

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТЕПЛОВОЙ ВОЛНЫ ВДОЛЬ ФРАКТАЛЬНОЙ НИТИ

Б. М. Смирнов

Рассмотрен процесс уплотнения структуры аэрогеля и фрактальной нити, заключающийся в сокращении удельной площади внутренней поверхности. Представлены механизмы этого процесса и получены выражения для его скорости. Проанализирован характер распространения тепловой волны уплотнения структуры вдоль фрактальной нити, получены оценки для ее параметров. Данный процесс существует для физики шаровой молнии.

Введение

Восьмидесятые годы были плодотворны в плане исследования нового физического объекта — фрактального агрегата или фрактального кластера. Этот объект (см., например, [1-5]) состоит из твердых связанных частиц нанометровых размеров и имеет размер порядка микронов. Компьютерное моделирование и экспериментальные исследования показали универсальный характер образования фрактальных кластеров в жидкой и газовой фазах. В частности, в газе фрактальные кластеры получают при электрическом взрыве проволоки [6], при испарении нагретой поверхности [7], при лазерном облучении металлической поверхности [8].

Одной из особенностей фрактальных кластеров являются низкая средняя плотность вещества, достигающая 10^{-4} — 10^{-3} плотности материала, и развитая внутренняя поверхность. Наряду с фрактальными кластерами большой интерес представляют макроскопические системы, состоящие из фрактальных кластеров. К ним относятся аэрогель [9, 10], разреженная макроскопическая система с фрактальной структурой, получаемая в растворе, а также недавно полученные в газовой фазе [11] фрактальные нити. Малые элементы обоих объектов являются фрактальными кластерами.

Рассматриваемые объекты характеризуются большой поверхностной энергией. Так, аэрогелю двуокиси кремния с типичной удельной площадью внутренней поверхности $S=1000$ м²/г [9] соответствует удельная поверхностная энергия 2.5 кДж/г. Такая высокая энергия связана с малым средним радиусом частиц в структуре ($r_0=1.5$ нм), в результате чего на поверхности находится 76 % молекул SiO₂ (полное число молекул в одной частице равно 300). При этом размер частицы в структуре зависит от способа получения: чем выше плотность свободных молекул, из которых образуются частицы, тем больше радиус частиц в структуре [12]. Например, фрактальные кластеры, образуемые при электрическом взрыве металлической проволоки, содержат частицы радиуса 3—4 нм [6], тогда как лазерное облучение материала создает фрактальные кластеры с характерным радиусом частиц в них в районе 10 нм. Таким образом, средний размер частиц в рассматриваемых структурах зависит от способа их получения, находясь в пределах 1—10 нм.

Имеется возможность энергосвободения внутри фрактальных систем в результате уменьшения удельной площади внутренней поверхности. Этот процесс носит название процесса уплотнения структуры. Рассмотрим механизмы этого процесса. При температурах, меньших температуры плавления каркаса, он протекает через пар молекул, находящихся вблизи частиц структуры. Эти молекулы испаряются и конденсируются на частицах структуры. При температурах, превышающих температуру плавления материала, структура распадается на отдельные жидкие капли. Соприкосновение и объединение двух капель ведут к уменьшению удельной площади внутренней поверхности.

Введем время рассматриваемого процесса τ (T) на основании формулы

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{S}{\tau}, \quad (1)$$

где S — удельная площадь внутренней поверхности системы, T — температура.

При температурах, меньших температуры плавления, имеется механизм, в результате которого малые частицы испаряются, а большие растут. Это возможно, в частности, за счет излучения частиц, так что температура частиц структуры несколько ниже температуры находящегося в порах газа. При этом чем больше частицы, тем больше их энергопотери и тем ниже их температура. Поэтому потоки испарения с больших частиц меньше, чем с малых, и с учетом процесса конденсации большие частицы растут, а малые уменьшаются, что в итоге приводит к уменьшению удельной площади поверхности частиц.

Очевидно, время процесса уплотнения структуры обратно пропорционально потоку испаряемых молекул, т. е.

$$\frac{1}{\tau} = Ca^2j, \quad (2)$$

где j — поток испаряемых молекул при данной температуре; a^2 — площадь, приходящаяся на одну молекулу на поверхности частицы; C — числовой коэффициент.

При этом $a = (AN_0/\rho)^{1/3}$, где A — молекулярный вес молекулы, N_0 — число Авогадро, ρ — плотность материала. Кроме того, поток испаряемых молекул $j = N\bar{v}/4$, где $N(T)$ — плотность молекул насыщенного пара при данной температуре, \bar{v} — тепловая скорость молекул.

В работе [13] было измерено время процесса уплотнения структуры для аэрогеля двуокиси кремния в области температур 1150—1225 °С. Использование экспериментальных данных дает для числового коэффициента в формуле (2) $C = 2.10^{-4.0 \pm 0.2}$. Эта формула для аэрогеля двуокиси кремния в широкой области температур дает

$$\tau = 8.2 \cdot 10^{-18} \exp(\Delta H/T), \quad (3)$$

где время выражено в секундах, $\Delta H = 6.7 \cdot 10^4$ К — энергия испарения молекулы [14].

На рис. 1 приведены экспериментальные значения [13] времени уплотнения структуры аэрогеля SiO₂ вместе с подсчитанными по формуле (3).

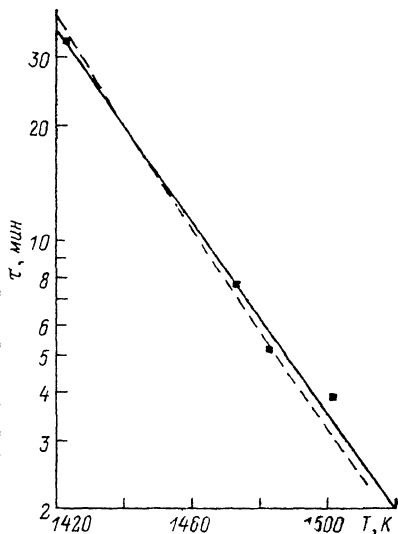


Рис. 1. Время уплотнения структуры в аэрогеле двуокиси кремния как функция температуры.

Значки — эксперимент [13], сплошная линия аппроксимирует эти данные, штриховая — расчет по формуле (3).

Рассмотрим другой механизм уплотнения структуры, относящийся к жидким частицам. Константа скорости соединения двух жидких частиц определяется их прямыми столкновениями и равна

$$k = \sqrt{\frac{8T}{\pi\mu}} \pi (r_1^2 + r_2^2),$$

где r_1, r_2 — радиус сталкивающихся частиц; μ — их приведенная масса; T — температура.

Считая, что функция распределения частиц по массам m имеет вид $f(m) \sim \sim \exp(-m/\bar{m})$, где $\bar{m} = 4\pi r_0^3 \rho_0 / 3$ — средняя масса, ρ_0 — плотность материала, имеем [12]

$$k = 10 \sqrt{\frac{T r_0}{\rho_0}}. \quad (4)$$

Используя уравнение баланса для плотности N жидких частиц и учитывая, что в процессе эволюции системы $N r_0^3 = \text{const}$, имеем характер измерения плотности со временем t

$$\frac{1}{N^{2/3}} = \frac{1}{N_0^{2/3}} + k_0 N_0^{1/3} t, \quad (5)$$

где N_0, k_0 — плотность частиц и константа скорости процесса в начальный момент времени.

Отсюда удельная площадь внутренней поверхности S меняется со временем по закону

$$S = S_0 / (1 + \nu_0 t)^{0.4}, \quad (6)$$

где $\nu_0 = k_0 N_0$ и S_0 — удельная площадь внутренней поверхности в начальный момент времени.

Отметим высокую скорость этого процесса. Например, для аэрогеля SiO_2 с типичной удельной поверхностью $S = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ($r_0 = 1.5 \text{ нм}$) и средней плотностью аэрогеля $10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ имеем $\nu_0 = 9 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Тепловая волна уплотнения структуры фрактальной нити

Поверхностная энергия аэрогеля или фрактальной нити может быть выделена в процессе уплотнения структуры, что вызовет тепловой взрыв аэрогеля или возникновение тепловой волны, распространяющейся вдоль фрактальной нити. Последний процесс, видимо, может реализоваться в естественных условиях, и поэтому далее сосредоточим на нем внимание. При проведении оценки выберем параметры нити в соответствии с экспериментом [11]: радиус 20 мкм, средняя плотность материала $10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$. В качестве материала выберем двуокись кремния, ибо его аэрогель является самым распространенным, что дает нам необходимую информацию. При этом температура плавления двуокиси кремния 1993 К, температура кипения (при которой плотность насыщенных паров равна 1 атм) составляет 2250 К [13].

Оценки показывают, что, пока температура рассматриваемой нити меньше температуры плавления, скорость энерговыделения меньше скорости теплоотвода за счет теплопроводности воздуха. Поэтому если температура фронта волны меньше температуры плавления материала, то рассматриваемая тепловая волна не может существовать. Таким образом, на фронте тепловой волны протекают следующие процессы. Как только температура структуры превысит температуру плавления, она распадается на отдельные жидкие капли. Эти капли, сталкиваясь друг с другом, объединяются. В результате этого удельная площадь внутренней поверхности системы падает и выделяется поверхностная энергия, которая идет на разогревание капли. Капля испускает молекулы и охлаждается до температуры окружающего пара, так что потоки конденсирующихся и испаряющихся молекул на капле сравниваются. Тем самым выделяемая поверхностная энергия переходит в энергию испаренных молекул.

которые конденсируются в частицах структуры в более холодной области и разогревают их. Так происходит перенос энергии в волне.

Представим некоторые числовые параметры процесса, которые позволят дать представление о нем. Ориентируясь на параметры аэрогеля двуокиси кремния, примем, что теплоемкость двуокиси кремния, равная $0.75 \text{ Дж/г} \cdot \text{К}$ [14], не меняется с температурой, и используем значение температуры плавления двуокиси кремния 1993 К и кипения 2250 К [15]. Пусть на начальной стадии удельная площадь внутренней поверхности структуры в соответствии с экспериментом [4] составляет $740 \text{ м}^2/\text{г}$, т. е. средний радиус частиц структуры равен 1.9 нм , они содержат примерно 630 молекул и более половины из них находятся на поверхности. После объединения частиц испарится 80 молекул (7% молекул в каплях) и удельная площадь внутренней поверхности сократится на 19% .

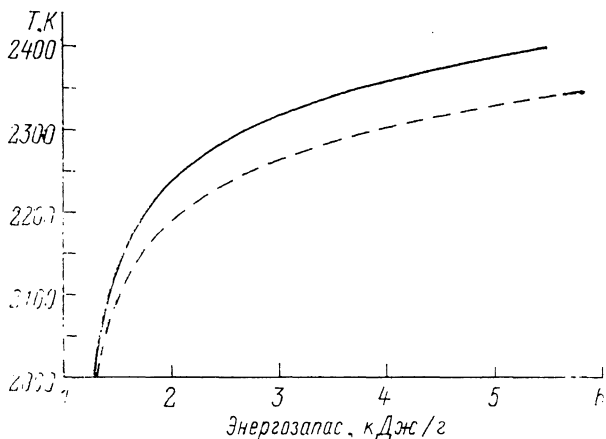


Рис. 2. Температура на фронте тепловой волны, распространяющейся вдоль фрактальной нити двуокиси кремния, рассчитанная в предположении, что половина (сплошная линия) или четверть (штриховая линия) испаренных молекул двуокиси кремния остается внутри нити.

Процесс распространения тепловой волны имеет порог. Для существования тепловой волны необходимо, чтобы температура на фронте волны превышала температуру плавления материала. Для двуокиси кремния это отвечает условию, что удельная площадь внутренней поверхности структуры превышает $370 \text{ м}^2/\text{г}$, т. е. средний радиус частиц в структуре менее 3.8 нм . Это условие не выполняется для фрактальных нитей, полученных лазерным облучением металлической поверхности, и, видимо, должно выполняться при электрическом воздействии на поверхность, приводящем к образованию более разреженной плазмы.

Проанализируем баланс энергии в рассматриваемом процессе. Поскольку средняя плотность в нити значительно превышает плотность воздуха, то теплоемкостью воздуха можно пренебречь. Выделяемая внутренняя энергия тратится на нагревание и плавление структуры, а также создание пара. Часть пара уходит за пределы нити и вблизи нити находится пар, плотность которого на расстоянии порядка радиуса нити того же масштаба, что и внутри нити. Оценка дает, что в поперечном направлении уходит

$$\xi \sim \frac{\lambda}{R} \frac{r_0}{R} \frac{\rho_0}{\bar{\rho}}$$

часть испускаемых поверхностью молекул. Здесь λ — длина пробега молекул относительно столкновения с частицами ($\lambda \sim 1 \text{ мкм}$), R — радиус нити, r_0 — радиус частиц в структуре, ρ_0 — плотность конденсированного материала, $\bar{\rho}$ — средняя плотность материала в структуре. При рассматриваемых условиях имеем $\lambda/R \sim 0.1$, $r_0/R \sim 10^{-4}$, $\rho_0/\bar{\rho} \sim 10^2$, т. е. $\xi \sim 10^{-3}$. Поток вдоль нити составляет порядка λ/L потока испаряемых молекул, где L — характерный размер, на котором меняются параметры тепловой волны. Принимая $L \sim R$,

находим, что поток пара в поперечном направлении при рассматриваемых условиях относительно мал, что обеспечивает существование тепловой волны.

Таким образом, внутренняя энергия в тепловой волне тратится на нагревание частиц структуры до температуры, превышающей температуру плавления материала, и на создание насыщенного пара материала внутри и снаружи нити. Для двуокиси кремния второй канал вносит малый вклад ($\sim 1\%$) в баланс энергии при температуре плавления (2000 К) и дает тот же вклад, что и первый канал, при температуре кипения (2250 К). На рис. 2 представлен результат расчета температуры системы в этом случае с использованием предположения, что снаружи нити находится такое же количество пара, что и внутри.

Оценим скорость распространения тепловой волны и протяженность ее фронта. Отметим, что при рассматриваемых условиях длина пробега молекул материала ~ 1 мкм, определяемая поглощением частицами материала, не сильно отличается от длины пробега молекул в воздухе. Будем считать, что

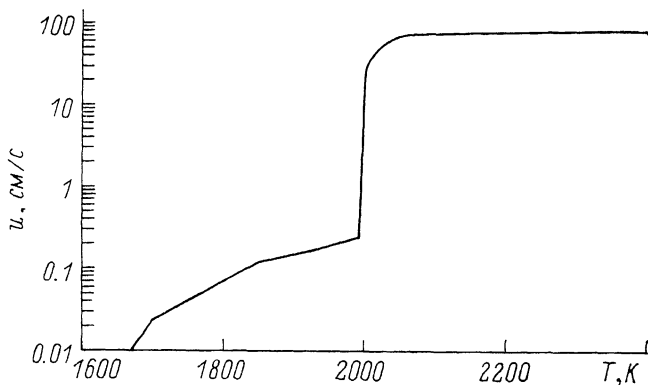


Рис. 3. Скорость тепловой волны, распространяющейся в пористой структуре двуокиси кремния (аэрогеле или фрактальной нити) как функция температуры на фронте волны.

теплоотвод обусловлен теплопроводностью воздуха. Выделяемая в отдельном элементе нити энергия может быть отведена за счет теплопроводности воздуха за время $\sim 10^{-4}$ с. За это время отдельная молекула, поглощаясь и испаряясь частицами нити, пройдет путь ~ 100 мкм. Это и есть протяженность фронта тепловой волны. Соответственно ее скорость порядка 100 см/с (рис. 3). Таким образом, длина горячей зоны того же масштаба, что и ее ширина (за время существования область, содержащая жидкие капли, несколько расширяется).

Заметим, что при высоких температурах (в случае SiO_2 для $T > 2200$ К) определенный вклад в остывание горячей зоны может вносить уход атомов материала из горячей зоны. Однако этот эффект прекращается, как только температура опустится ниже указанной. Более того, при низких температурах возникает обратный поток молекул материала в зону, занятую частицами. Конденсируясь на частицах, молекулы материала возвращают унесенную ими ранее энергию. Поэтому перенос тепла атомами материала не имеет принципиального значения.

Заключение

Таким образом, при определенных условиях вдоль фрактальной нити может распространяться тепловая волна, которая создает зону с температурой, близкой к 2000 К. Эта зона является источником света. Такой эффект, видимо, лежит в основе шаровой молнии. Действительно, при электрических процессах в атмосфере происходит испарение материала поверхности Земли или находящихся на ней объектов. При наличии электрических полей в атмосфере релаксация испаренного слабоионизованного пара приводит к образованию фрактальных нитей. Клубок фрактальных нитей составляет каркас шаровой молнии, а тепловые волны уплотнения структуры, распространяющиеся вдоль

отдельных нитей, создают свечение шаровой молнии [4, 16]. Проведенный анализ позволяет представить способ для экспериментального моделирования шаровой молнии с помощью клубка фрактальных нитей.

Список литературы

- [1] Kinetics of Aggregation and Gelation // Ed. by F. Family, D. P. Landau. Amsterdam: North Holland, 1984.
- [2] Fractals in Physics // Ed. by L. Pietronero, E. Tosatti. Amsterdam: North Holland, 1986 (Фракталы в физике. Пер. с англ. М.: Мир, 1988).
- [3] Vicsek T. Fractal Growth Phenomena. Singapore: World Scientific, 1989.
- [4] Смирнов Б. М. // УФН. 1986. Т. 149. С. 177—206.
- [5] Smirnov B. M. // Phys. Rep. 1990. Vol. 188. P. 1—78.
- [6] Forrest S. R., Witten T. A. // J. Phys. 1979. Ser. A. Vol. 12. P. L109—L112.
- [7] Niklasson G. A., Torebring A., Larsson C. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 60. P. 1735—1741.
- [8] Лушников А. А., Пахомов А. В., Черняева Г. А. // ДАН СССР. 1987. Т. 292. № 1. С. 86—89.
- [9] Фрике Й. // В мире науки. 1988. № 8. С. 50 (Sci. Amer. 1988. Vol. 288. N 5. P. 29). Aerogels // Ed. by Fricke J. Berlin: Springer Verlag, 1985.
- [10] Смирнов Б. М. // УФН. 1987. Т. 152. С. 133—161.
- [11] Lushnikov A. A., Negin A. E., Pakhomov A. V. // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 178. P. 135—138.
- [12] Smirnov B. M. // Trends in Physics. Book of Abstracts of VIII General Conf. of Europ. Phys. Soc. / Ed. F. Pleiter. Amsterdam, 1990. P. 83.
- [13] Mulder C. A. M., van Lierop J. G. // Aerogels / Ed. J. Fricke. Berlin: Springer Verlag, 1986. P. 68—72.
- [14] Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
- [15] Ефимов А. И., Белорукова Л. П., Василькова И. В., Чечев В. П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983.
- [16] Смирнов Б. М. // УФН. 1990. Т. 160. № 4. С. 1—46.

Институт высоких температур
Москва

Поступило в Редакцию
20 ноября 1990 г.
В окончательной редакции
27 мая 1991 г.