

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

541.182.644

АЭРОГЕЛИ**Б. М. Смирнов**

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	133
2. Получение аэрогелей	134
3. Свойства аэрогеля	137
4. Превращение золя в гель	144
5. Применение аэрогелей	148
6. Аэрогели и шаровая молния	149
7. Заключение	155
Список литературы	156

1. ВВЕДЕНИЕ

Аэрогель — своеобразный физический объект, который представляет собой макроскопический кластер, состоящий из жестко связанных макрочастиц. Этот жесткий каркас занимает малую часть объема, в котором находится кластер, — почти весь объем приходится на поры. Первая часть названия «аэро» и характеризует малый удельный вес объекта. Уже первые образцы аэрогеля двуокиси кремния, полученные Кистлером¹⁻⁴ свыше пятидесяти лет назад, имели удельный вес до 20 г/л.

Хотя аэрогель — давно известный объект, интерес к нему сильно возрос в последние десятилетия в связи с большим набором возможных применений. Коротко остановимся на них⁵. Как устойчивое пористое вещество с большой внутренней поверхностью аэрогель определенного состава может быть использован в качестве катализатора при проведении некоторых химических процессов с получением органических соединений. Кроме того, большая внутренняя емкость аэрогеля может быть использована для хранения определенных веществ, в частности ракетного топлива и окислителя⁵⁻⁷. Это позволяет заменить жидкое топливо твердым.

Основная часть произведенного аэрогеля (а это относится к аэрогелю двуокиси кремния) используется в качестве материала в черенковских детекторах. Например, детектор на ускорителе DESY (Гамбург) имеет площадь 11,8 м² и включает в себя 1700 л аэрогеля двуокиси кремния⁸⁻¹⁰. Ряд применений аэрогеля двуокиси кремния может быть связан с низкой теплопроводностью аэрогеля, которая сравнима с теплопроводностью газа, а также с его высокой прозрачностью. Эти свойства позволяют использовать его в качестве изолятора. Оцениваются возможности применения аэрогеля двуокиси кремния в качестве теплоизолятора окон и стен зданий, что в большой степени определяется его стоимостью. В специальных задачах при использовании аэрогеля двуокиси кремния в качестве изолятора этот вопрос не стоит так остро.

В силу своей структуры аэрогель характеризуется низким модулем Юнга и малой скоростью распространения звука в нем, которая даже ниже скорости звука в газах. Это представляет интерес для различных акустических применений— в разработках линий задержки звука, звуконепропускаемых и звукоотражающих перегородок и т. д.

Хотя реальный интерес к аэрогелю определяется возможностями его практического использования, заслуживают внимания специфические физические свойства этого объекта. В этом отношении интересен и сам факт образования аэрогелей из жидкой фазы. Выделение твердой фазы в данном случае происходит не в виде сплошной массы, а в виде ажурной конструкции. Такая ситуация, видимо, довольно распространена и отвечает за образование большинства пористых тел. Кроме того, образование аэрогелей может быть промежуточным этапом в процессе выделения твердой фазы из раствора и в случае, когда твердая фаза в конечном итоге представляет собой сплошную массу. По этой причине процесс образования аэрогелей может быть интересен для физики твердого тела, физики растворов и биофизики, где протекают аналогичные процессы¹¹.

Аэрогель — легкое образование. При этом наиболее легкие из реально используемых аэрогелей все же на порядок тяжелее воздуха. Однако не видно принципиальных причин, мешающих создавать и более легкие аэрогели, возможно, за счет потери его прочности. Если синтезировать аэрогель с удельным весом порядка удельного веса воздуха, то он может служить каркасом, который держит активное вещество шаровой молнии. Поскольку структура аэрогеля и структура активного вещества шаровой молнии одинаковы, такая возможность заслуживает внимания и будет проанализирована в данной статье.

Хотя аэрогель как реальный объект известен более полувека, его исследования носят ограниченный характер, что связано с малой доступностью этого объекта. Однако как интересный физический объект со специфическими физическими свойствами он заслуживает большего внимания. Привлечь внимание к этому удивительному объекту является одной из задач данной статьи.

2. ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ

Аэрогель — объект с хрупкой структурой, которая обычно выращивается в жидкой фазе, а затем требуется освобождение жидкости, находящейся внутри него. Поэтому аэрогель можно получить, выполняя определенную цепочку технологических операций и поддерживая при этом требуемые параметры соответствующего процесса. Физическое образование аэрогеля осуществляется следующим образом. На первой стадии процесса в растворе происходит выделение одной из компонент в твердую фазу, причем этот процесс протекает своеобразным способом — соответствующая компонента выделяется на многих центрах конденсации и в конечном итоге входит в состав небольших макроскопических частичек. Обычно диаметр таких макрочастиц на порядок и более превышает диаметр входящих в ее состав молекул.

Такой процесс может быть осуществлен, если образуемая частичка в растворе по мере своего роста приобретает заряд, препятствующий последующему присоединению к ней молекул, которые несут на себе определенный заряд. Тем самым данный процесс возможен в небольшом интервале кислотностей раствора. Далее, входящие в состав частицы молекулы должны быть прочно связаны, тогда как в растворе они находятся в виде отдельных молекул или ионов. Поэтому удобно, если молекулы появляются в растворе в результате медленных химических процессов, а также если макроскопическая частица образуется в результате химического, а не физического прилипания к ней отдельных молекул. Это обеспечивает прочность частицы как

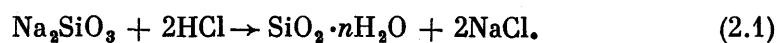
твердого тела. Как видно, химический характер процессов при образовании аэрогелей играет принципиальную роль.

Следующий процесс — объединение отдельных частиц в растворе, т. е. превращение золя в гель. Этот процесс более медленный по сравнению с процессом образования частиц, ибо он определяется диффузией макрочастиц в растворе. Может оказаться, что те условия, при которых шло образование частиц, не подходят для их объединения — мешает их заряд. Тогда следует изменить параметры раствора. Весьма существенно, чтобы в результате образования кластера получился прочный каркас, тогда конечный продукт — аэрогель будет механически устойчив. По этой причине аэрогели образуются на основе ограниченного числа химических соединений, к которым относятся окислы ряда химических элементов, а также их смеси. Получены аэрогели на основе Li_2O , B_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_3O_4 , CuO , ZrO_2 , MoO_2 (см. ^{5-7, 12-16}).

Принципиальное значение имеет последний процесс образования аэрогеля, связанный с его сушкой, т. е. с удалением молекул жидкости, находящейся в его порах. Поскольку аэрогель имеет много микроскопических пор, нахождение в них молекул жидкости создает там высокие давления. Например, оценки дают ¹⁷, что в порах аэрогеля двуокиси кремния с диаметром 2 нм молекулы воды создают давление порядка 20 кбар. Поэтому высушивание аэрогелей в атмосферном воздухе или в вакууме создает большие внутренние напряжения в его каркасе, что приводит к его сжатию, а возможно и разрушению. Высушенный таким способом аэрогель, который носит название ксерогеля, сохраняет пористость структуры, однако его удельный вес существенно выше, а удельный объем внутренних пор значительно ниже, чем у аэрогеля.

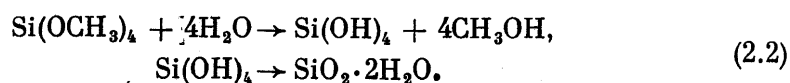
Проблема сушки аэрогеля была решена Кистлером ¹⁴ в начале тридцатых годов, что позволило ему получить образцы аэрогеля двуокиси кремния и исследовать его свойства. С работ Кистлера и начинается история аэрогеля. Для сушки аэрогеля Кистлер помещал его в автоклав, где достигались сверхкритические температура и давление для находящейся в порах аэрогеля жидкости. Испарение этой жидкости при сверхкритических параметрах и замена ее газом позволяет в последующем сохранить внутреннюю структуру аэрогеля. В последующем именно этим методом и осуществляли сушку аэрогеля.

Для получения представления о реальных способах получения аэрогеля мы приведем здесь используемые подходы в случае аэрогеля двуокиси кремния. В классическом способе, использованном Кистлером, исходным веществом была соль Na_2SiO_3 , которая помещалась в водный раствор соляной кислоты, что приводило к химической реакции



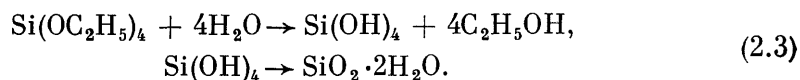
Соль выпадала в осадок и удалялась из раствора. Оставшийся раствор промывался и фильтровался, в полученном растворе вода заменялась метиловым или этиловым спиртом, который обладает более низкими значениями критического давления и температуры, чем вода. Далее, в автоклаве при сверхкритических условиях производилась сушка аэрогеля.

Более технологичный способ получения аэрогеля двуокиси кремния основан на гидролизе тетраметилортосиликата ^{5, 6, 12, 18}, который протекает по схеме



В этом процессе не образуются вредных примесей, поэтому можно исключить промывание и фильтрацию раствора. Основной процесс производства аэро-

геля таким способом может уложиться в несколько часов. Исходное вещество в процессе (2.2) может быть заменено другими соединениями кремния, например более дешевым тетраэтилортосиликатом, так что схема химического процесса следующая:



Такой процесс получения аэрогеля двуокиси кремния, как и использование других соединений кремния, получил распространение^{5,18-23}.

Отметим некоторые особенности рассматриваемого процесса, которые подчеркивают его химический характер. Процессы (2.2), (2.3) протекают

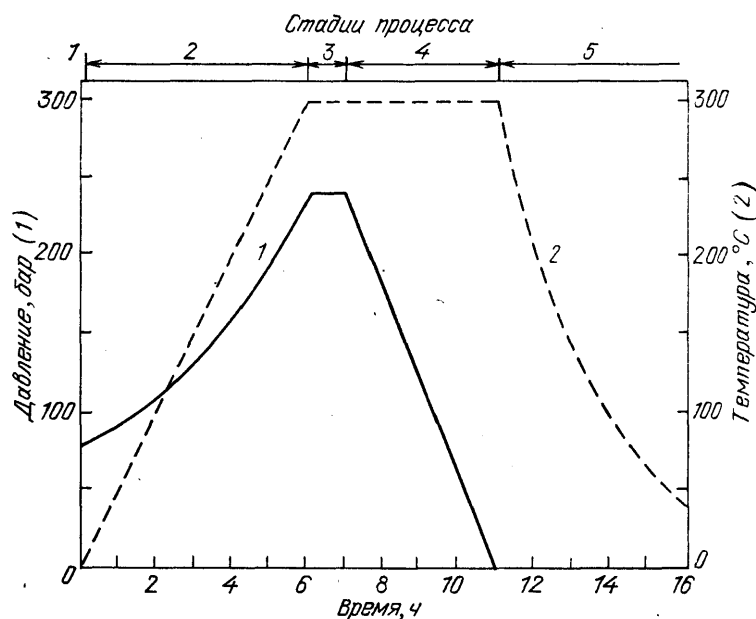


Рис. 1. Изменение температуры и давления со временем в автоклаве при получении аэрогеля двуокиси кремния из тетраэтилортосиликата $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ³⁸. Стадии процесса: 1 — создание давления азота (80 бар); 2 — нагревание; 3 — равновесие; 4 — выход паров; 5 — остывание

в присутствии катализаторов, в качестве которых используются небольшие количества HCl или HF . Далее, образование геля в растворе сопровождается гидролизом исходных соединений в той или иной степени²⁴, т. е. в химическом процессе участвуют ионы. И наконец, повышение температуры в автоклаве ускоряет процесс гелеобразования, который при высокой температуре занимает несколько часов, а при комнатной температуре он более медленный. Для того чтобы дать представление о временном характере этого процесса, на рис. 1, 2 приводятся **временные** характеристики процесса образования аэрогеля или гелеобразования (2.2) в автоклаве и при атмосферном давлении.

Обычно к перечисленным фазам образования аэрогеля добавляется еще одна — отжиг при атмосферном давлении. Например, на описываемой далее установке^{25, 26} полученный в автоклаве аэрогель двуокиси кремния далее нагревался со скоростью $35\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ до температуры $500\text{ }^\circ\text{C}$ и находился при этой температуре несколько часов. Такая операция существенно повышает прозрачность аэрогеля.

Следует подчеркнуть, что требование качества продукта реально существенно увеличивает время выработки аэрогеля. Так, на установке²⁵ объемом 98 л для выработки аэрогеля для ЦЕРНа (об этом будет идти речь далее)

реально вырабатывалось 50 л аэрогеля в неделю, причем отдельный цикл реально составлял неделю.

Следует отметить одну практическую особенность получения аэрогеля по схемам (2.2), (2.3), когда они используются для промышленного производства аэрогеля. Поскольку в этом случае используется горячее вещество при высоких температуре и давлении, то такие процессы оказываются технологически опасными. Об этом свидетельствует и поучительная история шведской фирмы «Аэрогласс», вырабатывавшей аэрогель двуокси кремния для черенковских детекторов в ЦЕРНе²⁵⁻²⁷. В 1979 г. было выработано свыше 1000 л аэрогеля, причем использовалась установка объемом 98 л, на которой достигалась температура 270 °С и давление 90 бар (критические температура и давление для метилового спирта равны соответственно 240 °С и 78,5 бар). За один раз вырабатывалось 18 кусков аэрогеля размером $20 \times 20 \times 3$ см³ (объем свыше 20 л). Далее была построена новая установка объемом 1100 л, в которой одновременно могло вырабатываться 100 кусков аэрогеля размером $60 \times 60 \times 2$ см³ (объем 360 л). После нескольких успешных циклов наработки аэрогеля 27 августа 1984 г. произошла утечка метилового спирта, что привело к взрыву. В результате здание, в котором помещалась установка, было разрушено, а находившиеся в нем трое людей серьезно пострадали. Хотя специальное расследование не доказало, что виной взрыва были ошибки персонала, этот инцидент естественно создал психологический настрой против крупномасштабной технологии производства аэрогеля.

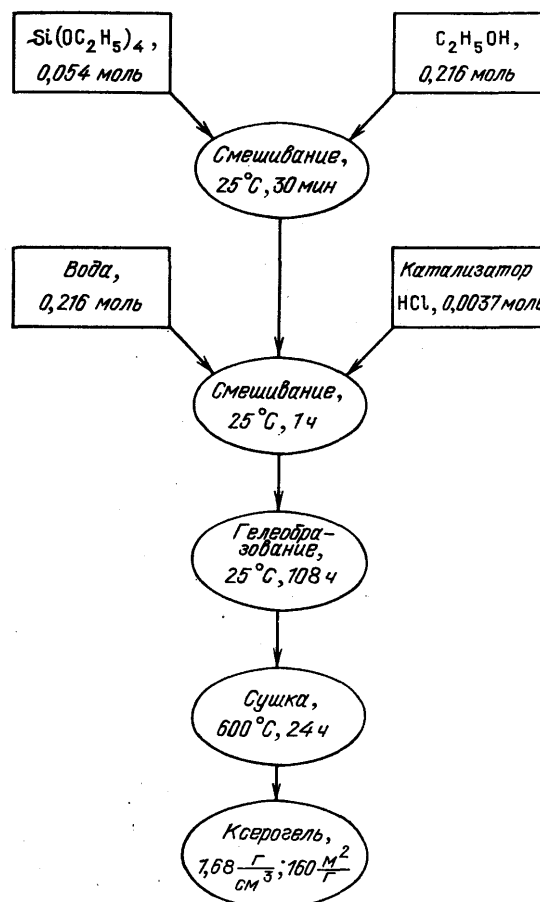


Рис. 2. Схема процесса образования геля дву-
окси кремния при атмосферном давлении

3. СВОЙСТВА АЭРОГЕЛЯ

По своему строению аэрогель представляет собой систему связанных между собой твердых частиц, причем объем, занимаемый частицами, составляет малую часть объема аэрогеля. Практически весь его объем приходится на пустоты — поры. Характерный размер отдельных частиц, входящих в состав аэрогеля, обычно порядка нескольких нм. Простейшая модель аэрогеля, представленная на рис. 3, может быть построена из сферических частиц близкого радиуса, причем связь между ними осуществляется, когда частицы практически касаются друг друга. В этом случае удельная площадь внутрен-

ней поверхности аэрогеля S выражается через радиус частиц r_0 формулой

$$S = \frac{3}{\rho_0 r_0}, \quad (3.1)$$

где ρ_0 — массовая плотность материала аэрогеля. В частности, для аэрогеля двуокиси кремния ($\rho_0 = 2,2 \text{ г/см}^3$) при $r_0 = 2 \text{ нм}$ имеем $S = 700 \text{ м}^2/\text{г}$. Для большинства реальных образцов аэрогеля двуокиси кремния S находится в пределах 300—1000 $\text{м}^2/\text{г}$.

Если вырезать небольшой кусок аэрогеля, но включающий в себя большое число отдельных частиц, в рамках рассматриваемой модели он представляет собой фрактальный кластер (см. ²⁹). Такая структура определяется механизмом образования аэрогеля, рост которого обусловлен слипанием отдельных частиц, движущихся в растворе. В соответствии с одним из свойств фрактального кластера средняя массовая плотность вещества $\bar{\rho}$ в сфере радиуса r равна

$$\bar{\rho}(r) = \rho_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{3-D}, \quad (3.2)$$

где ρ_0 — плотность материала кластера, r_0 — средний радиус частиц, D — фрактальная размерность кластера. Представленная зависимость означает, что с ростом выделенного объема в нем будут возникать пустоты все большего размера, что и приводит к уменьшению относительного объема, занятого веществом.

Ясно, что в реальном образце фрактальность структуры будет проявляться при ограниченных размерах $r \ll \bar{R}$. Граничный размер может быть восстановлен из формулы (3.2):

$$\bar{R} \sim r_0 \left(\frac{\rho_0}{\bar{\rho}} \right)^{1/(3-D)}, \quad (3.3)$$

где $\bar{\rho}$ — средняя плотность вещества в аэрогеле. Указанная закономерность определяется характером превращения частиц в гель. На первой стадии они образуют небольшие кластеры, которые, объединяясь, растут. Пока кластеры невелики, их ассоциация определяется характером движения в растворе, и они имеют фрактальную структуру. Однако, когда размеры кластеров станут порядка \bar{R} , они займут все пространство, и последующее объединение кластеров будет связано с их близостью, а не с характером движения. Поэтому на расстояниях $r \gg \bar{R}$ фрактальная структура пропадает и кластер становится в среднем однородным.

Фрактальная размерность кластера D характеризует и функцию распределения по размерам пор. Действительно, пусть аэрогель занимает некоторый объем V_0 , т. е. имеет массу ρV_0 . Выделим объем, находящийся на расстоянии $r \ll \bar{R}$ от кластера. Средняя плотность материала аэрогеля в этом объеме дается формулой (3.2), и, так как в этом объеме сосредоточена вся масса аэрогеля, величина этого объема составляет

$$V(r) \sim \frac{\rho V_0}{\bar{\rho}(r)} \sim V_0 \left(\frac{r}{\bar{R}} \right)^{3-D}.$$

Очевидно, в этот объем будут включены все поры, размер которых меньше или равен r . Отсюда для функции распределения по размерам пор имеем ^{30, 31}

$$df \sim r^{2-D} dr. \quad (3.4)$$

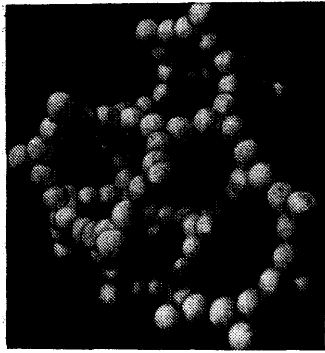


Рис. 3. Простейшая модель аэрогеля, когда он составлен из сферических частиц одинакового радиуса. Показана геометрия структуры на малых размерах ¹⁰

Наиболее надежный способ определения фрактальной размерности кластера связан с исследованием рассеяния рентгеновского излучения или пучка быстрых электронов, проходящих через образец, на малые углы. В этом случае интенсивность рассеяния на угол $\theta \sim 1/qr$, где q — волновой вектор фотонов или электронов, дает информацию о наличии в среде элементов с размером r . В данном случае такими элементами являются поры. Результаты измерений^{32, 33} дают фрактальную размерность для аэрогеля двуокиси кремния $D = 2,12 \pm 0,05$. Если обработать данные³⁴, получим несколько большее значение фрактальной размерности (примерно 2,3).

Дополнительная информация о размерах пор в аэрогеле может быть получена из данных по адсорбции аэрогелем различных веществ (см.^{6, 34-36}). Такая информация следует как из зависимости количества адсорбируемого вещества от давления адсорбируемого вещества, так из адсорбционной способности аэрогеля для различных веществ. Исследования показывают, что с падением плотности аэрогеля увеличивается количество больших пор, а число малых пор практически не изменяется. Так, согласно данным³⁴ для аэрогеля двуокиси кремния со средней плотностью, находящейся в интервале $0,1-0,3$ г/см³, удельный объем пор радиуса 1—2 нм составляет примерно $0,2$ см³/г, для пор радиуса до 10 нм находится в интервале $0,6-0,8$ см³/г, а для пор радиуса до 30 нм — в интервале $1,2-1,8$ см³/г. Полный удельный объем пор, который определяется в основном порами большего радиуса, составляет для данных образцов $3-9$ см³/г и обратно пропорционален средней плотности аэрогеля. При этом во влажном воздухе, когда аэрогель адсорбирует пары воды, оказываются занятыми поры большого размера.

По характеру поглощения отдельных сорбентов можно судить о размерах пор, ибо отдельные компоненты адсорбируются порами разных размеров. Так, согласно⁶, при соответствующих условиях азот адсорбируется порами, радиус которых меньше 20 нм, а ртуть адсорбируется порами, радиус которых превышает 6 нм. Это позволяет судить об удельном весе пор данного размера у исследуемого адсорбента. Например, в табл. I приведены сорбционные характеристики ряда аморфных образцов аэрогеля Al_2O_3 ⁶. Как видно, с ростом массовой плотности образца удельный объем больших пор, ответственных за поглощение ртути, падает. Удельный объем малых пор, ответственных за поглощение азота, практически не изменяется.

Таблица I

Параметры адсорбции азота и ртути аэрогелем Al_2O_3 ⁶

Массовая плотность, г/см ³	Удельная площадь внутренней поверхности, м ² /г (по азоту)	Удельный объем, см ³ /г		Средний радиус пор, нм (формула (3.5))
		По азоту	По ртути	
1. 0,015	470	1,25	17,3	5,3
2. 0,02	616	1,30	13,7	4,2
3. 0,04	506	1,17	10,7	4,6
4. 0,06	530	1,18	9	4,4

Можно ввести средний радиус пор, ответственных за поглощение данной компоненты, исходя из тех же соображений, что и при выводе формулы (3.1). Давайте считать (как обычно принято) поры цилиндрическими. Тогда средний радиус пор r может быть получен из соотношения

$$\bar{r} = \frac{2V}{S}, \quad (3.5)$$

где S — удельная площадь внутренней поверхности, V — удельный объем поглощенной компоненты. В табл. I приводится средний радиус пор рас-

смастриваемого аэрогеля, которыми поглощается азот. Результат подтверждает сделанное ранее заключение: эти поры невелики, их размер не зависит от плотности аэрогеля.

На основе приведенных данных можно получить количественное представление о микроструктуре аэрогеля. Для этой цели в табл. II приводятся параметры образцов, полученных и обработанных в работе ³⁸ (цилиндрические образцы диаметром до 8 см). Первые три цифры табл. II получены

Таблица II

Параметры микроструктуры для образцов аэрогеля двуокиси кремния

Массовая плотность, г/см ³	Удельная площадь внутренней поверхности, м ² /г	Радиус частиц, нм		Максимальный размер пор, нм (формулы (3.3) и (3.1))
		Фотографии на ТЕМ	Формула (3.1)	
1. 0,03	1590	4	0,9	120
2. 0,05	1080	5	1,3	100
3. 0,15	520	10	2,6	55
4. 0,16	740	4	1,8	35

в указанной работе. Удельная площадь внутренней поверхности восстанавливалась по адсорбции азота, а радиус частиц — из фотографий, полученных на электронном микроскопе в проходящем пучке (ТЕМ — Transmission Electron Microscope).

Такой подход дает завышенный результат для размера частиц, ибо большие частицы вносят больший вклад в интенсивность рассеянного сигнала.

Подобным образом фотографирование образцов аэрогелей двуокиси кремния на электронном микроскопе в проходящем и отраженном лучах ²³ приводит к большим значениям радиуса частиц. При фотографировании в отраженном луче аэрогель подкрашивался OsO₄. Средний радиус частиц, оказался равным 20—30 нм. Однако авторы указывают, что эта операция выделяет большие частицы и полученная цифра может рассматриваться как верхняя граница для радиуса частиц *). Фотографирование в проходящем луче свидетельствует о наличии как малых частиц радиуса менее 2 нм, так и больших частиц радиуса более 10 нм в структуре аэрогеля. В то же время из значения удельной площади внутренней поверхности образца (890—960 м²/г) следует, что средний радиус частиц в данном случае должен составлять 1,4—1,5 нм.

Обратим внимание еще на одну особенность строения аэрогеля. Реальные образцы аэрогеля и ксерогеля двуокиси кремния могут различаться на два порядка по плотности, тогда как удельная площадь их внутренней поверхности обычно находится в нешироком диапазоне значений. У ксерогеля двуокиси кремния (см., например, ³⁹) удельная площадь внутренней поверхности примерно такая же, как и у аэрогеля, причем слабо зависит от его плотности. Отсюда следует, что все эти образования составлены из частиц, примерно одного среднего размера. При этом изменение удельного веса образца связано с присутствием пор большого размера, а содержание пор малого размера, которые определяют удельную площадь внутренней поверхности образца, при этом не изменяется.

Исследование распределения по размерам пор может быть использовано для определения фрактальной размерности аэрогеля в области $r_0 \ll r \ll \bar{R}$.

*) Особенностью этого метода является то, что «подкрашивание» частиц происходит за счет присоединения окислов металла, а они в большей степени присоединяются к большим частицам, так что фотографирование на электронном микроскопе в отраженном луче (SEM) выделяет большие частицы и определенный таким способом их радиус оказывается завышенным. Это отмечается и в других работах (например, ²³).

Для этих размеров пор, на которые приходится малая часть всего объема шпор, функция распределения по размерам пор определяется формулой (3.4). Обработка по этой формуле результатов измерений³⁵ для пяти образцов аэрогеля двуокиси кремния дает $D = 2,3 \pm 0,1$, что находится в грубом согласии с ранее приведенным значением фрактальной размерности, полученным более точным способом, но для находящегося в растворе геля двуокиси кремния.

Сравним фрактальную размерность аэрогеля с фрактальной размерностью кластера, образуемого при кластер-кластерной ассоциации, когда большой кластер образуется в результате последовательной ассоциации кластеров меньших размеров^{36, 57}. В последнем случае согласно расчетам, при моделировании рассматриваемого процесса в машинном эксперименте фрактальная размерность образуемого кластера равна²⁹ $1,77 \pm 0,03$. Это значение подтверждено экспериментом⁸⁶, в котором исследовалась ассоциация частиц золота радиуса 7 нм в растворе. Образующие при этом кластеры имели фрактальную размерность $D = 1,77 \pm 0,10$.

Кажущееся противоречие между фрактальной размерностью аэрогеля и кластера, образуемого при кластер-кластерной ассоциации, было устранено проведением последующих экспериментальных исследований⁸⁷⁻⁹⁰ по образованию кластеров из частиц золота и двуокиси кремния радиуса 8–11 нм в соответствующих растворах. Эти эксперименты свидетельствуют о более сложной физической картине образования кластера. Именно, если условия в растворе обеспечивают быстрое образование кластера (за времена $\ll 1$ мин), то получающийся кластер имеет фрактальную размерность $1,75 \pm 0,05$, а данный режим носит название DLCA (от diffusion limited cluster aggregation). Этот режим и был рассмотрен ранее в разделе 4. В другом режиме, когда процесс кластеризации затруднен и протекает относительно медленно (за времена $\gg 1$ сут), образуется кластер с фрактальной размерностью $2,05 \pm 0,05$. Этот режим называется RLCA (от reaction limited cluster aggregation). Второй режим более устойчивый. В работе⁹⁰ показано что кластеры с фрактальной размерностью 1,75, образуемые в свежем растворе, через несколько дней изменяют свою фрактальную размерность до 2,2. Как видно, характер и времена образования аэрогеля отвечают более медленному режиму, который приводит к образованию и более устойчивого каркаса с фрактальной размерностью в растворе 2,1–2,2. Возможно небольшое увеличение фрактальной размерности каркаса аэрогеля при его высушивании.

Представляет интерес прочность и термическая устойчивость аэрогелей. Еще в первых исследованиях Кистлер отмечал, что образцы аэрогеля двуокиси кремния не изменяются до температур 700 °С, а при 900 °С их пористость уменьшается. Хорошее представление о характере разрушения аэрогеля дают данные работы³⁸, приведенные в табл. III. При нагревании до температуры 800 °С аэрогель двуокиси кремния не изменяется. Далее происходит

Таблица III

Уплотнение аэрогеля двуокиси кремния при нагревании до 1250 °С.
Время нагревания 12 мин³⁸

Температура, °С	Плотность геля, г/см ³	Удельная площадь внутренней поверх- ности, м ² /г	Радиус частиц, нм (фотографии на ТЕМ)
1. 300	0,16	740	4
2. 800	0,16	780	4
3. 1150	0,27	530	5
4. 1200	0,66	160	6
5. 1210	1,00	76	12
6. 1225	1,41	36	20

укрупнение частиц, уменьшение пористости и соответственно повышение плотности аэрогеля.

С уменьшением плотности аэрогеля падает его модуль Юнга, ибо при этом сокращается число цепей в аэрогеле, создающих сопротивление внешнему воздействию. Представим зависимость модуля Юнга E аэрогеля от его плотности в виде

$$E = E_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\beta. \quad (3.6)$$

Экспериментальные данные⁴², включающие аэрогель, ксерогель и стекло, дают $\beta = 3,7$, что согласуется с теоретическими представлениями⁴¹. На рис. 4 приводятся результаты измерений⁴² модуля Юнга только для аэроге-

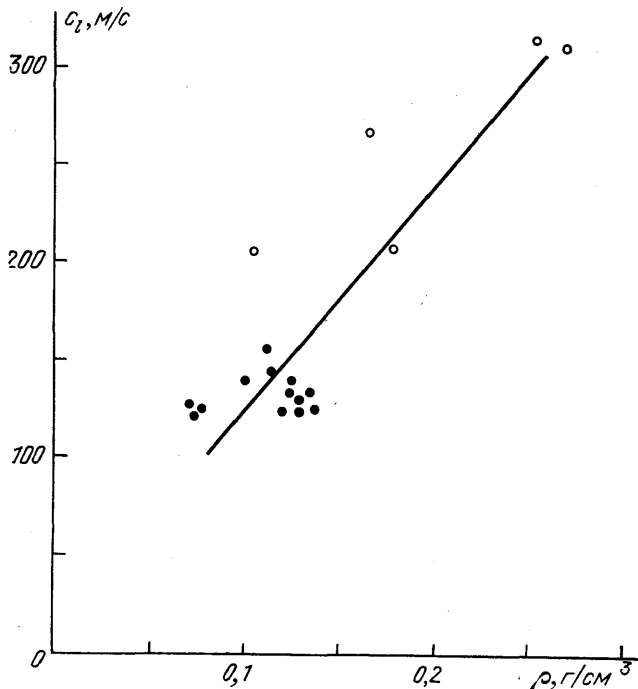


Рис. 4. Модуль Юнга для аэрогеля двуоксида кремния в зависимости от его плотности.

Кружки — эксперимент⁴², прямая — зависимость (3.6), построенная на основе этих данных

ля. Обработка этих данных дает для параметров формулы (3.6) $E_0 = 10^{6,58 \pm 0,18}$ Н/м², $\beta = 2,8 \pm 0,2$ для $\rho_0 = 0,13$ г/см³. Последнее значение показателя β в формуле (3.6), видимо, более правильное.

Значения модуля Юнга могут быть использованы для определения скоростей распространения звука. Скорости продольной c_l и поперечной c_t звуковых волн определяются соотношениями⁴⁶

$$c_l = \left[\frac{E(1-\sigma)}{\rho(1+\sigma)(1-2\sigma)} \right]^{1/2}, \quad c_t = \left[\frac{E}{2\rho(1+\sigma)} \right]^{1/2}, \quad (3.7)$$

где σ — коэффициент Пуассона. На рис. 5 приводятся результаты измерений⁴² скоростей звуковых волн в аэрогеле. Если зависимость скорости звука от плотности аэрогеля по аналогии с формулой (3.6) представить в виде

$$c = c_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\alpha, \quad (3.8)$$

то из обработки экспериментальных данных получим для продольной и поперечной звуковой волны $\alpha = 0,9 \pm 0,2$. Далее, для $\rho_0 = 0,13$ г/см³ имеем для продольной звуковой волны $c_0 = 170 \pm 30$ м/с, а для поперечной

звуковой волны $c_0 = 110 \pm 20$ м/с. Значение коэффициента Пуассона для аэрогеля двуокиси кремния равно

$$\sigma = 0,12^{+0,24}_{-0,12}.$$

Отметим, что из формул (3.7) вытекает следующая связь между показателями в формулах (3.6) и (3.8): $\beta = 2\alpha + 1$. Как видно, значение $\beta = 3,7$ не согласуется с измерениями скоростей звуковых волн, тогда как для $\beta = 2,8$ имеет место согласие не только в зависимости скоростей звука от плотности аэрогеля, но и согласие численных значений скоростей звука, полученных

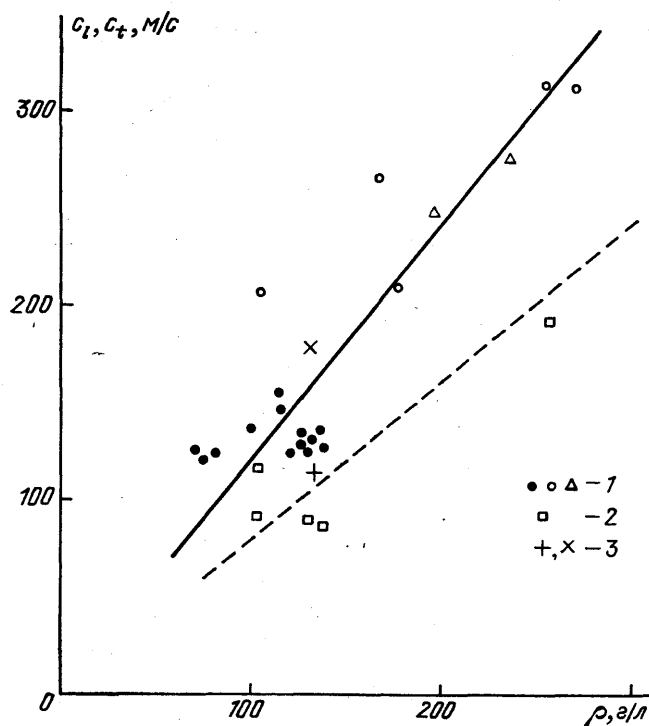


Рис. 5. Скорость звука в аэрогеле двуокиси кремния.

1 — измерения⁴² для равных образцов для продольных звуковых волн; 2 — измерения⁴² для поперечных звуковых волн; сплошная и штриховая линии — зависимость (3.8) для продольной и поперечной звуковых волн, построенные на основе этих данных; 3 — скорости продольной и поперечной звуковых волн, рассчитанные по формуле (3.7) с использованием данных рис. 4

по формуле (3.7), с измеренными (рис. 5). При этом скорость звука в реальных аэрогелях низкой плотности заметно ниже, чем в конденсированных средах, и даже ниже, чем в газах. Это представляет интерес для соответствующих прикладных задач.

Формула (3.6) позволяет оценить масштабы плотностей, при которых аэрогель может существовать в атмосфере. Будем считать, что аэрогель разрушается, если относительное изменение его длины порядка единицы, а перепады давления соответствуют крику (80 дБ), т. е. амплитуда звукового давления составляет $0,2$ Н/м². При этих значениях параметров из формулы (3.6) получим для граничной плотности аэрогеля $\rho \sim 0,4$ г/л. Эта и другие подобные оценки показывают, что принципиально можно создать аэрогель с удельным весом порядка удельного веса воздуха.

Теплопроводность аэрогеля также относительно мала. Для аэрогеля двуокиси кремния теплопроводность для интервала температур $0-100$ °С коэффициент теплопроводности составляет⁴³ $10-20$ мВт/м²К (теплопроводность воздуха при комнатной температуре составляет 26 мВт/м²К). Опре-

деленный вклад в перенос тепла вносит лучистая теплопроводность. Коэффициент лучистой теплопроводности, согласно ⁴⁴, изменяется в интервале температур 10–90 °С от 2 до 8 мВт/м² К. Сильное поглощение аэрогеля двуокиси кремния имеет место вблизи длин волн 7,5 мкм, тогда как в области длин волн 4–7 мкм он практически прозрачен. Поглощение вблизи 7,5 мкм

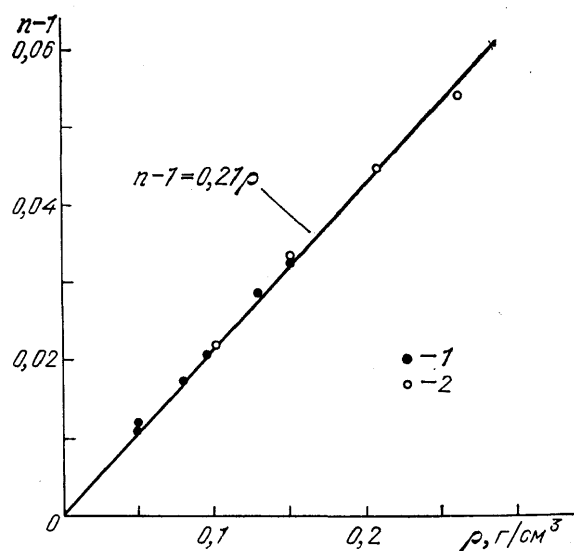


Рис. 6. Показатель преломления аэрогеля двуокиси кремния ¹⁰. Измерения: 1 — 9; 2 — 28. Прямая: $n - 1 = 0,210\rho$

приводит к сильной температурной зависимости для коэффициента лучистой теплопроводности ($\sim T^{5/6}$) ⁴⁴. Основу аэрогеля двуокиси кремния составляет прозрачный материал. Поэтому можно ожидать, что в реальных образцах с малой плотностью вещества эта прозрачность еще более возрастает. Однако беспорядочное расположение частиц в аэрогеле и присутствие примесей в нем *) приводит к заметному рассеянию света. Например, измеренная в работе ³⁵ удельная оптическая плотность аэрогеля двуокиси кремния на длине волны 0,55 мкм составляет 11 ± 3 см²/г. Это означает, например, что для образца 1 табл. II половина падающего света будет потеряна при толщине слоя образца 2 см.

Поскольку прозрачность аэрогеля определяется его структурой, она может зависеть от параметров процесса его образования. В работах ^{10, 19} утверждается, что при увеличении времени протекания процесса гелеобразования прозрачность образца существенно повышается. По значению удельного веса аэрогель занимает промежуточное положение между конденсированным веществом и газом. Это же относится и к значению показателя преломления n (рис. 6), который близок к единице, но больше, чем у газов. Согласно ^{9, 10, 25}

$$n - 1 = (0,210 \pm 0,002) \bar{\rho}, \quad (3.7)$$

где $\bar{\rho}$ — плотность аэрогеля, выраженная в г/см³. Отметим, что для чистого стекла из двуокиси кремния величина $(n - 1)/\rho$ составляет 0,207 см³/г.

4. ПРЕВРАЩЕНИЕ ЗОЛЯ В ГЕЛЬ

Основным процессом при получении аэрогеля является процесс образования геля — кластера, состоящего из связанных макрочастиц. Этот процесс играет важную роль и при получении стекол ^{50–53}, ибо образуемая при этом структура влияет на свойства конечного продукта. Он представляет интерес для биофизики ^{11, 64} и ответствен за образование появляющихся там структур. При этом процесс образования геля в растворе в этих случаях неотделим от протекающих при этом электрохимических процессов. Именно эти процессы формируют химический состав и структуру новой фазы и определяют время

*) Например, в работе ⁴⁵ утверждается, что большой вклад в рассеяние света аэрогелем двуокиси кремния вносят входящие в его состав атомы хлора. Эти атомы образуются при диссоциации хлористого водорода, вводимого в раствор в малых количествах в качестве катализатора.

создания геля. Тем не менее далее мы рассмотрим модель гелеобразования без учета таких процессов. Это позволит получить оценку максимальных скоростей гелеобразования, а также составить представление о характере процесса в реальных системах и возможностях управления им.

В соответствии с используемой моделью будем считать, что среда, в которой происходит гелеобразование, нейтральна, т. е. не влияет на свойства находящихся в ней частиц. На первой стадии конденсации вещества в среде образуется большое число макрочастиц — золь, каждая из которых содержит большое число молекул. Нас интересует следующая стадия процесса — превращение золя в гель, т. е. объединение макрочастиц в кластер. Этот процесс определяется движением макрочастиц и поэтому более медленный по сравнению с предыдущим процессом образования макрочастиц, который определяется скоростью перемещения отдельных молекул в объеме. Поэтому можно считать, что превращение золя в гель, т. е. образование кластера из отдельных частиц происходит при условиях, когда все молекулы рассматриваемой компоненты входят в состав макрочастиц.

Отметим, что данная модель может быть использована при анализе образования разных пористых веществ, в частности, цеолитов силикагелей, активированных углей. Разделение компонент или фаз в них происходит таким образом, что каждая из компонент находится в виде кластера из отдельных частиц. Последующее удаление слабо связанной компоненты оставляет другую компоненту в виде жесткого каркаса с порами.

Рост кластера при объединении отдельных частиц может происходить двумя способами. В первом из них⁵⁵ имеется один кластер, который растет по мере прилипания к нему отдельных частиц. Во втором^{56, 57} возникает много кластеров, которые соединяются друг с другом, так что со временем характерный размер кластеров растет, а число их падает. Далее мы рассмотрим обе модели, хотя в данном случае предпочтение следует отдать второй из них.

Будем считать для простоты, что все частицы сферические и имеют одинаковый размер; далее будем считать, что соприкосновение частиц или кластеров приводит к их объединению. Примем в учет диффузионное движение частиц в среде, а также диффузионное движение кластеров и их падение в среде под действием силы тяжести. При этом для простоты будем считать, что сопротивление среды кластеру, такое же, как для сферической частицы с радиусом, соответствующим размеру кластера. В рамках этих предположений найдем количественные характеристики процесса гелеобразования.

Рассмотрим сначала первый случай, когда кластер растет за счет прилипания к нему отдельных частиц. Число частиц в кластере n удовлетворяет уравнению

$$\frac{dn}{dt} = \nu_0 + \nu_1, \quad (4.1)$$

где ν_0 — частота прилипания к кластеру частиц, совершающих броуновское движение, ν_1 — частота захвата кластером частиц в результате его падения в поле сил тяжести. Для простоты далее будем считать, что частицы, составляющие кластер, одинаковы. Радиус кластера R и число частиц в нем n в соответствии с формулой (3.2) связаны соотношением

$$n = \left(\frac{R}{r_0} \right)^D, \quad (4.2)$$

где r_0 — радиус отдельной частицы, D — фрактальная размерность кластера. Частота прилипания частиц к кластеру при диффузионном движении частиц определяется формулой Смолуховского⁵⁸ и имеет вид (см. также^{29, 59})

$$\nu_0 = 4\pi D R N, \quad (4.3)$$

где \mathcal{D} — коэффициент диффузии частиц в среде, N — их число в единице объема. Коэффициент диффузии в случае, когда размер частиц превышает длину пробега молекул в среде, равен

$$\mathcal{D} = \frac{T}{6\pi r_0 \eta}, \quad (4.4)$$

где T — выраженная в энергетических единицах температура среды, η — вязкость среды. Отсюда с учетом (4.3) получим

$$v_0 = k_0 N n^{1/D}, \quad (4.5)$$

где константа скорости $k_0 = 2T/3\eta$ не зависит от материала и размера частиц. Для воздуха при $T = 300$ К эта величина равна $1,5 \cdot 10^{-10}$ см³/с, а для воды при той же температуре $3,2 \cdot 10^{-12}$ см³/с.

Частота захвата частиц падающим кластером равна

$$v_1 = \pi R^2 v N, \quad (4.6)$$

где v — скорость падения кластера под действием силы тяжести. Моделируя кластер круглой частицей, имеем⁶⁰

$$v = \frac{2\rho g}{9\eta},$$

где ρ — разность плотностей материала частиц и среды. При этом мы неявно используем, что поры в кластере заняты материалом среды, в которой он растет. Получаем для частоты захвата частиц кластером

$$v_1 = k_1 N n^{(D+1)/D}, \quad (4.7)$$

где

$$k_1 = \frac{2\pi\rho g r_0^4}{9\eta}.$$

Подставляя (4.5) и (4.7) в уравнение (4.1), получим для времени роста кластера

$$t = \frac{1}{N} \int \frac{dn}{k_0 n^{1/D} + k_1 n^{1+1/D}}. \quad (4.8)$$

Считая, что $k_0 \gg k_1$, получим, что этот интеграл в основном сходится при $n \sim k_1/k_0 \gg 1$, так что в качестве нижнего и верхнего пределов в (4.8) можно подставить соответственно 0 и ∞ . Вычисляя интеграл в предположении, что число частиц в образуемом кластере $n \gg k_1/k_0$, получим для времени его роста

$$t = \frac{\pi}{N k_0^{1/D} k_1^{(D-1)/D} \sin(\pi/D)}. \quad (4.9)$$

Более реальная физическая ситуация при превращении золя в гель имеет место, когда частицы объединяются в малые кластеры, которые далее ассоциируют друг с другом^{56, 57}. Так же как и в предыдущем случае, со временем происходит укрупнение кластеров, однако процесс развивается по другому сценарию, так что в объеме отсутствуют отдельные частицы. Используя те же механизмы ассоциации, что и в предыдущем случае, преобразуем выражения (4.4) и (4.6) для частот ассоциации, которые в данном случае принимают вид

$$v_0 = 4\pi (\mathcal{D}_1 + \mathcal{D}_2) (R_1 + R_2) N_2,$$

$$v_1 = \pi (R_1^2 + R_2^2) |v_1 - v_2| N_2;$$

здесь индексы 1 и 2 относятся к двум ассоциируемым кластерам, а сами частоты характеризуют баланс для кластеров первого сорта.

Используя простую функцию распределения кластеров по размерам, получим вместо (4.1) следующее уравнение для среднего числа частиц n_0 в кластере:

$$\frac{dn_0}{dt} = N_0 k_0 a_0 + N_0 k_1 a_1 n_0^{1+(1/D)}; \quad (4.10)$$

здесь N_0 — первоначальная плотность частиц, константы скорости k_0 и k_1 даются ранее полученными выражениями ($k_0 = 2T/3\eta$, $k_1 = 2\pi\rho g r_0^4/9\eta$), а численные параметры a_0 и a_1 определяются характером распределения кластеров по размерам и для простой функции распределения равны $a_0 = \pi + 2$, $a_1 = 2,7$. Отсюда находим время гелеобразования:

$$t = \int_0^\infty \frac{dn_0}{N_0 (k_0 a_0 + k_1 a_1 n_0^{1+(1/D)})} = \frac{\pi D}{(D+1) \sin [\pi/(D+1)] N_0 (k_0 a_0)^{1/(D+1)} (k_1 a_1)^{D/(D+1)}}. \quad (4.11)$$

По мере укрупнения кластера средняя плотность вещества в нем падает. Когда кластеры достигают характерных размеров \bar{R} , при которых средняя плотность вещества в нем становится порядка средней плотности вещества в объеме, они будут занимать весь объем. Последующее объединение кластеров в единый гель определяется их близостью, причем фрактальные свойства геля будут проявляться только на расстояниях, не превышающих размеры \bar{R} , а размеры пор в образованном геле также будут ограничены этой величиной.

Отметим, что полученные выражения для времени гелеобразования относятся к случаю, когда при малых размерах частиц более быстрый процесс ассоциации связан с диффузией частиц в среде, а при укрупнении кластеров их ассоциация обусловлена движением кластеров в поле сил тяжести. Это имеет место при выполнении условий

$$r_0^4 \ll \frac{T}{\rho g} \ll \bar{R}^4, \quad (4.12)$$

где r_0 — размер первоначальных частиц, ρ — разность массовых плотностей материала частиц и среды, g — ускорение свободного падения, T — выраженная в энергетических единицах температура среды. Если правая часть неравенства не выполняется, то второй механизм ассоциации несуществен, и из уравнения (4.10) получим следующую оценку для времени гелеобразования:

$$t \sim \frac{n_0}{N_0 k_0 a_0} \sim \frac{1}{N_0 k_0 a_0} \left(\frac{\rho_0}{\bar{\rho}} \right)^{D/(3-D)}, \quad (4.13)$$

где ρ_0 — массовая плотность материала частиц, $\bar{\rho}$ — средняя массовая плотность вещества в объеме.

Для получения представления о реальных величинах проведем численные оценки. Выберем предельно низкое содержание конденсирующего вещества, так что удельный вес образуемого аэрогеля совпадает с удельным весом воздуха. Хотя удельный вес реальных образцов существенно выше, такое предположение позволит сделать надежные качественные выводы. Для аэрогеля двуоксида кремния с размером частиц $r_0 = 10$ нм и с использованием значения фрактальной размерности кластера $D = 2,12$ получим на основании формулы (4.9) для комнатной температуры среды $t = 1,2$ с, если процесс происходит в воздухе, и $t = 76$ с, если он протекает в воде. С помощью формулы (4.11), относящейся к кластер-кластерной модели, получим в этих случаях соответственно времена образования кластера 3,5 с и 4 мин. При таком механизме процесс протекает дольше, чем для первой модели, ибо ассоциация кластеров приводит к уменьшению их плотности. Заметим, что в дан-

ном примере в соответствии с формулой (3.2) $\bar{R} \sim 5 \text{ мкм}$, тогда как $(T/\rho g)^{1/4} = 0,7 \text{ мкм}$, т. е. условие (4.12) выполняется.

Как видно, полученные в рамках рассмотренных моделей времена кластерообразования на два-три порядка меньше реальных времен гелеобразования. Это показывает, что ассоциирующие частицы, из которых образуется гель, заряжены, что существенно замедляет процесс. Отсюда же можно прийти к заключению, что, если изменить условия в растворе после того, как в нем образовались частицы, процесс гелеобразования можно существенно ускорить.

5. ПРИМЕНЕНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ

Получение и исследование аэрогелей велось в плане исследования стекол. Однако аэрогель — дорогой продукт (цена 1 грамма аэрогеля около 9 долларов⁶¹). Поэтому его применения носят ограниченный характер. В частности, по этой причине он не может быть сырьем для получения стекол со специфическими свойствами, хотя принципиально такая возможность имеется⁵¹. Реально для этой цели используется часть технологической цепочки, разработанной для получения аэрогеля. Основной физический процесс этой цепочки — превращение золя в гель — представляет практический интерес в том плане, что позволяет получать прочные соединения окислов ряда металлов и элементов, а также их смеси в программируемом составе^{49–53}. Это используется, в частности, для получения пленок и покрытий для стекол, зеркал и отражателей специального назначения.

В настоящее время аэрогель используется главным образом в черенковских детекторах для анализа быстрых адронов — протонов, μ -мезонов, К-мезонов^{10, 25–28, 37, 40, 47, 48, 53, 68, 85}. Существует большая группа черенковских детекторов разных размеров, использующих аэрогели. Положительный опыт эксплуатации таких счетчиков приводит к увеличению их числа. Планируется использование аэрогеля и в черенковских детекторах, находящихся на борту космического аппарата^{62–64}. Эти приложения аэрогеля вполне понятны — в физике высоких энергий и астрофизике вопрос о стоимости материалов не является столь острым, как в других областях. Однако основу применения аэрогеля в детекторах составляет далеко не самое интересное его свойство — близкий к единице коэффициент преломления. Тем не менее именно для этой цели в основном и используется производимый в настоящее время аэрогель, а в других приложениях, где могли бы быть использованы принципиальные свойства аэрогеля, имеет место поиск и исследование возможностей применения аэрогеля без их широкого внедрения.

Аэрогель является объектом с большой внутренней емкостью. Объем пор внутри аэрогеля в реальных образцах может в десятки раз превышать объем, занятый его материалом. Поэтому аэрогель можно использовать для хранения различных веществ. В частности, аэрогель, содержащий двуокись кремния, Al_2O_3 и их смесь, может быть использован для хранения компонента ракетного топлива — кислот — окислов азота как окислитель и несимметричный диметилгидразин как топливо^{5–7}. Эти вещества располагаются в больших порах аэрогеля, так что их количество по весу может существенно превышать вес самого образца. В проведенных экспериментах удавалось хранить 20 г азотной кислоты и 40 г несимметричного диметилгидразина на 1 г аэрогеля.

Важное свойство аэрогеля как пористого вещества с программируемым химическим составом позволяет использовать его в качестве катализатора^{5–7, 13, 65–67}. К достоинствам аэрогеля как катализатора следует добавить, что в его состав можно вводить различные металлы и он представляет собой довольно устойчивое химическое соединение. По этим причинам аэрогель оказывается удачным катализатором при проведении ряда химических процессов с участием органических соединений^{5–7, 13, 65–67}. Несомненно, в по-

следующем список процессов, где аэрогель может быть использован в качестве катализатора, увеличится.

Аэрогель — пористое вещество с регулируемым химическим составом, в которое легко ввести различные добавки, а также превратить в сплошную массу. Поэтому его можно использовать не только для получения различного типа стекол (пористых и плотных, однокомпонентных и многокомпонентных), но и для выработки композитных материалов со специальными свойствами⁷.

Оказалось, что свойство аэрогеля быстро адсорбировать влагу приводит к уничтожению находящихся рядом насекомых, из организма которых отбирается влага^{5,6}. Тем самым аэрогель может быть использован как инсектицид, который не оказывает химического воздействия на окружающую среду.

Поскольку аэрогель — прозрачное вещество с низкой теплопроводностью, он является хорошим изолятором. В связи с этим выполнено немало проработок и расчетов по его использованию в качестве изолятора для различных элементов зданий^{69–73}. Такие приложения вряд ли реальны из-за стоимости аэрогеля. Но в специальных приборах, особенно космического назначения, его использование в качестве изолятора будет полезно.

То же можно сказать и об акустических приложениях аэрогеля. Так как скорость звука в нем ниже, чем в воздухе, он мог бы найти массу применений, где использовались бы его акустические свойства — акустические линии задержки, звуковые отражатели, звуконепроницаемые перегородки и т. д. Однако в силу высокой стоимости аэрогеля эти свойства реально могут быть использованы только в специальных приборах и системах специального назначения.

Проведенный выше беглый анализ применений аэрогеля необходим, чтобы понять реальное отношение к этому объекту. С одной стороны, это необычный физический объект, который обладает специфическими свойствами. Это дает возможность использовать его для разных практических целей. С другой стороны, стоимость аэрогеля в настоящее время велика, и мы вынуждены отказаться от его использования там, где он мог бы быть полезен. А по этой причине в большой степени теряется интерес к аэрогелю как к физическому объекту. В такой противоречивой ситуации мы и находимся в настоящее время.

6. АЭРОГЕЛИ И ШАРОВАЯ МОЛНИЯ

Структура аэрогеля соответствует структуре вещества в шаровой молнии. В этом отношении аэрогель является аналогом шаровой молнии, моделирующим ее структуру, подобно тому, как пиротехнические световые составы моделируют процесс свечения шаровой молнии в результате химических превращений. Естественно желание объединить эти два элемента и на основе этого получить модель шаровой молнии. Поскольку аэрогель образует прочный и легкий каркас, можно предложить модель шаровой молнии, когда активное вещество шаровой молнии адсорбируется аэрогелем. По сути дела, это является одним из вариантов модели⁷⁴, в которой активное вещество шаровой молнии адсорбируется пористым веществом. Прежде чем проанализировать возможность такого варианта, остановимся на некоторых особенностях природы шаровой молнии^{29,75}, которые вытекают из анализа наблюдательных данных и сопоставления их с соответствующим классом физических процессов.

Прежде всего, структура вещества в шаровой молнии нитевидная^{76,77}; при более внимательном рассмотрении это структура фрактального кластера²⁹, т. е. такая же, что и у аэрогеля. Далее, энерговыделение в шаровой молнии происходит при химических реакциях, т. е. характер хранения энергии в шаровой молнии химический⁷⁸. И наконец, свечение шаровой молнии аналогично свечению осветительных составов⁷⁹, используемых в пиротех-

нике. В результате химической реакции в отдельных точках каркаса создается высокая температура $T \gtrsim 2000$ К, которая вызывает свечение каркаса из резонансно возбужденных атомов — примесных атомов в смеси. Свечение этих атомов и определяет цвет шаровой молнии. При этом, поскольку вероятность тушения возбужденных атомов в атмосферном воздухе близка к единице, условия в светящихся областях равновесные. Это означает, в частности, что относительное число возбужденных атомов определяется локальной температурой воздуха в данной области и не зависит от способа их создания.

Не останавливаясь на других свойствах шаровой молнии, проанализируем рассматриваемую модель, в которой прочный каркас шаровой молнии создается аэрогелем, а активное вещество шаровой молнии адсорбировано им. При этом обратим внимание на следующее обстоятельство. Наиболее подходящим кандидатом на роль вещества, которое может составить каркас шаровой молнии, являются окислы. Они образуют прочную химическую связь и могут создать структуру вещества, которая должна быть у шаровой молнии. Все это следует из исследования аэрогелей. Кроме того, первые исследованные фрактальные кластеры⁸⁰ получались после испарения железа, цинка и двуокиси кремния в воздухе, когда при релаксации паров этих материалов в воздухе образуются окислы. Из всего этого следует, что, наиболее вероятно, каркас шаровой молнии собирается из окислов. Тем самым каркас шаровой молнии подобен аэрогелю, но более рыхлый. Последнее не столь принципиально, поскольку к прочности аэрогеля предъявляются более жесткие требования, чем к прочности активного вещества шаровой молнии.

Рассмотрим сначала электрические свойства шаровой молнии, моделируя ее структуру аэрогелем. Взаимодействие шаровой молнии с металлическими предметами и электрическими приборами, а также электрический характер воздействия шаровой молнии на человека свидетельствуют о том, что шаровая молния несет электрический заряд⁸². Этот заряд создает поверхностное натяжение вещества шаровой молнии, что обеспечивает ее устойчивость и сферическую форму поверхности⁷⁷. Далее, при проведении оценок мы будем считать, что поверхностное натяжение шаровой молнии совпадает с поверхностным натяжением воды при комнатной температуре ($0,07$ Дж/м²). Для радиуса средней шаровой молнии (14 см) это соответствует заряду шаровой молнии $5 \cdot 10^{-7}$ Кл, напряженности электрического поля у поверхности 2,4 кВ/см и ее электрическому потенциалу 34 кВ. Если разделить заряд шаровой молнии на ее объем, получим объемную плотность заряда $3 \cdot 10^8$ см⁻³. Электрическая энергия рассматриваемого шара составляет 0,02 Дж.

Проанализируем приведенные оценки с точки зрения процесса образования заряженного кластера. Отрицательный заряд отдельных частиц в воздушной плазме возникает за счет разной подвижности положительных и отрицательных ионов в воздухе. Равновесный заряд отдельной частицы не зависит от плотности заряженных частиц в плазме и пропорционален радиусу частицы. Для частицы радиуса 3 нм в реальном воздухе этот заряд составляет $-0,04 \pm 0,01 e$. (Это означает, что 4% частиц имеют заряд $-e$, остальные нейтральны.) В этом случае отношение заряда частицы к ее массе составляет 0,03 Кл/г. Отметим, что если плотность аэрогеля совпадает с плотностью воздуха, то для рассмотренного заряда и параметров шаровой молнии это отношение составляет $3 \cdot 10^{-8}$ Кл/г, т. е. наличие рассматриваемого заряда у шаровой молнии не вызывает проблемы. Кроме того, оценки показывают, что заряд частиц не отражается принципиально на характере их ассоциации. Вызывают трудности две проблемы. Во-первых, по мере роста кластера уменьшается его равновесный заряд, и поэтому в плазме должна происходить его разрядка. Во-вторых, плотность заряженных частиц в реальном воздухе составляет обычно $10^2 - 10^3$ см⁻³, что на несколько порядков ниже приведенной ранее оценки для плотности заряда в шаровой молнии. Это означает, что до сборки кластера происходит концентрирование заряда

и пространственное отделение отрицательного заряда частиц от положительного заряда ионов.

Оценки показывают, что создание заряда шаровой молнии не может происходить так, как это имеет место в облаках, где отрицательно заряженные капли падают вниз под действием своего веса. В рассматриваемом случае размеры частиц гораздо меньше, а требуемые напряженности полей гораздо больше, так что такой механизм оказывается несущественным. Поэтому разделение заряда может произойти только под действием внешних электрических полей. Подвижность частиц радиуса 3 нм в воздухе примерно на три порядка ниже подвижности молекулярных ионов, так что заряженные твердые частицы не участвуют в процессе разделения заряда. Оценки показывают, что разделение заряда при создании заряженной системы, характеризующейся вышеуказанными параметрами, происходит за времена порядка миллисекунд под действием электрических полей порядка 10 кВ/см.

Таким образом, можно себе представить следующую схему создания электрического заряда шаровой молнии. В результате электрического воздействия на вещество образуется плазма с концентрацией заряженных частиц $N \gtrsim 10^9 \text{ см}^{-3}$, которая содержит большое число твердых частиц. Тогда за времена $\tau \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ в воздушной плазме устанавливается равновесный отрицательный заряд твердых частиц, а за времена порядка 10^{-3} с под действием внешних полей происходит разделение заряда. Последующая ассоциация частично заряженных твердых частиц ведет к образованию заряженного каркаса шаровой молнии.

Давайте рассмотрим модель шаровой молнии, каркас которой образуется окислами и по своим параметрам подобен разреженному аэрогелю, а активное вещество находится в некоторых порах этого каркаса. Работу такой системы можно представить себе следующим образом. В отдельных точках системы в каждый момент времени протекает химическая реакция, которая приводит к сильному разогреванию вещества в этих местах, что и создает свечение. Волны химической реакции распространяются по активному веществу, инициируются в отдельных точках, в других гаснут, но в каждый момент времени имеется большое число светящихся точек, что и создает впечатление свечения всего объема.

Правдоподобность модели может быть установлена в результате количественных оценок ее параметров. Поэтому далее для рассматриваемой модели мы проведем ряд оценок, исходя из наблюдательных параметров шаровой и характеристик процессов, протекающих в условиях данной модели. Наблюдательные параметры получены из обработки большого набора наблюдательных данных. Большая информация по этому поводу представлена в книгах^{81,82}. Эта информация позволяет получить четкое количественное представление о шаровой молнии как о наблюдаемом явлении. Далее, при анализе модели мы воспользуемся средними параметрами шаровой молнии^{29,75}. К ним относится радиус шаровой молнии 14 см, энергия шаровой молнии 20 кДж, время жизни 9 с, световой поток, испускаемый шаровой молнией, 1400 лм. Это дает плотность энергии шаровой молнии 2 Дж/см³, мощность 2 кВт, световую отдачу 0,7 лм/Вт (рис. 7).

Отметим, что энергию средней шаровой молнии может обеспечить около десятка спичек. Если активное вещество шаровой молнии моделировать осветительным составом желтого цвета⁷⁹, то для обеспечения такого энерговыделения потребуется примерно 3 г этого вещества. Если его равномерно распределить по объему средней шаровой молнии, то удельный вес активного вещества окажется примерно в 5 раз ниже удельного веса воздуха при нормальных условиях. Световая отдача этого вещества составляет 8 лм/Вт, т. е. на порядок выше, чем у средней шаровой молнии.

Газодинамика в рассматриваемой системе сопровождается протоком воздуха через нее снизу вверх^{29,83}. Этот проток создает подъемную силу шаровой молнии и обеспечивает теплоотвод. Экспериментальное моделирова-

ние ⁸³ газодинамики данной системы показывает, что для приведенных значений размера шаровой молнии и перерабатываемой мощности среднее нагревание воздуха внутри нее составляет примерно 60 К. Таким образом, хотя в зонах протекания химической реакции температура достаточно высока,

$T > 2000$ К, в среднем это приводит к умеренному нагреванию всей системы.

Проследим теперь за характером распространения волны химической реакции (горения) и волны свечения. Феноменологически эти процессы можно представить следующим образом. Химической реакции с большим удельным тепловыделением предшествует некоторый индукционный период. После возгорания вещества в определенной точке волна горения распространяется по активному веществу вдоль соответствующих нитей. Одновременно реакция происходит во многих точках каркаса шаровой молнии. В силу высокой температуры продуктов реакции химический процесс сопровождается свечением, и, поскольку одновременно оно происходит в разных частях шаровой молнии, это вызывает впечатление свечения всей молнии. Дойдя до определенной точки каркаса, реакция может прекратиться и вместе с тем возникнуть в других его точках. Это создает нестационарность свечения. Выполним

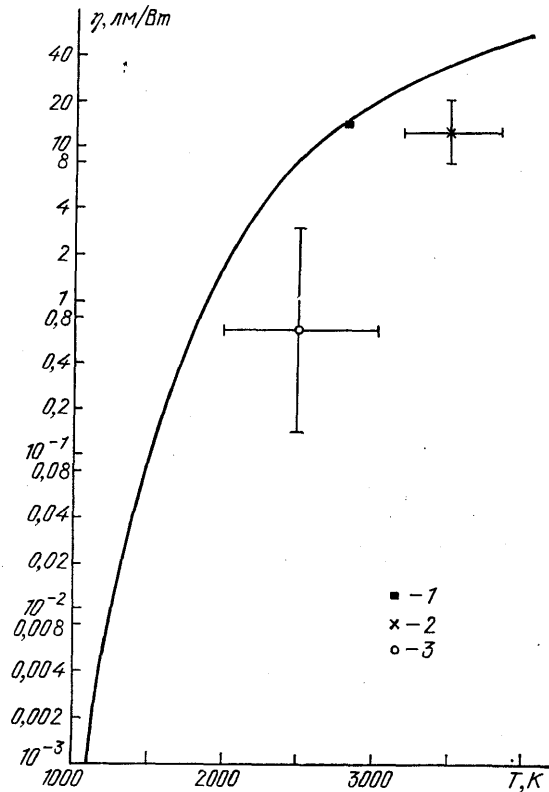


Рис. 7. Зависимость световой отдачи излучателей от температуры.

Сплошная кривая соответствует абсолютно черному телу; 1 — электрическая лампа; 2 — пиротехнические осветительные составы; 3 — шаровая молния

численные оценки для рассматриваемого процесса, моделируя совокупность пор, занятых активным веществом, нитевидной структурой. Пусть до реакции радиус такой нити равен r_0 , плотность активного вещества составляет ρ . После реакции продукты реакции расширяются, занимая цилиндрическую область радиуса R_0 с плотностью продуктов $\rho_{\text{п}}$. Имеем

$$\left(\frac{R_0}{r_0}\right)^2 = \frac{\rho}{\rho_{\text{п}}}. \quad (6.1)$$

Считая, что плотность продуктов реакции порядка плотности воздуха при температуре 2000 — 3000 К, а начальная плотность активного вещества $\rho \sim 1$ г/см³, имеем $R_0/r_0 \sim 100$.

Волна горения, возникающая при реакции активного вещества, распространяется в основном в газовой фазе за счет расширения продуктов реакции, но основу этого процесса составляет сгорание твердого (адсорбированного) вещества. Пусть v_0 — скорость распространения волны горения по твердому веществу. Тогда скорость распространения волны реакции вдоль нити составляет

$$v = \frac{R_0}{r_0} v_0 \sim 100 v_0. \quad (6.2)$$

Для определенности будем моделировать активное вещество шаровой молнии осветительным составом. Поскольку скорость распространения волны горения в осветительных составах порядка $v_0 \sim 1 \text{ см/с}$ ⁷⁹, то согласно (6.2) скорость распространения волны химической реакции и волны свечения в рассматриваемом случае составит

$$v \sim 100 \text{ см/с.}$$

В результате распространения волны химической реакции вдоль нити активного вещества возникает нагретый газовый цилиндр (он может содержать внутри и твердые частицы). Этот цилиндр *) светится за счет высокой температуры и остывает за счет теплопроводности газа. Длина светящегося цилиндра $l \sim \nu\tau$, где τ — характерное время остывания.

Представляет интерес размер элементарной области свечения. Ее можно оценить, принимая во внимание величину световой отдачи шаровой молнии, т. е. отношение мощности светового излучения к расходуемой мощности. Ясно, что если радиус светящейся области мал, то энергия, содержащаяся первоначально в нагретом газе, из-за больших градиентов температуры быстро передается в окружающий воздух. Это означает, что световая отдача растет с радиусом светящейся области. Приведем результаты оценок⁷⁵, выполненных для резонансного излучения атомов натрия, находящихся в нагретом до температуры 2000–3000 К воздухе. В этом случае резонансное излучение заперто, так что зависимость световой отдачи от концентрации атомов натрия c в смеси и радиуса светящегося шнура r определяется соотношением

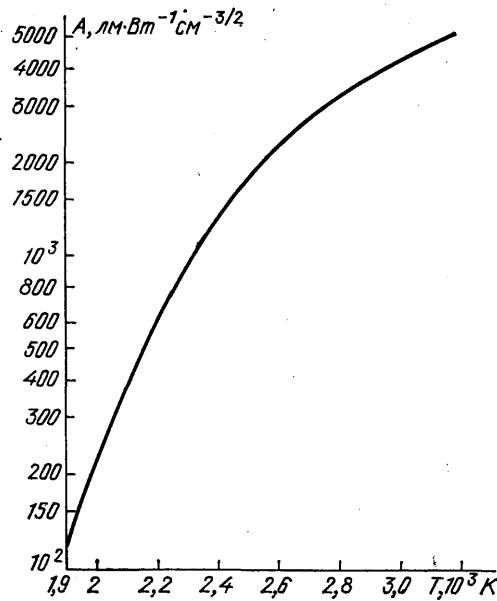


Рис. 8. Функция $A(T)$ в формуле (6.3) для световой отдачи горячего шнура, содержащего примесь натрия.

$$\eta = A(T) r^{3/2} c^{1/2}. \tag{6.3}$$

Значения коэффициента пропорциональности $A(T)$ для отношения длины шнура l к его радиусу $l/r = 50$ в диапазоне температур 2000–3000 К представлены на рис. 8. Как видно, световая отдача шаровой молнии 0,7 лм/Вт обеспечивается при радиусе светящейся области $R_0 \sim 0,01 \text{ см}$, что соответствует начальному размеру области, занимаемой активным веществом, $r_0 \sim 1 \text{ мкм}$ **).

Оценим при данных условиях другие параметры процесса. Мощность тепловыделения вдоль отдельной линии распространения волны составляет $p \sim Q\rho\pi r_0^2 v \sim 0,04 \text{ Вт}$, где $Q = 6 \text{ кДж/г}$ — удельный энергозапас, $\rho = 2 \text{ г/см}^3$ — массовая плотность вещества (параметры осветительного состава). Поскольку полная мощность средней шаровой молнии 2 кВт, то число

*) На самом деле он имеет форму конуса, распадающегося на широком конце.

**) Отметим, что при характерном размере частиц, составляющих каркас аэрогеля, $r_0 \sim 3 \text{ нм}$, согласно формуле (3.3) для аэрогеля с удельным весом порядка удельного веса воздуха, характерный размер пор составляет $\bar{R} \sim 10 \text{ мкм}$ для фрактальной размерности $D = 2,1$ и $\bar{R} \sim 100 \text{ мкм}$ для фрактальной размерности $D = 2,3$.

одновременно светящихся областей составляет $n \sim 5 \cdot 10^4$. Далее, характерное время остывания для данного размера при $T = 2500$ К $\tau \sim 10^{-3}$ с, т. е. длина светящейся области $l \sim v\tau \sim 0,1$ см, а ее площадь $s = 2\pi R_0 l \sim 6 \cdot 10^{-3}$ см², т. е. полная светящаяся поверхность $S = sn \sim 300$ см², что примерно на порядок меньше площади поверхности шаровой молнии. Это означает, что излучение из каждой области свободно выходит за пределы всей системы, не попадая в другие светящиеся области.

Рассмотрим другой способ заполнения пор аэрогеля активным веществом, когда активное вещество не образует единого кластера, а заполняет

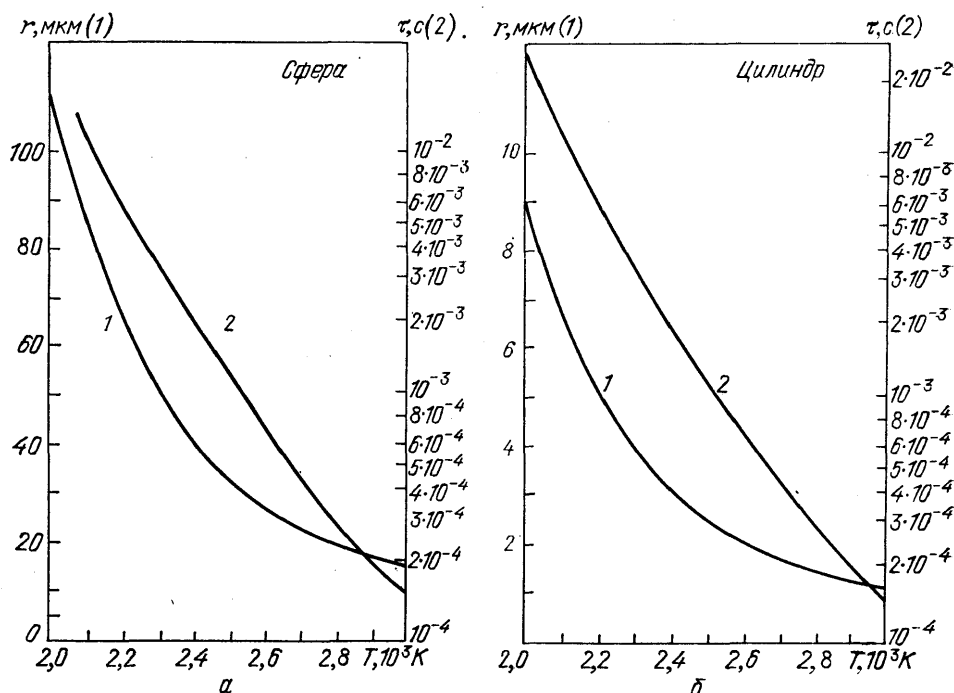


Рис. 9. Температурная зависимость для радиуса области, занятой активным веществом, и времени свечения при сферической (а) и цилиндрической (б) симметрии светящейся области.

Свечение создается резонансным излучением атомов натрия, концентрация которых в горячей области составляет 1%. Параметры светящейся области таковы, чтобы ее световая отдача (отношение светового потока к рассеиваемой мощности) соответствовала шаровой молнии и составляла 0,7 лм/Вт

отдельные, не связанные друг с другом поры. В этом случае удобно использовать модель, согласно которой активное вещество внутри аэрогеля находится в виде отдельных образований сферической структуры. Возгорание отдельного элемента сопровождается его свечением, причем на рис. 9, а представлены значения радиуса такого образования, необходимые, чтобы при концентрации натрия $c = 1\%$ излучение атомов натрия обеспечивало световую отдачу, соответствующую шаровой молнии. (Отметим, что средняя концентрация натрия в земной коре составляет $c = 2,6\%$ ⁸⁵.) Там же приведены значения времени τ , в течение которого поддерживается такое свечение. На рис. 9, б представлены подобные характеристики для цилиндрической системы. Как видно, для обеспечения требуемой световой отдачи в случае цилиндрической системы необходимо занять активным веществом поры на порядок меньшего радиуса, чем для сферической системы.

Физическая трудность рассматриваемого случая связана с характером распространения волны горения. Можно считать, что возгорание отдельного элемента происходит, когда его температура достигает определенной величины. Поскольку фронт температуры распространяется во все стороны, то-

объем, в котором происходит химическая реакция, увеличивается со временем и химический процесс носит взрывной характер. Это принципиально отличается от ранее рассмотренного способа распространения волны химической реакции, когда в установившемся режиме она одновременно распространяется по многим каналам, занятым активным веществом, так что объем, занятый свечением, со временем принципиально не изменяется.

Следует отметить, что распространение волны свечения по отдельным направлениям может иметь место и в случае, когда активное вещество находится в виде несвязанных образований, если модель усложнить. Например, можно поместить в поры воду, которая будет гасить температурную волну и позволит распространяться ей только в отдельных направлениях, что приведет к ранее рассмотренному механизму для распространения волны свечения. В этом случае оба способа заполнения пор активным веществом приведут к одинаковому характеру свечения.

Таким образом, данная модель шаровой молнии сводится к следующему. Каркас шаровой молнии представляет собой разреженный аэрогель, а в некоторых его порах микронных размеров находится активное вещество. Химическая реакция с участием этого вещества приводит к разогреванию окружающей его области и создает свечение. В каждый момент времени имеется много светящихся областей микроскопических размеров, что создает впечатление объемного свечения. Рассматриваемая модель основана на более общей схеме^{29,75}, относящейся к феноменологическому описанию природы шаровой молнии, и, основываясь на конкретной информации, детализирует отдельные стороны этого явления. Поскольку рассматриваемая модель не содержит в себе принципиальных противоречий, она заслуживает дальнейшего развития.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аэрогель — интересный физический объект с необычными физическими свойствами. Несмотря на то, что впервые он был получен более полувека назад, этот объект занимает более скромное положение в науке, чем он заслуживает. Такое место аэрогеля обусловлено трудоемкостью его получения и соответственно относительно высокой стоимостью. По этой причине ограничены применения аэрогеля, а следовательно, и интерес к нему как к физическому объекту.

Однако давайте взглянем на аэрогель с других позиций. Аэрогель имеет специфическую структуру — структуру кластера, состоящего из соединенных между собой частиц малого размера, причем на малых размерах это структура фрактального кластера. Аэрогель характеризуется большой удельной площадью внутренней поверхности, обладает большой внутренней емкостью — объем, приходящийся на поры, во много раз превосходит объем, занятый материалом аэрогеля. При этом аэрогель обладает хорошей механической прочностью, существует и при повышенных температурах. Тем самым аэрогель — не экзотический, а реальный объект и должен вызывать к себе соответствующее отношение.

Еще одна сторона проблемы заслуживает внимания. Аэрогель образуется в растворе при выделении твердой фазы, и его структура показывает, что рост новой фазы происходит не в виде сплошной массы вблизи центра конденсации, как мы к этому привыкли, а в виде геля с соответствующей структурой. Это показывает, что гелеобразование является одним из способов роста новой фазы, характерной для определенного класса явлений. Этот процесс может оказаться промежуточным при образовании твердой фазы и там, где мы его не наблюдаем, поскольку гель не обладает достаточной устойчивостью. Однако этот промежуточный этап может влиять на структуру образуемой далее сплошной твердой массы, и его следует понимать. В этом отношении может быть полезна информация, относящаяся к характеру образования

аэрогеля и его структуре. Тем самым процесс образования аэрогеля может быть хорошей моделью при исследовании различных явлений образования твердой фазы, относящихся к физике растворов, поверхностей, биофизике.

Таким образом, аэрогель должен привлекать в себе внимание и как реальный физический объект со специфическими свойствами, а также и как структура, которая образуется в ряде физических, физико-химических и биофизических явлений. Поэтому более детальное изучение этого объекта может дать много интересного.

Институт теплофизики СО АН СССР,
Новосибирск

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kistler S. S.//Nature. 1931. V. 127. P. 741.
2. Kistler S. S.//J. Phys. Chem. 1932. V. 34. P. 52; 1942. V. 46. P. 19.
3. Kistler S. S., Cadwell A. G.//Industr. Eng. Chem. 1934. V. 26. P. 658.
4. Kistler S. S.//J. Chem. Phys. 1935. V. 39. P. 79.
5. Fricke J.//Aerogels/Ed. J. Fricke.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1986.— P. 2.
6. Teichner S. J.//Ibidem.— P. 22.
7. Rajonk G. M., Teichner S. J.//Ibidem.— P. 193.
8. Lecompt P. et al.//Phys. Scripta 1981. V. 23. P. 376.
9. Poelz G., Riethmüller R.//Nucl. Instr. and Meth. 1982. V. 195. P. 491.
10. Poelz G.//⁵— P. 176.
11. Веденов А. А. Физика растворов.— М.: Наука, 1984.
12. Teichner S. J. et al.//Adv. Colloid and Interface Sci. 1976. V. 5. P. 245.
13. Astier M. et al.//Preparation of Catalysts/Eds B. Delmon et al.—Amsterdam: Elsevier, 1976.— P. 315.
14. Brinker C. J. et al.//⁵— P. 57.
15. Schmidt H., Scholze H.//Ibidem.— P. 49.
16. Woignier T., Phalippou J., Zarzucki J.//J. Non-Cryst. Sol. 1984. V. 63. P. 117.
17. Iler R. K. The Chemistry of Silica.— New York: J. Wiley, 1979.
18. Nicolaon G. A., Teichner S. J.//Bull. Soc. Chim. France. 1968. P. 1900, 1906.
19. Nogani M., Moriya Y.//J. Non-Cryst. Sol. 1980. V. 37. P. 191.
20. Tewari P. H., Hunt A. J., Lofftus K. D.//⁵— P. 31.
21. Lampert C. M., Mazur J. H.//Ibidem.— P. 154.
22. Chen K. C., Tsuchiya T., Mackenzie J. D.//J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 81. P. 227.
23. Tewari P. H. et al.//⁵— P. 142.
24. Blum J. B., Ryan J. W.//J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 81. P. 226.
25. Henning S., Svensson L.//Phys. Scripta. 1981. V. 23. P. 697.
26. Henning S. et al.//Ibidem. P. 703.
27. Henning S.//⁵— P. 38.
28. Fernandez C. et al.//Nucl. Instr. and Meth. 1984. V. 225. P. 313.
29. Смирнов Б. М.//УФН. 1986. Т. 149. С. 177.
30. Pfeifer P., Arnir D.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 3558.
31. Avnir D., Farin D., Pfeifer P.//Ibidem. P. 3566.
32. Schaefer D. W. et al.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2371.
33. Schaefer D. W., Keefer K. D.//Ibidem. V. 53. P. 1383.
34. Schuck G., Dietrich W., Fricke J.//⁵— P. 148.
35. Broecker F. J. et al.//Ibidem.— P. 160.
36. Cantin M. et al.//Nucl. Instr. and Meth. 1974. V. 118. P. 177.
37. Bourdinaud M., Cheze J. B., Thevenin J. C.//Ibidem. 1976. V. 136. P. 99.
38. Mulder C. A. M., van Lierop J. G.//⁵— P. 68.
39. Brinker C. J., Scherer G. W.//J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 70. P. 301.
40. Benot M. et al.//Nucl. Instr. and Meth. 1978. V. 154. P. 253.
41. Deptuck D., Harrison J. P., Zawadzki P.//Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. P. 913.
42. Gronauer M., Kadur A., Frickè J.//⁵— P. 167.
43. Nilsson O., Fransson A., Sandberg O.//Ibidem.— P. 121.
44. Caps R., Fricke J.//Intern. J. Sol. Energy. 1984. V. 3. P. 13.
45. Susa K. et al.//J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 79. P. 165.
46. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости.— М.: Наука, 1965. С. 131.
47. Burkhardt H. et al.//Nucl. Instr. and Meth. 1981. V. 184. P. 319.
48. Carlson P. J. et al.//Phys. Scripta. 1981. V. 23. P. 708.

49. Dislich H., Hinz P.//J. Non-Cryst. Sol. 1982. V. 48. P. 11.
50. Dislich H.//Ibidem. 1985. V. 73. P. 599.
51. Zarzyski J., Wognier H.//⁵.— P. 42.
52. Dislich H.//J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 80. P. 115.
53. Arnault C. et al.//Phys. Scripta. 1981. V. 23. P. 710.
54. Tanaka T.//Sci. Am. 1981. V. 244. P. 110.
55. Witten T. A., Sander L. M.//Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 1400.
56. Meakin P.//Ibidem. 1983. V. 51. P. 1119.
57. Kolb M., Botet R., Jullien R.//Ibidem. P. 1123.
58. Smoluchowski M. V.//Zs. Phys. 1916. Bd 17. S. 585.
59. Грин Х., Лейн В.//Аэрозоли — пыли, дымы и туманы/Пер. с англ.— Л.: Химия, 1972.— С. 147.
60. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика.— М.: Наука, 1986.
61. Wenzel J.//J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 73. P. 693.
62. Linney A. D., Peters B.//Nucl. Instr. and Meth. 1973. V. 100. P. 545.
63. Koch-Miramon L., Meyer J. P.//Adv. Space Res. 1984. V. 4. P. 79.
64. Koch-Miramon L.//⁵.— P. 188.
65. Formenti M. et al.//Bull. Soc. Chim. France. 1972. P. 69.
66. Abouarnadasse S. et al.//Appl. Catalys. 1984. V. 9. P. 119.
67. Abouarnadasse S. et al.//Can. J. Chem. Eng. 1984. V. 62. P. 521.
68. De Brion J. P. et al.//Nucl. Instr. and Meth. 1981. V. 179. P. 61.
69. Goetzberger A., Wittwer V.//⁵.— P. 84.
70. Fricke J.//Ibidem.— P. 94.
71. Büttner D. et al.//Ibidem.— P. 104.
72. Platzner W., Wittwer V., Mielke M.//Ibidem.— P. 127.
73. Schreiber E., Boy E., Bertsch K.//Ibidem.— P. 133.
74. Смирнов Б. М.//Химия плазмы.— М.: Атомиздат, 1976.— Вып. 4. С. 191.
75. Смирнов Б. М. Проблема шаровой молнии.— М.: Наука, 1987.
76. Александров В. Я., Бородин И. П., Киченко Е. В., Подмошенский И. В.//ЖТФ. 1982. Т. 52. С. 848.
77. Александров В. Я., Голубев Е. М., Подмошенский И. В.//Ibidem. С. 1987.
78. Смирнов Б. М.//УФН. 1975. Т. 116. С. 731.
79. Шидловский А. А. Основы пиротехники.— М.: Машиностроение, 1973.
80. Forrest S. R., Witten T. A.//J. Phys. Ser. A. 1979. V. 12. P. L109.
81. Барри Дж. Шаровая молния и четочная молния/Пер. с англ.— М.: Мир, 1983.
82. Стаханов И. П. О физической природе шаровой молнии.— М.: Энергоатомиздат, 1985.
83. Крайнов В. П., Лебедев Г. П., Назарян А. О., Смирнов Б. М.//ЖТФ. 1986. Т. 56. С. 1000.
84. Kawai H. et al.//Nucl. Instr. and Meth. 1985. V. 228. P. 314.
85. Jackson I.//Landolt-Börnstein.— Group V. V. 2a.— Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984.— P. 248.
86. Weitz D. A., Oliveria M.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 1433.
87. Weitz D. A. et al.//Ibidem. V. 53. P. 1657.
88. Weitz D. A. et al.//Ibidem. 1985. V. 54. P. 1416.
89. Aubert C., Cannell D. S.//Ibidem. 1986. V. 56. P. 738.
90. Dimon P. et al.//Ibidem. V. 57. P. 595.