

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Влияние изменений в структуре сетки водородных связей воды на электрофизические свойства систем «матрица–вода» при ступенчатом нагревеН. Д. Гаврилова,^а И. А. Малышкина^б*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

Статья поступила 04.04.2018, принята к публикации 04.06.2018.

Связанная и свободная вода присутствуют в большом разнообразии твердых тел — монокристаллах, полимерах, биополимерах, а также в средах с сеткой водородных связей как у воды (длиной $2.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$). Некоторые объекты при внешних воздействиях ведут себя как системы двух компонент (открытая система) и проявляют аномальное изменение свойств при тех же температурах, что и свободная вода. В работе представлены результаты изучения температурного поведения диэлектрической проницаемости, проводимости, времени релаксации проводимости некоторых гидрофильных полимеров, кристаллогидратов, а также сегнетоэлектриков. Анализ полученных результатов показал наличие температурных аномалий выбранных свойств в окрестностях 20, 35, 50, 65–75°C и вблизи 100°C, которые являются «особыми» температурами для воды: в районе температур 20, 35, 50°C происходит деструкция кластеров молекул H_2O , а при более высоких температурах — переход структурированной воды в свободное состояние. Возможно, что в системе «матрица–вода» дискретный характер размытых температурных максимумов изученных свойств обусловлен наличием дискретных уровней энергии протонов, которое при ступенчатом нагреве (медленная кинетика) приводит к перестройке или деструкции сетки водородных связей $\text{OH}-\text{O}$, а также перезаселению уровней протонов в двухминимумном потенциале, освобождению глубоких ловушек, изменению набора носителей тока, их подвижности и траектории транспорта по объему образца.

Ключевые слова: система «матрица–вода», кристаллогидраты, диэлектрические свойства, водородные связи, температуры деструкции воды.

УДК: 537.9, 537.226, 53.096. PACS: 77.22.-d, 77.84.Jd, 82.30.Rs.

ВВЕДЕНИЕ

Водородная связь (ВС) является одним из наиболее фундаментальных и важных нековалентных взаимодействий в материалах. Она играет огромную роль в химии, биологии и физике вследствие своей способности формировать широчайшее разнообразие структур в зависимости от составляющих элементов, геометрии, зарядов, температуры, состояния вещества. ВС ответственны за уникальные свойства широкого круга объектов: природных материалов, ДНК, белков, полимеров, кристаллов, неорганических химических соединений.

В настоящее время нами накоплен значительный экспериментальный материал, касающийся свойств твердотельных систем с сеткой ВС $\text{OH}-\text{O}$ или связанной водой (например, [1–10]). С одной стороны, эксперимент составляет основу наших знаний, с другой стороны — требует обобщения и объяснения с целью предсказания свойств таких систем в широком интервале температур и параметров состояний.

В подавляющем большинстве случаев явления и процессы не имеют однозначных интерпретаций на молекулярном уровне, так как экспериментальные методы дают только интегральные характеристики, являющиеся суммой всех возможных микросостояний термодинамической системы. Поэтому в основном используются три подхода: теоретический, термодинамический и метод компьютерного моделирования. Но в основе всех этих подходов должны лежать экспериментальные факты.

Вода является одним из наиболее активных агентов, которые изменяют физические и химические взаимодействия в полимерах и кристаллах [11, 12]. Известно, что объемная вода проявляет необычное динамическое и термодинамическое поведение при 2–100°C: она испытывает максимум плотности при $\sim 4^\circ\text{C}$, минимум теплоемкости при $\sim 36^\circ\text{C}$, минимум сжимаемости при $\sim 50^\circ\text{C}$ и аномалию скорости ультразвука при $\sim 76^\circ\text{C}$ [13].

В работе [14] предполагается, что распределение энергетических уровней в потенциале ВС с двумя минимумами является дискретным и зависит только от расстояния между атомами кислорода $\text{OH}-\text{O}$ связи (d_{OO}) и для связей с равными d_{OO} энергетические уровни одинаковы. Для каждого интервала температур уровни энергии протонов не зависят от окружения. Заполнение высоких энергетических уровней при нагревании происходит при определенных температурах. Для воды с ВС $\text{OH}-\text{O}$ с $d_{\text{OO}} \sim 2.7 \text{ \AA}$ (такая длина ВС также типична для льда, ряда кристаллогидратов и некоторых сегнетоэлектриков) такими «критическими» температурами являются 4, 20, 36, 50, 65, 76 и 80°C [15, 16].

Чтобы получить информацию о внутримолекулярных взаимодействиях в материале, широко применяется метод диэлектрической спектроскопии. При помощи этого метода получают экспериментальные данные о комплексной диэлектрической проницаемости, проводимости, спектрах времен диэлектрической релаксации.

В этой работе исследованы температурные аномалии электрофизических свойств ряда водородосвязанных веществ в интервале температур T от 0 до $+100^\circ\text{C}$.

^а E-mail: gavril@polly.phys.msu.ru

^б E-mail: malysh@polly.phys.msu.ru

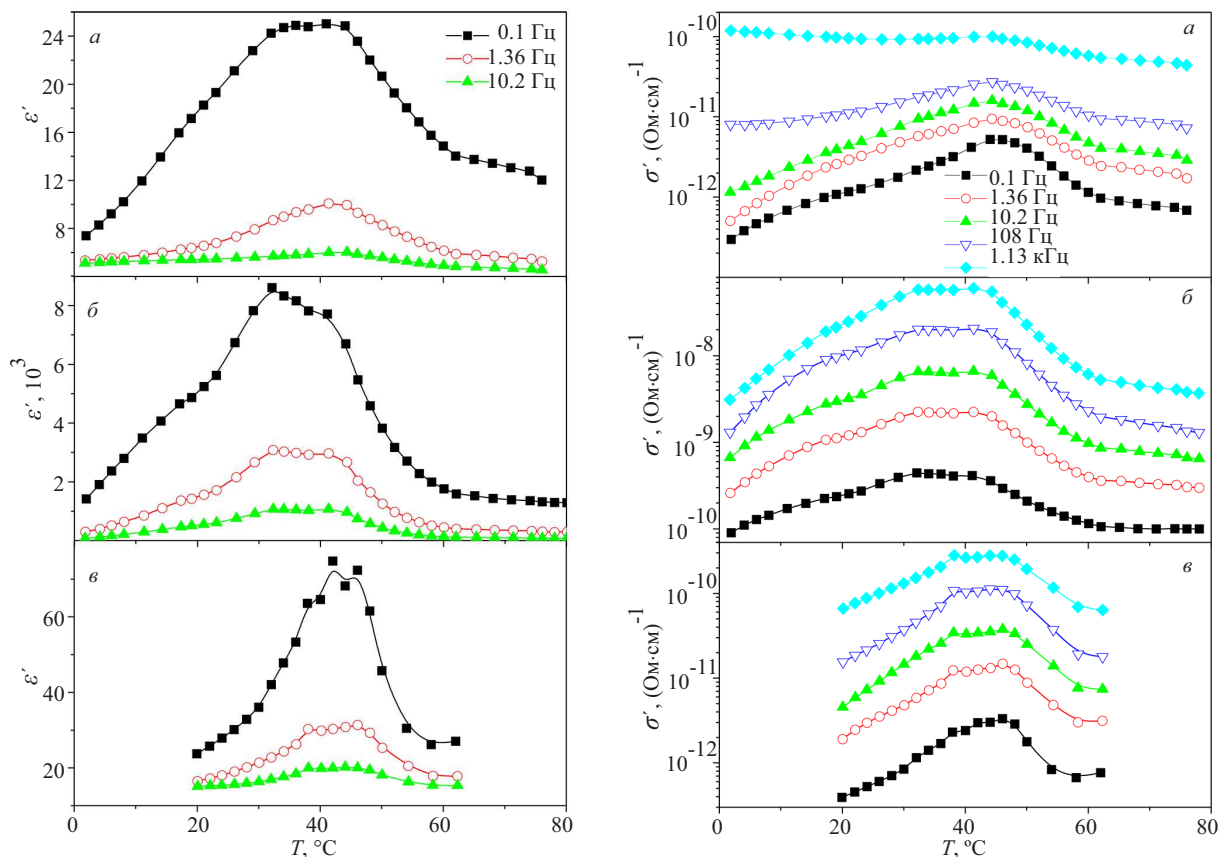


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ (слева) и проводимости $\sigma'(T)$ (справа) для ряда частот для PAA (а), PANa (б), формиата гольмия (в)

Экспериментальное изучение диэлектрических свойств образцов было проведено с использованием широкополосного диэлектрического спектрометра Novocontrol Concept 40 в интервале частот $f = 10^{-1} - 10^7$ Гц. Был получен массив данных по температурным и частотным зависимостям комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(f, T) = \epsilon' - i\epsilon''$, AC проводимости $\sigma'(f, T)$.

1. МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СВЯЗАННУЮ ИЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННУЮ ВОДУ

При помощи различных методов исследования (ЯМР, нейтронное, рентгеновское рассеяние и др.) [11] было показано, что вода в полимерах может присутствовать в различной форме (свободная, связанная), и рассмотрена взаимосвязь сорбционных свойств воды и структуры полимеров [17]. Заинтересованность в фундаментальном понимании свойств заряженных макромолекул обусловлена их сходством с биополимерами, в которых электростатические взаимодействия оказывают сильное влияние на свойства объектов. В настоящее время известно, что монослой молекул воды — связанная вода, ассоциированная с ионогенными группами полимеров, — не удаляется при высушивании на воздухе без применения специальных мер [12, 17]. В работах [6, 7] была проведена экспериментальная проверка высказанного предположения о влиянии сорбированной воды в «критических» точках на диэлектрические характеристики гидрофильного полимера.

Другим примером материалов, содержащих в структуре молекулу воды, являются кристаллогидраты.

В структуре кристаллогидрата формиата гольмия $\text{Ho}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержатся две ВС длиной 2.81 и 2.97 Å. Атом водорода в формиат-группе не формирует ВС с атомами кислорода в кристаллической ячейке, а атом водорода молекулы воды формирует ВС с кислородами воды и формиат-иона. Образцы представляли собой пластины толщиной 0.5 мм и площадью 11 мм², на которые были нанесены электроды серебряной пастой.

Чтобы продемонстрировать типичное поведение образцов типа «матрица–вода», были выбраны следующие гидрофильные полимерные материалы: полиакриловая кислота (PAA) и ее натриевая соль (PANa). Образцы изготовляли путем прессования порошка соответствующего полимера в таблетки диаметром 13 мм и толщиной от 1 до 1.5 мм при усилии 8 т. Электродами служила графитовая бумага.

В процессе прессования (при сжатии) происходили деформация, взаимное скольжение и внутреннее трение зерен порошка. Этими процессами было сформировано трибо- и механоэлектрическое состояние [18]. Измерения показали наличие на электродах образцов постоянного напряжения ~ 1.5 В. Анализ поверхности таблеток в сканирующем зондовом микроскопе показал их пористую структуру с характерным размером пор 50–100 нм и количеством пор 1–100 на 1 мкм² при глубине пор 1–15 нм.

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T, f = \text{const})$ (слева) и проводимости $\sigma'(T, f = \text{const})$ (справа) для PAA, PANa и формиата гольмия для ряда частот (в низкочастотной области спектра) измерительного поля.

Обращает на себя внимание, что представленные зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\sigma'(T)$ для всех трех материалов демонстрируют размытый монопик, приходящийся на область температур 30–50°C, которая включает особую температурную точку воды 35±5°C. Тот факт, что в области низких частот обе эти величины проявляют максимум, свидетельствует о том, что за данные аномалии ответственны носители заряда, вносящие определяющий вклад в диэлектрический отклик.

На низких частотах, когда диэлектрическая проницаемость сильно увеличивается с уменьшением частоты, возникает необходимость отделить межфазные процессы и процессы проводимости от процессов диэлектрической релаксации. Для этих целей, а также с целью выяснения особенностей проводимости в диэлектрических материалах, был использован формализм электрического модуля.

Комплексный электрический модуль M^* есть величина, обратная комплексной диэлектрической проницаемости

$$M^* = M' + iM'' = \frac{1}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} + i \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}.$$

Мнимая часть электрического модуля M'' указывает на потери энергии в электрическом поле. Как правило, зависимость $M''(f)$ представляет собой пик при определенной частоте f_M , который смещается по частоте при изменении температуры, т.е. имеет релаксационную природу. На частотах, лежащих ниже частоты f_M , происходит направленный прыжковый перенос носителей заряда, а на частотах выше f_M заряды локализованы в своих потенциальных ямах и совершают колебания около положений равновесия. Частотный диапазон, в котором наблюдается пик, указывает на переход между этими состояниями.

Электрический модуль M^* представляет собой фурье-преобразование от релаксационной функции $\varphi(t)$:

$$M^* = M_\infty \left[1 - \int_0^\infty \exp(-i\omega t) \left(-\frac{d\varphi}{dt} \right) dt \right],$$

где $\varphi(t)$ — функция, описывающая изменение со временем электрического поля внутри материала, известная как функция Кольрауша–Вильямса–Ваттса (КВВ) [19, 20]

$$\varphi(t) = \exp \left[- \left(\frac{\tau}{\tau_M} \right)^\beta \right], \quad 0 < \beta < 1.$$

где $\tau_M = (2\pi f_M)^{-1}$ — время релаксации проводимости, а β — константа КВВ, описывающая отклонение от Дебаевской зависимости, для которой $\beta = 1$.

Величину константы КВВ β определяли как отношение [21]

$$\beta = 1.14/\Delta,$$

где Δ — ширина нормированного пика M''/M''_{\max} на половине высоты.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости приведенного диэлектрического модуля M''/M''_{\max} от приведенной частоты f/f_M для ряда температур для РАНа и формиата гольмия. Здесь же приводится для сравнения кривая для функции Дебая,

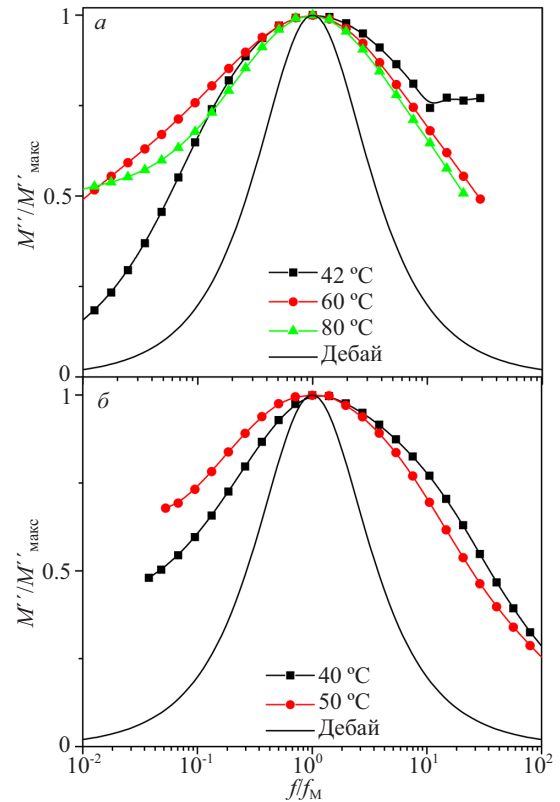


Рис. 2. Зависимости приведенного электрического модуля M''/M''_{\max} от приведенной частоты f/f_M для ряда температур для РАНа (а) и формиата гольмия (б). Сплошной линией показана кривая, соответствующая дебаевской зависимости для случая системы с одним временем релаксации

полуширина которой равна 1.14. Из рисунка можно судить об уширении спектра времен релаксации для обоих образцов, что свидетельствует о том, что изучаемая система представляет собой набор подсистем, каждая из которых имеет собственное время релаксации. Подобное явление также наблюдалось нами и в РАА, а также в формиате эрбия [2].

Для подобных сред величина и параметры спектра времен релаксации проводимости определяются структурной организацией среды и локализованными состояниями, по которым происходит прыжковый перенос носителей заряда, а уже во вторую очередь — типом носителей зарядов [22].

Температурные зависимости времени релаксации проводимости $\tau_M(T)$ и константы КВВ $\beta(T)$ для РАА, РАНа и формиата гольмия показаны на рис. 3, а, б, в. Обращает на себя внимание, что вплоть до 40°C время релаксации снижается, что типично для релаксационных процессов, однако, выше этой температуры оно начинает вновь повышаться. Немонотонность кривых в окрестности 40°C (а, б), 50°C (в) и 60°C (б) позволяет допустить смену механизма релаксации, возможно с включением новых носителей тока и траекторий их прыжкового транспорта.

Также из рисунка видно, что величина β незначительно меняется с ростом температуры, но также демонстрирует немонотонное поведение в области 40–60°C. Это означает, что ширина спектра времен релаксации с температурой меняется из-за изменения числа различных типов носителей заряда, их подвижности и числа проводящих кластеров [23].

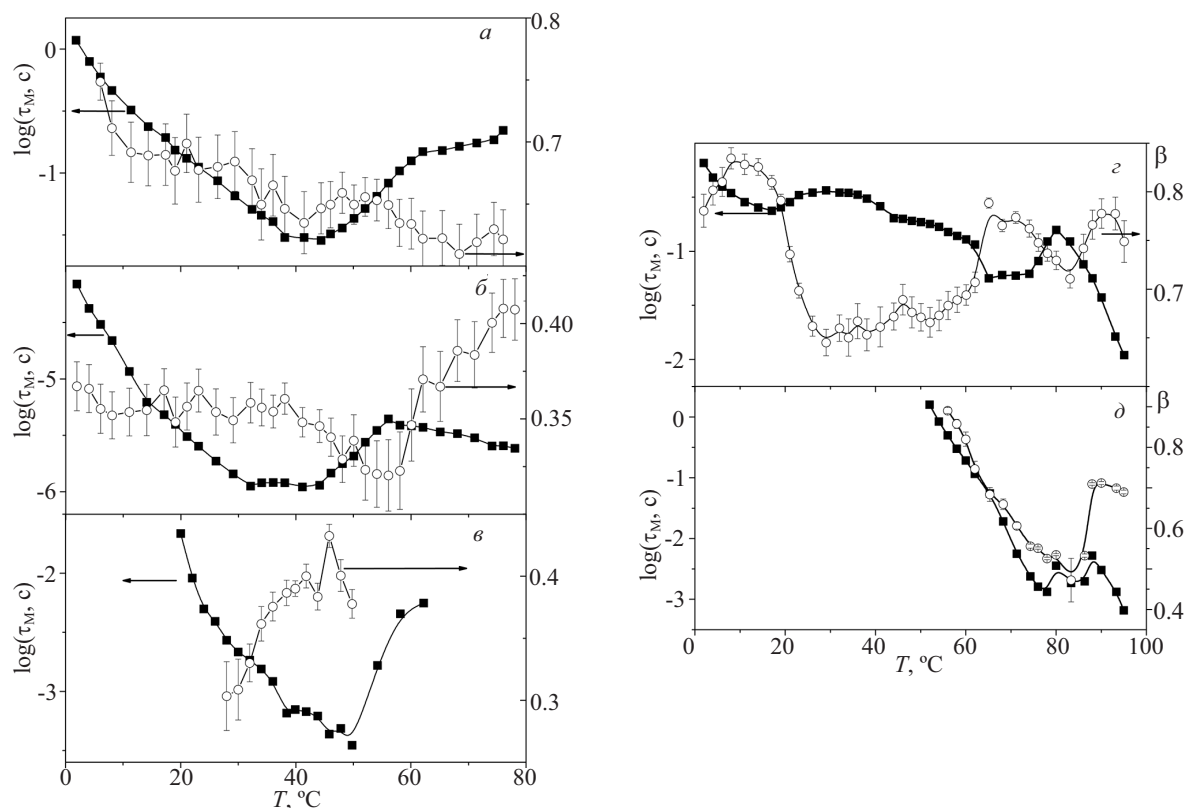


Рис. 3. Температурные зависимости логарифма времени релаксации $\log \tau_M$ (левая шкала) и параметра КВВ β (правая шкала) для РАА (а), РАНа (б), формиата гольмия (в), кристаллов ДГН (з) и ТГТел (д)

2. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ С ВС

Мы предполагаем, что не сама вода, а именно ВС играет основную роль в проявлении температурных аномалий диэлектрического отклика. С целью проверить это предположение были выбраны сегнетоэлектрики с сеткой ВС $\text{OH}-\text{O}$ с $d_{\text{OO}} \sim 2.7 \text{ \AA}$ (как у воды) — кристаллы группы ТГС.

Особенностью изоморфов ТГС является наличие перехода сегнетоэлектрик—параэлектрик при температуре Кюри T_K : $T_K = 22^\circ\text{C}$ для триглицинселената (ТГСел), 47.9°C для ТГС, 58°C для триглицинфторбериллата (ТГФБ). Как можно заметить, эти температуры близки к температурам аномалий свойств воды. Очевидно, что при повышении температуры выше 20°C в кристаллах с ВС должны изменяться как состав носителей заряда, так и их подвижность и концентрация. Все изоморфы ТГС были ранее изучены методом масс-спектропии [24]; было обнаружено, что происходит температурное разрушение COOH и CH_2COO^- групп, а также сетки $\text{OH}-\text{O}$ связей в ТГС группе разной длины d_{OO} (2.46; 2.56; 2.64; 2.72; 2.82; 2.88 Å и др.). При этом при разрыве ВС $\text{OH}-\text{O}$ и $\text{NH}-\text{O}$ происходит деструкция кристаллов при температурах 23, 49, 65, 73, 85, 100, 114°C (для ТГС 26, 49, 65, 73°C , для ТГСел 23, 85, 100°C). Продукты с массами 16, 17, 18, которые соответствуют O^- , OH^- и H_2O , наблюдались у всех кристаллов из группы ТГС (ТГСел, ТГС, ТГФБ). Тем не менее данный метод не позволил различить в диглициннитрате (ДГН) O^- и NH_2 , OH^- и NH_3 , но различие между ТГС и ДТГС было однозначно доказано [24]. Масса с числом 18 соответствует молекуле H_2O , которая образуется при разрушении группы COOH : $2\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Один из изоморфов ТГС, который не имеет спонтанной поляризации и, следовательно, сегнетоэлектрического фазового перехода — триглицинтеллулат (ТГТел). Его структура недостаточно изучена, но длины ВС в нем не должны сильно отличаться от таковых в ТГС. В первых экспериментах с ТГТел его диэлектрические свойства измеряли на частоте $f = 1 \text{ кГц}$ при нагревании от -20 до $+50^\circ\text{C}$ после резкого охлаждения от комнатной температуры [1] и при этом наблюдали сначала возрастание диэлектрической проницаемости ϵ' в интервале $2-40^\circ\text{C}$, а затем резкий спад при $40-50^\circ\text{C}$. Появившаяся аномалия не могла свидетельствовать о каком-либо структурном фазовом переходе или об изменении поляризуемости, поэтому была соотнесена с изменениями в механизмах проводимости кристалла.

В отличие от образцов предыдущей группы, для кристаллов-сегнетоэлектриков ТГТел, ДГН и ТГСел нехарактерно наличие ярко выраженных максимумов на зависимостях $\epsilon'(T)$ (рис. 4, слева), однако данные кривые по-прежнему имеют немонотонный характер с аномалиями в определенных температурных интервалах вблизи 70 и 80°C . Также можно наблюдать, что ход кривых $\epsilon'(T)$ отличается для более низких и более высоких частот. Такую же особенность демонстрируют температурные зависимости АС проводимости $\sigma'(T)$, где наблюдаются аномалии в окрестности $15, 70, 80^\circ\text{C}$ (ДГН), $40-50, 80^\circ\text{C}$ (ТГТел) (рис. 4 справа). Приведенные температуры близки к «особым» точкам воды, которая соответствует сетке ВС кристаллов с точно такими же $\text{OH}-\text{O}$ связями длиной $2.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$.

Можно предположить, что в кристаллах группы ТГС имеет место прыжковый протонный механизм по сетке ВС $\text{OH}-\text{O}$. При повышении температуры $35-80^\circ\text{C}$ в двухминимумном потенциале $\text{OH}-\text{O}$ происходит

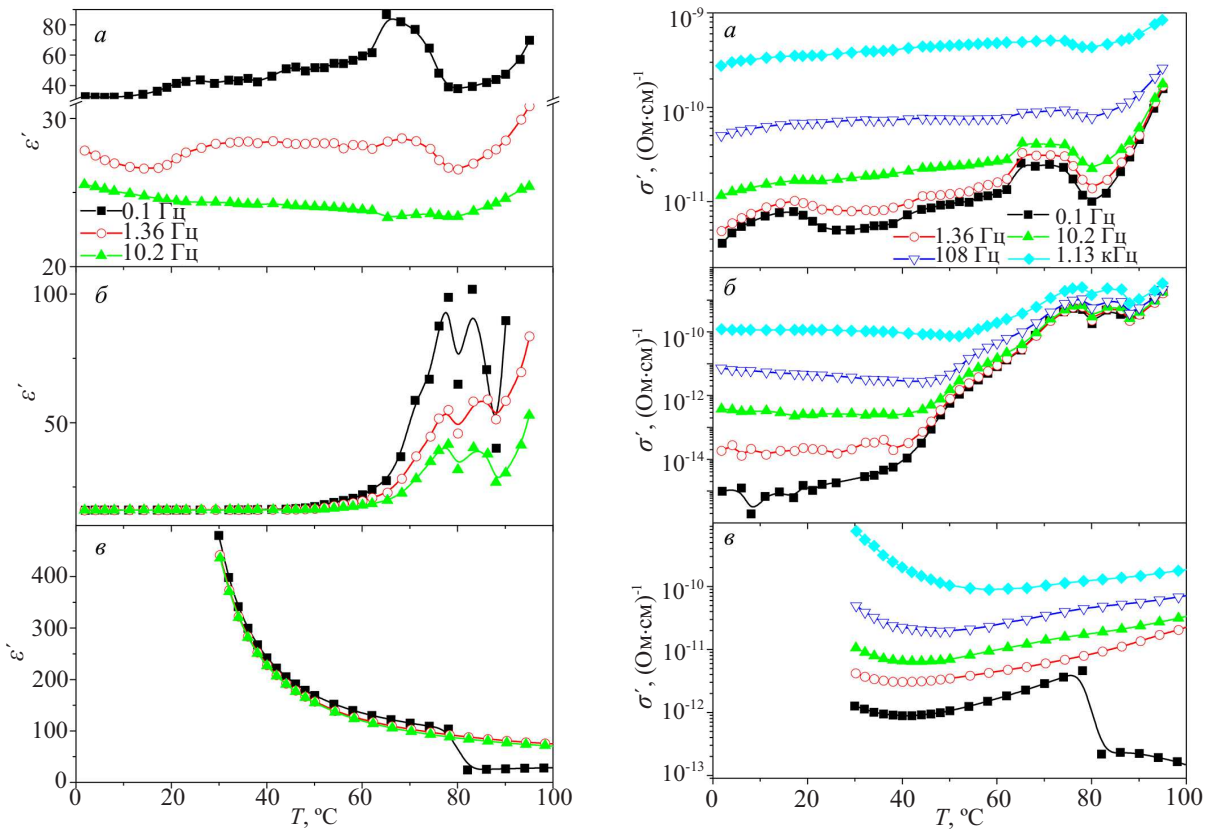


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ (слева) и проводимости $\sigma'(T)$ (справа) для ряда частот для кристаллов ДГН (а), ТГТел (б) и ТГСел (в)

постепенное заселение все более высоких уровней энергии, пока при 80°C не начинается заселение надбарьерных уровней. Эти события находят отражения в повышении проводимости вплоть до $\sim 10^{-9}$ Ом/см.

Аномальное поведение в сходных температурных областях демонстрируют также температурные зависимости времени релаксации проводимости, полученные из частотных зависимостей диэлектрического модуля, и параметра КВВ (рис. 3, 2, д), что также свидетельствует об изменении ширины спектра времен релаксации проводимости.

Еще одним общим свойством этих двух групп материалов является диэлектрическая линейная дисперсия: зависимости $\epsilon''(\epsilon')$ имеют линейный характер (см., например, рис. 5) в широком интервале частот и температур. Линейная дисперсия также является признаком наличия прыжковой проводимости по локализованным состояниям, которая в нашем случае осуществляется посредством ионов H^+ , Na^+ , H_3O^+ (оксоний).

3. ОБСУЖДЕНИЕ

«Матрица–вода» — пример активной открытой системы. Источниками энергии прыжковой проводимости системы при наложении переменного электрического поля является также перемещение ионов матрицы (добавочная поляризуемость) вследствие взаимодействия этих ионов с потоком протонов в электрическом поле, так как протон имеет вокруг себя электрическое поле и при приближении к ионам матрицы смещает их вдоль или против своей траектории. Все эти процессы сильно зависят от температуры, величины приложенного поля, его частоты, особенно на частотах ниже 10 Гц, а также взаимной ориентации направления вектора

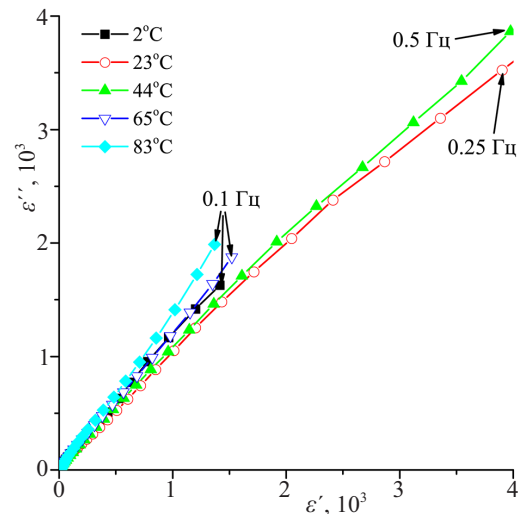


Рис. 5. Диаграммы Коула–Коула $\epsilon''(\epsilon')$ для PANa для ряда температур

электрического поля и основных геометрических осей матрицы вещества. Также важно учитывать кинетику происходящих всех физических процессов (время достижения равновесного состояния).

Дополним проведенное исследование литературными данными, демонстрирующими особенности поведения различного типа сред, содержащих воду в той или иной форме. Кроме метода широкополосной диэлектрической спектроскопии, чрезвычайно чувствительными к аномальному отклику в «критических» точках воды являются и другие методы, например методы флуоресценции, термолюминисценции и термодеполяризационного анализа, успешно применяемые

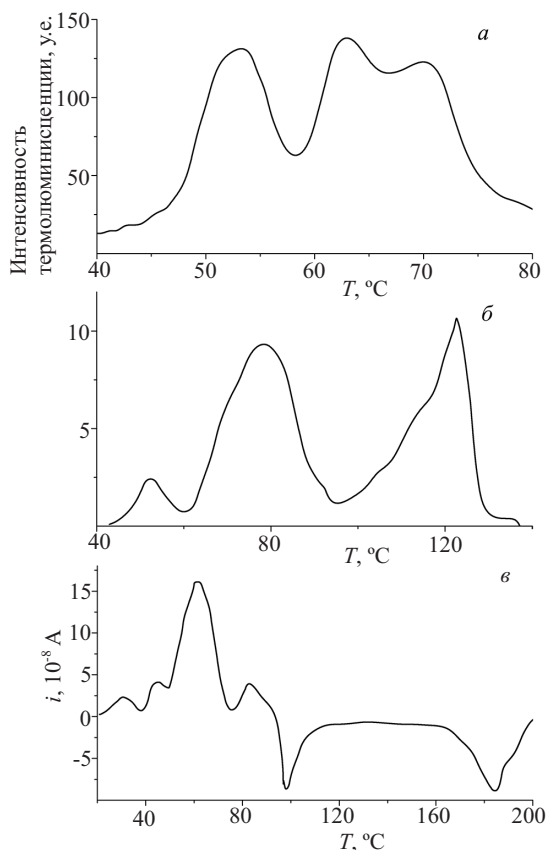


Рис. 6. Экспериментальная кривая термовысвечивания трехнедельных листьев бобов первого яруса [25] (а), спектры термоактивационных токов образцов диспергированного флогопита с адсорбцией 4.8% [28] (б) и венозной крови человека 3 группы [28] (в)

в биофизике и физике минералов и полимеров [25–28]. На рис. 6 представлены экспериментальные кривые температурных зависимостей спектров термолюминисценции листьев высших растений (рис. 6, а), спектры термоактивационных токов адсорбированного флогопита (рис. 6, б) и венозной крови человека (рис. 6, в). Хорошо видны температурные аномалии вблизи температур 36–46 °C, 65–75 °C и выше 95 °C. Возможно, что эти размытые максимумы зависят от присутствия сетки ВС ОН—О воды и ее взаимодействия с матрицей. Может быть, мы имеем дело с общей закономерностью поведения активных открытых систем «матрица–вода».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментального изучения диэлектрических свойств систем различной структуры типа «матрица–вода», содержащих связанную, кристаллизационную воду или водородную связь (длиной $2.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$, как у воды), были обнаружены следующие общие закономерности: прыжковая протонная проводимость, недебаевский спектр времен релаксации проводимости, линейная диэлектрическая дисперсия. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, проводимости, времени релаксации проводимости, уширения спектра времен релаксации проявляют немонотонное поведение при температурах, близких к особым точкам воды. Эти явления можно объяснить процессами перезаселения уровней энергии протонов на водородной связи и последующим разрушением сетки водородных связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилова Н. Д., Новик В. К. // Вестник Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 3. С. 57. (Gavrilova N. D., Novik V. K. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2011. 66, N 3. P. 260.)
2. Гаврилова Н. Д., Давыдова А. А. // Вестник Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 2. С. 50. (Gavrilova N. D., Davydova A. A. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2013. 68, N 2. P. 143.)
3. Воробьев А. В., Гаврилова Н. Д., Лотонов А. М. // Вестник Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2014. № 2. С. 73. (Vorobyev A. V., Gavrilova N. D., Lotonov A. M. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2014. 69, N 2. P. 175.)
4. Воробьев А. В., Гаврилова Н. Д., Лотонов А. М. // Вестник Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2015. № 1. С. 29. (Vorobyev A. V., Gavrilova N. D., Lotonov A. M. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2015. 70, N 1. P. 28.)
5. Гаврилова Н. Д., Димитрова О. В., Лотонов А. М. и др. // Вестник Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2008. № 2. С. 44. (Gavrilova N. D., Dimitrova O. V., Lotonov A. M. et al. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2008. 63, N 2. P. 127.)
6. Gavrilova N. D., Malyshkina I. A., Makhaeva E. E. et al. // Ferroelectrics. 2016. 504. P. 3.
7. Гаврилова Н. Д., Воробьев А. В., Мальшикина И. А. и др. // Высокомогл. соед. А, 2016. № 1. С. 37. (Gavrilova N. D., Vorob'ev A. V., Malyshkina I. A. et al. // Polym. Sci. Ser. A. 2016. 58. N 1. P. 33.)
8. Gavrilova N. D., Vorobiev A. V., Malyshkina I. A., Novik V. K. // Ferroelectrics. 2015. 478. P. 88.
9. Gavrilova N. D., Novik V. K., Malyshkina I. A. // J. Non-Cryst. Solids, 2018. 483. P. 60.
10. Gavrilova N. D., Malyshkina I. A., Novik V. K., Vorobiev A. V. // Ferroelectrics. 2017. 507. P. 172.
11. Вода в полимерах. Под. ред. С. Роуланда. Пер. с англ. М.: Мир, 1984.
12. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1979.
13. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоздаг, 1975.
14. Janoshek R., Weidemann E. G., Pfeiffer H., Zundel G. // J. Am. Chem. Soc. 1972. 94. N 7. P. 2387.
15. Щербаченко Л. А., Максимова Н. Т., Комаров Е. С. и др. // ЖТФ 2012. № 10. С. 96 (Shcherbachenko L. A., Maksimova N. T., Komarov E. S. et al. // Tech. Phys. 2012. 57. N 10. P. 1417.)
16. Иванецкий Г. Р., Деев А. А., Хижняк Е. П. // УФН 2014. № 1. С. 43. (Ivanitskii G. R., Deev A. A., Khizhnyak E. P. // Phys.-Usp. 2014. 57. P. 37.)
17. Кац З. А. Производство сушеных овощей, картофеля и фруктов. М: Легкая и пищевая промышленность, 1984.
18. Лушчейкин Г. А. // Успехи химии. 1983. № 8. С. 1410. (Lushcheikin G. A. // Russ. Chem. Rev. 1983. 52. N 8. P. 804.)
19. Kohlrausch R. // Prog. Ann. Phys. 1854. 91. P. 179.
20. Williams G., Watts D. C. // Trans. Faraday Soc. 1970. 66. P. 80.
21. Lopes A. C., Costa C. M., Sabater i Serra R. et al. // Solid State Ionics. 2013. 235. P. 42.
22. Milovanov A. V., Rasmussen J. J., Rypdal K. // Phys. Lett. A. 2008. 372. P. 2148.
23. Jonscher A. K. Dielectric relaxation in solids. Chelsea: Dielectric press, 1983.
24. Набитович И. Д., Цаль Н. А., Романюк Н. Н. // Кристаллография. 1989. № 4. С. 985.
25. Кукушкин А. К., Кузнецова С. А. // Росс. хим. ж-л. 2007. № 1. С. 69.
26. Калмацкая О. А., Караваев В. А. // Биофизика, 2015. № 5. С. 1018 (Kalmatskaya O. A., Karavaev V. A. // Biophysics. 2015. 60. P. 843.)
27. Калмацкая О. А., Левыкина И. П., Пацаева С. В. и др. // Вестник Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 6. С. 31.

(Kalmatskaya O. A., Levykina I. P., Patsaeva S. V. et al. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2013. **68**, N 6. P 466.)
28. Щербаченко Л. А., Борисов В. С., Максимова Н. Т. и др. //

ЖТФ, 2009. № 9. С. 129 (Shcherbachenko L. A., Borisov V. S., Maksimova N. T. et al. // Tech. Phys. 2009. **54**. P. 1372.)

The Influence of Changes in the Structure of Hydrogen Bonds of Water on the Electrophysical Properties of Matrix–Water Systems in Stepwise Heating

N. D. Gavrilova^a, I. A. Malyshkina^b

Department of polymers and crystals physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^agavril@polly.phys.msu.ru, ^bmalysh@polly.phys.msu.ru.

Bound and free water are present in a wide variety of solids, that is single crystals, polymers, and biopolymers, as well as in media with a hydrogen bond network, as in water (2.7 ± 0.1 Å in length). Some objects behave in the same way as two-component systems (open systems) under external influences and demonstrate an abnormal change in properties at the same temperature as water. This paper presents the results of studies of the temperature behavior of the permittivity, conductivity, and conductivity relaxation time of some hydrophilic polymers, crystallohydrates, and ferroelectrics. The analysis of the results showed that temperature anomalies of the selected properties are observed in the vicinity of 20, 35, 65–75, and near 100°C, which are “special” temperatures for water: in the vicinity of 20, 35, 50°C the destruction of clusters of H₂O molecules occurs, while at higher temperatures there is a transition of structural water into free water. It is possible that the discrete nature of the diffuse temperature peaks of the properties is due to the presence of discrete energy levels of protons in the matrix–water system, which during stepwise heating (slow kinetics) leads to a rearrangement or destruction of the OH–O hydrogen bond network, as well as the overfilling of the proton levels in the two-minimum potential, the release of deep traps, and changes in the set of current carriers, their mobility, and the trajectories of transport in bulk.

Keywords: matrix-water system, crystallohydrates, dielectric properties, hydrogen bonds, water destruction temperatures.
PACS: 77.22.-d, 77.84.Jd, 82.30.Rs.

Received 04 April 2018.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2018. **73**, No. 6. Pp. 651–658.

Сведения об авторах

1. Гаврилова Надежда Дмитриевна — доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник, профессор; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: gavril@polly.phys.msu.ru.
2. Малышкина Инна Александровна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, доцент; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: malysh@polly.phys.msu.ru.