Февраль 1991 г. *Том 161, № 2*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

541.182.8

АЭРОГЕЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ В ГАЗЕ

А. А. Лушнипов, А.Е. Негин, А. В. Пахомов, Б. М. Смирнов

(Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова,
Институт высоких температур АН СССР, Москва)

Развитие науки изменяет характер положений, составляющих предмет данной науки. По мере накопления нового опыта отдельные утверждения перестают быть категоричными, поскольку практика представляет нам исключения из общих правил. Такая ситуация имеет место и в развитии физики состояния вещества. От начала становления физики до нашего века считалось, что вещество может находиться в трех состояниях: газовом и двух конденсированных состояниях — жидком и твердом. Плазму условно стали относить к четвертому состоянию вещества. На самом деле она укладывается в рамки трех состояний. Действительно, идеальная плазма — газ с дальнодействующим взаимодействием между частицами, а неидеальная плазма эквивалентна конденсированному состоянию вещества. Тем самым, на этой стадии достаточно трех состояний вещества для его описания.

Однако современная физика дает нам ряд примеров, не укладывающихся в эти рамки. В качестве такого примера рассмотрим газ, содержащий кластеры, которые включают в себя до сотен атомов или молекул. Такая система не является дисперсной, т. е. представляющей собой газ, в котором находятся макрочастицы. Действительно, кластеры не являются макрочастицами [(1)], так что рассматриваемую систему нельзя отнести ни к одному из рассмотренных выше состояний или их смеси.

Другим примером такого рода является пористое вещество. Пока поры занимают небольшую часть вещества, естественно рассматривать его как конденсированное. Если же на долю конденсированного вещества приходится малая часть объема пористого тела, трудно рассматривать его в рамках трех состояний вещества.

Среди разреженных пористых тел хорошо изученными являются аэрогели [1, 2]. Начало их получения и исследования относится к тридцатым годам [3], и за прошедшее время накоплен немалый опыт, относящийся к свойствам и поведению аэрогелей. Этот опыт показывает, что имеется примерно дюжина окислов, которые могут образовывать аэрогели. Окислы характеризуются наибольшим химическим взаимодействием и обра-

© А. А. Лушников, А. Е. Негин,
А. В. Пахомов, Б, М. Смирнов, 1991

зуют наиболее термостойкие твердые вещества — керамики. Сильное химическое взаимодействие между молекулами окислов объясняет стабильность состоящих из них аэрогелей.

Общая схема производства аэрогелей состоит в следующем. В растворе происходит химический процесс и гидролиз, приводящий к образованию в нем окислов в виде макрочастиц нанометровых размеров. Эти частицы объединяются друг с другом, образуя макроструктуры — аэрогели. Если процесс производить при небольших температурах и давлениях, то в порах аэрогеля накапливаются молекулы раствора, которые нарушают стабильность аэрогеля и не могут быть извлечены оттуда в силу больших энергий взаимодействия с частицами аэрогеля. Чтобы освободиться от этого, процесс осуществляют при высоких температурах и давлении растворителя, которые превышают критические значения. В силу этого обстоятельства технология производства аэрогеля оказывается сложной и дорогостоящей. Поскольку в автоклаве, где производится образование аэрогеля, развивается высокое давление, плотность образуемого аэрогеля не может быть слишком малой. Реально она не может быть ниже 10 г/л.

Казалось бы, трудность получения аэрогелей и условия их образования делают эти вещества экзотическими. Однако имеется другой способ образования такого рода структур, который осуществляется в газовой фазе (в том числе и атмосферном воздухе) при разлете в пространство плазмы, образующейся при испарении участка поверхности. Видимо, такой процесс нередко происходит в природе. Далее мы рассмотрим структуры аэрогельного типа, образуемые в газовой фазе. Такие структуры представляют общефизический интерес как физические системы с необычными свойствами. Это объекты с сильно развитой поверхностью и с точки зрения состояния вещества их невозможно отнести ни к одному из трех состояний или их смеси, хотя при анализе некоторых свойств для данных систем можно использовать модель дисперсного вещества. Структуры аэрогельного типа, образуемые в газовой фазе, обладают спецфизическими свойствами. Некоторые из них будут далее рассмотрены.

Макроскопические структуры аэрогельного типа были получены в лаборатории физики аэродисперсных систем Института физической химии

Времена процессов в лазерной плазме (размер облучаемой поверхности ~1 мм, плотность потока излучения 10^7 Вт/см^2)

Процесс	Время, с
1. Формирование пучка	10^{-9}
2. Остывание до начала конденсации	10^{-7}
3. Конденсация атомов на ионах и коагуляция	10^{-5}
4. Образование фрактальных кластеров	10^{-2}
5. Образование аэрогелеподобных структур	10^{2}

им. Л. Я. Карпова (Москва) в 1989г. [4, 5] в результате облучения металлических поверхностей импульсом лазерного излучения [(2)] ●. На рис. 1—3 представлены фотографии таких структур, полученные на электронном микроскопе. При этом такие системы образуются при использовании разных металлических поверхностей и в разных буферных газах. Это свидетельствует об универсальности данного процесса.

Он протекает в определенном режиме облучения поверхности, когда удельная мощность излучения составляет 10^6—10^7 Вт/см^2. В этом режиме

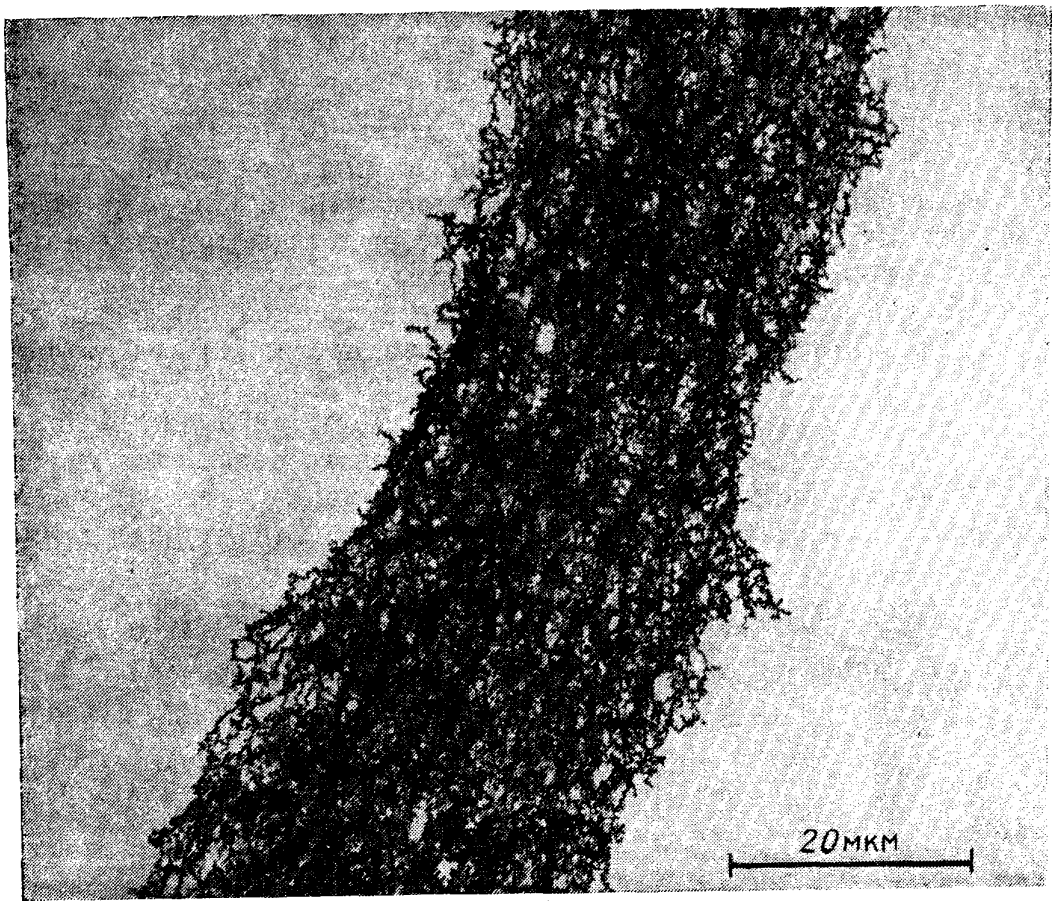

Рис. 1. Фотография фрактальной нити

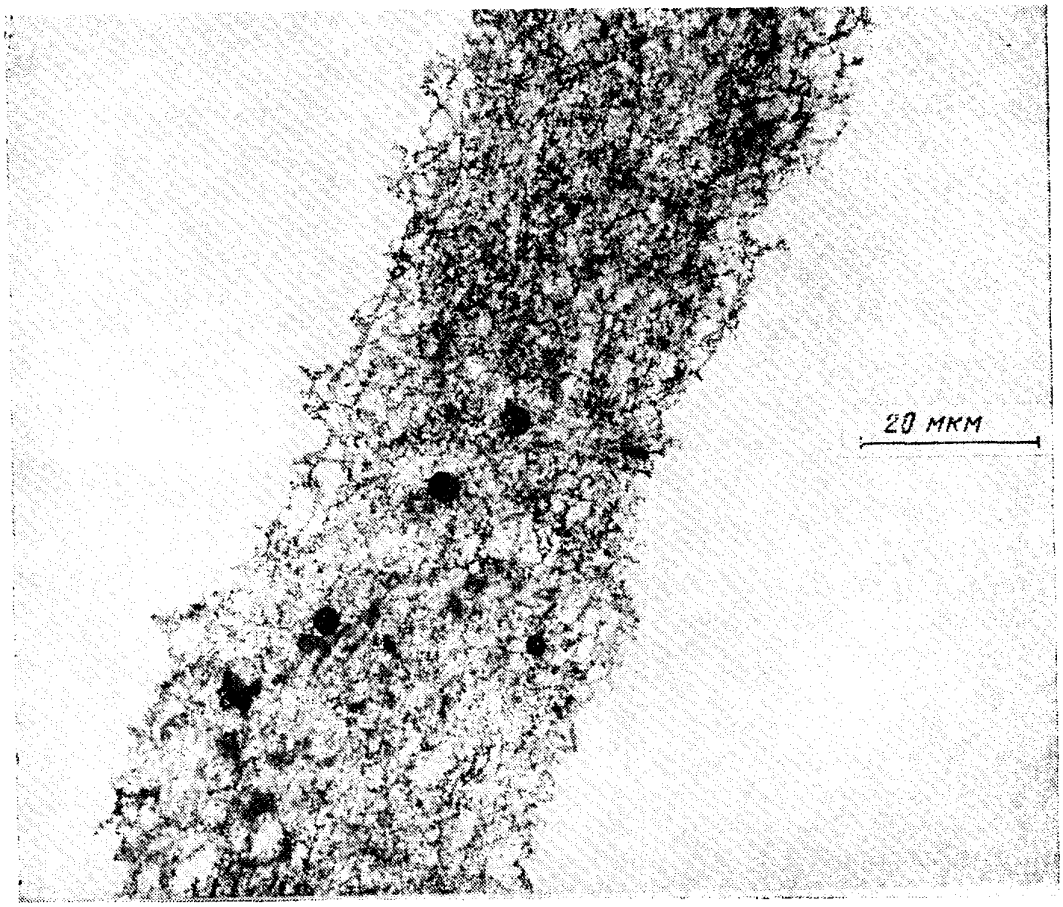

Рис. 2. Фрактальная нить

отсутствует лазерный пробой (мощность излучения недостаточна) и разбрызгивание поверхности, переведенной в жидкую фазу. Этот режим соответствует испарению слабоионизованного пара с поверхности. Вслед за этим идет цепь процессов, времена которых представлены в таблице [7]. Кратко прокомментируем эти процессы.

Испаренные атомы и ионы имеют полумаксвелловское распределение по скоростям с температурой нагретой поверхности. На расстоянии порядка нескольких длин свободного пробега от поверхности испаренные атомы создают гидродинамический пучок. Если давление испаренного пара значительно превышает давление буферного газа, этот пучок распространяется со скоростью звука. Естественно, температура атомов в пучке отличается от температуры поверхности. Характерная температу-

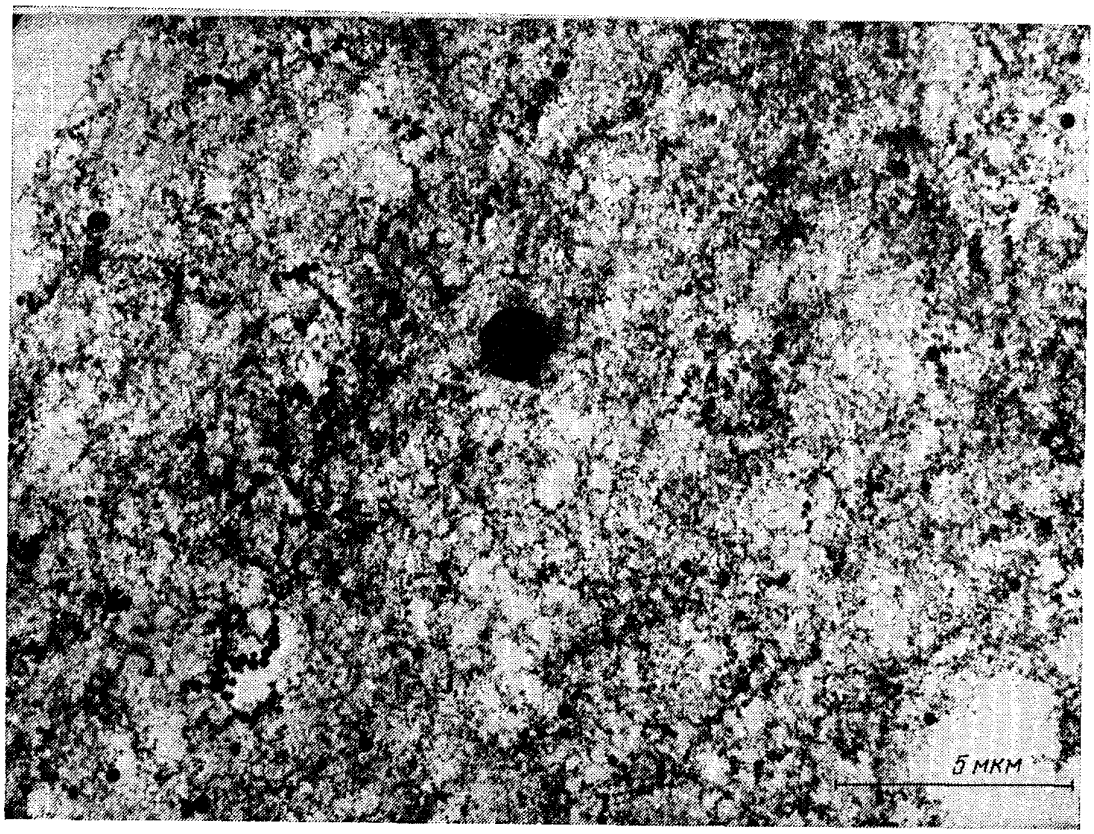

Рис. 3. Внутренняя структура нити

ра, поверхности составляет несколько тысяч градусов, а давление испаренного пара достигает сотни атмосфер.

При распространении в буферный газ гидродинамический пучок расширяется и охлаждается. На определенной стадии расширения пучка достигаются условия, когда давление пара совпадает с давлением насыщенного пара при данной температуре. На этой стадии начинается конденсация, причем ядрами конденсации являются ионы. Существенно, что из-за быстрого охлаждения плазмы плотность ионов в ней значительно выше равновесной, которая соответствует температуре плазмы. Ионизационная неравновесность плазмы способствует быстрому протеканию конденсации, так что по мере последующего остывания давление пара совпадает с давлением насыщенного пара, а избыток пара переходит в конденсированную фазу.

В результате конденсации образуются однократно заряженные жид-

кие капли. Далее наряду с последующей конденсацией имеет место процесс коагуляции — жидкие капли объединяются друг с другом и нейтрализуются. Это продолжается до тех пор, пока температура пара превышает температуру плавления материала. Далее капли превращаются в твердые частицы и их объединение приводит к образованию фрактального кластера. Эти стадии процесса хорошо изучены в восьмидесятых годах, причем в газе фрактальные кластеры получали разными способами — электрическим взрывом проволоки [8], лазерным испарением металла [9], нагреванием проволоки в специальной печи [10], взрывом материала [11].

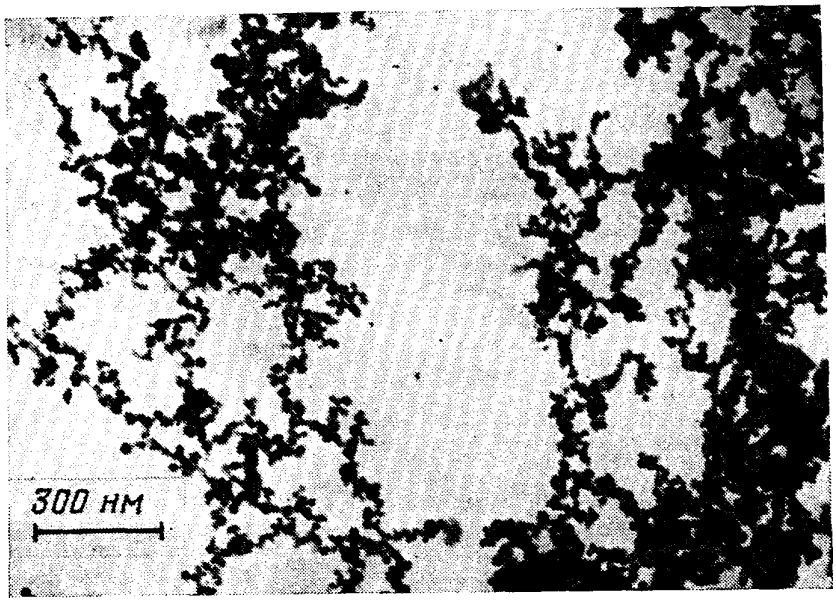

Рис. 4. Фрактальный кластер титана, полученный при лазерном испарении титана. Размер частиц в структуре 20 нм

Пример фрактального кластера [9] представлен на рис. 4. Характерный размер частиц в кластере, полученном из лазерной плазмы, порядка 10 нм.

Средняя плотность материала в фрактальном кластере падает по мере его роста. Вместе с этим падает и его стабильность [12]. Поэтому размеры фрактального кластера ограничены. Обычно они составляют микроны, и фрактальный кластер включает в себя 10^3—10^4 частиц.

Фрактальные кластеры могут объединяться друг с другом в аэрогелеподобные структуры. В газовой фазе это происходит при других условиях, чем в растворе, ибо плотность материала в газе существенно меньше, чем в растворе. По мере роста структур время последующего объединения элементов структуры резко возрастает, что делает реально невозможным формирование макроскопических аэрогеле-подобных структур в газе в результате сближения и объединения фрактальных кластеров и состоящих из них элементов. Однако процесс ускоряется во внешнем электрическом поле. Электрическое поле наводит дипольные моменты на элементах структуры, так что движущиеся в газе два элемента структуры сближаются и объединяются за счет взаимодействия наведенных дипольных моментов. Поскольку наведенный дипольный момент растет с ростом размера элемента, то и процесс объединения элементов в макроскопическую структуру ускоряется с ростом размера элементов. При этом процесс образования фрактальных нитей развивается в объеме (рис. 5),

а затем они прикрепляются к электродам. В условиях проводимых экспериментов образуется до сотни отдельных фрактальных нитей.

Поскольку аэрогелыюдобные структуры в газе создают во внешнем электрическом поле, они имеют одну особенность, которая отсутствует у аэрогелей, образующихся в растворах. Именно, электрическое поле вызывает анизотропию роста структур. В результате образуются нити, радиус которых значительно превышает размер фрактальных кластеров,

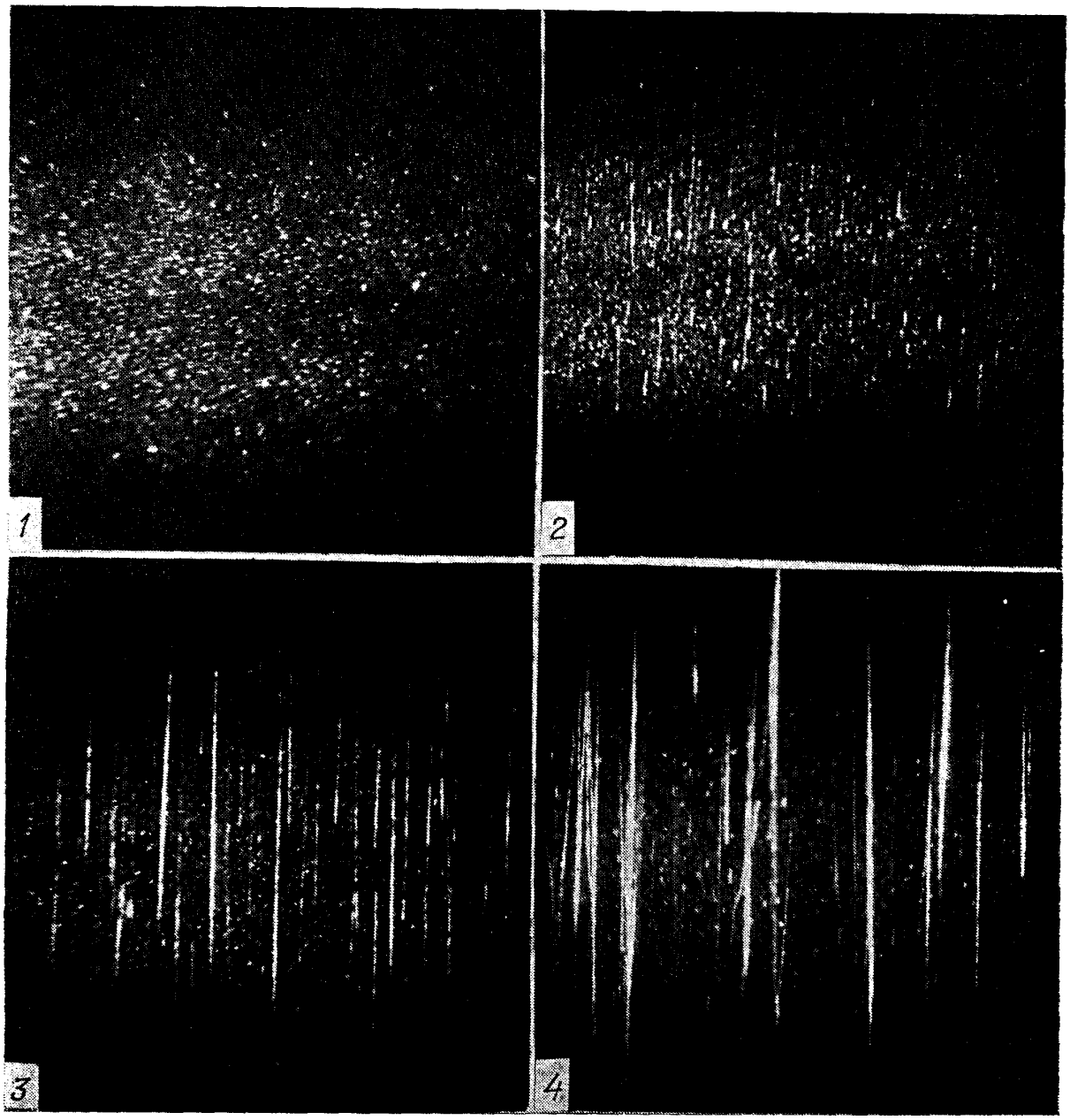

Рис. 5. Формирование фрактальных нитей в объеме

из которых они формируются. Так, при условиях получения структуры рис. 1 (энергия импульса лазерного излучения 100 Дж, ширина пятна 1 мм, напряженность внешнего электрического поля 300 В/см) диаметр нити составлял примерно 30 мкм при длине порядка 1 см, размер первоначального фрактального кластера (и соответственно размер пор в структуре) порядка 1 мкм, диаметр частиц, из которых составлен кластер, 20 нм.

В естественных условиях такие нити могут быть оторваны от поверхности и перепутаны между собой. В результате возникает сложная структура, которая на больших размерах подобна клубку перепутанных нитей, а на малых размерах имеет фрактальную структуру. Видимо, именно такая структура составляет скелет шаровой молнии, и характер образования этой структуры позволяет представить аналогичные процессы, протекающие в природе.

Рассмотрим свойства аэрогелеподобных нитевидных структур. На малых размерах они обладают фрактальными свойствами. Это означает, что если вырезать из структуры сферу радиуса г, в центре которой находится одна из частиц структуры, то число отдельных частиц внутри этой сферы равно

$$n(r) = \left(\frac{r}{a}\right)^D, \tag{1}$$

где a — радиус отдельной частицы, D — фрактальная размерность, и это соотношение справедливо в области

$$R \gg r \gg a, \tag{2}$$

где R — радиус фрактального кластера или максимальный радиус пор в структуре. Для рассматриваемых структур фрактальная размерность составляет D = 1,8—1,9 [9]. Отметим, что фрактальная размерность структур в аэрогелях несколько выше и составляет примерно 2,1 [1].

Из формулы (1) следует, что отношение средней плотности материала в структуре $\bar{\rho}$ плотности материала в конденсированной фазе ρ_0 составляет $\bar{\rho}/\rho_0 = (a/R)^{3-D}$.

Реально это отношение составляет порядка 10^{-3}, т. е. характерная плотность материала в нитях оказывается порядка 10 г/л, что сравнимо с удельным весом атмосферного воздуха.

Оценим прочность рассматриваемой нити. Рассечем ее двумя рядом находящимися плоскостями. В выделенном таким способом элементе часть $\bar{\rho}/\rho_0$ будет занята материалом. Это означает, что в среднем $\bar{\rho}/\rho_0$ часть сечения занята материалом. Если к концам нити приложить силу, она будет передаваться через материал, и нагрузка на материал возрастет в $\rho_0/\bar{\rho}$ раз по сравнению со случаем сплошной конденсированной фазы. Соответственно прочность нити в $\bar{\rho}/\rho_0$ раз меньше, чем для этого материала в конденсированной фазе. В частности, для случая рис. 1 прочность нити падает в 10^3 раз по сравнению со случаем конденсированного материала. Отметим, что прочность является в данном случае существенным параметром структуры, ибо характеризует реальность этого объекта.

В проведенной оценке мы считали, что сечения отдельного элемента структуры в разных точках имеют близкие сечения. Это справедливо, если моделировать простейший элемент структуры цилиндрической нитью. Поскольку рассматриваемая структура образуется при объединении сферических частиц, необходимо ввести коррективы в представленную оценку. В этом случае существенна площадь соприкосновения частиц s_0 и уменьшение прочности содержит дополнительный фактор $s_0/(\pi a^2)$. Например, если радиус «шейки» втрое меньше радиуса частиц, это означает дополнительное уменьшение прочности на порядок.

Подобным образом изменяется и проводимость структуры. При этом прочность и проводимость структуры зависят от ее химического состава. Опыт показывает, что определенную роль в химическом составе данной структуры составляют окислы. Через них осуществляется прочная связь

в структурах. С другой стороны, образование окислов отвечает падению проводимости. Необходимо комплексное исследование этих параметров.

Интересными являются излучательные свойства рассматриваемых нитей. Максимальное поглощение следует ожидать на длинах волн, сравнимых с размером пор. Поэтому данные нити с аэрогельподобной структурой могут быть использованы в детекторах инфракрасного излучения.

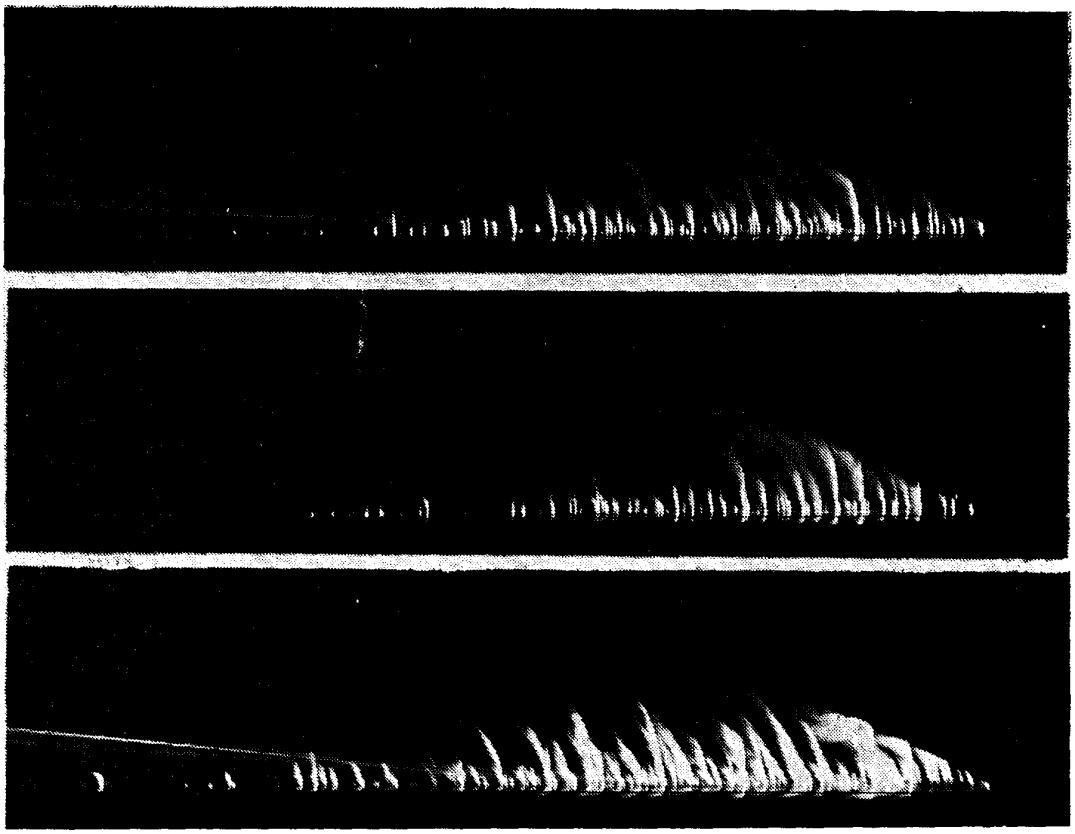

Рис. 6. Развертка во времени плазменного факела, образуемого при лазерном облучении металла

Такие детекторы будут иметь высокую чувствительность и малое время релаксации ($\sim 10^{-5}$ с).

Остановимся еще на одной стороне проблемы, относящейся к способу получения структур. Начало этому процессу дает разогревание поверхности лазерным излучением, в результате которого происходит испарение атомов с поверхности. Возникает вопрос, можно ли достигнуть того же при другом способе обработки поверхности, например, используя электронный или ионный пучок, газовый разряд и т. д. На этот вопрос сейчас нельзя ответить однозначно. Возможно, и при других способах воздействия на поверхность можно получить поток слабоионизованного атомного пара с поверхности, но это требует специального исследования. Чтобы подчеркнуть неоднозначный характер взаимодействия высоких потоков энергии с поверхностью твердого тела, мы далее остановимся на режимах взаимодействия лазерного излучения с поверхностью.

Рассматриваемый режим испарения потока атомного пара с поверхности осуществляется при потоках лазерного излучения 10^6—10^7 Вт/см^2. Увеличение этого параметра приводит к новому режиму — лазерному

пробою испаряемого пара, когда вся вкладываемая энергия поглощается далее плазмой, созданной из первой порции испаренного вещества.

Однако и в отсутствие лазерного пробоя не всегда имеется равномерное испарение атомов с поверхности. Поскольку температура поверхности составляет несколько тысяч градусов, она разжижается и возможно выплескивание капель с нее. На рис. 6 представлена развертка по времени для некоторого элемента приповерхностной области в процессе облучения поверхности. Видно, что наряду с плазменным факелом на конечной стадии облучения в представленном случае образуется капля. Ее скорость значительно ниже скорости распространения плазмы, так что на развертке траектория светящейся капли оказывается под малым углом к оси абсцисс. Рис. 7 содержит снимок с большим временем экспозиции. На нем зафиксированы траектории светящихся капель.

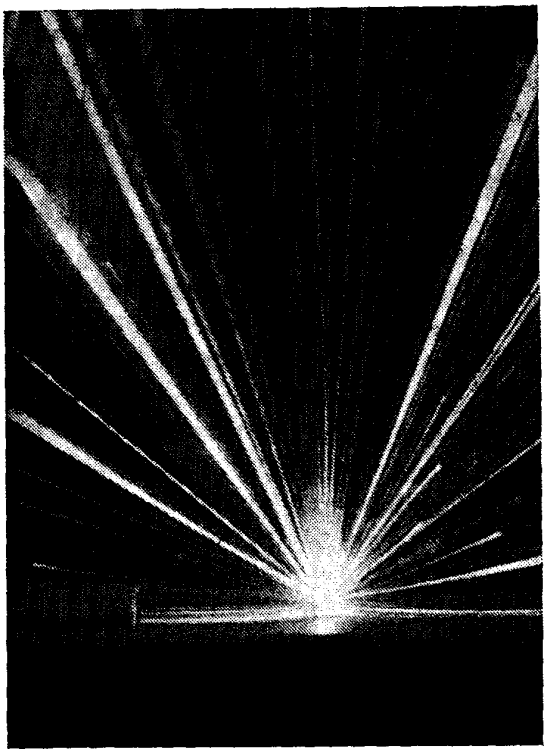

Рис. 7. Свечение жидких частиц плазменного факела при большой экспозиции съемки

Отметим, что выплескивание капель с разогретой поверхности имеет место и в катодном пятне электрической дуги. Все сказанное свидетельствует как о сложности характера взаимодействия высоких потоков энергии с поверхностью, так и об общих закономерностях при использовании различных методов.

Поскольку характер образования рассматриваемых фрактальных нитей носит универсальный характер, возможно их образование в технических приборах и в природе. Коротко остановимся на одной из проблем, где это должно быть существенно — проблеме шаровой молнии. Шаровая молния имеет жесткий каркас [13, 14], и из аналогии с существующими физическими объектами удобной моделью для него является аэрогель [2]. Однако если в качестве каркаса шаровой молнии выбрать изотропный аэрогель, который получается в растворах, то при более детальном рассмотрении мы придем к следующему противоречию. Свечение шаровой молнии имеет пятнистую структуру [14, 15]; это означает, что одновременно существуют множество небольших горячих областей (температура в районе 2000 К, размер порядка 0,1 — 1 мм), создающих излучение. Такие области возникают в результате распространения в среде волн химической реакции [14, 15], которые, в частности, могут вызывать слипание частичек аэрогеля и выделение поверхностной энергии (она составляет ~1 кДж/г). Противоречие состоит в том, что в случае изотропного аэрогеля мы не можем получить размера светящейся области, а это означает, что в конечном итоге процесс должен захватить весь объем аэрогеля. Если представить каркас шаровой молнии как клубок фрактальных нитей, то в этом случае волны химической реакции могут распространиться по отдельным нитям, так что указанное противоречие снимается. К тому же такая модель каркаса шаровой молнии более соответствует характеру ее

образования в атмосферном воздухе. При этом, поскольку плотность материала шаровой молнии составляет $\sim 10^{-4}$ г/см^3, а плотность материала в нитях $\sim 10^{-2}$ г/см^3, сами нити занимают малую часть объема внутри шаровой молнии. Как видно, каркас шаровой молнии по сути дела представляет собой комок паутинок, причем каждая паутинка имеет сложную внутреннюю структуру.

Данная модель является развитием аэрогельной модели шаровой молнии, но она более сложная и может обладать дополнительными свойствами. В частности, эта модель в состоянии объяснить наблюдаемый факт [27] превращения лентообразной или палкообразной шаровой молнии в сферическую и наоборот. Все это показывает, что более глубокое понимание протекающих процессов позволяет глубже проникнуть и в суть наблюдаемых явлений.

Установим связь процессов, протекающих при образовании фрактальных нитей, с лабораторной шаровой молнией, обычно называемой fire ball (огненным шаром). Имеется три способа образования этого объекта, когда основное время он живет при выключенном внешнем источнике.

В первом способе [16—20] огненные шары образуются при разрядке батарей, в которых накоплена энергия порядка 1 МДж. При сдувании загорающейся при этом электрической дуги светящиеся образования размером порядка 10 см могут существовать в атмосфере в течение порядка 1 с. Другой способ [21—25] использует электрическую искру в атмосферном воздухе, содержащем горючую или химически активную примесь. Вкладываемая в искру электрическая энергия составляет несколько сотен джоулей, размер светящихся шаров порядка 1 см, время жизни около 1 с. Третий способ, использованный на рубеже нашего века Тесла и развиваемый в настоящее время [26], имеет в своей основе радиочастотный разряд. Электрический пробой в воздухе создает длинные слабо светящиеся искры. На этих искрах иногда зажигаются сферические образования радиуса порядка 1 см и временем жизни порядка 1 с.

Во всех представленных случаях имеются условия, необходимые для создания рассматриваемых структур. Во-первых, имеет место сильное воздействие на электрод, вызывающее испарение металлического пара. Во-вторых, электрические поля, существующие в системах, способствуют образованию макроскопических структур. Вместе с тем следует отметить низкую воспроизводимость экспериментов по получению светящихся образований в атмосфере. Это свидетельствует о тонкости связей между протекающими процессами.

В заключение отметим, что аэрогельные структуры, образуемые в газе, являются своеобразным физическим объектом со специфическими свойствами. Благодаря этим свойствам такие структуры представляют как физический, так и практический интерес. Характер образования рассматриваемых объектов с аэрогельной структурой свидетельствует об их доступности и возможности возникновения в естественных условиях. Все это привлекает внимание к данному объекту и требует более детального его исследования.

ПРИМЕЧАНИЯ

[1] Отдельные параметры макрочастицы, состоящей из атомов и молекул определенного сорта, монотонно меняются при добавлении новых атомов или молекул. Для кластеров, включающих в себя до сотен атомов или молекул, это не выполняется.

[2] Возможно, такие структуры неоднократно наблюдались ранее. Например, в работе [6] при электрическом взрыве металлических проволочек образовывались паутинообразные разреженные системы с размером элементов порядка 10 нм, которые прикреплялись к стенкам вакуумной камеры и могли существовать в таком состоянии сутками. Однако диагностика ранних экспериментов в предыдущих случаях была недостаточной, чтобы судить о свойствах образуемых структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Aerogels // Ed. J. Fricke.— Berlin a. o.: Springer-Verlag, 1985.
Фрике Й. // В мире науки. 1988. № 8. С. 50; оригинал: // Sci. Amer. 1988. V. 288, No. 5.
2. *Смирнов Б. М.* // УФН. 1987. Т. 152. С. 133; Phys. Rep. 1990. V. 188. P. 1.
3. *Kistler S. S.* // J. Phys. Ghem. 1932. V. 34. P. 52; J. Chem. Phys. 1935. V. 39. P. 79.
4. *Лушников А. А., Негин А.Е., Пахомов А. В.* // Шаровая молния /Под ред. Б. М. Смирнова.— М.: ИВТАН СССР, 1990.— С. 11.
5. *Lushnikov A. A., Negin A.E,, Pakhomov A. V.* // Chem. Phys. Lett. 1990.V. 175. P. 138.
6. *Александров В. Я., Бородин И. П., Киченко Е. В., Подмошенский И. В.* // ЖТФ. 1982. Т. 52. С. 818.
7. *Smirnov B. M.* // Proc. of the 8th Conference of European Physical Society/Ed. F. Pleiter. — Amsterdam, 1990.— P. 83.
8. *Forrest S.* Д., *Witten T.A.* //J. Phys. Ser. A. 1979. V. 12. P. L109.
9. *Лушников А. А., Пахомов А. В., Черняева Г. А.* // ДАН СССР, 1987. Т. 192. С. 86.
10. *Niklasson G. A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1735.
[11] *Ершов А. П., Куперштох А. Б., Коломийчук В. Н.* // Письма ЖТФ. 1990. Т. 16. С. 43.
12. *Kantor Y., Witten T. A.* // J. de Phys. 1984. T. 45. P. L675.
13. *Александров В. Я., Голубев Е. М., Подмошенский И. В.* // ЖТФ. 1982. Т. 52. С. 1987.
14. *Смирнов Б. М.* // УФН. 1986. Т. 149. С. 177; Проблема шаровой молнии.— М.: Наука, 1988.
15. *Smirnov B. M.* // Phys. Rep. 1987. V. 152. P. 177.
16. *Silberg P. A.* // Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 1111.
17. *Silberg P. A.* / Problem of Atmospheric and Space Electricity / Ed. S. C. Corotini.— Amsterdam: Elsevier, 1965.
18. *Golka R. K.* /Proc. of the 9th Intern. Wroclaw Symposium on Electromagnetic Compatibility. — Wroclaw, 1988. P. 59.
19. *Dijkhuis G. C.* // Ned. Tijdsch. Natk. Ser. B. 1985. V. 51. P. 125.
20. *Dijkhuis G. C.* // [18].— P. 166.
[21] *Barry J. D.* // J. Atmospher and Terr. Phys. 1968. V. 3. P. 313.
22. *Барри Дж.* // Природа, 1968. № 12. С. 62.
23. *Барри Дж.* Шаровая молния и четочная молния / Пер. с англ.— М.: Мир, 1983.
24. *Ohtsuki Y. H. Ofuruton H.* // [18].— P. 27.
25. *Ofuruton H., Ohtsuki Y. H.* // Science of Ball Lightning / Eds. Y. H. Ohtsuki.— Singapore a. o.: World Scientific, 1989.— P. 220.
26. *Корум К. Л., Корум Дж. Ф.* // УФН. 1990. Т. 160. вып. 4. С. 47.
27. *Grigorjev A. I., Grigorjeva I. D., Shirjaeva S. 0.* // [25].— P. 88.

Статья поступила 1.10.90 г.