.** *Maidique M. A., A. von Hippel, and Westphal W. B.,* *J. Chem. Phys.* 54, 150 (1971).
- 156.** *Mizuno Y. and Hanafuza N.,* *J. de Phys. CI* 48, 511 (1987).
- 157.** *Onsaqer L.* – In: *Ferroelectricity.* Ed.E.F. Wellen. Amsterdam: Elsevier, 1967. P.16-19.
- 158.** *Pearson R.T., Derbyshire W.* NMR studies of water adsorbed on a number of a silica surfaces /*Journal of Colloid & Interface Science*, 1974.Vol.46. №2. P.232-248.
- 159.** *Petrenko V.F.* *Physics of ice* / *V.F. Petrenko, R.W. Whitworth.* - NY: Oxford University Press, 2006. – 373 p.
- 160.** *Rice S.A.* International Conference on the Physics and Chemistry if Ice. / *S.A. Rice, W.G. Madden, etc.* – *J. Glaciology*, 1978, V.21. – 509 p.

161. *Ruepp R.* Dielectric relaxation bulk and surface conductivity of ice single crystals / R. Ruepp, M. Käss // In: Physics of ice: Munich, 1968. № Y69. - P. 555-561.

162. *Smith D.R.* Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity /D.R. Smith, W.J. Padilla, D.C. Vier et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 18. – P. 4184–4187.

163. *Stogryn A.* Equations for calculating the dielectric constant of saline water. // IEEE Transactions on Microwave Theory Tech, 1971. V.MTT-19. - P.733-736.

164. *Texter J.* Water at surfaces / *J. Texter* // Progress in surface and membrane science, 1978. Vol. 12. P. 327 - 403.

165. *Thiel P.A.* The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects / P.A. Thiel, T.E. Madey //Surface Science Reports, 1987.Vol. 7, p. 211-385.

166. *Wei X.* Surface vibrational spectroscopic study of surface melting of ice / X. Wei, P. B. Miranda, Y. R. Shen. - Physical Review Letters, 86, 1554-1557, (2001)

167. *Whalley E.* Dielectric properties of ices VII, ice VIII: A New Phase of ice / E. Whalley, D.W. Davidson // The Journal of Chemical Physics, 1966, V.45, №11. P. 3976 - 3982.

168. *Wilson G.J.* Dielectric properties of ices II, III, V and VI / G.J. Wilson, R.K. Chan, D.W. Davidson // The Journal of Chemical Physics, 1965, V.43, №7. - P. 2384-2391.

169. *Worz O.* Dielectric properties of ice I / O. Worz, R.H. Cole // The Journal of Chemical Physics, 1969, V.51, №17. - P. 1546 - 1551.

Основные научные результаты, включённые в диссертацию, опубликованы в следующих работах:

1. *Тягунин А.В.* О природе противоречий в результатах измерений электрофизических свойств льда / А.В. Тягунин, Г.Д. Копосов // Труды III Всероссийской научн. конф. молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах». - Краснодар, 2 – 5 октября 2006. - С. 154 – 156.

2. *Копосов Г.Д.* Сравнительный анализ электрофизических свойств сплошного и гранулированного льда / Г.Д. Копосов, А.В. Тягунин // Матер. III Всероссийской конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН – 2006. - Воронеж, 8 – 14 октября 2006 г. - Т.2. - С. 805 – 807.

3. *Копосов Г.Д.* Электрофизические свойства объемного и дисперсного льда: сравнительный аспект / Г.Д. Копосов, А.В. Тягунин // Сорбционные и хроматографические процессы, 2007. – Т.7, вып. 2. – С. 353 – 361.

4. *Тягунин А.В.* Исследование электрофизических свойств механических смесей песок – гранулированный лед на частотах 0,1; 1, 10 кГц / А.В. Тягунин, Г.Д. Копосов // Физический вестник Поморского университета. Сб. научн. тр. Вып. 6. – Арх-ск: Поморский университет, 2007. – С. 110 –120.

5. *Копосов Г.Д.* Особенности электрофизических свойств механических смесей лед – песок / Г.Д. Копосов, А.В. Тягунин // Сорбционные и хроматографические процессы, 2008. – Т.8, вып. 6. – С. 910 – 916.

6. *Тягунин А.В.* Калориметрические исследования механической смеси гранулированный лед – песок в диапазоне температур 90 – 290 К / А.В. Тягунин, Г.Д. Копосов // Физический вестник Поморского университета. Сб. научн. тр. Вып. 7. – Арх-ск: Поморский университет, 2008. – С. 56 – 62.

7. *Тягунин А. В.* Особенности электрофизических свойств механических смесей песка и гранулированного льда / А.В. Тягунин, Г.Д. Копосов // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2008): материалы XI междунар. конф., Санкт-Петербург, 3–7 июня 2008. - Т.1. - СПб., 2008. - С. 391–393.

8. Тягунин А.В. Динамика формирования пленки воды на поверхности льда / А.В. Тягунин // Вестник физического факультета Поморского университета. Сб. научн. тр. Вып. 8. – Арх-ск: Поморский университет, 2009. – С. 27 – 35.

9. Тягунин А.В. Исследование тепловых свойств механических смесей гранулированный лед – песок в области отрицательных температур / А.В. Тягунин // Матер. Региональной научно-практической конф. «МОЛОДЕЖЬ – В НАУКУ». - Архангельск, 11 декабря 2009 г. - С. 123 – 126.

10. Копосов Г.Д. Поведение водных пленок воды на гранулах льда в калориметрических исследованиях / Г.Д. Копосов, А.В. Тягунин // Матер. V Всероссийской конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН – 2010. - Воронеж, 3 – 8 октября 2010 г. - Т.1. - С. 362 – 366.

11. Копосов Г.Д. Диэлькометрия механических смесей гранулированный лед – песок на частотах 0,1, 1 и 10 кГц / Г.Д. Копосов, А.В. Тягунин // Вестник Поморского университета. Серия естественных наук – Арх-ск: Поморский университет, 2010, Вып. 3. – С. 101 – 108.

12. Копосов Г.Д. Об оценке частот квазиплазменных колебаний в электрофизических свойствах механических смесей лед - песок / Г.Д. Копосов, А.В. Тягунин, Д.Г. Копосов // Вестник физического факультета Поморского университета. Сб. научн. тр. Вып. 9. – Арх-ск: Поморский университет, 2010. – С. 13 –19.

13. Копосов Г.Д. Стеkanie квазижидкого слоя на поверхности льда в гравитационном поле / Г.Д. Копосов, А.Н. Суровцев, А.В. Тягунин // Вестник физического факультета Поморского университета. Сб. научн. тр. Вып. 9. – Арх-ск: Поморский университет, 2010. – С. 59 –65.

14. Тягунин А.В. Исследование проникновения квазижидкого слоя с поверхности льда в грунт при отрицательных температурах / А.В. Тягунин, В.И. Егочина, А.Ю. Смирнова, И.А. Наговицын // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции

«Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании '2010». – Одесса, 20 – 27 декабря 2010 г., - Т.8, Физика и математика. – Одесса: Черноморье, 2010. – С. 78 – 80.