

Е.А. Смородов, Р.И. Галиахметов, М.А. Ильгамов

ФИЗИКА И ХИМИЯ КАВИТАЦИИ

НАУКА

Физика и химия кавитации

Е.А. Смородов, Р.Н. Галиахметов, М.А. Ильгамов

Оглавление

Введение

1. Термины и определения. Способы возбуждения кавитации. Динамика кавитационного пузырька.
2. Многопузырьковая и однопузырьковая сонолюминесценция.
3. Ядерный синтез и кавитация.
 - 3.1. Низкотемпературный ядерный синтез.
 - 3.2. Наблюдения реакций ядерного синтеза при различных физических воздействиях.
 - 3.3. Соносинтез.
4. Методы повышения кумуляции энергии в газовых пузырьках.
5. Кумуляция энергии в газовом пузырьке при ударном сжатии.
 - 5.1. Динамика газового пузырька в высоковязкой жидкости при ударном воздействии.
 - 5.2. Экспериментальное исследование ударного сжатия пузырька дейтерия в вязкой жидкости.
 - 5.3. Оценка нейтронного выхода при ударном сжатии дейтериевого пузырька в нелетучей жидкости.
6. Приближенная теория одноразового схлопывания полости и устойчивости ее сферической формы при сжатии в жидкости.
7. Модели одноразового схлопывания полости и устойчивости ее сферической формы.
8. Электрические явления при кавитации.
 - 8.1 Электрические гипотезы природы кавитационных явлений.
 - 8.2 Строение жидкостей и кавитация.
 - 8.3. Дипольно-ориентационная модель ускорения химических процессов под действием кавитации.
9. Химические эффекты кавитации. Экспериментальное подтверждение дипольно-релаксационной гипотезы ускорения химических процессов при кавитации.

Введение

Предлагаемая вниманию читателей книга посвящена во многом спорной и недостаточно изученной теме – определению пределов концентрации энергии (кумуляции) при нелинейном сжатии газовых пузырьков под действием переменного внешнего давления и изучению природы физико-химических эффектов, сопровождающих такое сжатие. Актуальность темы приобрела особую остроту после сообщений о возможности инициирования термоядерных реакций в этих условиях.

В книге рассматриваются различные методы акустической и гидродинамической кумуляции энергии при кавитации, проводится обзор научных публикаций по этой теме по 2006 год включительно. С учетом того, что имеются обширные обзоры по этой тематике, мы основное внимание уделили самым последним публикациям, не успевшим попасть в обзоры и во многих аспектах являющихся спорными. Тем не менее, авторы далеки от так называемой «альтернативной» науки и все эффекты рассматриваются исключительно с позиций современной физики. В частности, рассматриваемый в четвертой главе холодный ядерный синтез, ставший нарицательным среди физиков, имеет целью показать, что далеко не все каналы ядерного синтеза изучены, а все экспериментальные факты, обсуждаемые в этой книге, приводятся на основании публикаций в ведущих физических журналах.

В разделах 6 и 7 ... (М.А. Ильгамов)

В заключительной части книги проведен всесторонний анализ механизма звукохимического действия кавитации. На основе собственных теоретических и экспериментальных исследований и изучения многочисленных научных публикаций, посвященных синтезу различных соединений при акустическом воздействии, авторы предлагают свою гипотезу протекания звукохимических реакций, которая приводится в данной книге.

Сопоставление результатов, полученных различными исследователями, с теоретическими разработками авторов позволяют не только объяснить полученные эффекты акустической кавитации, но, что очень важно, предсказывать возможные эффекты акустического воздействия на конкретные реагенты и химические процессы.

Авторы старались избегать использования сложной математики при описании физических процессов и изложение материала основано на физически понятных представлениях, что должно расширить круг читателей, интересующихся проблемами звукохимии и соносинтеза.

Разделы 1-5 написаны Е.А. Смородовым, разделы 6 и 7, посвященные вопросам устойчивости формы кавитационных пузырьков, – М.А. Ильгамовым, раздел 8 написан совместно Е.А. Смородовым и Р.Н. Галиахметовым, раздел 9 о химическом действии кавитации – Р.Н. Галиахметовым.

1. Термины и определения. Способы возбуждения кавитации. Динамика кавитационного пузырька

Физические и химические процессы, сопровождающие кумуляцию энергии в газовом пузырьке при его быстром сжатии, обычно связывают с акустической кавитацией. Поэтому терминология, принятая для описания кавитационных эффектов, также явно указывают на их акустическую природу. Примерами могут служить термины звукохимия, звуколюминесценция, или их англоязычные синонимы - сонолюминесценция, сонохимия, а также новый термин, не имеющий адекватного аналога на русском языке «sonofusion», т.е. «звуковая» термоядерная реакция, соносинтез. Устоявшаяся акустическая терминология при описании кавитационных процессов объясняется историей развития исследований кавитации и исторически связана с тем фактом, что впервые целенаправленные экспериментальные и теоретические исследования проводились именно при воздействии акустических колебаний на жидкие среды. Использование акустических волн для возбуждения кавитации оказалось наиболее удобным методом для исследований кавитационных явлений в лабораторных условиях.

Исследования акустической кавитации позволяют получать наиболее адекватные результаты по воспроизводимости условий эксперимента, а также дают возможность проведения измерений физических параметров в кавитационной области. Заметим, однако, что близкие по природе физико-химические эффекты имеют место и при целом ряде воздействий другой физической природы, таких как лазерная кавитация, гидродинамическая кавитация, электрогидравлический взрыв, ударное механическое воздействие на взвесь пузырьков в жидкости и т.п. Тем не менее, устоявшаяся акустическая терминология широко используется и в настоящее время, поэтому мы также будем пользоваться этими общепринятыми терминами.

По способу возбуждения кавитации все процессы можно условно разделить на периодические воздействия (акустическая кавитация), однократное воздействие (гидродинамическая кавитация в потоке, трубки Вентури, лазер-

ная кавитация, электрогидравлический взрыв, механический (гидравлический) удар и пр.) и смешанное воздействие (гидродинамические сирены и свистки, роторные аппараты различной конструкции).

Акустическая кавитация – процесс образования, роста, периодических пульсаций и последующего схлопывания газового пузырька в жидкости под воздействием периодически изменяющегося давления. Частота пульсаций давления в жидкости может быть различной – от десятков герц до десятков мегагерц. В каждом частотном диапазоне используется специфический тип преобразователя электрических колебаний в акустические. На низких частотах (10-5000 Гц) используются, как правило, электромагнитные или механические преобразователи. Низкая частота (большая длина волны) затрудняют использование в этом диапазоне частот резонансных явлений системы излучатель-жидкость, что обуславливает низкую эффективность накачки энергии в жидкую среду.

В частотном диапазоне 5-50 кГц используются магнитострикционные излучатели, работающие в резонансном режиме. Этому способствуют оптимальные с точки зрения конструкций излучателей геометрические размеры волноводной системы, составляющие от нескольких сантиметров до десятков сантиметров.

На более высоких ультразвуковых частотах используются, как правило, пьезоэлектрические излучатели. Благодаря малой длине волны в этом частотном диапазоне становится возможной эффективная фокусировка ультразвука, что может быть использовано для получения мощных ультразвуковых полей.

Общим для акустических способов создания кавитации является то, что кавитация возбуждается и развивается в одной выделенной области жидкости, называемой кавитационной областью или кавитационным облаком. Таким образом, воздействие на элемент объема газожидкостной среды осуществляется многократно, что приводит к постепенным изменениям ее свойств (газонасыщенность, размеры пузырьков, температура), причем эти изменения практически неконтролируемы. Изменение свойств среды, в свою очередь,

приводит к изменению характера кавитационного воздействия. Поэтому исследование физической природы кавитационных явлений и изучение динамики пузырьков в составе кавитационного облака является достаточно сложным и неудобным.

Значительный прорыв в экспериментальной технике исследований явлений ультразвуковой кавитации был осуществлен при открытии в 1990 году явления устойчивых пульсаций одиночного газового пузырька. В литературе обычно это явление связывается с сонолюминесценцией и поэтому всю совокупность явлений принято называть SBSL (Single-Bubble SonoLuminescence).

Кавитация в потоке жидкости наблюдается в том случае, когда происходит быстрое изменение скорости потока. Изменение скорости влечет за собой, согласно уравнениям гидродинамики, изменение давления в жидкости, которое приводит к росту и последующему схлопыванию газовых пузырьков. Основным отличием от акустической кавитации является однократное воздействие на исходный микропузырек («зародыш» кавитации), поэтому резонансные методы накопления энергии газовым пузырьком в этом случае не реализуются. Существенно также, что в данном случае нет «облака» пузырьков, которые уносятся потоком жидкости, и, таким образом, нет процесса «развития» кавитации. Динамика кавитационного процесса не изменяется и однозначно определяется свойствами жидкости и характером течения. Тем не менее, изучение подобных процессов достаточно сложно, в первую очередь, из-за сложностей воспроизводимости состава и структуры кавитационных зародышей в жидкости, а также стохастических турбулентных пульсаций потока. Техническое применение в различных областях промышленности нашли кавитационные устройства в виде сужающихся трубок и гидродинамических свистков.

Возбуждение кавитационных явлений однократным воздействием – совокупность методов сообщения энергии газовому пузырьку при единичном акте физического воздействия на неподвижную жидкость. При этом пузырек может создаваться или в процессе воздействия (лазерный импульс, электрогидравлический взрыв) или вводиться в жидкость специально (поршневое

воздействие при механическом ударе). Состав парогазовой смеси в первом случае практически неконтролируем, в то время как при ударном воздействии состав газа и начальные размеры пузырька могут быть однозначно заданы, что является большим преимуществом этого метода при изучении кавитационных явлений.

Смешанные методы возбуждения кавитации – возбуждение пульсаций давления в потоке жидкости с использованием периодического изменения скорости потока жидкости, осуществляемого механическими устройствами различной конструкции. Благодаря простоте конструкции, большой мощности и производительности такие аппараты применяются во многих технологических процессах, связанных с массообменными процессами. Наибольшее распространение получили гидродинамические сирены, свистки, роторные гидродинамические аппараты.

Большая часть кавитационных эффектов связана с высокой концентрацией (кумуляцией) энергии в очень небольшом объеме газообразной и жидкой среды. В ряде работ отмечается, что кавитационная кумуляция энергии является наиболее эффективным способом кумуляции из всех известных методов концентрации энергии и достигает величины 10^{12} . В данном случае речь идет об отношении плотности энергии в кавитационном пузырьке к плотности энергии акустического поля.

Высокая плотность энергии в кавитационном пузырьке объясняется в первую очередь очень малым объемом вещества в момент достижения пузырьком минимального радиуса. По данным разных авторов, радиус пузырька при ультразвуковой (УЗ) кавитации в конце сжатия $R_{\min}$, как правило, находится в пределах 10^{-7} – 10^{-8} м при равновесном (начальном) радиусе $R_0 = (1-10) \cdot 10^{-6}$ м. Таким образом, изменение объема пузырька (и плотности газа) составляет не менее 1000, что и вызывает экстремальную концентрацию первоначально запасенной пузырьком энергии.

Энергия запасается при расширении пузырька от равновесного радиуса R_0 до максимального радиуса $R_{\max}$ под воздействием растягивающих сил, возникающих в жидкости в фазе разрежения акустической волны. Величину

запасенной энергии можно оценить как $W = \Delta V \cdot P_0$, где ΔV – изменение объема пузырька при уменьшении его радиуса с $R_{\max}$ до $R_{\min}$, P_0 – давление в окружающей жидкости, которое при акустической кавитации можно принять равным статическому давлению. Если принять условие, $R_{\max} \gg R_{\min}$, что обычно имеет место при кавитации, то для энергии получим

$$W = \frac{4}{3} \pi R_{\max}^3 \cdot P_0. \quad (1.1)$$

Оценки по (1.1) для характерных при УЗ кавитации максимальных размерах пузырька $R_{\max} = 100$ мкм, и $P_0 = 0,1$ МПа дают $W = 4 \cdot 10^{-7}$ Дж. При сжатии такого пузырька до $R_{\min} = 0,1$ мкм плотность энергии составит 10^{15} Дж/м³, что при адиабатическом нагреве идеального газа соответствует температуре более 45 000 К. С учетом того, что при обычных для УЗ кавитации интенсивностях звуковых волн около $I = 50-100$ Вт/см², что соответствует плотности акустической энергии порядка $B = I/c = 500$ Дж/м³, значение кумуляции энергии будет составлять $10^{15}/500 = 2 \cdot 10^{12}$.

Явление кумуляции энергии кавитационным пузырьком на качественном уровне легко объяснимо. Эффект заключается в том, что первоначально запасенная энергия преобразуется вначале в кинетическую энергию жидкости, сферически-симметричное движение которой по направлению к центру пузырька обуславливает бесконечное (для вакуумного пузырька) увеличение скорости сжатия, что выражается в появлении сингулярностей в решениях гидродинамических уравнений. Разумеется, физически бесконечные скорости сжатия не реализуются, чему препятствуют множество факторов, важнейшими из которых являются нарушение сферичности движения, тепломассобмен между газом и жидкостью, эндотермические химические реакции в содержимом пузырька, излучение фотонов и т.д.

Тем не менее, термодинамические параметры среды в момент коллапса пузырька достигают чрезвычайно высоких значений. По-видимому, следует считать экспериментально доказанным, что температура в пузырьке может достигать, по меньшей мере, 20 тысяч градусов [1-6].

Несмотря на то, что экспериментальное получение высокоэнергетичных кавитационных эффектов не представляет больших трудностей, а имеющийся экспериментальный материал весьма обширен, до настоящего времени не создано полностью адекватной физической модели процессов, сопровождающих пульсации кавитационного пузырька. Трудности интерпретации во многом связаны с чрезвычайно широким диапазоном изменений объема пузырька, плотности и температуры газа, а также малыми характерными интервалами времени (доли наносекунд).

Можно предположить, что в этих условиях практически невозможно описать весь комплекс происходящих процессов в рамках какой-либо одной модели. Так, например, уравнения гидродинамики становятся малопригодными для описания конечной стадии сжатия пузырька, поскольку минимальный размер пузырька близок к размерам кластеров молекул жидкости, и условия сплошности среды становятся неприменимо.

Уравнение состояния газа при плотности, превышающей плотность жидкости и при температуре в десятки тысяч градусов также не может быть описано с точностью, достаточной для количественных оценок термодинамических параметров газа в конце сжатия. Положение еще более осложняется, если принять во внимание процессы тепломассообмена между газом и жидкостью, а также сжимаемость жидкости, которая приводит к потерям энергии пузырьком с ударными волнами.

Поведение газового пузырька в жидкости может быть различным – чисто сферические пульсации, возникновение колебаний поверхности пузырька, при которых происходит нарушение сферической симметрии движения, трансляционное движение, взаимодействие и дробление пузырьков на более мелкие, возникновение кумулятивных микроструй и т.д.

Наиболее разработана теория пульсаций одиночного сферического кавитационного пузырька, т.е. расположенного вдали от других пузырьков и других микрочастиц, стенок сосуда и свободной поверхности жидкости.

Впервые математическое описание процесса сжатия такого пузырька получил Рэлей. Он исследовал динамику пустого (вакуумного) пузырька,

причем его модель учитывала только инерциальные силы и пренебрегала вязкостью, поверхностным натяжением жидкости и давлением парогazовой смеси внутри пузырька и имела вид:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = -\frac{P_0}{\rho} \quad (1.2)$$

при начальных условиях:

$$\begin{aligned} R(0) &= R_0 \\ \dot{R}(0) &= \dot{R}_0 \end{aligned}$$

где $R(t)$ – текущий радиус пузырька, а точки обозначают производные по времени t , P_0 – статическое давление в жидкости, ρ – ее плотность.

Интегрируя уравнение один раз, получим закон нарастания скорости при схлопывании пузырька:

$$\dot{R}^2(t) = \frac{2P_0}{3\rho} \left(\frac{R_0^3}{R^3} - 1 \right) \quad (1.3)$$

Интегрирование уравнения (1.3) дает время τ схлопывания пузырька:

$$\tau = 0,915R_0 \sqrt{\frac{\rho}{P_0}} \quad (1.4)$$

Учет давления газа в пузырьке и изменяющегося давления в жидкости, а также вязкости и поверхностного натяжения, позволяет получить более универсальное уравнение динамики кавитационного пузырька, называемое уравнением Рэлея-Плессета:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{\rho} \left(P_g - P_0 - P(t) - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu\dot{R}}{R} \right) = 0 \quad (1.5)$$

где

P_g - давление газовой смеси в пузырьке,

$P(t)$ – внешнее переменное давление,

μ – коэффициент вязкости жидкости,

σ - коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Уравнение (1.5) не решается в квадратурах, однако его численное решение не представляет больших сложностей. Для этого необходимо задать вид функций P_g и $P(t)$ и начальные условия, например в форме (1.2).

Давление газовой смеси в пузырьке P_g складывается из собственно давления газа и давления паров жидкости P_s , которое часто принимают постоянным и равным давлению насыщенных паров жидкости при данной температуре. Давление газа зависит от вида термодинамического процесса, принятого в конкретной модели движения пузырька. Процесс сжатия обычно считается адиабатическим с показателем адиабаты γ , и это находит хорошее совпадение с результатами экспериментов. В этом случае P_g вычисляется по соотношению

$$P_g = P_s + \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} \quad (1.6)$$

Внешнее переменное давление $P(t)$ может быть произвольной функцией. Например, с функцией вида $P(t) = P_m \sin(\omega t)$ уравнение (1.5) описывает акустическую кавитацию с частотой колебаний давления $f = \omega/2\pi$ и амплитудой звукового давления P_m . В более общем виде внешнее давление можно представить в виде $P(t) = P_m \varphi(t)$, где $\varphi(t)$ – безразмерная функция времени.

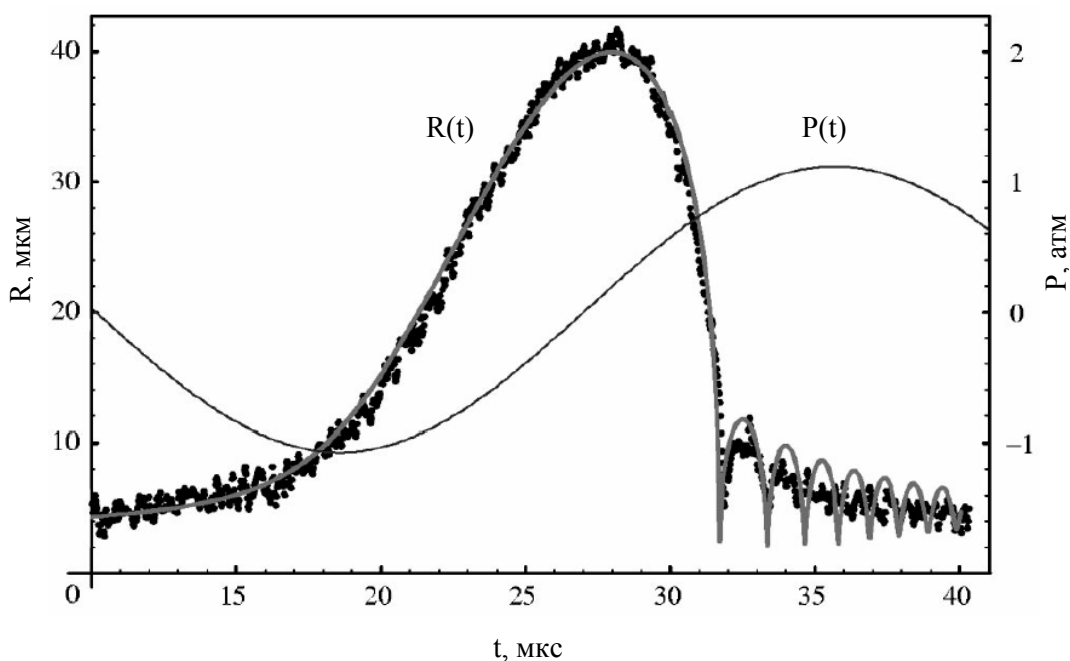


Рис.1.1. Сравнение расчета пульсации газового пузырька согласно уравнению Рэлея-Плессета (сплошная линия) и эксперимента по светорассеянию Ми [7].

При непериодических нагрузках, например при ударе, фронт и спад ударного импульса описываются экспоненциальными функциями вида $\varphi(t)=1-\exp(-t/\tau_\phi)$ и $\varphi(t)=\exp(-(t_0-t)/\tau_c)$ соответственно, где характерные времена τ_ϕ и τ_c определяют скорость нарастания фронта и спада импульса давления.

Уравнение Рэлея-Плессета хорошо описывает динамику пульсаций газового пузырька в процессе его расширения и большей части фазы сжатия. На рис.1.1 представлено сравнение экспериментальных данных по изменению радиуса пузырька, произведенных по светорассеянию Ми на кавитационном пузырьке с расчетными данными, полученными по модели Рэлея-Плессета. Как следует из графиков, расчетные данные и эксперимент хорошо совпадают практически на всем временном периоде, за исключением последней стадии сжатия длительностью в десятки наносекунд. Здесь и далее мы будем иметь ввиду первое по времени сжатие, при котором и происходят наиболее интересные с точки зрения физики и химии процессы. Вторичные пульсации («отскоки») представляют интерес при анализе устойчивости формы пузырька, однако, как правило, экстремальные состояния вещества при повторных пульсациях не достигаются [7].

На рис.1.2 показаны результаты расчетов для одиночного стабильно пульсирующего пузырька (SBSL) в воде. В верхней части графика на горизонтальной линии цифрами от 1 до 10 отмечены характерные интервалы, на которых используется своя физическая модель сжатия согласно [7]. Справа вверху более детально показана динамика заключительной стадии сжатия (последние 60 нс).

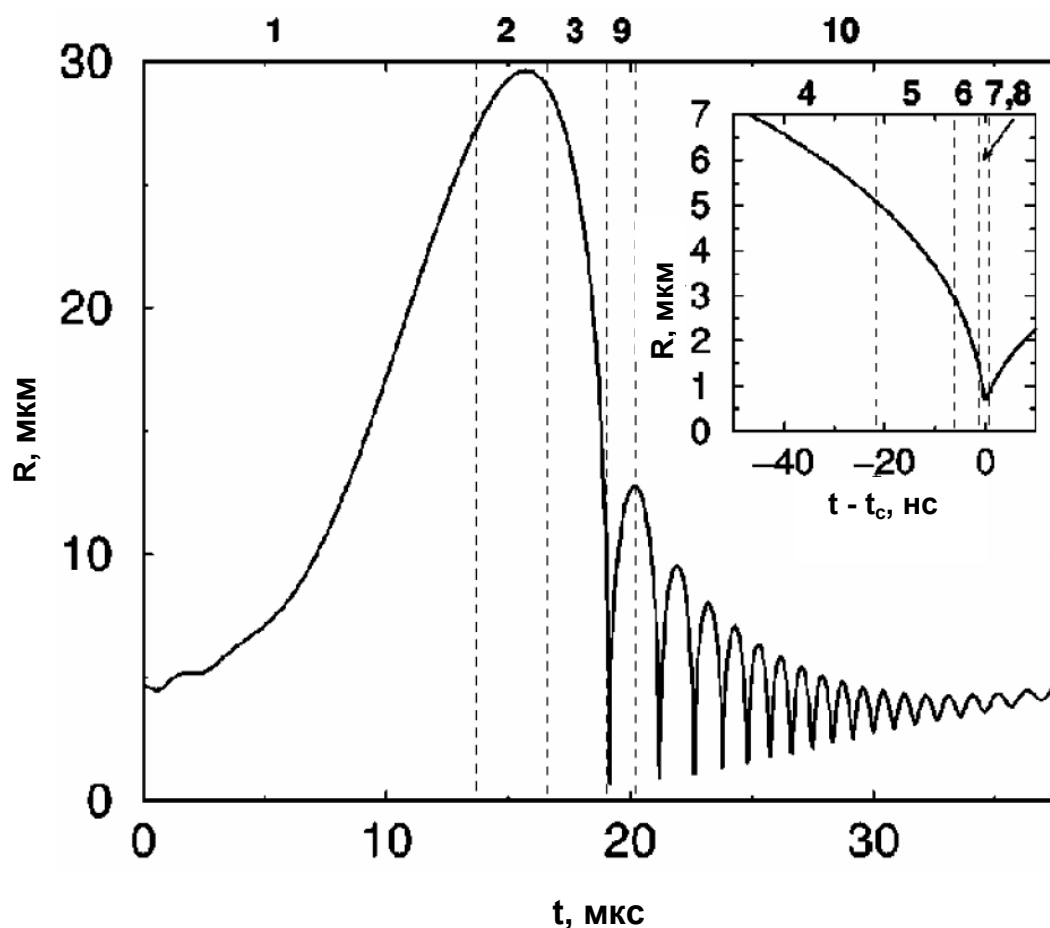


Рис.1.2. Один цикл колебаний кавитационного пузырька при $R_0=4,5\text{ мкм}$, $P_m=1,2\text{ бар}$, $f=26\text{ кГц}$. Вверху справа показана заключительная стадия сжатия [7].

Согласно [7] весь цикл пульсации пузырька состоит из 10 интервалов, в течение которых протекают характерные термодинамические процессы (рис.1.2). Для определенности взят пример колебаний аргонового пузырька в режиме SBSL из работ [8,9] при $R_0=4,5\text{ мкм}$, $f=26,5\text{ кГц}$ и $P_a=1,2\text{ бар}$. При температуре жидкости 22°C пузырек содержит приблизительно 10^{10} атомов аргона и приблизительно $2 \cdot 10^8$ молекул воды. Интервалы цикла характеризуются следующими процессами.

1. Расширение пузырька. Сравнительно медленный рост радиуса пузырька и понижение давления в нем в течение почти половины цикла (15 мкс). В этой фазе имеет место тепловое и диффузионное равновесие между газом и жидкостью. Снижение давления приводит к испарению жидкости и диффузии растворенного газа со стенки пузырька, увеличивая тем самым общее число молекул в пузырьке.

2. Достижение максимального радиуса ($R_{\max}=7R_0$). Число молекул аргона в пузырьке немного больше, чем в начале расширения, но число молекул воды, испарившейся в фазе расширения, достигает 10^{11} . Давление в пузырьке начинает увеличиваться и диффузия пара в пузырек прекращается.

3. Рэлеевское сжатие. Начинается ускоренное движение стенки пузырька к его центру. Даже с учетом увеличившегося числа молекул в пузырьке давление в нем еще мало и сжатие происходит подобно схлопыванию вакуумной полости Рэля. Радиус изменяется от $R_{\max}$ до значения сопоставимого с R_0 . В процессе сжатия водяной пар снова конденсируется на стенке пузырька и атомы аргона становятся преобладающими в пузырьке.

4. Прекращение конденсации водяного пара. Примерно за 50 нс перед достижением минимального радиуса пузырька время изменения радиуса становится меньше характерного времени диффузии молекул пара. Согласно расчетам [8,9] установившаяся концентрация молекул воды составляет около 20% от концентрации молекул аргона. До этого момента сжатие было почти изотермическим, и температура газа не превышала 500K.

5. Прекращение теплообмена между газом и жидкостью. Ускорение стенки пузырька становится настолько большим, что препятствует переносу импульса от молекул газа к жидкости. Показатель политропы быстро растет до его адиабатического значения, равного для смеси водяного пара в аргоне (20%) $\gamma=1,6$. С этого момента температура газа начинает быстро возрастать.

6. Начало реакций диссоциации. При достижении температуры порядка 4000K молекулы воды расщепляются на О и Н радикалы. Этот эндотермический процесс потребляет значительное количество энергии, что замедляет дальнейшее повышение температуры. В этом интервале возможно излучение характеристических спектральных полос молекул воды.

7. Начало излучения вспышки сонолюминесценции (СЛ). Температура газа достигает 10 000K примерно за 100 пс перед моментом достижения минимального радиуса пузырька. Частично ионизированные атомы аргона, кислорода и водорода испускают свободные электроны, которые при взаимодействии с ионами и нейтральными атомами излучают электромагнитные

волны (тормозное излучение и радиационная рекомбинация), охватывающие спектральный диапазон от видимых до ультрафиолетовых длин волн.

8. Максимальное сжатие. Плотность газа становится сравнимой с плотностью жидкости. Резкое замедление движения стенки пузырька могут приводить к неустойчивости Рэлея-Тейлора. Испускается ударная волна в жидкость. Достигается максимум мощности вспышки СЛ.

9. Повторное расширение пузырька. Пузырек потерял приблизительно 90 % энергии при сжатии, главным образом из-за излучения ударной волны, поэтому повторное расширение происходит намного медленнее, чем сжатие. Вспышка СЛ заканчивается, прекращаются химические реакции и достигается тепловое равновесие.

10. Затухающие колебания пузырька на собственной резонансной частоте, или отскоки. Повторные вспышки СЛ возможны, но маловероятны. В этом интервале времени возможно развитие параметрической неустойчивости колебаний поверхности пузырька.

Подобная динамика характерна только для режима SBSL при насыщении жидкости аргоном или любым другим инертным газом. Если в жидкости имеются растворенные многоатомные газы типа азота и кислорода, то на интервале времени τ происходит также их ионизация (при температуре около 7000K) и химические реакции с их участием. Продукты реакции растворяются в воде и удаляются из пузырька, поэтому содержимое пузырька в течение нескольких десятков периодов «очищается» от молекулярных газов и содержит только инертный газ [9,10].

В последние годы большое число экспериментальных и теоретических работ посвящено исследованиям кавитации в неводных жидкостях. Интерес к неводным жидкостям связан с возможностью достижения намного большей концентрации энергии (на порядки) при их использовании, чем при кавитации в воде. Такая возможность связана со следующими факторами:

1. Малое давление насыщенных паров жидкости. Специально подобранные жидкости, такие как серная кислота [4,5,6,11], глицерин [12,13], фосфорная кислота [13] и ряд других, обладают ничтожно малым давлением на-

сыщенных паров при комнатной температуре. Поэтому число молекул в пузырьке можно считать постоянным в течение всего цикла пульсации, и при этом практически не затрачивается энергия на химические реакции с участием молекул жидкости.

2. Высокая вязкость и поверхностное натяжение. Оба параметра способствуют стабилизации сферической симметрии сжатия пузырька, что является необходимым условием для эффективной кумуляции энергии.

Влияние вязкости жидкости на стабилизацию сферической формы пузырька заключается в диссипации энергии высших мод колебаний, однако количественные оценки этих эффектов представляют значительные трудности [14,15]. Вязкость также оказывает влияние на интенсивность коллапса, особенно на последних стадиях сжатия пузырька [16,17]. Эта задача применительно к вакуумной полости (задача Рэлея) рассматривалась еще в 60-х годах прошлого века И.Е. Забабахиным и Я.Б. Зельдовичем [18,19]. Критерием перехода от сжатия с бесконечно возрастающей скоростью к сжатию за бесконечное время служит число Рейнольдса

$$Re = \frac{R_0}{\mu} \sqrt{\frac{P_0}{\rho}} \quad (1.7)$$

При $Re > Re^*$ (малая вязкость), где Re^* - некоторое критическое число, скорость границы полости $\dot{R}$ неограниченно возрастает при $R \rightarrow 0$ по такому же закону как и в задаче Рэлея, $\dot{R} \sim R^{-3/2}$, но с меньшим значением коэффициента пропорциональности (часть энергии превращается в тепло за счет диссипации). При $Re < Re^*$ (большая вязкость) вязкость сильно препятствует ускорению жидкости, захлопывание пузырька происходит медленно, за бесконечное время. Кумуляция энергии, характерная для задачи Рэлея, отсутствует. В промежуточном случае при $Re = Re^*$ пузырек захлопывается за конечное время; скорость $\dot{R}$ при $R \rightarrow 0$ неограниченно растет, но слабее, чем R^{-1} .

Численное интегрирование уравнений динамики пузырька дает для критического числа Рейнольдса значение $Re^* = 8,4$. Для данной жидкости,

находящейся под данным давлением, т. е. при заданных ρ , μ и P_0 , можно говорить критическом радиусе пузырька R^* . При $R_0 < R^*$ кумуляция полностью устраняется вязкостью. Реально, критический радиус чрезвычайно мал; например, для воды $R^* \approx 0,8$ мкм.

В недавней работе [20] обнаружен еще один эффект влияния вязкости на динамику SBSL. В вязких жидкостях, типа глицерина, метилформамида, или серной кислоты невозможно заманить в ловушку пузырь в устойчивом положении. Этот факт является неожиданным, поскольку большая вязкость обычно стабилизирует динамику. Пузырек в вязкой жидкости совершает хаотические перемещения в пространстве в пределах миллиметра от точки фокуса ультразвуковой волны (центр сосуда).

Авторы получили уравнения, которые описывают перемещение пузырька вблизи фокуса ультразвуковой волны, изменение его размера с течением времени, а также те локальные переменные течения жидкости вблизи пузырька, которые возникают при обоих типах движения. Причина «блужданий» пузырька - эффект памяти, возникающий в вязкой жидкости. Вязкость приводит к тому, что локальные течения, вызванные перемещением пузырька, постепенно затухают. Но происходит это не мгновенно, а значит, эти течения успеют еще повлиять и на будущее движение пузырька. В результате сила, действующая на пузырек, зависит не только от параметров движения в данный момент времени, но и от предыстории, от того, как двигался пузырек некоторое время назад. Интересно, что для нулевой или бесконечно большой вязкости такого эффекта памяти нет.

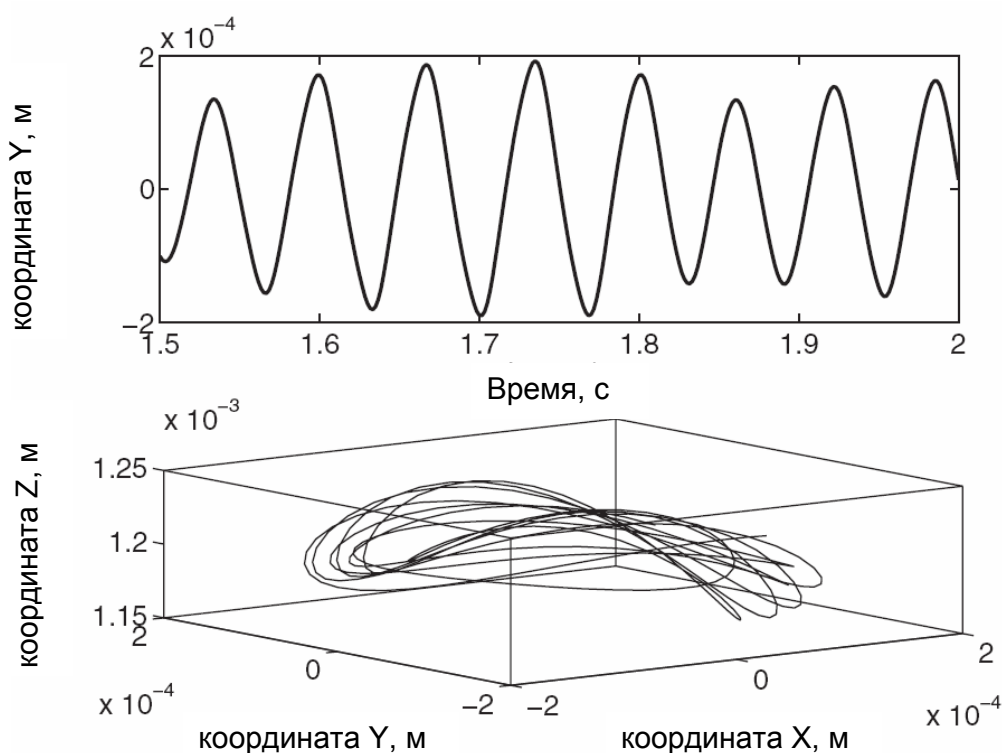


Рис. 1.3. Изменение Y- координаты и трехмерная траектория «блуждающего» SBSL пузырька в N-метилформамиде [20]. Скорость поступательного движения составляет около 3 мм/с. $\rho=1000 \text{ кг/м}^3$, $\sigma=0,038 \text{ Н/м}$, $\mu=1,65 \text{ м}^2/\text{с}$, $c=1660 \text{ м/с}$, $f=30 \text{ кГц}$, $R_0=9 \text{ мкм}$.

Вычисления показали, что благодаря такому необычному эффекту воздействия «на себя в будущем» состояние покоя может оказаться неустойчивым, и пузырек начинает медленно блуждать недалеко от фокуса звуковой волны.

В зависимости от размера пузырька и давления звуковой волны траектория могла быть близкой к круговой, а могла напоминать и беспорядочно сматанный клубок (рис.1.3). Однако в любом случае размеры орбиты составляли доли миллиметра, а типичный период обращения был порядка секунды. При иных параметрах пузырька и звукового давления центральное положение пузырька было устойчивым, но вот форма его теряла сферическую симметрию.

Стоит подчеркнуть, что в этих экспериментах авторов интересовало лишь движение пузырька, и непосредственно сонолюминесценция не изучалась.

Резюмируя результаты исследований влияния вязкости на концентрацию энергии пузырьком, можно сказать, что оно неоднозначно и мало исследовано. С одной стороны, эксперименты подтверждают стабилизирующее действие вязкости на форму пузырька, а с другой – ряд экспериментов указывает на возрастание неустойчивостей [20].

Большинство численных оценок параметров динамики кавитационных пузырьков получено с использованием уравнения Рэлея-Плессета и его модификаций. Тем не менее, следует упомянуть и более сложные модели, позволяющие учитывать сжимаемость жидкости. Одна из них описывается уравнением Херринга-Флинна [21-23] (1.8). Уравнение (1.8) более точно описывает динамику кавитационного пузырька с учетом сжимаемости, но только до скоростей движения, сравнимых со скоростью звука в жидкости c_0 :

$$\begin{aligned} & R \left(1 - \frac{2}{c_0} \dot{R} \right) \ddot{R} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{4}{3c_0} \dot{R} \right) \dot{R}^2 + \\ & + \frac{1}{\rho} \left[P_0 - P_s - P_m \sin \omega t + \frac{2\sigma}{R} + \frac{4\mu\dot{R}}{R} - \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} \right] + \\ & + \frac{1}{\rho c_0} R \dot{R} \left(1 - \frac{1}{c_0} \dot{R} \right) \frac{dP(R)}{dR} = 0. \end{aligned} \quad (1.8)$$

На конечной стадии захлопывания пузырька скорость стенки пузырька может превышать c_0 . В этом случае применяется уравнение Кирквуда-Бете [24], выведенное с допущением о сферичности волн конечной амплитуды, образующихся при схлопывании полости:

$$\begin{aligned} & R \left(1 - \frac{1}{c_0} \dot{R} \right) \ddot{R} + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{1}{3c_0} \dot{R} \right) \dot{R}^2 + \\ & + \left(1 + \frac{1}{c_0} \dot{R} \right) H - \frac{1}{c_0} \dot{R} \left(1 - \frac{1}{c_0} \dot{R} \right) R \frac{dH}{dR} = 0, \end{aligned} \quad (1.9)$$

где

$$H = \int_{P_\infty}^{P(R)} \frac{dP}{\rho} = \frac{n}{n-1} \frac{A^{1/n}}{\rho} \left\{ \left[\left(P_0 + \frac{2\sigma}{R_0} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R} + B \right]^{\frac{n-1}{n}} - \left(P_0 - P_m \sin \omega t + B \right)^{\frac{n-1}{n}} \right\};$$

$$c = \left[c_0^2 + (n-1) H \right]^{0,5};$$

где A , B , n – постоянные коэффициенты, значения которых, например, для воды $A = 300$ МПа, $B = 300$ МПа, $n = 7$.

Существует также много модификаций (см., например [7]) уравнений (1.8) и (1.9). На наш взгляд усложнение модели не способствует ее точности, т.к. оно предполагает введение априорных допущений и полуэмпирических зависимостей, которые далеко не всегда с достаточной точностью описывают процессы, происходящие при коллапсе газового пузырька.

Сказанное в полной мере относится и к попыткам построения модели динамики газа в пузырьке. Во многих работах утверждается, что при сжатии пузырька происходит формирование ударной волны в газе [25-27,33], которая фокусируется в малой области у центра пузырька, и создает при этом температуры в миллионы градусов. Представляет интерес работа [28], в которой с помощью мощного компьютера моделируется движение каждой из 10^6 частиц газа в сжимающемся сферическом пузырьке. В этом случае число априорных допущений сводится к минимуму, что должно увеличить точность расчетов. Результаты моделирования показали, что в газе действительно образуется ударная волна, а максимальные температуры достигают 50 000K для аргона и 500 000K для ксенона. Авторы отмечают, что для стандартного термодинамического анализа число частиц недостаточно, однако мощность современных компьютеров не позволяет увеличить их число хотя бы на порядок.

С другой стороны, результаты многих работ не подтверждают образования ударной волны в пузырьке. Например, в статье [29] показано, что ударная волна формируется лишь в некоторых специально подобранных ус-

ловиях, обеспечивающих очень высокие ускорения стенки пузырька. Тем же автором предлагается для этой цели использовать дополнительный высокочастотный импульс давления, прикладываемый в момент, близкий к моменту максимального сжатия пузырька [30].

В целом ряде других работ [31,32] авторы вообще отрицают наличие какого-то ни было эффекта от ударной волны в газе или считают этот эффект пренебрежимо малым [34]. Таким образом, вопрос о ударно-волновой природе эффектов кавитации в настоящее время продолжает оставаться открытым.

Анализ литературы показывает, что далеко не все проблемы динамики кавитационного пузырька решены. В частности, одним из основных нерешенных вопросов остается вопрос о сферической симметрии процесса сжатия пузырька. Обычно рассматриваются только два фактора, способствующие сохранению сферичности – это поверхностное натяжение и вязкость. В то же время известно, что важную роль на поверхности раздела жидкость-газ играют электрические явления. В литературе практически отсутствует анализ влияния электрических сил на динамику кавитационного пузырька, за исключением работ Маргулиса [35,36]. Однако в этих работах не рассматривается роль электрических полей в стабилизации формы пузырька, а электрические явления рассматриваются в качестве основного механизма химических реакции и СЛ, которые, согласно разработанной автором гипотезе, связаны с электрическими разрядами, возникающими при дроблении кавитационного пузырька.

Электрические гипотезы о природе звукохимических реакций и СЛ в настоящее время признаны несостоятельными большинством исследователей. Во многом это произошло после обнаружения режима SBSL, эксперименты с которым полностью подтверждали тепловую природу СЛ, что признает и сам автор электрической гипотезы [35]. Тем не менее, влияние электрических зарядов на динамику пузырька, несомненно, имеет место. В работах [37-40] проведено численное моделирование динамики заряженных пузырьков, и показано, что поверхностный заряд может значительно уменьшить неустойчивость Рэлея-Тейлора. Заметим, однако, что авторами рас-

сматривались малые амплитуды колебаний, и не ставилась задача оценки влияния заряда на динамику сильно нелинейных колебаний кавитационных пузырьков.

Более подробно вопрос об электрических зарядах, двойном электрическом слое и дипольных моментах молекул жидкости в применении к кавитационным эффектам, будет рассмотрен во второй части книги, посвященной исследованиям природы химического действия кавитации.

Список литературы к разделу 1

1. Simon G. and Levinsen M. T. (2003). Parametric dependence of single-bubble sonoluminescence spectra // Phys. Rev. E. – 2003. - **V.68.** - 046307.
2. Toegel R. and Lohse D. (2003). Phase diagrams for sonoluminescing bubbles: A comparison between experiment and theory // J. Chem. Phys. – 2003.- **V. 118.** - № 4. – P. 1863-1875.
3. Ruuth S.J., Putterman S., and Merriman B. (2002). Molecular dynamics simulation of the response of a gas to a spherical piston: Implications for sonoluminescence // Phys. Rev. E. – 2002. - **V.66.**- 036310.
4. Flannigan D.J. and Suslick K.S. (2005). Plasma Line Emission during Single-Bubble Cavitation // Phys. Rev. Lett.- 2005. -**V95.** - 044301.
5. Flannigan D.J. and Suslick K.S. (2005). Molecular and atomic emission during single- bubble cavitation in concentrated sulfuric acid Acoustics //Research Letters Online.- 2005.-**V 6.** -№3. - P.157-161.
6. Hopkins S.D., Putterman S.J., Kappus B.A. et. al. (2005). Dynamics of a Sonoluminescing Bubble in Sulfuric Acid // Phys. Rev. Lett.- 2005.- **V.95.** - 254301.
7. Brenner M. P., Hilgenfeldt S. and Lohse D.(2002). Single-bubble sonoluminescence // Rev. Mod. Phys.- 2002. - **V. 74.** - P.425–483.
8. Storey B. D. and Szeri A. J. (2001). A reduced model of cavitation physics for use in sonochemistry // Proc. R. Soc. London, Ser. A. – 2001. - **V.457,** P.1685–1700.

9. Lohse D. and Hilgenfeldt S. (1997). Inert gas accumulation in sonoluminescing bubbles // J. Chem. Phys. – 1997.- V. **107**. - № 17. - P. 6986-6997.
10. Matula T. J. and Crum L. A. (1998). Evidence for gas exchange in single-bubble sonoluminescence // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. **80**. - P. 865–868.
11. Flannigan D.J, Hopkins S.D., Carlos G. C. et. al. (2006). Measurement of Pressure and Density Inside a Single Sonoluminescing Bubble // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V.**96**. - 204301.
12. Смородов Е.А., Галиахметов Р.Н. Экспериментальное обнаружение нейтронов при ударном сжатии дейтериевого пузырька в вязкой жидкости // Прикладная физика. - 2006. - №4. - С.5-11.
13. Chakravarty A., Georgiou T., Phillipson T.E. and Walton A.J. (2004) Stable sonoluminescence within a water hammer tube // Phys. Rev. E. - 2004. – V.**69**. - 066317 .
14. HaoY. and Prosperetti A.(1999). The effect of viscosity on the spherical stability of oscillating gas bubbles // Physics of Fluids. -1999. – V.**11**. - № 6. - P. 1309-1317.
15. Bogoyavlenskiy V.A. (2000). Single-bubble sonoluminescence: Shape stability analysis of collapse dynamics in a semianalytical approach // Physical review. - 2000.- V.**62**, №2.- P. 2158-2167.
16. Moshaii A. and Sadighi-Bonabi R.(2004). Role of liquid compressional viscosity in the dynamics of a sonoluminescing bubble // Phys. Rev. E. – 2004. –V. – **70**. - 016304.
17. Bogoyavlenskiy V.A. (1999). Differential criterion of a bubble collapse in viscous liquids // Phys. Rev. E. – 1999. –V.**60**. - P. 504–508.
18. Забабахин Е. И. (1960). Заполнение пузырьков в вязкой жидкости // ПММ. – 1960. - Т. **24**. - №6. - С. 1129-1131.
19. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. – М: Наука, 1966, 688 с.
20. Toegel R., Stefan Luther S. and Lohse D. (2006). Viscosity Destabilizes Sonoluminescing Bubbles // Phys. Rev. Lett.- 2006. – V.**96**. - 114301.

21. Herring C. (1941). Theory of the pulsations of the gas bubble produced by an underwater explosion. – 1941. - OSRD report 236.
22. Flynn H. G. (1975). Cavitation dynamics. I. A mathematical formulation (in sound field)// J. Acoust. Soc. Am. – 1975. – V. **57**. - P. 1379–1396.
23. Flynn H. G. (1975). Cavitation dynamics. II. Free pulsations and models for cavitation bubbles// J. Acoust. Soc. Am. – 1975. –V.**58**. -P.1160–1170.
24. Kirkwood J. G. and Bethe H. A. (1942). The pressure wave produced by an underwater explosion// OSRD report 558.
25. Wu C. C. and Roberts P. H. (1993). Shock-wave propagation in a sonoluminescing gas bubble // Phys. Rev. Lett.- 1993. – V.**70**. -P.3424–3427.
26. Wu C. C. and Roberts P. H. (1994). A model of sonoluminescence // Proc. R. Soc. London, Ser. A. – 1994. - V. **445**. - P.323–349.
27. Nigmatulin R.I, Akhatov I. Sh., Topolnikov A.S. et al. (2005). Theory of supercompression of vapor bubbles and nanoscale thermonuclear fusion // Phys. Fluids. – 2005. –V. **17**. - 107106.
28. Ruuth S. J., Putterman S., and Merriman B. (2002). Molecular dynamics simulation of the response of a gas to a spherical piston: Implications for sonoluminescence // Phys. Rev. E. – 2002. –V.**66**. – 036310.
29. Thomas J.-L. (2004). Inhomogeneous pressure field inside a collapsing bubble accelerated by an acoustic pulse // Phys. Rev. E. – 2004. –V. **70**. - 016305.
30. Thomas J.-L., Forterre Y., and Fink M. (2002). Boosting Sonoluminescence with a High-Intensity Ultrasonic Pulse Focused on the Bubble by an Adaptive Array // Phys. Rev. Lett.- 2002. –V.**88**. - 074302.
31. Kyuichi Yasui (1997). Alternative model of single-bubble sonoluminescence // Phys. Rev. E. -1997. –V. **56**. -P.6750–6760.
32. Cheng H. Y., Chu M.-C., Leung P. T., and Yuan L. (1998). How important are shock waves to single-bubble sonoluminescence? // Phys. Rev. E. -1998. – V.**58**. -P.2705–2708.
33. Moss W.C., Clarke D.B., White J.W. and Young D. A. (1994). Hydrodynamic simulations of bubble collapse and picosecond sonoluminescence // Physics of Fluids. -1994. – V.**6**. - № 9. -P. 2979-2985.

34. Vuong V. Q., Szeri A. J. and Young D. A. (1999). Shock formation within sonoluminescence bubbles // Phys. Fluids. – 1999. –V.**11**. -P.10-17.
35. Маргулис М.А.(2000).Сонолюминесценция // УФН.- 2000.- № 3. С. 263-287.
36. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. - М.: Химия, 1986, 288 с.
37. Жаров А.Н., Григорьев А.И. (2002). О капиллярных колебаниях и устойчивости заряженного пузырька в диэлектрической жидкости // ЖТФ. – 2001. - Т.**71**. - №11.- с.12-20.
39. Жаров А.Н., Григорьев А.И. (2004). О влиянии движения газа внутри заряженного пузырька в жидкости на параметры его осцилляций // ЖТФ. – 2004. Т.**74**. №11. - с.13-21.
39. Жаров А.Н., Григорьев А.И., Жарова И.Г. (2006). Нелинейные капиллярные колебания заряженного пузырька в идеальной диэлектрической жидкости // ЖТФ. -2006. –Т.**76**. -№10. - с. 41-50.
40. Григорьев А.И., Жаров А.Н. (2000). Устойчивость равновесных состояний заряженных пузырей в диэлектрической жидкости // ЖТФ. – 2000. – Т.**70**. - №4. - с.8-13.
41. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1983. – 192
42. Юдаев В.Ф. Гидромеханические процессы в роторных аппаратах с модуляцией проходного сечения потока обрабатываемой среды // Теор. основы хим. технол. – 1994. – Т. **28**, № 6. – С. 581 – 590.
43. Промтов М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. – М.: Машиностроение, 2001. – 260 с.

2. Многопузырьковая и однопузырьковая сонолюминесценция

Первые исследования динамики кавитационного пузырька в жидкости относятся ко времени работы Рэля [1]. Большое количество публикаций вышло в последующие десятилетия, включая исследования Plesset [2,3], Eller и Crum [4], Flynn [5,6], Lauterborn [7], Prosperetti [8,9], Plesset и Prosperetti [10] и других авторов.

В последние годы всплеск числа публикаций по исследованиям динамики пузырька произошел после открытия однопузырьковой сонолюминесценции (SBSL) Gaitan [11-13]. Открытие оказалось интригующим: одиночный газовый пузырек размерами в несколько микрон, возбуждаемый акустическими колебаниями в сферическом стеклянном сосуде, испускает световые импульсы столь интенсивные, что они видны невооруженным глазом (рис. 2.1, фото с сайта <http://www.techmind.org/sl>).

Частота ультразвука и радиус стеклянной колбы подобраны таким образом, что в геометрическом центре сосуда образуется пучность стоячей волны давления, в которой и происходят колебания пузырька, и одновременно, компенсируется выталкивающая сила Архимеда. В работах [14,15] левитация пузырька объясняется действием первичной силы Бьеркнесса, обусловленной градиентом давления в стоячей волне, которая «втягивает» пузырек в пучность стоячей волны.

Эксперименты группы Паттермана [16], Barber et al. [17,18], Hiller et al. [19], Löfstedt, Barber & Putterman [20], Löfstedt et al. [21], Weninger, Putterman & Barber [22] выявили множество интересных фактов о SBSL: ширина свето-



Рис.2.1. Экспериментальная установка для наблюдения SBSL и сам светящийся пузырек (яркая точка в центре колбы).

вого импульса является рекордно короткой и составляет по разным данным от 10-50 пс до 100-300 пс и зависит от концентрации растворенного газа и амплитуды звукового давления, спектр излучения сплошной, без выраженных характеристических линий и полос, размер светящейся области составляет менее 1 мкм (см. рис. 2.2, фото с сайта: http://www-phys.llnl.gov/N_Div/sonolum) и пр.

Несмотря на интенсивные исследования и множество полученных экспериментальных фактов, природа СЛ остается во многом неясной.

Согласно большинству из предложенных теорий о природе СЛ (Löfstedt et al. [20]), Hiller et al. [23]), Flint & Suslick [24], Wu & Roberts [25], Frommhold & Atchley [26]), Moss et al. [27]), Bernstein & Zakin [28]), Moss, Clarke & Young [29]) причиной вспышек СЛ являются высокие температуры в пузырьке, достигающие $10^4 - 10^5$ К. Физический же механизм процессов излучения световой вспышки предлагается самый разный – тепловое излучение абсолютно черного тела, излучательная дезактивация возбужденных состояний молекул и атомов, тормозное излучение электронов и даже достаточно экзотический эффект Казимира [60].

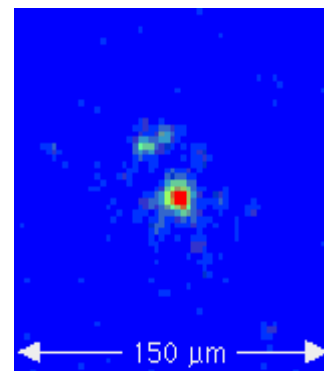


Рис.2.2. Микрофотография излучающего пузырька. Разрешающая способность 3 мкм. Число фотонов за вспышку - 10^5 .

Ключевые параметры в эксперименте по СЛ – равновесный радиус пузырька R_0 , амплитуда звукового давления и концентрация газа в жидкости.

Следует заметить, что R_0 не может задаваться экспериментатором непосредственно, а определяется диффузией газа в пузырек при его пульсациях в течение первых секунд от начала колебаний. Тем не менее, его размер может быть измерен в эксперименте, например, по рассеянию Ми как в работах Barber et al. [17] или прямым микроскопическим наблюдением Holt & Gaitan [31]). В интервалах времени, меньших характерных времен сравнительно медленных диффузионных процессов, например в течение одного периода

акустических колебаний, начальный радиус пузырька может быть принят постоянным [32].

Экспериментами установлено, что однопузырьковая СЛ происходит в точно одинаковой фазе колебания звука и имеет точно одинаковую яркость для миллионов (а иногда и миллиардов) циклов. В то же время найдено, что существует лишь небольшая область параметров, где устойчивая СЛ возможна. В частности, должны быть соблюдены следующие условия:

1. Скорость стенки пузырька в течение сжатия должна достигнуть скорости звука в газе, чтобы обеспечить передачу достаточной энергии от жидкости к газу.

2. Пузырек должен быть устойчивым к несферическим колебаниям его поверхности, которые приводят к фрагментации.

3. Пузырек должен быть устойчивым к диффузионным процессам, то есть, не должен растворяться в жидкости при сжатии или расти вследствие выпрямленной диффузии.

4. Химическая стабильность газа в пузырьке. В том случае, когда в пузырьке присутствуют многоатомные газы, они могут вступать в реакцию с молекулами пара жидкости или другого газа, а продукты реакции будут удаляться в жидкость. При этом состав газа будет изменяться, и характер движения пузырька изменится, вплоть до потери устойчивости SBSL. Так, например, установлено, что при наличии в жидкости растворенного аргона, пузырек, первоначально содержащий воздух, через некоторое время «сжигает» кислород и азот, и содержимое его оказывается практически чистым аргоном (Holt & Gaitan [31]).

На рис. 2.3 графически показана область существования аргонового пузырька в воде в координатах акустического давления P_a и равновесного радиуса R_0 . Как следует из приведенных данных, границы устойчивости SBSL довольно узки – примерно $1,15 < P_a < 1,45$ бар по акустическому давлению и 1-5 мкм по равновесному радиусу пузырька. Сплошные толстые линии показывают границы диффузионного равновесия (см. п.3) при различных парциальных давлениях (p_∞) растворенного газа. В области выше линий пузырек

растет за счет притока растворенного газа, а ниже – исчезает вследствие растворения газа в жидкости. Поэтому для наблюдения устойчивой СЛ жидкость должна быть предварительно сильно дегазирована ($p_{\infty} \sim 0,002 P_0$).

Согласно [32] свечение возникает при достижении максимальной скорости стенки пузырька скорости звука в газе $\dot{R} = c_g$, или в числах Маха, $M_g=1$. Это условие выполняется выше пунктирной кривой $|M_g|=1$ (рис.2.3).

Верхняя граница по радиусу пузырька определяется устойчивостью его сферической формы. Увеличение P_a свыше 1,5 бар также приводит к деформации пузырька, при слишком малых P_a скорость сжатия оказывается недостаточной для излучения СЛ вспышки ($M_g < 1$).

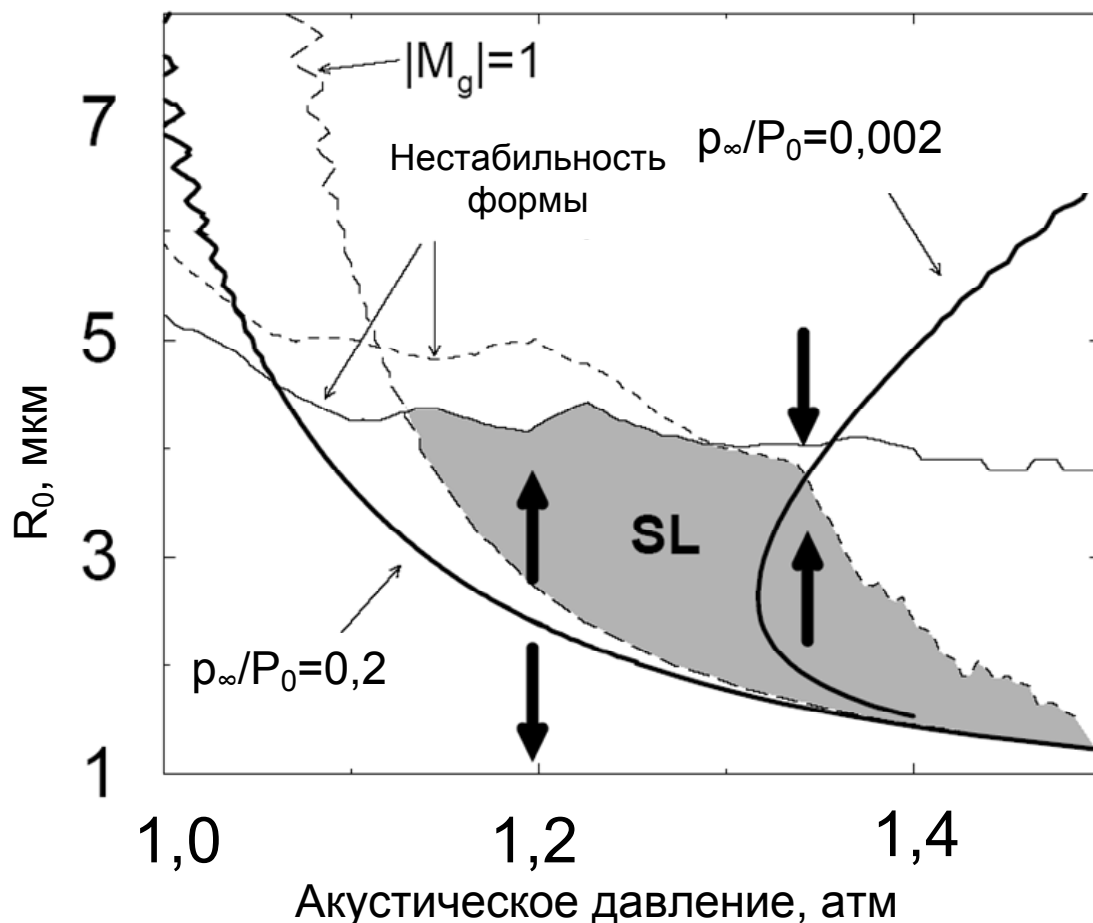


Рис.2.3. Область устойчивости режима SBSL аргонового пузырька в воде [32].

Приведенные выше результаты получены для SBSL в условиях близких к тем, которые были использованы при первом наблюдении этого явления (Gaitan, [11-13]). Частота акустических волн определяется в этом случае размерами сосуда и находится в пределах 15-30 кГц. Однако в недавних работах были получены экспериментальные данные об явлении SBSL в других условиях, в частности в высоковязких жидкостях, в том числе концентрированной серной кислоте [33-36], глицерине и фосфорной кислоте [37] и т.д. Были найдены способы возбуждения SBSL на низких частотах 35-200 Гц [37], а также высоких, до 1 МГц [61].

Прежде чем рассмотреть эти результаты, заметим, что явление аналогичное SBSL наблюдалось еще 1987 году [30,38]. В экспериментах использовался Т-образный магнитострикционный излучатель, работающий на собственной резонансной частоте 22 кГц. При его работе в стеклянном цилиндрическом стакане, заполненном этиленгликолем, возникали две устойчивые «полусферы» из стабильных кавитационных пузырьков. Яркость СЛ была настолько велика, что свечение легко наблюдалась невооруженным глазом и фотографировалось на обычную фотопленку. Кавитационная область представляла собой тонкий слой пузырьков, причем внутри «полусфер», как и снаружи, пузырьки отсутствовали (рис. 2.4). При введении внутрь полусфер полоски алюминиевой фольги кавитационная эрозия вне полусфер не наблюдалась, однако она была весьма интенсивна в слое пузырьков.

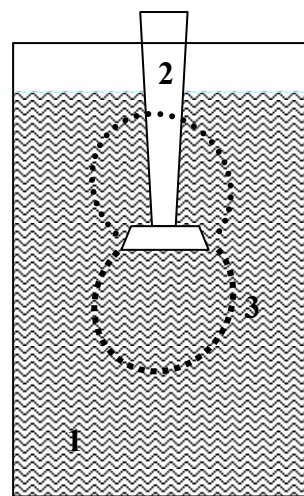


Рис.2.4. Схема эксперимента по наблюдению устойчивой границы кавитационной области [38]. 1 – сосуд с этиленгликолем; 2- Т-образный УЗ-излучатель 22 кГц; 3 – полусферы из светящихся кавитационных пузырьков.

Слой формировался при амплитуде колебаний излучателя около 20 мкм. При увеличении амплитуды до 40 мкм слой пузырьков сплющивался по направлению к колеблющейся пластине и приобретал заметную толщину, до 1

мм вблизи оси симметрии системы. При увеличении амплитуды колебаний до 60 мкм слой полностью смыкался с пластиной и кавитационная область приобретала обычный вид кавитационного облака.

При исследованиях размеров пузырьков использовалась стробоскопическая подсветка с длительностью световой вспышки 3 мкс. Стробоскоп синхронизировался электрическим сигналом генератора ультразвуковой установки, причем начало вспышки можно было плавно перемещать по всему периоду ультразвуковых колебаний.

С использованием стробоскопической установки было получены следующие результаты: 1). Пузырьки в верхней и нижней полусферах колеблются в противофазе, причем практически синхронно по всей поверхности каждой полусферы. 2). Максимальный размер пузырька составляет около 20 мкм. 3). Минимальный размер пузырьков настолько мал, что они не наблюдаются в видимом свете. Практически полное отсутствие рассеяния света на пузырьках визуально воспринимается как исчезновение пузырьков. При плавном изменении задержки стробоскопического импульса непосредственно перед исчезновением полусферы приобретают заметный красноватый оттенок (стробоскоп излучает белый свет). 4). Поверхностная плотность кавитационных пузырьков в полусферах составляет около $300-500 \text{ см}^{-2}$, так что они могут считаться одиночными.

Как следует из приведенных результатов, параметры пузырьков в этих экспериментах близки к параметрам пузырька при режиме SBSL. Отличие состоит в том, что число таких излучающих вспышки СЛ пузырьков составляет несколько тысяч, и световой поток при этом многократно увеличивается.

Механизм образования светящихся полусфер из кавитационных пузырьков детально не исследовался, но, вероятно, основным фактором является наличие изгибных колебаний излучающей пластины. Оценки показали, что при диаметре круглой титановой пластины диаметром 1,3 см и толщиной 1,5 мм частота ее осесимметричных изгибных колебаний в жидкости составляет примерно 20 кГц, т.е. близка к используемой ультразвуковой частоте. Син-

хронность колебаний пузырьков на всей полусфере объясняется тем, что фаза акустических колебаний на этой поверхности одна и та же, благодаря тому, что распространение изгибных колебаний в пластине происходит с конечной скоростью, и соответственно, акустическое излучение пластины в жидкость происходит с разной фазой. Поэтому отношение вертикального (по рис. 2.4) размера полусферы к радиусу излучающей пластины будет равно отношению скорости звука в жидкости к скорости распространения изгибных колебаний в пластине, что и подтверждается расчетом.

Условия формирования сферического слоя кавитационных пузырьков соблюдаются в достаточно узком интервале параметров. Так, при использовании другой жидкости (вода, глицерин) получить эффект не удалось. Нагрев этиленгликоля до $+40^{\circ}\text{C}$ также приводил к разрушению слоя, что, по-видимому, связано со снижением вязкости, т.к. давление насыщенных паров при такой температуре ничтожно мало, и не могло влиять на динамику пузырьков.

В той же работе описывается метод получения интенсивной световой вспышки с использованием простой экспериментальной установки, состоящей из стеклянного медицинского шприца объемом 20 мл с металлическим штоком. При медленном заполнении (т.е. не допуская разрыва жидкости) шприца глицерином на $2/3$ его объема и последующем резком вытягивании и отпуске поршня шприца в объеме жидкости наблюдается яркая све-

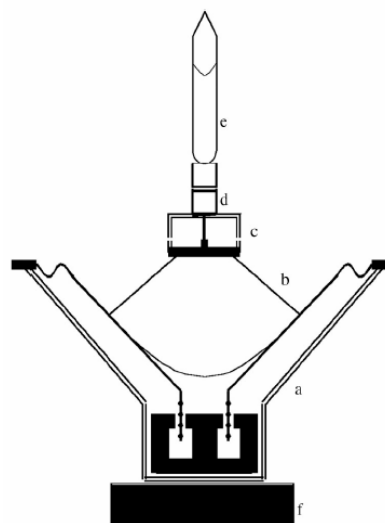


Рис.2.5. Вибративный метод получения SBSL [37].
а – электромагнитный вибратор; б – легкий конус; с – электродвигатель; d – соединитель; е – пробирка с жидкостью.

товая вспышка голубого цвета, видимая в полутемном помещении. После проведения эксперимента в объеме жидкости остаются несколько пузырьков газа размерами в десятые доли миллиметра. Если образовался один или несколько пузырьков радиусом 0,5 мм и выше, то повторение эксперимента без удаления этих пузырьков или замены жидкости не удастся.

Как следует из приведенных экспериментальных данных, наиболее яркие вспышки удается получить в жидкостях, имеющих большой коэффициент вязкости. Это, вероятно, связано со стабилизацией сферической симметрии пульсации кавитационного пузырька вязкими силами. Следует, однако, заметить, что обычно вязкие жидкости имеют высокую полярность молекул и большое поверхностное натяжение, а следовательно, обладают способностью к образованию молекулярных структур. Влияние этих факторов на динамику кавитационного пузырька будет рассмотрено во второй части книги (разделы 8 и 9), в которой анализируются химические аспекты кавитации.

Оригинальный способ получения одиночного стабильного светящегося пузырька предложен в работах [37,41]. Авторы [37] использовали очень низкую частоту колебаний равную 35 Гц. На таких низких частотах невозможно осуществлять передачу энергии пузырьку в режиме бегущей или стоячей акустической волны из-за чрезмерно больших для лабораторных условий размеров сосуда (резонатора). Поэтому авторами был разработан вибрационный метод возбуждения кавитации (рис. 2.5), по своей сути аналогичный поршневому воздействию на жидкость в герметичном сосуде. Электромагнитный вибратор (а), в качестве которого использовался обычный 450-ваттный динамик, через легкий конус (b) передавал колебания небольшому электродвигателю (с), вал которого соединялся с помощью алюминиевой втулки (d) с дном пробирки с жидкостью (е). Жидкость предварительно дегазировалась и насыщалась инертным газом или воздухом под пониженным давлением (0,1-10 Тор), после чего пробирка запаивалась.

Электродвигатель (от вентилятора компьютерной микросхемы) приводил пробирку с жидкостью во вращение со скоростью 20 об/с, что обеспечивало локализацию пузырьков на оси пробирки.

При колебаниях пробирки давление в ее нижней части равно:

$$P = P_0 + \rho h \left(g + \frac{d^2 z}{dt^2} \right) \quad (2.1)$$

где P_0 – давление газа в пробирке, ρ – плотность жидкости, h – высота столба жидкости, g – ускорение свободного падения, z – смещение пробирки от начального положения, t – время.

Из уравнения легко видеть, что при ускорении вниз вблизи дна пробирки образуется отрицательное давление, которое является следствием проявления сил инерции жидкости. Под действием этих растягивающих сил микропузырьки расширяются, наполняются растворенным газом и коалесцируют, образуя один большой пузырек. Силы инерции жидкости максимальны вблизи дна пробирки, поэтому пузырек обладает отрицательной плавучестью и располагается в нижней части пробирки. Вращение приводит к локализации пузырька на оси пробирки, устраняя влияние стенок и обеспечивая тем самым максимальную сферическую симметрию пульсаций. Система обеспечивала амплитуду колебаний пробирки до 7мм при частоте 20-200 Гц, что позволяло получать ускорения до $d^2z/dt^2 \sim 70 \text{ м/с}^2$.

Эксперименты на описанной установке показали, что при низких частотах колебаний действительно образуются устойчивые сонолюминесцирующие пузырьки рекордно большой яркости. Равновесный радиус пузырька составляет 0.4 мм, что на порядок больше, чем при ультразвуковой SBSL. По оценкам авторов, отдельная вспышка состоит из 10^{12} фотонов, что на три по-

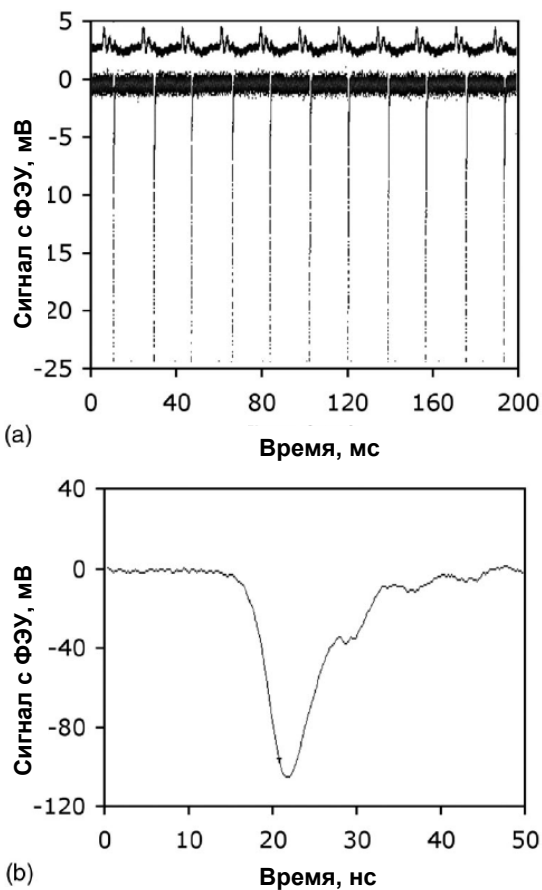


Рис.2.6. Осциллограммы сигналов при возбуждении кавитации на частоте 35 Гц в глицерине [37]. а) сигнал микрофона (верхняя кривая) и ФЭУ (нижняя кривая). б) Сигнал ФЭУ от единичной вспышки СЛ.

рядка больше, чем при обычной SBSL, а пиковая мощность излучения достигает 1.2 Вт. Расчетный КПД преобразования механической энергии в световую составляет около 1%, что примерно равно КПД лазеров.

На рис. 2.6 показаны осциллограммы сигналов микрофона, установленного вблизи вибрирующей пробирки, и фотоумножителя (ФЭУ). На нижнем рисунке представлена осциллограмма единичной вспышки СЛ. Как следует из этих данных, длительность вспышки составляет около 10 нс, что на три порядка превышает длительность при «обычной» SBSL (около 10-100 пс). В некоторых жидкостях, например фосфорной кислоте, длительность соновспышки достигает микросекунды. Таким образом, снижая частоту возбуждения SBSL можно на порядки увеличить как мощность единичной вспышки, так и ее длительность.

Сравнение различных жидкостей по интенсивности СЛ в спектральном диапазоне 200-700 нм приведено в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Интенсивность вспышек СЛ на частоте 35 Гц в различных жидкостях [37]

Жидкость	Давление насыщенного пара (Торр)	Вязкость (сП)	Плотность г/см ³	Поверхностное натяжение (мН/м)	Интенсивность вспышек СЛ (фотон/вспышка)
Вода	20	1.0	1.00	74	10 ⁶
Жидкий парафин (ВР)	10 ⁻³	20	0.85		10 ⁶
Силиконовое масло (DC 704)	10 ⁻⁸	39	1.07	37	10 ⁷
Глицерин	10 ⁻⁴	950	1.26	63	10 ⁸
Этиленгликоль	10 ⁻¹	16	1.10	48	10 ⁹
Дибутилфталат	10 ⁻⁵	21	1.05	34	10 ¹⁰
Серная кислота (100%)	10 ⁻³	28	1.83	52	10 ¹¹

Фосфорная кислота (100%)	10^{-2}	250	1.87	80	10^{12}
-----------------------------	-----------	-----	------	----	-----------

Согласно данным табл. 2.1, наиболее интенсивные вспышки СЛ происходят в полярных вязких жидкостях.

В обсуждаемой работе обнаружено много необычных эффектов. В частности, впервые наблюдались два вида пузырьков – «синие» и «красные», обнаруженные авторами в фосфорной кислоте. Синий цвет является обычным для SBSL, тогда как красный цвет наблюдался впервые. Еще более удивительным является тот факт, что «красные» пузырьки излучают из очень большой пространственной области – порядка 1 мм (ср. с рис.2.1). Авторы не смогли объяснить наблюдаемый эффект, но предположили, что свет может излучаться не пузырьком, который имеет размеры порядка микрон, а слоем жидкости прилегающей к пузырьку, содержащей небольшое количество воды.

Изучение спектрального состава СЛ является весьма информативным методом исследования природы СЛ. При этом следует учитывать не только излучение в видимой области длин волн, но и более длинные электромагнитные волны (ИК-излучение, микроволновое, радиоизлучение) и короткие (УФ, рентген, гамма, и, возможно, появление элементарных частиц при ядерных реакциях).

Наиболее исследованным является спектр СЛ в видимой и ближней ультрафиолетовой области. Первые эксперименты показали, что в этом диапазоне спектр (кавитационной области, MBSL) качественно схож с излучением абсолютно черного тела

при температуре в несколько тысяч градусов. В то же время, имеются харак-

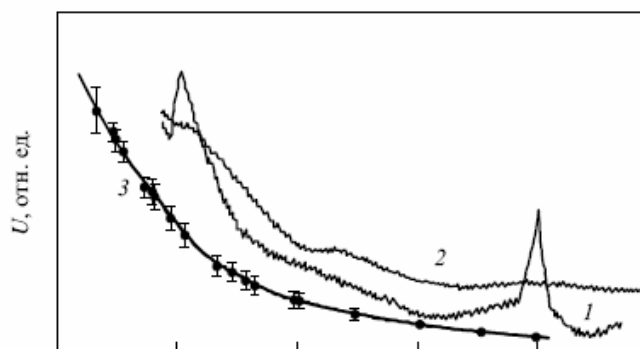


Рис.2.7. Спектры MBSL в растворе NaCl в воде [42] (1), SBSL в растворе NaCl (2) и чистой воде (точки) и спектр абсолютно черного тела при 25 000K (3).

теристические спектральные полосы и уширенные линии излучения молекул, атомов и ионов растворенных в жидкости веществ [42] (рис.2.7).

Ситуация стала более интригующей после открытия SBSL. Обнаружилось, что в спектре одиночного устойчивого пузырька [62] отсутствуют какие-либо линии и он практически полностью подобен спектру черного тела при температуре 10-50 тыс. градусов!

Различие в спектрах послужило основанием для заключения, что механизмы однопузырьковой (SBSL) и многопузырьковой (MBSL) сонолюминесценции различны. В частности, в работах М.А. Маргулиса [42] отсутствие таких линий трактуется в пользу разработанной им электрической теории многопузырьковой СЛ.

Развитие техники эксперимента и использование неводных сред, в том числе и органических, позволило понять причины различий в SBSL и MBSL спектрах. В недавней работе группы Саслика (Flannigan and Suslick, 2005, [34]) исследовалась SBSL в концентрированной серной кислоте с различными

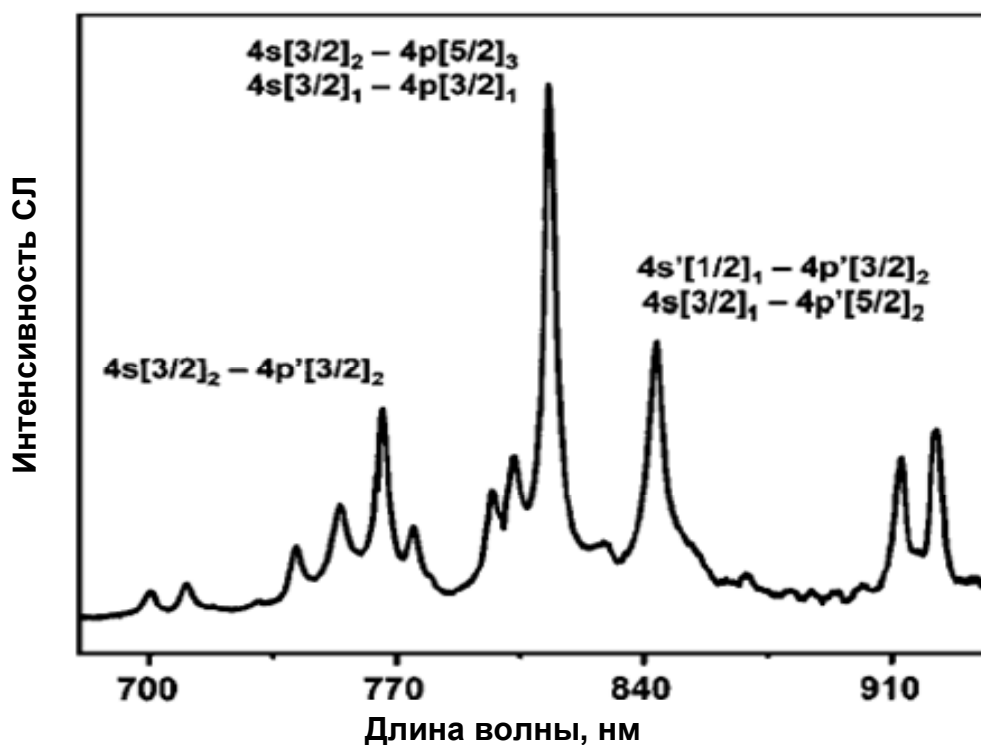


Рис.2.8. Характеристические линии излучения атомов аргона в SBSL-спектре [34]. Условия: 85% H_2SO_4 при давлении насыщения 50 Торр и звуковом давлении 0,3 МПа.

ми растворенными инертными газами. Эти экспериментальные данные пока-

зали интенсивную СЛ, на три порядка выше, чем в воде. Интересно, что в этом случае наблюдались характерные линии излучения благородных газов (рис.2.8) и ионов металлов, при растворении их в кислоте. Получение таких спектров стало возможным благодаря использованию спектральной техники высокого разрешения и применению специально подобранных жидкостей, интенсивность сонолюминесценции в которых многократно превосходит по интенсивности свечение в воде. Наиболее выражены линии при минимальных (для режима SBSL) амплитудах акустического давления (~1.1 бар) [57,58].

Значительно меньшая выраженность спектральных линий при SBSL на высоких амплитудах акустического давления, происходит, видимо, вследст-

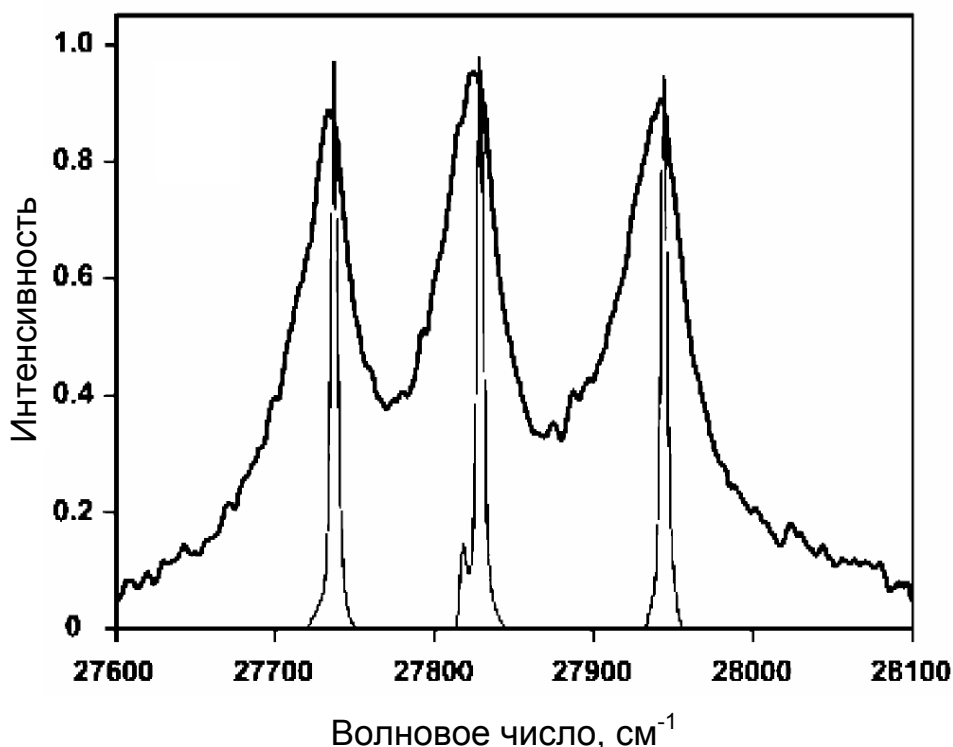


Рис.2.9. Спектры MBSL 2,5 ммоль раствора $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в силиконовом масле насыщенном аргоном (толстая линия) и паров $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в пламенно-ионном спектрометре (тонкая линия) [59].

вие сильного уширения спектральных линий. Уширение спектральных линий имеет место и при MBSL, но в меньшей степени (рис.2.9, [59]). По-видимому, происходит ударное уширение линий [43], связанное с уменьшением продолжительности излучения возбужденных атомов вследствие их взаимодействия с другими атомами. Так, если акт излучения одиночного атома состав-

ляет ~ 10 нс, то понятно, что при длительности вспышки СЛ порядка 0,05-0,2 нс атом просто не успевает излучить «естественным» образом, без взаимодействия с другими атомами. Поэтому столь короткие световые импульсы просто не могут состоять из отдельных, выраженных спектральных линий.

Согласно классическим представлениям процесс столкновения приводит к нарушению (обрыву) процесса излучения классического осциллятора. В результате этого наблюдаемое время жизни осциллятора уменьшается. Это приводит к уширению контура излучаемой линии. Уширение спектральных линий, причиной которых является столкновение атомов, называется ударным. Этот вид уширения особенно проявляется для газов, находящихся при высоких температурах и больших давлениях. В современных ртутных лампах сверхвысокого давления, где давление паров ртути достигает 20-30 атм, «линии» ртутного излучения настолько уширены, что само выражение «спектральные линии» теряет смысл.

Величина ударного уширения спектральной линии с длиной волны λ может быть рассчитана по соотношению:

$$\Delta\lambda_s = \frac{\lambda^2}{c} n \cdot \sigma \cdot V \quad (2.2)$$

где c – скорость света в газе, n – концентрация атомов, σ – сечение рассеяния, V – скорость соударяющихся молекул. Тем не менее, поскольку реальные термодинамические параметры газа в пузырьке достоверно неизвестны, подобные оценки уширения провести не представляется возможным.

Косвенным подтверждением связи спектрального уширения с длительностью световой вспышки СЛ и ударной его природой получено в уже упоминавшейся работе [37], в которой длительность импульса СЛ была аномально большой. В этом случае даже в спектре низкого разрешения хорошо видны спектральные линии.

В общем случае подобие спектра излучения некоторого объекта определяется так называемой «оптической толщиной». Если длина свободного пробега излучения в веществе L_λ больше размеров объекта D , то он называется оптически тонким. В этом случае в спектре излучения наблюдаются хо-

рошо выраженные спектральные линии вещества, из которого состоит объект. Наглядным примером такого излучения является пламя газовой горелки кухонной плиты. Если же $L_\lambda < D$, то спектральные линии уширяются за счет столкновений молекул вплоть до сплошного континуума (люминесцентные лампы высокого давления), а при $L_\lambda \ll D$ получается характерный спектр абсолютно черного тела (раскаленный металл, Солнце, кроме верхних слоев фотосферы).

Длина пробега излучения L_λ зависит от плотности вещества и его температуры. Вопрос о том, можно ли считать излучение СЛ аналогичным излучению черного тела рассматривался в ряде работ [27, 29, 44, 45]. Предложены смешанные модели, в которых имеется плотное ядро, излучающее сплошной спектр, и оптически прозрачный внешний слой, излучающий характеристические линии и полосы заполняющей пузырек газовой смеси. В работе [46] рассмотрена модель многих вложенных друг в друга концентрических сферических слоев, каждый из которых имеет свои оптические и термодинамические свойства. Эта модель достаточно полно описывает реальный спектр SBSL.

Как уже упоминалось, пульсации кавитационного пузырька характеризуются чрезвычайно большим диапазоном изменений как термодинамических, так и геометрических параметров. Поэтому, по нашему мнению, кавитационный пузырек в принципе нельзя рассматривать как статическую систему, обладающую набором каких-либо постоянных характеристик, в том числе и спектром излучения. Спектр должен изменяться в процессе сжатия, что следует из того, что плотность сжатого газа (и L_λ) изменяется как R^{-3} , а характерный размер D как R . Поэтому понятно, что если в начале свечения должны наблюдаться отдельные линии (оптически прозрачная среда), то с увеличением степени сжатия спектр будет все больше сглаживаться и в конце сжатия может быть полностью подобен спектру черного тела.

Подтверждением этого предположения являются экспериментальные данные работы [47], в которой исследовалась форма и длительность вспышки СЛ в красном и синем свете. Авторами установлено, что единичная вспышка

SBSL в красном свете имеет большую продолжительность, чем в синем, причем это наблюдается только в холодной (3°C) воде. При температуре 23°C длительности вспышки в красной и синей части спектра одинаковы.

Теоретическое объяснение этого явления дано в работе [46], в которой учитывается изменение оптических свойств излучающей плазмы во времени согласно модели вложенных сфер. На рис. 2.10 представлены результаты расчета формы соновспышки в красной и УФ-области спектра. Из графиков следует, что красная составляющая СЛ возникает раньше, а заканчивается позже, чем УФ составляющая. На спаде импульса соновспышка, особенно при высоких P_a , имеет преимущественно красный цвет. Разумеется, ни визуально, ни с помощью спектральных приборов пикосекундные промежутки времени не различимы, и поэтому приборами измеряется некий усредненный спектр, с более или менее выраженными спектральными линиями.

Большинство спектральных исследований СЛ проведено в диапазоне

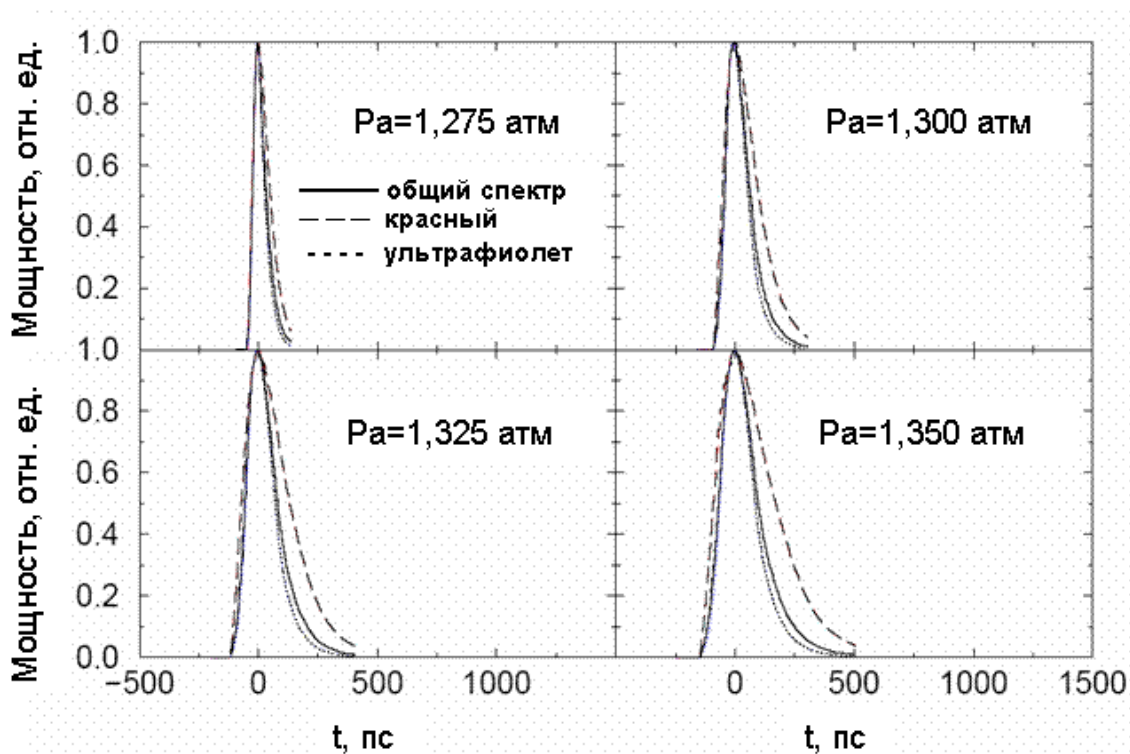


Рис.2.10. Различие формы вспышки в красной и УФ-области спектра, полученное согласно модели вложенных сфер [46] при различном акустическом давлении.

видимого света и ближней УФ-области. Это связано с тем, что малая интен-

сивность обычной СЛ предопределяла использование фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), область спектральной чувствительности катода которых лежит именно в этой области длин волн. Вторая, не менее важная причина состоит в том, что вне этой области имеет место сильное поглощение излучения самой жидкостью, и, таким образом, коротковолновая часть спектра оказывается недоступна для измерений. В работе [48] проведена попытка измерения коротковолновой области УФ спектра СЛ. Авторы использовали свойство некоторых веществ преобразовывать УФ-излучение в видимый свет. Раствор такого вещества в жидкости, должен, по мнению авторов, в какой-то мере поглощать далекий УФ и вновь излучать поглощенную энергию, но в области видимого света (ФЛ компонента). В качестве такого флюорес-

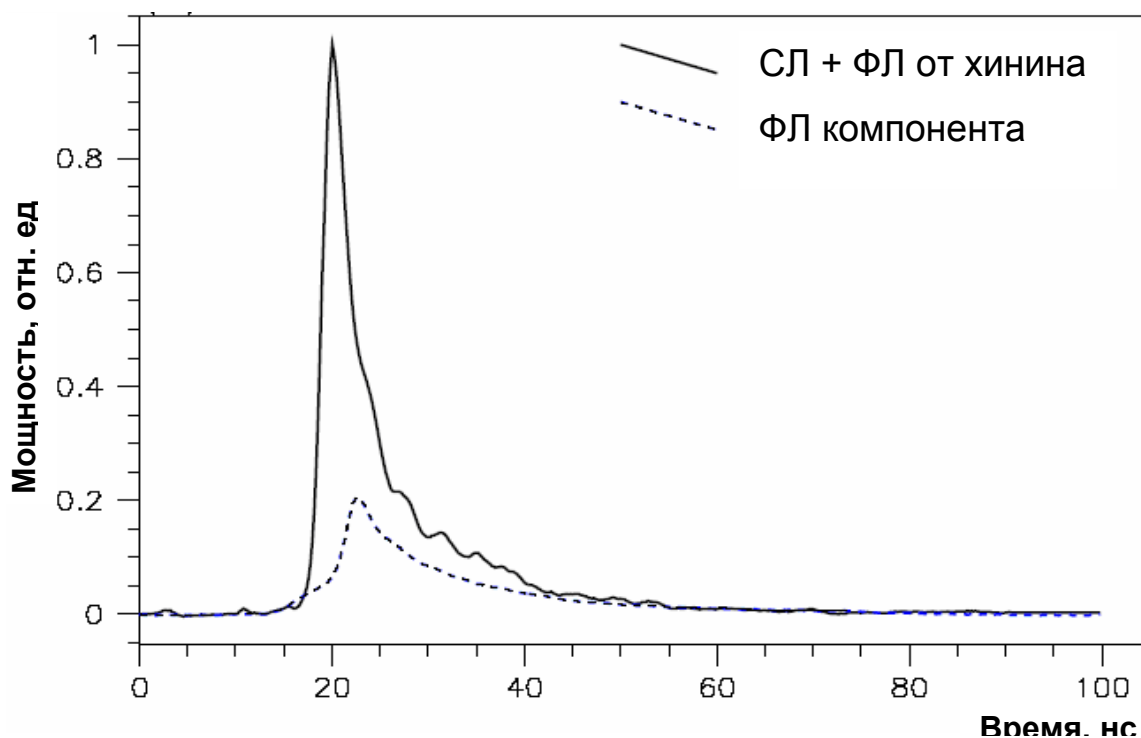


Рис.2.11. Усредненный по 1000 вспышек импульс СЛ и флюоресценции (ФЛ) в растворе хинина [48].

цирующего вещества использовался хинин ($C_{20}H_{24}N_2O_2$). Хинин практически полностью поглощает излучение с длиной волны менее 250 нм, т.е. тот самый диапазон, который не измеряется ФЭУ, и переизлучает энергию в диапазоне длин волн 400-600 нм. По оценкам авторов, доля коротковолнового УФ в спектре СЛ составляет около 38% (рис.2.11). Таким образом, реальная

энергия СЛ оказывается выше, чем измеренная в большинстве ранее проведенных экспериментов, не учитывающих коротковолновую часть УФ.

Исследования излучения в еще более коротковолновой области (рентгеновское и гамма-излучение) также проводились в ряде работ [49-51]. Процессы излучения квантов в этих областях энергий связаны с возможными ядерными реакциями, поэтому будут рассмотрены отдельно в следующем разделе.

Область спектра СЛ длинноволнового диапазона еще менее изучена. Известна недавняя работа [52] по регистрации микроволнового излучения в диапазоне 1-2 ГГц. Чувствительность аппаратуры составляла 1нВт, однако излучения зарегистрировано не было. В более поздней работе других авторов [53] на основании расчетов показано, что мощность СЛ в этом диапазоне значительно меньше 1нВт, поэтому отрицательный результат в работе [52] не является неожиданным.

Обсуждая энергетический спектр излучения при СЛ, тесно связанный с эффективностью концентрации энергии в пузырьке, следует упомянуть и работы по поиску элементарных частиц, возникновение которых может сопровождать кавитацию. Интерес к этой теме во многом определяется ее связью с термоядерной энергетикой.

Термоядерная энергетика – важнейшее и перспективное направление исследований, цель которых является избавление человечества от опасности нехватки энергоресурсов. Несмотря на полувековой период интенсивных исследований, до настоящего времени не удалось создать даже экспериментальный реактор, вырабатывающий мощность, достаточную хотя бы для самообеспечения реактора энергией. Грандиозный международный реактор ITER, который должен быть построен во Франции к 2010 году и обойдется входящим в него странам в 13 млрд. долларов, будет всего лишь экспериментальным, созданным для отработки технологий будущих реакторов, но не для выработки энергии как таковой.

Сложностей в осуществлении управляемого ядерного синтеза достаточно много, и главная из них – создание высокотемпературной плазмы, су-

существующей достаточно долгое время для осуществления возможности протекания термоядерной реакции. В настоящее время исследования ведутся по двум основным направлениям – совершенствование методов магнитного удержания плазмы и разработка инерционных методов ядерного синтеза. Представителем первой группы методов является установка «Токамак» и ее модификации, в которой плазма создается электрическим током в тороидальной камере и удерживается от контактов со стенками с помощью магнитного поля. Типичные размеры таких установок составляют метры, температура достигает 10-50 млн. градусов, плотность плазмы низка, а время удержания составляет десятки секунд.

Вторая группа методов использует импульсное сжатие ядерного топлива, которое достигается за счет импульса отдачи при высокоскоростном выбросе вещества во время его сверхбыстрого нагрева в сфокусированном лазерном пучке. Инерционные силы позволяют создавать плотную горячую плазму, но время ее существования очень мало (наносекунды).

На сегодняшний день ни одна установка ядерного синтеза, построен-

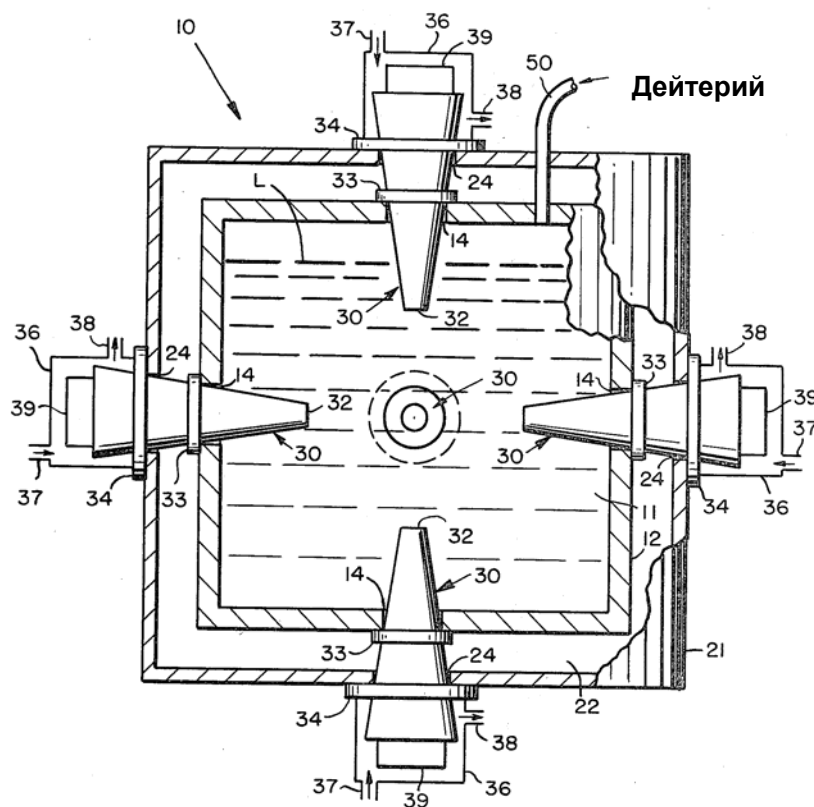


Рис.2.12. Установка соносинтеза по патенту US № 4 333 796.

ная на этих принципах, не может дать энергию в промышленном масштабе.

Использование кавитации для получения энергии ядерного синтеза является чрезвычайно привлекательным, прежде всего по компактности и небольшой стоимости самой установки. Как показано в предыдущих главах, кавитационная кумуляция энергии является одним из наиболее эффективных способов получения высокой плотности энергии из известных в настоящее время. Поэтому задолго до первой работы по соносинтезу группы Талейархана (Taleyarkhan et. al., 2002, [54]) проводились работы по регистрации нейтронного, рентгеновского и гамма-излучения при кавитации в присутствии ядер дейтерия, наличие которого могло бы свидетельствовать в пользу инициирования термоядерных реакций в кавитационном пузырьке.

Несмотря на отсутствие однозначных экспериментальных свидетельств об инициировании реакции термоядерного синтеза (ТЯС) в кавитационных пузырьках, были запатентованы множество методов его осуществления. Например, еще в 1982 году Н. Flynn получил патент US № 4 333 796 на соносинтез в среде жидкого металла (рис.2.12), во многом напоминающий установку для получения SBSL. Четыре или более магнитострикционных излучателя (30) симметрично встроены в реактор (12) с жидкостью (11) с растворенным дейтерием, который подается в верхнюю часть реактора по трубке (50). В центре симметрии установки находится кавитационный пузырек (30), содержащий дейтерий, который поступает из жидкости при пульсациях пузырька. Фокусировка ультразвуковых волн в месте расположения пузырька обеспечивает интенсивные пульсации пузырька и эффективную концентрацию энергии, достаточную, по мнению автора, для инициирования реакции ТЯС.

Другой патент US № 5 659 173, полученный группой Паттермана (S.J. Putterman) в 1997 году, т.е. уже после открытия SBSL, использует именно этот режим пульсаций пузырька для получения дейтерий-третиевой плазмы (рис.2.13). Имеется также Российский патент 1997 г. № 2 096 934 (Маргулис М.А.) «Способ получения высокотемпературной плазмы и осуществления термоядерных реакций».

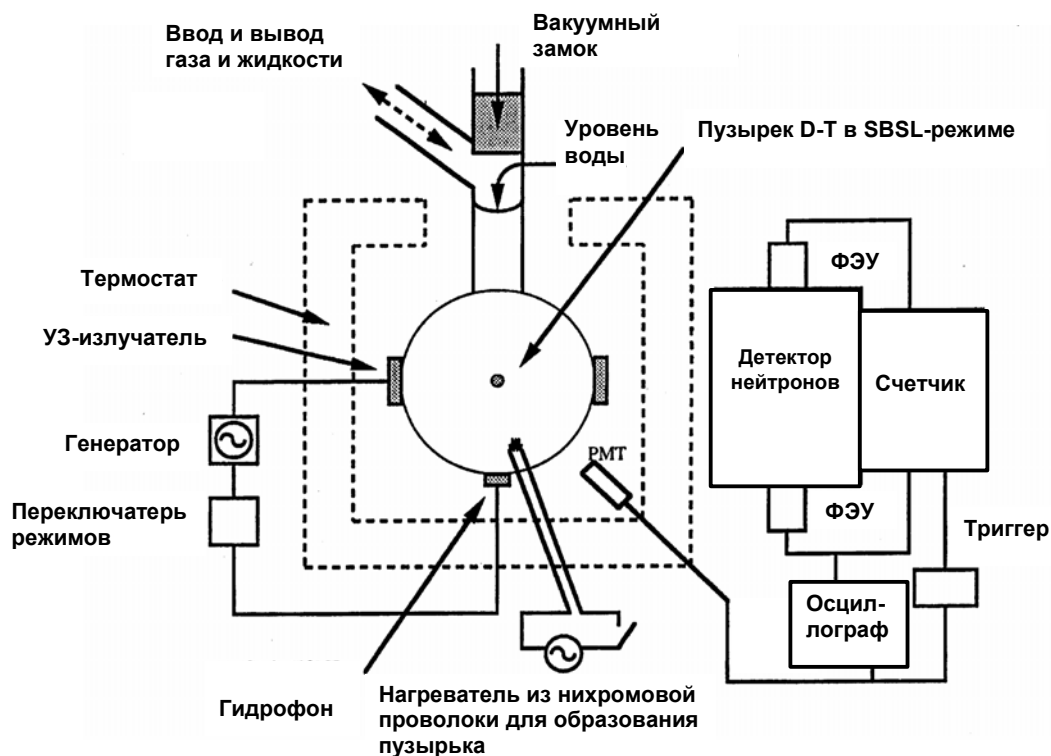


Рис.2.13. Установка соносинтеза по патенту US № 5 659 173.

Следует заметить, что даже после публикаций экспериментальных работ по соносинтезу отношение ученых к возможности «пузырькового термояда» осталось крайне скептическим. Во многом это связано с нашумевшим «открытием» Флейшмана и Понса, известном как холодный ядерный синтез (ХЯС). Справедливости ради отметим, что многие результаты в работах этих авторов не нашли объяснения (и опровержения) [55,56], и в настоящее время существует несколько научных групп, продолжающих исследования в этом направлении. Однако надежды быстро получить дешевый и неисчерпаемый источник энергии на принципах электролиза тяжелой воды были окончательно разрушены, что, вкупе с широко проведенной рекламной кампанией этого «открытия», и определило отношение к нему научной общественности.

Список литературы к разделу 2

1. Rayleigh L. (1917). On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity // Philos. Mag. - 1917.- V.**34**. - P.94-98.
2. Plesset M. (1949). The dynamics of cavitation bubbles // J. Appl. Mech. – 1949.-V.**16**. – P.277.
3. Plesset M. (1954). On the stability of fluid flows with spherical symmetry // J. Appl. Phys. – 1954. - V.**25**. – P. 96.
4. Eller A. and Crum L. A. (1970). Instability of motion of a pulsating bubble in a sound field // J. Acoust. Soc. Am. – 1970. - V.**47**. - P.762.
5. Flynn H. G. (1975). Cavitation dynamics. I. A mathematical formulation (in sound field) // J. Acoust. Soc. Am. – 1975. - V.**57**. – P.1379-1396.
6. Flynn H. G. (1975). Cavitation dynamics. II. Free pulsations and models for cavitation bubbles // J. Acoust. Soc. Am. – 1975. – V.**58**. - P.1160-1170.
7. Lauterborn W. (1976). Numerical investigation of nonlinear oscillations of gas bubbles in liquids // J. Acoust. Soc. Am. – 1976. - V.**59**. – P.283.
8. Prosperetti A. (1977). Current topics in the dynamics of gas and vapor bubbles // Meccanica. – 1977. – V.**12**. P.214-235.
9. Prosperetti A. (1977). On the stability of spherically symmetric flows // Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend. - 1977. - V.**62**. - P.196.
10. Plesset M. S. and Prosperetti A. (1977). Bubble dynamics and cavitation // Annu. Rev. Fluid Mech. - 1977. – V.**9**. - P.145-185.
11. Gaitan D. F. (1990). Ph.D. thesis (The University of Mississippi).
12. Gaitan D. F. and Crum L. A. (1990). In Frontiers of Nonlinear Acoustics. - 12th ISNA, edited by M. F. Hamilton and D. T. Blackstock (Elsevier Appl. Sci, London). – 1990. - P. 459-463.
13. Gaitan D. F., Crum L. A., Church C. C. and Roy R. A. (1992). Sonoluminescence and bubble dynamics for a single, stable, cavitation bubble // J. Acoust. Soc. Am. – 1992. - V.**91**. - P.3166-3183.

14. Matula T. J., Cordry S. M., Roy R. A. and Crum L. A. (1997). Bjerknes force and bubble levitation under single-bubble sonoluminescence conditions // J. Acoust. Soc. Am. – 1997. - V.**102**. - P.1522-1527.
15. Matula Th. J. (2003). Bubble levitation and translation under single-bubble sonoluminescence conditions // The Journal of the Acoustical Society of America. –2003. - V.**114**. - №2. -P.775-781.
16. Barber B. P. and Putterman S. J. (1991). Observation of synchronous picosecond sonoluminescence // Nature. - 1991. –V.**352**. - P.318-320.
17. Barber B. P., Weninger K., Lofstedt R. and Putterman S. (1995). Observation of a new phase of sonoluminescence at low partial pressures // Phys. Rev. Lett. –1995. - V.**74**. - P.5276-5279.
18. Barber B. P., Wu C. C., Lofstedt R., Roberts P. H. and Putterman S. J. (1994). Sensitivity of sonoluminescence to experimental parameters //Phys. Rev. Lett. – 1994. – V.**72**. - P.1380-1383.
19. Hiller R., Weninger K., Putterman S. J. and Barber B. P. (1994). Effect of noble gas doping in single-bubble sonoluminescence // Science. – 1994. - V.**266**. - P.248-250.
20. Löfstedt R., Barber B. P. and Putterman S. J. (1993). Toward a hydrodynamic theory of sonoluminescence // Phys. Fluids A. - 1993. – V.**5**. - P.2911-2928.
21. Löfstedt R., Weninger K., Putterman S. and Barber B. P. (1995). Sonoluminescing bubbles and mass diffusion // Phys. Rev. E. –1995. – V.**51**. -P.4400-4410.
22. Weninger K. R., Barber B. P. and Putterman S. J. (1997). Pulsed Mie scattering measurements of the collapse of a sonoluminescing bubble // Phys. Rev. Lett. – 1997. - V.**78**. - P.1799-1802.
23. Hiller R., Putterman S. J. and Barber B. P. (1992). Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence // Phys. Rev. Lett. – 1992. –V.**69**. - P.1182-1184.
24. Flint E.B. and Suslick K. S. (1989). Sonoluminescence from nonaqueous liquids: emission from small molecules // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – V.**111**, P.6987-6992.

25. Wu C. C. and Roberts P. H. (1993). Shock-wave propagation in a sonoluminescing gas bubble // *Phys. Rev. Lett.* –1993. – V.**70**. - P.3424-3427.
26. Frommhold L. and Atchley A. A. (1994). Is sonoluminescence due to collision-induced emission? // *Phys. Rev. E.* – 1994. – V.**73**. - P.2883-2886.
27. Moss W. C., Clarke D. B., White J. W. and Young D. A. (1994). Hydrodynamic simulations of bubble collapse and picosecond sonoluminescence // *Phys. Fluids.* – 1994. – V.**6**. - P. 2979-2985.
28. Bernstein L. and Zakin M. (1995). Confined electron model for single bubble sonoluminescence // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V.**99**. - P.14 619-14 627.
29. Moss W. C., Clarke D. B. and Young D. A. (1997). Calculated pulse widths and spectra of a single sonoluminescing bubble // *Science.* – 1997. –V.**276**. - P.1398-1401.
30. Смородов Е.А., Курочкин А.К., Валитов Р.Б. О возможности формирования устойчивой границы кавитационной области // *Акуст. ж.*- 1987. V.**33**. - №5. - С. 940-942.
31. Holt R. G. and Gaitan D. F. (1996). Observation of stability boundaries in the parameter space of single-bubble sonoluminescence // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. - V.**77**. - P.3791-3794.
32. Brenner M. P., Hilgenfeldt S. and Lohse D. (2002). Single-bubble sonoluminescence // *Rev. Mod. Phys.* – 2002. - V**74**. -P.425–483.
33. Flannigan D.J. and Suslick K.S. (2005). Plasma Line Emission during Single-Bubble Cavitation // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. –V.**95**. - 044301.
34. Flannigan D.J. and Suslick K.S. (2005). Molecular and atomic emission during single-bubble cavitation in concentrated sulfuric acid // *Acoustics Research Letters Online.* – 2005. – V.**6**. - №3. - P.157-161.
35. Hopkins S.D., Putterman S.J., Kappus B.A., Suslick K.S. and Camara C.G. (2005). Dynamics of a Sonoluminescing Bubble in Sulfuric Acid // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V.**95**. - 254301.
36. Flannigan D.J., Hopkins S.D., Camara C.G., Putterman S.J. and Suslick K.S. (2006). Measurement of Pressure and Density Inside a Single Sonoluminescing Bubble // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V.**96**. –204301.

37. Chakravarty A., Georghiou T., Phillipson T.E. and Walton A.J. (2004). Stable sonoluminescence within a water hammer tube // *Phys. Rev. E.* –2004. – V.**69**. - 066317
38. Смородов Е.А. (1987). Экспериментальные исследования кавитации в вязких жидкостях // Дис. канд. физ.-мат. наук. М.: Акустический институт АН, 1987.
39. Hao Y. and Prosperetti A. (1999). The effect of viscosity on the spherical stability of oscillating gas bubbles // *Physics of Fluids.* – 1999. – V.**11**. - №6. - P. 1309-1317
40. Prosperetti A. (1977). Viscous effects on perturbed spherical flows // *Q. Appl. Math.* – 1977. – V.**34**. -P. 339-350.
41. Su C.-K, Camara C., Kappus B. and Putterman S.J. (2003). Cavitation luminescence in a water hammer: Upscaling sonoluminescence // *Phys. Fluids.* – 2003. – V.**15**. – P.1457.
42. Маргулис М.А. (2000). Сонолюминесценция // *Успехи физических наук.* - 2000. - № 3. - С. 263-287.
43. Вайнштейн Л. А., Собельман И. И., Юков Е. А. (1979). Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1979.
44. Hammer D. and Frommhold L. (2001). Sonoluminescence: how bubbles glow // *J. Mod. Opt.* – 2001. – V.**48**. - P.239-277.
45. Li Yuan. (2005). Sonochemical effects on single-bubble sonoluminescence // *Phys. Rev. E.* – 2005. –V.**72**. - 046309.
46. Wang-Kong Tse and Leung P.T. (2006). Theory of Light Emission in Sonoluminescence as Thermal Radiation // *arXiv:cond-mat/0606359 v1*. 14 Jun 2006.
47. Gompf B., Gunther R., Nick G., Pecha R. and Eisenmenger W. (1997). Resolving sonoluminescence pulse width with time-correlated single photon counting // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V.**79**. - P.1405-1408.
48. Lu J.Q., Wong H.T., Lin F.K. and Liu Y.H. (2005). Observation of Fluorescence Emissions from Single-Bubble Sonoluminescence in Water doped with Quinine // *arXiv: physics/0509031. v2*. 7 Dec. 2005.

49. Taleyarkhan R. P., West C. D., Lahey R.T. et.al. (2006). Nuclear Emissions During Self-Nucleated Acoustic Cavitation // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V.**96**. –034301.
50. Голубничий П. И., Куракин В. А., Филоненко А. Д. и др. // *ДАН СССР*. - 1989.- Т. **307**. - С. 99.
51. Голубничий П. И., Царев В. А., Чечин В. А. Препринт ФИАН СССР № 149. - Москва, июль 1989 г.
52. Kordomenos J.N., Bernard M., and Denardo B. (1999). Experimental microwave radiometry of a sonoluminescing bubble // *Phys. Rev. E.* – 1999. – V.**59**. – P.1781–1784.
53. Hammer D. and Frommhold L. (2002). Microwave emission of sonoluminescing bubbles // *Phys. Rev. E.* – 2002. – V.**66**. - 017302.
54. Taleyarkhan R.P., West C.D., Nigmatulin R.I. et. al. (2002). Evidence for Nuclear Emissions During Acoustic Cavitation // *Science*.- 2002. -V.**295**.- P. 1868-1873.
55. Царев В.А. (1990). Низкотемпературный ядерный синтез // *УФН*. - 1990. - Т.**160**. - №11.- С. 1-53.
56. Царев В.А. (1990). Новые данные по низкотемпературному ядерному синтезу // *УФН*. – 1990. –Т.**161**. - №4. - С. 152-177.
57. Young J. B., Nelson J. A. and Kang W. (2001). Line emission in single-bubble sonoluminescence // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V.**86**. - P. 2673–2676.
58. Didenko Y. T., McNamara III W. B. and Suslick K. S. (2000). Molecular emission from single-bubble sonoluminescence // *Nature*. – 2000. –V.**407**. - P.877–879.
59. Didenko Y, McNamara W.B. and Suslick K.S. (2000). Effect of Noble Gases on Sonoluminescence Temperatures during Multibubble Cavitation // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. –V.**84**. - P.777–780.
60. Brevik I., Marachevsky V. N. and Milton K. A. (1999). «Identity of the van der Waals force and the Casimir effect and the irrelevance of these phenomena to sonoluminescence»// *Phys. Rev. Lett.* -1999. – V.**82**. – P.3948-3951.

61. Camara C., Putterman S. and Kirilov E. (2004). Sonoluminescence from a Single Bubble Driven at 1 Megahertz // Phys. Rev. Lett. -2004. – V.92. - 124301.
62. Matula Th. J., Roy R.A., and Mourad P.D. (1995). Comparison of Multibubble and Single-Bubble Sonoluminescence Spectra // Phys. Rev. Lett. - V.75. – P.2602–2605.

3. Ядерный синтез и кавитация

Одной из самых интригующих возможностей использования кавитации является инициирование ядерных реакции синтеза. Как уже отмечалось, до настоящего времени отношение ученых к этой проблеме остается весьма скептическим. Трудно поверить, что вместо циклопических термоядерных установок, которые работают или строятся в настоящее время, можно использовать самое простое оборудование, размещаемое на лабораторном столе. Даже оригинальные экспериментальные работы группы Рузи Талейархана (R. P. Taleyarkhan et. al., 2002; 2006, [1,2]), опубликованные в ведущих физических журналах, не изменили ситуацию. У многих исследователей, например из группы Паттермана, эксперименты по соносинтезу вызвали желание не объяснить полученный феномен, а найти ошибки в методике эксперимента и доказать, что этого не может быть [3-6].

В этой главе обсуждаются некоторые аспекты ядерного синтеза, как правило, не рассматриваемые в работах по стандартным методам управляемого ТЯС. Напомним, что основные (известные) типы реакций ядерного синтеза имеют следующие характеристики (табл.3.1, [7]):

Таблица 3.1

Основные типы термоядерных реакций [7]

Реакция	Тип (условно, для ссылок)	Энерговыве- дение, МэВ	Число реакций в 10^{12} с^{-1} на 1 Вт
$p + D \rightarrow {}^3\text{He} + \gamma (5,5)$	1В	5,5	1,1
$D + D \rightarrow {}^3\text{He}(0,82) + n(2,45)$	2В	3,27	1,9
$D + D \rightarrow T(1,01) + p(3,02)$	3В	4,03	1,6
$D + D \rightarrow {}^4\text{He} + n(14,1)$	4В	23,8	0,26
$D + T \rightarrow {}^4\text{He}(3,5) + \gamma (23,8)$	5В	17,6	0,36
$D + {}^6\text{Li} \rightarrow {}^4\text{He} + {}^4\text{He}$	6В	22,4	0,28
$D + {}^6\text{Li} \rightarrow {}^7\text{Li} + p$	7В	5,0	1,3
$D + {}^6\text{Li} \rightarrow {}^7\text{Be} + n$	8В	3,4	1,8
$D + {}^7\text{Li} \rightarrow {}^4\text{He} + {}^4\text{He} + n$	9В	15,1	0,41

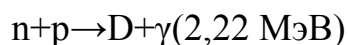
3.1. Низкотемпературный ядерный синтез

Работы Флейшмана и Понса [8] и группы Джонса [9] достаточно хорошо известны всем интересующимся проблемой низкотемпературного ядерного синтеза (НТС). Тем не менее, для полноты изложения и дальнейших ссылок целесообразно напомнить основные сведения, касающиеся этих экспериментов.

В работе [8] производилось электролитическое насыщение катода дейтерием в растворе 0,1 моль/л LiOD в смеси 99,5% D₂O и 0,5% H₂O. В качестве электродов использовались образцы из Pd в виде фольги, прутков и кубиков. Плотность тока в различных опытах менялась в широких пределах от 0,8 мА/см² до 512 мА/см².

Измерения теплового баланса проводились как при низкой (0,8-1,6 мА/см²) так и при высокой (до 512 мА/см²) плотности тока в сосуде Дьюара, помещенном в резервуар с водой, температура которой поддерживалась на уровне 300К. Температура внутри ячейки и в резервуаре непрерывно измерялась термометрами. По мере необходимости производилось перемешивание раствора.

Спектр квантов, предположительно от реакции захвата нейтронов, образованных в процессе (2В) по табл.3.1:



регистрировался детектором на сцинтиллирующем кристалле NaI. Поправка на фон производилась посредством вычитания спектра, измеренного над идентичным водным резервуаром в 10 метрах от рабочей ячейки.

Поток нейтронов измерялся стандартным дозиметром на BF₃-счетчиках, эффективность которого к нейтронам в области энергий 2,5 МэВ составляла (включая геометрический фактор) $\epsilon = 2,4 \cdot 10^{-6}$. Фон нейтронов измерялся в 50 м от рабочей ячейки. Измерения происходили в подвальном помещении и длились обычно по 50 часов.

Кроме того, измерялась скорость генерации и накопления трития, предположительно по каналу (3В). Для этого каждые 2 дня брались пробы по 1 мл электролита и определялась их β -активность.

Авторы приводят следующие результаты своих исследований:

1) Обнаружен избыток тепла по сравнению с подводимой электрической энергией, причем в ряде случаев избыток тепла превосходил подводимую энергию в несколько раз и в среднем составлял около 10Вт на 1 см³ Pd. Избыток тепла мог поддерживаться в течение 100 часов работы, за время которой высвобождалось до $\sim 4 \text{ МДж} \cdot \text{см}^{-3}$ энергии.

2) Зарегистрированы γ -кванты со спектром, имеющим максимум на 2,2 МэВ, что, по мнению авторов, подтверждало их связь с захватом нейтронов.

3) Дозиметр показал наличие потока нейтронов, интенсивность которого согласуется с интенсивностью гамма излучения и составляет $N_n \sim 4 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ (примерно в три раза выше фона).

4) Накопление трития в электролите свидетельствует о протекании реакций (3В), которые идут со скоростью $N_T = (1-2) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ соизмеримой с N_n .

Поскольку калориметрические измерения для своего объяснения через ядерный синтез по каналу (2В) требуют скорости порядка $10^{11}-10^{14} \text{ с}^{-1}$, существенно больше, чем следует из значения N_n , авторы делают вывод о том, что в их электролитической ячейке основное энерговыделение происходит за счет каких-то других, неизвестных ядерных процессов.

После публикации этой работы сотни исследователей во всем мире занялись изучением полученных результатов и воспроизведением экспериментов. Некоторым из них удалось получить аналогичные результаты, в других лабораториях эффект найден не был. Были обнаружены методические ошибки в экспериментах Флейшмана и Понса, например, недостаточно полный учет влияния электрохимических процессов на тепловыделение. После этого на авторов обрушился целый вал критики.

Нашумевшее открытие Флейшмана и Понса было «закрыто», однако это совсем не означает, что эффекта не существует. Разочарование наступило,

когда выяснилось, что использование холодного синтеза в энергетике невозможно осуществить в течение нескольких лет. Тем не менее, работы в этом направлении продолжают, имеются серьезные успехи в развитии экспериментальных методик, повышается воспроизводимость опытов. Детальный анализ состояния дел в этой области сделан в работе [7]. Приведем основные выводы этой работы:

1. В ряде экспериментальных исследований получены свидетельства в пользу существования явления НТС, т. е. возникновения при комнатной температуре реакций слияния дейтронов, внедренных в кристаллическую решетку металлов.

2. Реакции НТС могут иметь различную скорость и характер протекания и проявляются либо в виде хаотического излучения одиночных нейтронов, которое может продолжаться до нескольких часов со средней скоростью на уровне 10^{-24} - 10^{-22} с⁻¹ (DP)⁻¹, либо в виде отдельных «нейтронных вспышек», при которых за короткие промежутки времени (секунды, минуты) может излучаться до 10^3 - 10^5 нейтронов. Зарегистрировано также излучение заряженных продуктов DD-синтеза (p, T, ³He).

3. Характерной особенностью экспериментов по НТС является плохая воспроизводимость результатов, спорадический характер сигналов и возникновение их только при создании неравновесных условий в системе металл-дейтерий.

4. Несмотря на значительные усилия многих десятков научных групп во всем мире, явление НТС изучено пока лишь на предварительном, качественном уровне. Ряд результатов требует дальнейшей проверки. Прежде всего, это относится к вопросу о соотношении различных каналов и возможности преимущественного протекания НТС по безнейтронному каналу ($n/T \sim 10^{-8}$ с высокой скоростью). Необходимы также более детальные эксперименты по прямой регистрации заряженных частиц, изучение синтеза в pD и DT системах, корреляционные эксперименты по нескольким каналам регистрации, ис-

следование влияния различных факторов на характер протекания процессов НТС.

5. В настоящее время отсутствует общепринятая точка зрения на механизм НТС. В рамках стандартных представлений ядерной физики и физики твердого тела для равновесных систем не удастся объяснить наблюдаемые в опыте результаты. Наиболее перспективной является, по-видимому, ускорительная модель, связывающая НТС с ускорением дейтронов в сильных электрических полях в микротрещинах. При этом в действительности имеет место не «холодный», а «микроскопически горячий» синтез. В пользу такой модели свидетельствуют спорадический характер НТС, наблюдение «нейтронных вспышек» и в ряде случаев их квазипериодичность, отсутствие линии γ (5,5 МэВ). Однако для более определенных суждений необходимо проведение корреляционных экспериментов с регистрацией «сопутствующих» сигналов (радио, акустическая эмиссия и т. п.) и детальных теоретических расчетов, учитывающих различные твердотельные эффекты (экранирование, усиление диэлектрических свойств и т. п.).

6. Энерговыделение в реакциях НТС, соответствующее наблюдаемым потокам нейтронов, слишком мало для того, чтобы представлять интерес с точки зрения промышленной энергетики. Ситуация может стать несколько более интригующей, если получит подтверждение возможность существенно более высокой скорости НТС по безнейтронному каналу. Независимо от этого изучение НТС представляет несомненный интерес для целого ряда дисциплин, таких как физика твердого тела, ядерная физика, геофизика и геохимия, радиационная химия и радиационная акустика и др.

Уже после выхода статьи [7] состоялась конференция [10] по низкотемпературному синтезу, подводя итоги которой Д. Уорледж из Исследовательского института электроэнергетики (США) выделил следующие пункты:

- наблюдаемые явления не есть «нормальный» D-D синтез;
- эксперимент пока недостаточно ориентирует теорию;
- значительно улучшилось качество многих экспериментов;

- много очень разных экспериментов дают схожие результаты;
- развивающаяся область исследований имеет все права на существование и нуждается в поддержке.

Обратим внимание на первый пункт. Под «нормальным» синтезом понимается обычный термоядерный синтез, для запуска которого требуются температуры в десятки миллионов градусов. Поэтому очевидно имеется другой, пока неизвестный механизм НТС, не связанный с необходимостью преодоления кулоновского барьера, либо этот барьер преодолевается каким-либо пока неизвестным способом.

Недавние конференции по проблемам НТС [Tenth International Conference on Cold Fusion (ICCF-10, Cambridge, Massachusetts 24 - 29 August 2003), ICCF11, October 31st – November 5, 2004 Marseilles, France, ICCF12, November 27 – December 2, 2005 Yokohama, Japan] показали, что для НТС существенным является влияние кристаллической решетки насыщенного дейтерием металла (палладий, вольфрам, платина), под влиянием которой величина кулоновского барьера может снижаться (экранировка). Выдвигаются также предположения о роли коллективных явлений.

Предложены механизмы многочастичных (3D, 4D) реакций, которые могут объяснить факт избыточного выделения гелия-4 и трития, в то время как наблюдаемое число нейтронов значительно меньше, чем в классической DD-реакции.

Обнаружены эффекты НТС при лазерном облучении насыщенного дейтерием металла (TiH_x , TiD_x), а также при кавитационном воздействии.

Следует заметить, что на конференциях по НТС практически не представляются работы по соносинтезу. Очевидно, авторы этих работ склонны считать, что соносинтез относится к обычному, «горячему» термояду.

Таким образом, несмотря на явную неудачу первых опытов по НТС, их результаты привели к широкомасштабному научному поиску новых путей осуществления НТС, изучению возможности новых типов реакций и в ко-

нечном итоге принесли несомненную пользу для разработки в будущем энергетически эффективного реактора.

Нечто подобное описанным событиям в настоящее время происходит с соносинтезом. После работ группы Талейархана и широкой рекламы этого открытия в СМИ появилось огромное число критических статей, в которых авторы либо не смогли получить подтверждающие соносинтез результаты, либо указывают на методические ошибки экспериментов и экспериментальные погрешности в работах Талейархана. Даже один из первых авторов патента по соносинтезу US № 5 659 173 Сет Паттерман (S.J. Putterman), после неудавшейся попытки повторения эксперимента Талейархана (финансирование \$350 000 от Министерства обороны США, DARPA) опубликовал критическую статью [5], с указаниями на использование нестандартных методик и обличениями авторов работ по поиску соносинтеза в игре по принципу «большой риск – большой выигрыш». Аспирант С. Паттермана Брайен Наранджо (Brian Naranjo) опубликовал целую серию статей [3,4,6], в которых утверждается, что полученные Талейарханом нейтронные спектры, вероятно, получены не от соносинтеза, а от хранящегося в лаборатории образца изотопа калифорния ^{252}Cf . Не совсем ясно в таком случае, каким образом нейтронный поток изменялся пропорционально квадрату расстояния от установки (Образец ^{252}Cf находился в 15 футах от установки).

Более детально описание экспериментов группы Талейархана и возражения его критиков будет приведено в разделе 3.3.

3.2. Наблюдения реакций ядерного синтеза при различных физических воздействиях

Реакции ядерного синтеза могут инициироваться различными физическими воздействиями. По некоторым данным, еще во время Великой Отечественной войны в Германии проводились эксперименты по инициированию ТЯС с помощью взрыва обычных химических взрывчатых веществ (ВВ).

Идею использования кумулятивных зарядов для подрыва термоядерного боеприпаса «кухонного образца» впервые высказал отец американской водородной бомбы Эдвард Тейлор. По его словам, достаточно взять кусок 2-х дюймовой водопроводной трубы, внутрь поместить ампулу с тритием, а по концам трубы разместить кумулятивные заряды, и кухонный термояд готов. Там же было предостережение: при удачной конструкции кухонного термоядерного боеприпаса экспериментатор рискует испариться вместе с окружающим ландшафтом.

Конечно, это была своеобразная шутка великого ученого.

Посмотрим, почему обычное химическое ВВ не позволяет достигать «термоядерных» условий. В схеме кумуляции энергии с использованием ВВ используется металлическая (или из другого материала) сфера, в центре которой находится сферическая капсула с ядерным топливом (газообразным или твердым). На поверхности металлической сферы равномерно распределяются заряды ВВ. При одновременном подрыве всех зарядов внутри сферы образуется ударная волна (УВ), которая фокусируется на капсуле с ядерным зарядом и создает в нем высокие плотности и температуры, необходимые для протекания реакции ядерного синтеза.

Имеются две основных причины, по которым не удастся осуществить термоядерную реакцию в подобных установках. Первая – трудности фокусировки сходящейся ударной волны. Какие бы быстрые электродетонаторы не применялись, всегда моменты подрыва отдельных зарядов будут несколько различны, хотя бы из-за разницы в составе ВВ. Это приводит к искажению сферической формы УВ, и, как следствие, размыванию фокуса.

Вторая причина – ограниченная скорость горения химического ВВ, а следовательно, импульсной мощности. По оценкам, по этому параметру ВВ должны быть мощнее на порядок.

Однако если речь идет не об энергетическом устройстве, а об инициировании ТЯС (т.е. о «сжигании» только небольшой доли ядерного топлива), то химические ВВ могут быть использованы. В работе [11] для инициирования

ТЯС применялась экспериментальная установка (рис.3.1), в которой с помощью взрыва химического ВВ (2) алюминиевый ударник (1) разгонялся до скорости 5,4 км/с и сталкивался с мишенью (5). Мишень представляла собой свинцовый цилиндр с конической выемкой, заполненной дейтерием при давлении близком к атмосферному. По мысли авторов, конус должен сфокусировать ударную волну в вершине, обеспечивая необходимые температуры и плотности дейтерия для инициирования ТЯС. Регистрация нейтронов осуществлялась сцинтилляционным счетчиком (8), расположенным на расстоянии 80 см от мишени.

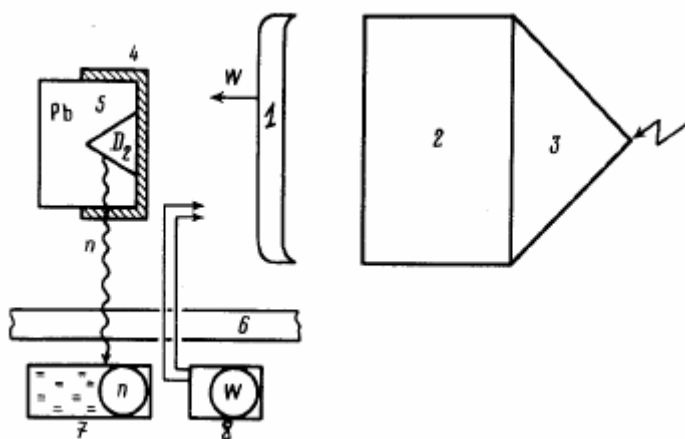


Рис.3.1. Схема экспериментальной установки [11]: 1 – ударник (лайнер), 2 – заряд ВВ, 3 – детонационная линза, 4 – крышка мишени, 5 – мишень, 6 – стальная защита, 7 – блок регистрации нейтронов, 8 – блок измерения скорости полета ударника.

В экспериментах зарегистрирован устойчивый нейтронный выход примерно 10^6 нейтронов за взрыв. Авторами проведены оценочные расчеты в приближении одномерной сферической модели. Полученные значения для давления – 50-100 Мбар, температуры – 0,3-0,5 кэВ, отношение плотностей $\rho/\rho_0 \approx 10^3$, что соответствует нейтронному выходу 10^4 - 10^8 . Переданная дейтерию энергия ударника составляла около 8%.

Коническая мишень использовалась также в экспериментах при кумуляции энергии лазерного импульса в работе [12]. Энергия лазерного импульса составляла 30 Дж при длительности импульса 5 нс и 80 Дж при длительности 25 нс. Наибольший нейтронный выход $2,6 \cdot 10^4$ нейтронов был зарегистриро-

ван при воздействии на мишень, заполненную дейтерием при давлении 1 атм, лазерным излучением с энергией 70 Дж и при длительности импульса 25 нс. При сокращении длительности импульса до 5 нс и энергии до 30 Дж генерация нейтронов практически прекращалась.

Согласно проведенным авторами оценкам, степень сжатия газа находилась в пределах 10^2 - 10^3 , а температура составляла 200-300 эВ. Для сжатия газа до таких параметров в условиях экспериментов требуется 5-8 Дж энергии, и, таким образом, доля переданной дейтерию энергии лазера составляет 8-14%.

Приведенные данные экспериментов свидетельствуют о том, что сравнительно небольшая энергия, сконцентрированная (с помощью конической выемки) сферической ударной волной на небольшой объем газообразного дейтерия, способна инициировать реакции синтеза.

В работе [13] выход нейтронов получен при механическом измельчении титановой стружки в присутствии дейтерированных веществ. В качестве объектов исследования использовались титановая стружка, а также D_2O , дейтерированный полипропилен ПП(D_6) и дейтерид лития (LiD). Эксперименты по механическому воздействию на титан осуществлялись на лабораторной

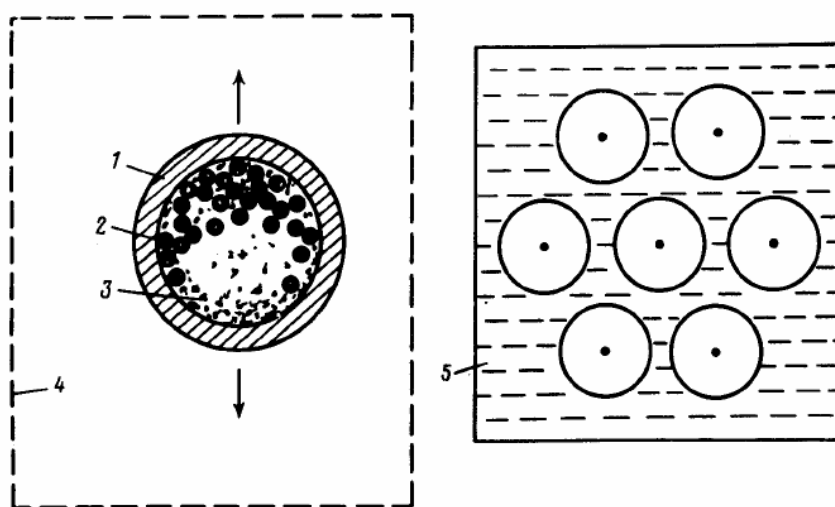


Рис.3.2. Схема эксперимента по наблюдению выхода нейтронов при механическом измельчении титановой стружки [13].

эксцентриковой вибрмельнице М-35 с частотой 50 Гц и амплитудой 5 мм (рис.3.2). Титановая стружка смешивалась с содержащими дейтерий объектами в определенных пропорциях и помещалась в стальной барабан с герметичной крышкой, заполненный на 2/3 стальными шарами диаметром 6 мм. Для контроля экспериментальных данных проводилось измельчение титановой стружки, а также D_2O , LiD и ПП(D_6) по отдельности.

Эксперименты показали, что при измельчении только самой титановой стружки, а также дейтерийсодержащих компонент по отдельности, не наблюдается превышения над естественным нейтронным фоном (0,05 отсчет/с). Вместе с тем, при измельчении титановой стружки совместно с 10% тяжелой воды, либо 4-5% дейтерированного полипропилена (D_6), а также с обеими этими компонентами вместе интенсивность счета нейтронов, с учетом эффективности детектора, превосходит в 5-6 раз интенсивность космического фона. Максимальная интенсивность счета нейтронов наблюдается для системы Ti + 10% D_2O + 4% ПП(D_6) и составляет $0,31 \pm 0,03$ отсчет/с в процессе диспергирования. Близкое к этому значению превышение над фоновым уровнем наблюдается в течение 8-10 минут после окончания процесса механического воздействия на данную систему ($0,30 \pm 0,13$ отсчет/с). Наибольший выход нейтронов в системе: Ti + 10% D_2O + 4%ПП(D_6) регистрируется в процессе замораживания рабочего барабана в жидком азоте через 3-6 минут после окончания механического воздействия и составляет $0,40 \pm 0,14$ отсчет/с. После 3-4 циклов вибродиспергирования (по 3 мин) интенсивность нейтронного счета падает, становясь неотличимой от естественного нейтронного фона и не восстанавливается при последующем механическом воздействии.

Таким образом, при механическом воздействии на титан в присутствии дейтерированных веществ и некоторое время по окончании его наблюдается слабое нейтронное излучение (10-30 нейтронов/с), связанное, вероятно, с протеканием DD-реакций при насыщении частиц механически разрушенного титана дейтерием. Механизм этого эффекта может быть обусловлен в данном случае с механохимическим разложением дейтерийсодержащих компонент и

диффузией дейтерия через свежееобразованную поверхность титана в его кристаллическую решетку в условиях существования значительных контактных давлений в процессе вибродиспергирования. Вследствие того, что титан поглощает до 200% дейтерия и при этом деформация решетки может достигать порядка 25% в ней будут, по-видимому, создаваться условия для эффективного сближения дейтронов в областях с высокой концентрацией энергии в объеме титана, возникающих при механическом воздействии. Кроме того, существенно, что при разрушении кристаллической решетки возникают электрические поля $\sim 10^7$ В/см, которые могут существенно понизить величину кулоновского барьера дейтронов, способствуя увеличению вероятности протекания DD-реакций.

Наблюдаемое в экспериментах увеличение счета нейтронов при замораживании образцов в жидком азоте может также косвенно свидетельствовать о протекании «твердотельных ядерных реакций» при поглощении дейтерия решеткой титана, поскольку известно, что равновесное фазовое давление водорода (дейтерия) снижается при уменьшении температуры титана, что сопровождается увеличением поглощения дейтерия. Вместе с тем, как указывалось выше, наблюдаемое истощение генерации нейтронов может объясняться тем, что частицы титана становятся размером менее 1 мкм и при этом их поверхность модифицируется полипропиленом, что ведет к прекращению диффузии дейтерия в решетку титана и, таким образом, счет нейтронов приближается к космическому фону.

В последние годы в качестве дейтерийсодержащих мишеней часто применяют мишени с пористой структурой. По мнению авторов [14-16] пористая среда обеспечивает снижение динамических неустойчивостей сферической кумуляции, и тем самым дает возможность увеличить концентрацию энергии.

В работах [14,15] основное внимание сосредоточено на экспериментальных методах исследования электрических разрядов и генерируемых ими

ударных волн и акустических воздействий в электролитах, в том числе и пористых.

В работе [15] развиваются теоретические и экспериментальные исследования процессов, возникающих при ударноволновом воздействии на тяжелую воду (содержащую пузырьки дейтерия), которое создается кольцевым разрядом при взрыве проволоочки. В результате авторам удалось создать устройства для получения микропузырьковой среды в устойчивом состоянии при высоких объемных газосодержаниях $\varphi = 0,2 \div 0,9$. Это позволило подобрать условия для воздействия на микропузырьковую среду близкие к однородному сжатию в адиабатическом режиме без разрушения микропузырьков.

Авторами были измерены потоки нейтронов при обжатии ударной волной тяжелой воды, барботированной дейтерием. Зарегистрированы абсолютные величины выхода нейтронов в импульсе в телесном угле 4π равные $10^8 \div 10^{10}$.

В работе [16] материалы типа пены предлагается использовать для изготовления мишеней для лазерного синтеза. Если использовать такие материалы в качестве абсорбера энергии в сферических мишенях с термоядерным горючим для проблемы лазерного термоядерного синтеза, то физика поглощения и переноса энергии в этих средах при осуществлении сферического сжатия мишеней позволяет существенно уменьшить число облучающих лазерных пучков (вплоть до двух пучков). В традиционных схемах облучения (прямое и не прямое облучение) предполагается использование большого числа (100-200) облучающих пучков, что крайне трудно реализовать в условиях термоядерного реактора.

Перспектива получения хорошей симметрии сжатия мишеней с абсорбером из пены (типа «лазерный парник») при облучении малым числом лазерных пучков основана на том, что характер объемного поглощения в пене сохраняет черты, свойственные задаче об освещенности, а для последней уже доказана формальная возможность построения сферически-симметричного распределения [16].

Еще один метод «нестандартного» проведения реакции ТЯС продемонстрирована в работах [17,18]. Для инициирования реакции ТЯС в экспериментах используются пироэлектрические кристаллы. Система из двух таких кристаллов подвергается нагреву или охлаждению, при этом возникает разность потенциалов в несколько сотен тысяч вольт. Под действием этого электрического поля дейтерий ионизируется и его ионы разгоняются до кинетической энергии порядка 200 кэВ. При столкновении ионов происходит термоядерный синтез с генерацией нейтронов 2,45 МэВ, что и было экспериментально установлено. Выход нейтронов в экспериментах достигал 10^3 за цикл, при этом выделяется энергия синтеза, величина которой составляет около 10^{-8} Дж. Авторы работ [17,18] не претендуют на создание энергетической установки на пироэлектрическом принципе, однако установка такого типа может быть полезна как дешевый источник нейтронов для многих технических применений, т.к. существующие в настоящее время импульсные генераторы нейтронов очень дороги (\$ 30 000) и недолговечны (до 300 часов работы).

В работе [19] обнаружена ядерная реакция при воздействии мощного лазерного импульса на искусственно созданный кластер из молекул дейтерия. Нейтральные молекулы дейтерия притягиваются друг к другу в дейтериевом кластере силами Ван-дер-Ваальса, то есть слабыми короткодействующими силами, возникающими из-за взаимной электрической поляризации нейтральных молекул. Типичный радиус дейтериевого кластера, получаемого в экспериментах при истечении пучка молекул дейтерия из сопла, составляет 25-50 ангстрем, то есть каждый такой кластер насчитывает несколько тысяч или десятков тысяч молекул дейтерия, имея, как правило, сферическую форму. Очень короткий и сверхмощный световой импульс, будучи сфокусированным на кластере-мишени, буквально «сдувал» с него все электроны. Кластер превращался в набор положительно заряженных ядер, и затем взрывался под действием электростатических кулоновских сил расталкивания. Ядра из внешних областей кластера разгонялись до очень высоких скоростей и, стал-

киваясь с другими ядрами, приводили к термоядерной реакции. Этот эффект назван авторами «кулоновским взрывом» (Coulomb Explosion).

В недавней работе [20] авторы провели численное моделирование кулоновского взрыва в случае кластеров метана $(\text{CH}_4)_n$, аммиака $(\text{NH}_3)_n$ и воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ и выяснили, что мощность вспышки, необходимой для их полной ионизации, вполне достижима при современных технологиях. Правда, для того, чтобы энергия ядер при кулоновском взрыве была достаточной для ядерной реакции, необходимо использовать довольно большие кластеры, содержащие несколько миллионов молекул, но и это достижимо при современных технологиях.

Еще один нетривиальный пример ядерной реакции в природных условиях приведен в сообщении [21], где сообщается о наблюдении нейтронов при разряде молнии.

Таким образом, инициирование реакций ТЯС не является уникальным и дорогостоящим процессом. Как показано выше, существует множество способов инициировать реакции ТЯС без использования установок многомиллионной стоимости и огромных размеров. Основная задача состоит в поиске путей увеличения энергетического выхода реакций синтеза, и получения возможности создания энергетических ядерных установок с приемлемым КПД. Немаловажное значение для ряда областей науки и техники имеет также разработка новых типов недорогих нейтронных генераторов.

3.3. Соносинтез

Обсуждавшиеся во второй главе эксперименты по изучению однопузырьковой СЛ (SBSL) показали, что при пульсациях одиночного пузырька термодинамические параметры газа могут достигать очень больших значений: температура – 20000-40000К, давление – 3000-5000 атм, плотность – 1000 кг/м³. Несмотря на то, что эти впечатляющие значения практически не-

достижимы другими способами, они все же недостаточны для инициирования ТЯС по обычным каналам (табл.3.1).

На это указывают эксперименты, описанные в работе [22]. Авторами в 1995 году были проведены детальные исследования однопузырьковой СЛ на частоте 25 кГц в тяжелой (98,5%) и обычной воде с использованием в качестве насыщающего газа как воздуха, так и дейтерия. Ни в одном случае не было обнаружено нейтронного излучения. Используемый сцинтиляционный счетчик Delta 3 фирмы NE Technology с активной площадью 49 см^2 показал фон 3.4 отсчета/с с флуктуацией выше 9, однако эти показания не изменялись статистически значимо при включении кавитации и образовании SBSL.

Сколько-нибудь значительного увеличения кумуляции энергии в SBSL, по-видимому, ожидать не приходится из-за уже обсуждавшихся ранее неустойчивостей SBSL. Так, предельное акустическое давление, при котором режим еще наблюдается, не превышает 1,5 атм. Некоторое увеличение кумуляции можно получить, используя специально подобранные жидкости, (например серная кислота, фосфорная кислота, глицерин и пр. [23]), однако достижение термоядерных температур и плотностей и в этом случае маловероятно. Поэтому следует обратить внимание на другие, отличные от SBSL принципы концентрации энергии в газовых пузырьках.

В 1977 году появилось сообщение о возможности рентгеновского излучения при обычной многопузырьковой кавитации [24]. Авторы приводят следующее объяснение эффекту. При сжатии кавитационной полости на заключительном этапе схлопывания возникают процессы (например, возросшие радиационные потери которые блокируют развитие гидродинамической неустойчивости стенок полости, и позволяют завершить стягивание пузырька, практически в точечное ядро с локальной температурой $T_{\text{max}} \sim 10^6 - 10^7 \text{ К}$ и давлением $P_{\text{max}} \sim 10^6 - 10^8 \text{ атм}$. При захлопывании кавитационной полости электрические разряды ионизированного газа, расположенного на движущихся стенках, создают мощные неоднородные магнитные поля, которые ус-

коряют заряженные частицы до энергии $\sim 10 - 30$ кэВ с последующим их торможением в жидкости. Вся кавитационная зона является источником рентгеновских лучей. Высокая температура и давление на заключительном этапе схлопывания пузырька приводят к возможности реакции термоядерного синтеза.

В 1992 году появилось новое сообщение о наблюдении ТЯС при кавитации [25]. Была исследована возможность инициирования реакции ТЯС в процессе ультразвуковой кавитации в тяжелой воде. По утверждению авторов, был зарегистрирован достоверный (максимальное превышение над уровнем естественного фона 12σ) выход нейтронов как следствие инициированных реакций синтеза при кавитации суспензии дисперсных частиц LaNi_5D_x в тяжелой воде D_2O . По утверждению авторов, сферически сходящиеся стенки пузырьков обжимают шаровидные кавитационные зародыши из LaNi_5D_x , при этом разгоняя дейтроны среды. На заключительном этапе вокруг зародыша формируется тонкий высокотемпературный плотный слой плазмы, где и происходит реакция ТЯС с выходом нейтронов.

Процитированные выше сообщения не вызвали особых возражений со стороны исследователей, а эксперименты не были повторены независимыми научными группами. Поэтому их достоверность может вызывать определенные сомнения.

Из последних публикаций по многопузырьковому соносинтезу надо отметить работы японских исследователей [26,27]. В этих работах предлагается использовать микроволновое излучение, которое должно существенно увеличить температуру газа внутри пузырьков. Предлагаемая установка для промышленного получения энергии от многопузырькового соносинтеза показана на рис.3.3. В качестве рабочей жидкости предлагается использовать дейтерированный бензол и ацетон, кроме того, производится барботирование пузырьков инертного газа для усиления эффекта. Мощность ультразвукового генератора составляет 1 кВт, частота 20 кГц. Импульсное микроволновое излучение (2,45 ГГц, $\sim 1,8$ кВт) и нейтронный пучок, по утверждению авторов,

позволит значительно увеличить выход энергии соносинтеза, а большое число кавитационных пузырьков позволит производить энергию в промышленном масштабе. Результаты испытания установки в литературе к настоящему времени (февраль 2007 г.) опубликовано не было.

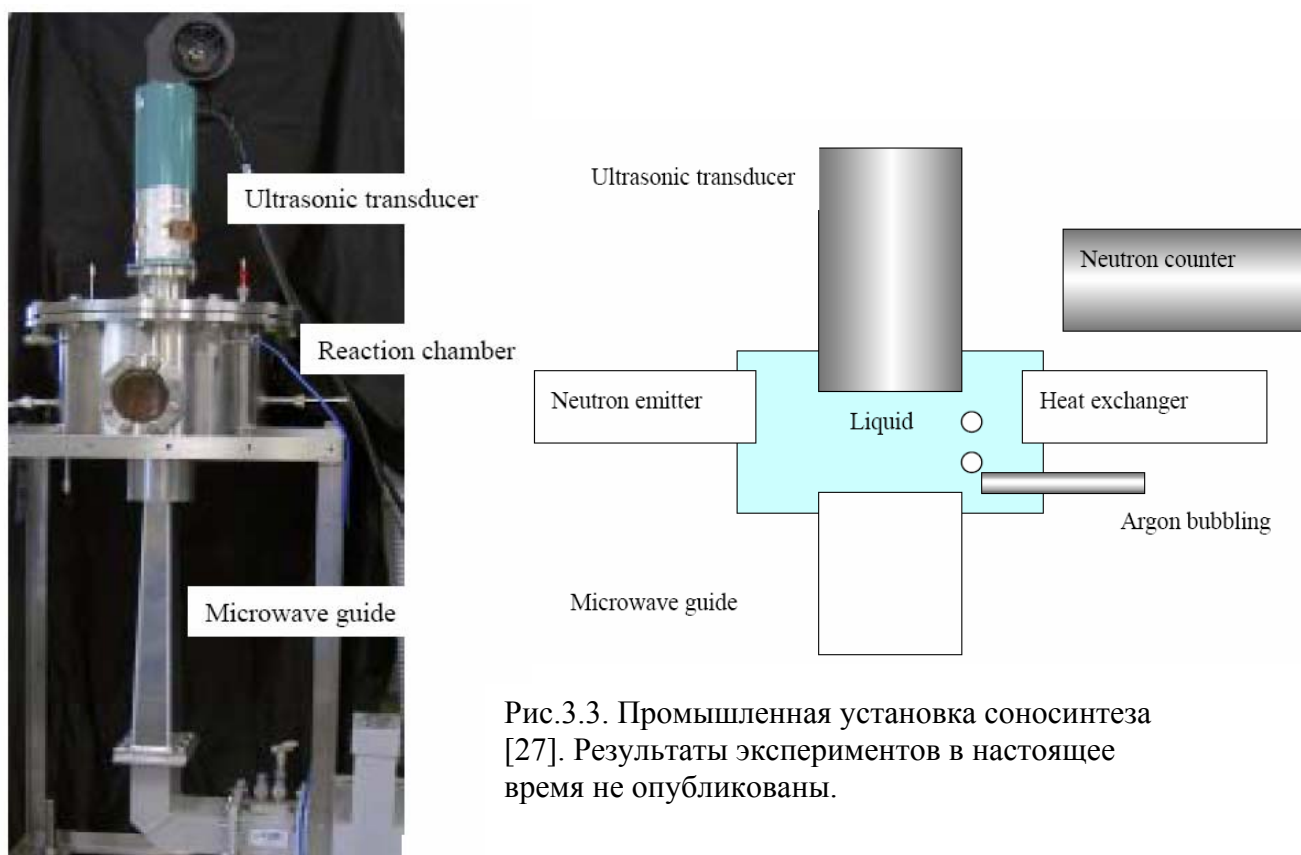


Рис.3.3. Промышленная установка соносинтеза [27]. Результаты экспериментов в настоящее время не опубликованы.

Рассмотрим более детально эксперименты группы Талейархана, описание которых в журнале Science в 2002 [1] году вызвало бурную реакцию как в научных кругах, так и в СМИ. В Голливуде даже был снят фильм, где сюжет был связан с изобретением однопузырькового соносинтеза [28].

В работах этой группы не использовался режим SBSL. Как уже было сказано, достигаемых при SBSL значений термодинамических параметров газа в одиночном устойчивом пузырьке недостаточно для инициирования реакции ядерного синтеза. Поэтому авторы предложили нетривиальное решение задачи увеличения концентрации энергии в газовом пузырьке, позволяющее значительно увеличить скорость схлопывания газовых пузырьков.

По идее авторов, для этого требуется создать зародыши кавитации очень малого размера, а изначально присутствующие в исходной жидкости микропузырьки удалить с помощью вакуумирования. В этом случае появляется возможность увеличить амплитуду акустического давления на порядок, т.к. порог кавитации в дегазированной жидкости намного больше, чем в исходной.

Кроме того, согласно расчетам авторов, динамика кавитационных пузырьков, полученных их зародышей нанометровых размеров, будет отличаться от динамики обычного пузырька. В частности, эти отличия связаны с тем, что подобный пузырек содержит практически только пар жидкости. В фазе роста пузырька пар проникает в пузырек, испаряясь с его стенки. В начале сжатия, когда скорость сжатия еще невелика, пар снова конденсируется на стенку, сохраняя тем самым равновесие фаз жидкость-пар. Однако с возрастанием скорости сжатия пар не будет успевать конденсироваться, и будет вести себя как обычный газ. При этом в пузырьке может возникнуть сферическая сходящаяся ударная волна, нагревающая газ до очень высоких температур. Отразившись от центра сферы, ударная волна возвратится к стенке пузырька, резко снижая при этом скорость его сжатия. Дальнейшее сжатие газа происходит по закону близкому к адиабатическому, при этом резко повышается его плотность. Сочетание высокой температуры и плотности газа должен приводить, по мысли авторов, к термоядерным реакциям, если пар жидкости содержит ядра дейтерия или трития.

Для генерации микрзародышей кавитации в работе [1] использовался импульсный нейтронный пучок с энергией нейтронов 14 МэВ, который, проходя через жидкую среду, оставлял за собой трек из очень маленьких пузырьков, служивших зародышами кавитации.

Схема установки приведена на рис.3.4. Кольцевой пьезоэлектрический преобразователь создавал стоячую акустическую волну (19,3 кГц) в стеклянной цилиндрической колбе с дейтерированным ацетоном C_3D_6O . Ацетон

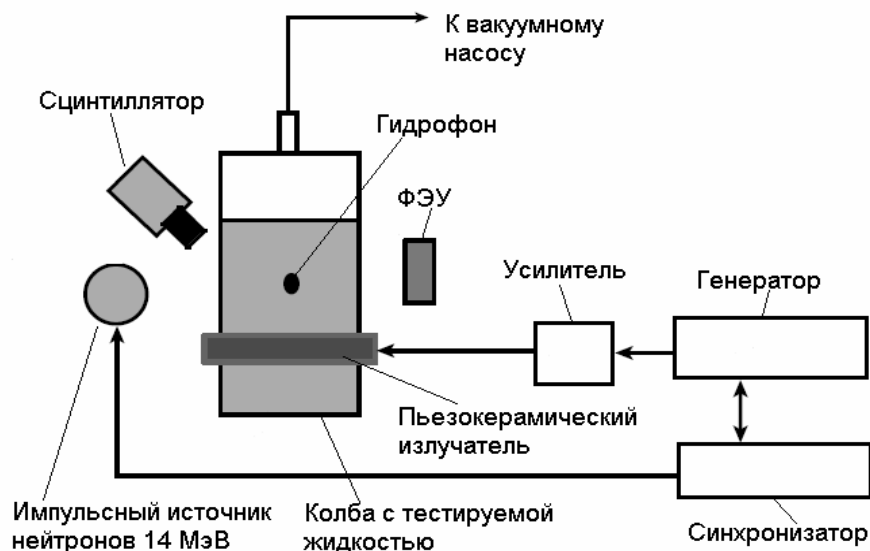


Рис.3.4. Схема экспериментальной установки соносинтеза [1].

предварительно дегазировался и охлаждался до $0^{\circ}C$. Синхронизированный с ультразвуковым генератором импульсный источник нейтронов вырабатывал короткий нейтронный импульс, который, проходя через жидкость, образовывал микроскопические зародыши кавитации ($R_0=10-100$ нм). В фазе разрежения ультразвуковой волны зародыши расширялись и заполнялись паром ацетона, достигая максимального радиуса $R_{max}=1$ мм. Отношение R_{max}/R_0 достигало, таким образом, значения 10^5 , в то время как для режима SBSL характерной является величина $R_{max}/R_0 \sim 10$. В фазе сжатия пузырька давление паров практически не препятствует ускорению сжатия, т.к. конденсация паров делает процесс близким к изобарическому, и скорость стенки пузырька может значительно превосходить скорость звука. На последней стадии сжатия движение стенки ускоряется настолько, что пар не успевает конденсироваться, и ведет себя как обычный газ. Сжатие происходит практически по адиабатическому закону (согласно утверждению авторов, образуется сходящаяся ударная волна в газе, дополнительно нагревающая центральную область пузырька) и газ в пузырьке нагревается до десятков миллионов градусов. Высо-

кая температура приводит к инициированию ТЯС, наличие которого устанавливали по генерации потока вторичных нейтронов с энергией 2,45 МэВ, характерных для DD-реакции:



Поток нейтронов регистрировался счетчиком нейтронов на основе жидкого сцинтиллятора. Последовательность физических процессов показана на рис.3.5.

Авторами установлено, что в при использовании в качестве тестовой жидкости дейтерированного ацетона выход нейтронов соносинтеза составляет около $4\cdot 10^5$ нейтр/с. Дополнительно проведено исследование наработки трития, протекающего по безнейтронному каналу:



который происходит с равной вероятностью с нейтронным каналом (3.1). Скорость накопления трития, по утверждению авторов [1], удовлетворительно согласуется с измеренным нейтронным потоком.

После выхода этой статьи была опубликована работа [29], в которой предпринята попытка повторения эксперимента на аналогичной установке, но статистически значимого превышения выхода нейтронов над фоном авторам обнаружить не удалось. В работе [30] нейтроны от процесса синтеза в лазерном пузырьке в тяжелой воде также не были обнаружены.

В более поздней работе [31] авторы подтвердили результаты экспериментов Талейархана.

В критической статье С. Паттермана, К. Саслика и Л. Крама [5] утверждается, что анализ трития в работе группы Талейархана [1] проводился методически неверно, и результаты по наработке трития являются следствием радиоактивного загрязнения тритием помещения лаборатории.

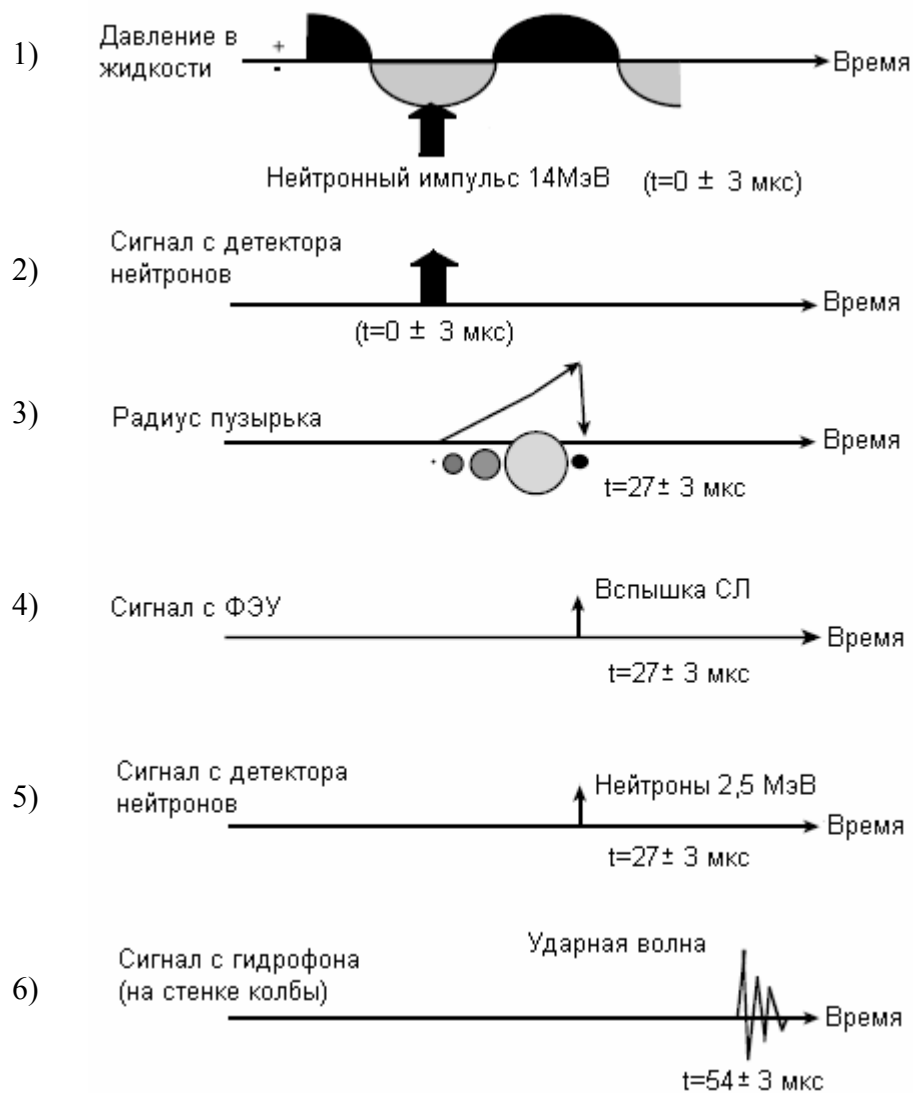


Рис.3.5. Временные диаграммы физических процессов в эксперименте Талейархана. 1 – акустическое давление и нейтронный импульс от нейтронного генератора. 2 – сигнал от первичных нейтронов на детекторе нейтронов. 3 – рост и схлопывание пузырька. 4 – сигнал СЛ на ФЭУ. 5 – сигнал счетчика вторичных нейтронов от соносинтеза. 6 – сигнал пьезодатчика от ударной волны при схлопывании пузырька.

Второе замечание состояло в том, что интервал времени между приходом импульсов СЛ и нейтронов должен составлять наносекунды, а не микросекунды, как в приведенных данных. Третье замечание заключается в том, что нейтроны 2,5 МэВ должны наблюдаться ниже канала регистрации №10, а не №15-20, как в представленных данных.

Основным же фактором, вызывающим недоверие к результатам группы Талейархана, было использование первичных нейтронов от импульсного источника с энергией 14-МэВ для генерации микророзродышей. По утверждению критиков, зарегистрированные в экспериментах нейтроны с энергией 2,45-МэВ – это всего лишь замедлившиеся в жидкости первичные нейтроны, и не имеют отношения к соносинтезу.

С учетом всех критических замечаний оппонентов, в начале 2006 года группа Талейархана поставила еще один эксперимент [2], в котором отсутствовал источник первичных нейтронов. Вместо нейтронов использовались α -частицы, получавшиеся при радиоактивном распаде ядер ^{238}U , соль которого была растворена в тестовых жидкостях (смеси дейтерированных бензола и ацетона, тяжелая и обычная вода). Вместо одного детектора нейтронов в этой работе было использовано четыре, работавшие независимо друг от друга. Для проверки ослабления потока нейтронов с расстоянием, два одинаковых детектора располагались на разных расстояниях от рабочей ячейки (рис.3.6). В контрольных экспериментах использовались обычные (недейтерированные) жидкости.

Результаты снова показали наличие нейтронов соносинтеза, причем стандартное отклонение данных сононейтроны/фон составляло 14, что уже нельзя объяснить случайными факторами. Уменьшение потока нейтронов с расстоянием также показывает, что источник нейтронов расположен в кавитационной зоне.

После опубликования этой работы многие из критиков согласились, что данные эксперимента корректны. Однако не все.

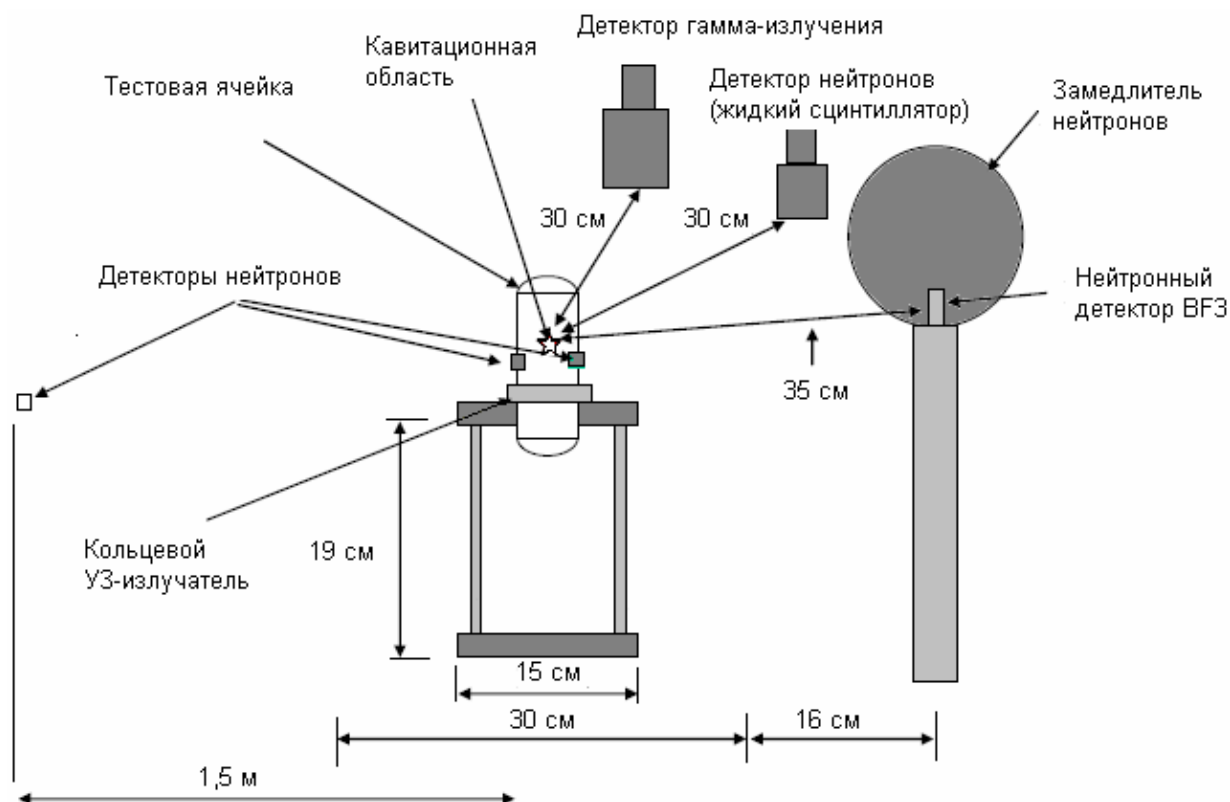


Рис.3.6. Схема экспериментальной установки из работы [14].

Аспирант из группы Паттермана Брайен Наранджо (Brian Naranjo), исследуя спектр нейтронов полученный в эксперименте (рис.3.7), обнаружил, что он очень напоминает спектр нейтронов, испускаемый стандартным источником нейтронов на основе калифорния-252 [2,4,6]. По некоторым частным сообщениям, такой источник действительно находился в лаборатории Талейархана, в шкафу на расстоянии 15 футов от установки. Однако в таком случае неясно, каким образом имело место ослабление нейтронного потока пропорционально квадрату расстояния от установки, как утверждается в работе авторов эксперимента [2].

В последней статье группы Паттермана [35] (февраль 2007) не отвергается принципиальная возможность соносинтеза, однако отмечается, что для его осуществления требуется специальный подбор тестовой жидкости, обладающей низким давлением насыщенных паров. Авторы [35] на основании

проведенных экспериментов утверждают, что нейтронный сигнал в работах Талейархана [1] должен быть в 10 тысяч раз ниже заявленного авторами.

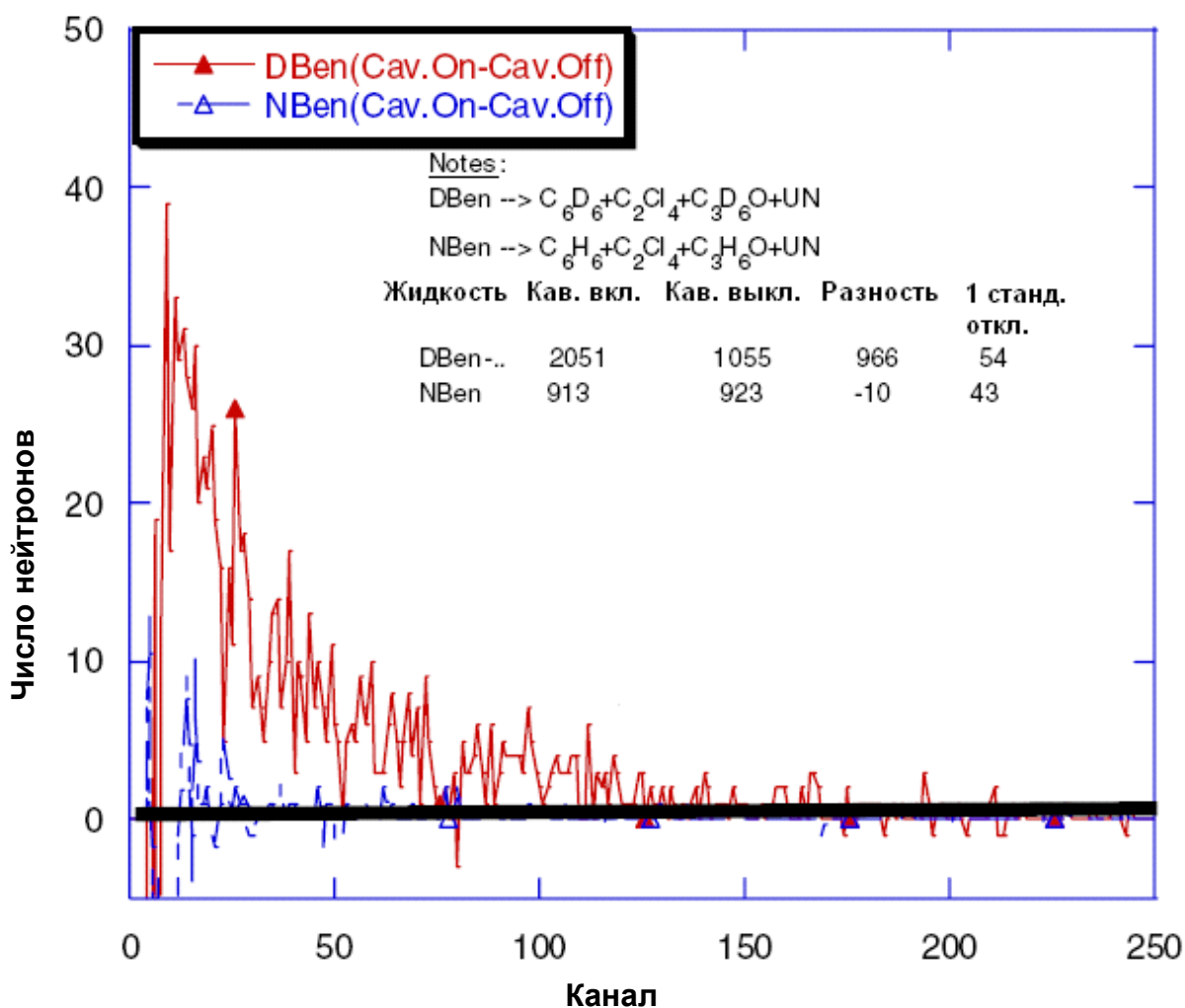


Рис.3.7. Типичные спектры нейтронов, полученные в работе [2] для нормального (NBen) и дейтерированного (DBen) бензола при включенном (Cav. On) и выключенном (Cav. Off) ультразвуке. Интервал сбора данных – 300 секунд.

Что касается механизма реакций соносинтеза, то по умолчанию считается, что его природа – горячий термоядерный синтез по каналам реакций (3.1, 3.2). По-видимому, такое мнение основано на расчетах академика РАН Р.И. Нигматулина (он входит в группу Талейархана), из которых следует, что мощная ударная волна, возникающая в сжатом газе, способна нагреть центральную область пузырька до $10^8 K$, т.е. вполне достаточно для инициирования ТЯС по обычным, «горячим» каналам [32,33].

Альтернативный механизм предложен недавно в работе [34]. Для объяснения выхода нейтронов в опытах Талейархана авторы привлекли гипотезу электрического разряда в пузырьке. Рассмотрена простейшая модель пузырька, одна полусфера которого заряжена положительно, а вторая – отрицательно, с плотностью заряда 10^{10} - 10^{11} электронов/см². На начальной стадии расширения пузырька давление и температура внутри пузырька велики ($p \sim 1000$ атм, $T > 10^3$ К). Высокое давление препятствует электроразряду на этой стадии, а высокая температура увеличивает электропроводность, что способствует релаксации зарядов на стенке пузырька. И только когда радиус пузырька увеличивается настолько, что параметры газа в нем становятся близкими к нормальным условиям (1 атм, 300 К), реализуются условия для пробоя. По расчетам авторов, дейтроны разгоняются в искровом промежутке до 1,8-8,9 кэВ, что достаточно для объяснения наблюдаемого в экспериментах выхода нейтронов. Предложенная гипотеза, безусловно, представляет интерес, однако, согласно ее электроразрядному механизму, нейтроны должны генерироваться в фазе расширения пузырька, а не при максимальном сжатии, как это наблюдалось экспериментально.

Таким образом, ситуация вокруг «ультразвукового термояда» сложилась весьма интригующая. По некоторым сообщениям, взаимоотношения научных групп Талейархана и Паттермана связаны с вопросами приоритета открытия соносинтеза. Напомним, что Паттерман является патентообладателем на соносинтез в режиме SBSL (US № 5 659 173, 1997 г.), который не включает в формулу изобретения методы Талейархана. Таким образом, личные отношения ведущих исследователей соносинтеза, вероятно, и определили форму и содержание их научного спора.

В настоящее время нет ни однозначного опровержения, ни подтверждения возможности соносинтеза. Для ответа на этот важнейший вопрос необходимы дальнейшие экспериментальные исследования, которые не на статистическом уровне значимости, а совершенно однозначно ответили бы на все поставленные вопросы.

Список литературы к разделу 3

1. Taleyarkhan R. P., West C. D., Cho J. S., Lahey R. T., Nigmatulin R. I. and Block R. C. (2002). Evidence for Nuclear Emissions During Acoustic Cavitation // Science. – 2002. – V. **295**. – P.1868-1873.
2. Taleyarkhan R. P., West C. D., Lahey R. T., Nigmatulin R. I., Block R. C. and Xu Y. (2006). Nuclear Emissions During Self-Nucleated Acoustic Cavitation // Phys. Rev. Lett.- 2006. - V.**96**, 034301.
3. Naranjo B. (2006). Comment on "Nuclear Emissions During Self-Nucleated Acoustic Cavitation" // Phys. Rev. Lett. 2006. –V. **97**. – 149403;
4. Naranjo B. (2006). Comment on “Nuclear Emissions During Self-Nucleated Acoustic Cavitation” // <http://arXiv:physics/0603060>.
5. Putterman S.J., Crum L.A. and Suslick K.. (2002). Comments on “Evidence for Nuclear Emissions During Acoustic Cavitation” by R.P. Taleyarkhan et al., Science 295, 1868, March 8, 2002 // <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0204065>.
6. Naranjo B. (2006). Supplementary Methods for “Comment on «Nuclear Emissions During Self-Nucleated Acoustic Cavitation»” <http://arxiv.org/abs/physics/0609083>;
7. Царев В.А. Низкотемпературный ядерный синтез //УФН. – 1990. - Т.**160**. - №11. - С.1-53.
8. Fleischmann M. and Pans S. (1989). //J. Electroanal. Chem. - 1989. - V.**261**. - P. 301; Erratum, 1989. V.263. P.187.
9. Jones S. E., Palmer E. P., Czirr J. B. et al. // Nature. - 1989. - V.**338**. - P. 737.
10. Царев В.А. (1991). Новые данные по низкотемпературному ядерному синтезу (по материалам конференции в Прово, шт. Юта, США, 22 - 24 октября 1990 г.) // УФН. – 1991. - Т.**161**. №4. – С.152-177.
11. Анисимов С. И., Беспалов В. Е., Вовченко В. И. и др. (1980). Генерация нейтронов при взрывном инициировании DD-реакции в конечных мишенях //Письма в ЖЭТФ. - 1980. -Т.**31**. - №1. - С.67-70.

12. Вовченко В. И., Гончаров А. С., Касьянов Ю. С. и др. (1977). Генерация термоядерных нейтронов при лазерном воздействии на конические мишени // Письма в ЖЭТФ.-1977. -Т.**26**. - №.9. - С. 628-630.
13. Липсон А.Г., Саков Д.М., Ключев Б.В. и др. (1989). Генерация нейтронов при механическом воздействии на титан в присутствии дейтерированных веществ // Письма в ЖЭТФ. - 1989. - Т.**49**. - №11. - С. 588-590.
14. Быков А.А., Великодный В.Ю., Гришин В.Г. и др. (2006). Экспериментальное исследование электрических разрядов в дейтерированных пористых электролитах // XXXIII Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС, 13 – 17 февраля 2006г.
15. Александров А.Ф., Батенин В.М., Баранов Д.С. и др. (2006). Экспериментальное определение выхода нейтронов при обжати микropористой тяжелой воды ударной волной при взрыве проволоки кольцевой конфигурации. // XXXIII Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС, 13 – 17 февраля 2006г.
16. Розанов В.Б. (2004). О возможности сферического сжатия мишеней с термоядерным горючим при использовании для облучения двух лазерных пучков //УФН. - 2004. – Т.**174**. - №4.- С.373-382.
17. Naranjo B., Gimzewski J.K. and Putterman S.J. (2005). Observation of nuclear fusion driven by a pyroelectric crystal // Nature/ - 2005. -V.**434**. P.1115-1117.
18. Geuther J., Danon Y. and Saglime F. (2006). Nuclear Reactions Induced by a Pyroelectric Accelerator // Phys. Rev. Lett. V.**96**. – 054803.
19. Zweiback J., Smith R. A., Cowan T. E. et. al. (2000). Nuclear Fusion Driven by Coulomb Explosions of Large Deuterium Clusters // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V.**84**. - P.2634–2637.
20. Last I. and Jortner J. (2006). Nucleosynthesis Driven by Cluster Coulomb Explosion // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V.**97**. - 173401.
21. Бабич Л.П. (2006). Генерация нейтронов в гигантских восходящих атмосферных разрядах // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т.**84**. - №6. - С. 345-348.

22. Haug B. and Högaasen H. (1995). Sonoluminescence from deuterium bubbles in heavy water // UIO/PHYS/95-08. - 1995. - ISSN-0332-5571.
23. Chakravarty A., Georgiou T., Phillipson T. E. and Walton A.J. (2004). Stable sonoluminescence within a water hammer tube // Phys. Rev. E. – 2004. – V.**69**. - 066317.
24. Лимарь В.В., Позюков Ю.П., Хаврошкин О.Б. (1977). О возможности рентгеновского излучения кавитационной полостью // IX Всесоюзная акустическая конференция АН СССР. - М.: 1977. - С. 65-68.
25. Липсон А.Г., Дерягин Б.В., Ключев В.А. и др. (1992). Инициирование ядерных реакций синтеза при кавитационном воздействии на дейтерийсодержащие среды // ЖТФ. - 1992.- Т.**62**. - №12. - С.121-130.
26. Nomura S. and Toyota H. (2003). Sonoplasma generated by a combination of ultrasonic waves and microwave irradiation // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V.**83**. – P.4503.
27. Masanori Sato, Hideo Sugai, Tatsuo Ishijima et. al. (2005). Condition of Multibubble Sonofusion and Proposal of Experimental Setup // arXiv:physics/0508191. - 26 Aug 2005.
28. Brenner M. P., Hilgenfeldt S. and Lohse D. (2002). Single-bubble sonoluminescence // Rev. Mod. Phys. –2002. - V.**74**. - P.425–483.
29. Shapira D. and Saltmarsh M. (2002). Nuclear Fusion in Collapsing Bubbles—Is It There? An Attempt to Repeat the Observation of Nuclear Emissions from Sonoluminescence // Phys. Rev. Lett. - 2002. – V.**89**. – 104302.
30. Geisler R., Schmidt-Ott W.-D., Kurz T. and Lauterborn W. (2004). Search for neutron emission in laser-induced cavitation // Europhys. Lett. –2004. V.**66**. – P.435-440.
31. Xu Y. and Butt A. (2005). Confirmatory experiments for nuclear emissions during acoustic cavitation // Nuclear Engineering and Design. – 2005. – V.**235**. - P.1317-1324.

32. Nigmatulin R., Akhatov I., Topolnikov A. et. al. (2005). Theory of supercompression of vapor bubbles and nanoscale thermonuclear fusion // Phys. Fluids. - 2005. V.17. - 107106.

33. Taleyarkhan R. P., Cho J. S., West C. D., Lahey R. T., Nigmatulin R. I., Block R. C. (2004). Additional evidence of nuclear emissions during acoustic cavitation // Phys. Rev. E. – 2004. V.69. - 036109.

34. Липсон А.Г., Кузнецов В.А., Майли Дж. (2004). Выход DD-реакции в процессе электрического пробоя кавитационных пузырьков в диэлектрических дейтерированных жидкостях // Письма в ЖТФ. – 2004. -Т.30. - №10. - С.39-45.

35. Camara C. G., Hopkins S. D., Suslick K. S., Putterman S. J. (2007). Upper Bound for Neutron Emission from Sonoluminescing Bubbles in Deuterated Acetone // Phys. Rev. Lett. – 2007. - V.98. – 064301.

4. Методы повышения кумуляции энергии в газовых пузырьках

Как показано в предыдущих главах, открытие режима SBSL в значительной степени прояснило вопрос о механизме СЛ, и позволило оценить значения термодинамических параметров газа на конечной стадии сжатия пузырька. И хотя эти значения оказались чрезвычайно высокими, инициирование ТЯС по обычным (горячим) каналам в этих условиях все же маловероятно.

Как выяснилось при исследованиях SBSL, пространство параметров для поддержания режима устойчивого SBSL весьма ограничено. Так, амплитуда акустического давления в этом режиме не может превышать 1,5-1,6 атм [4], в связи с чем дальнейшего увеличения кумуляции энергии в этом режиме ожидать не приходится.

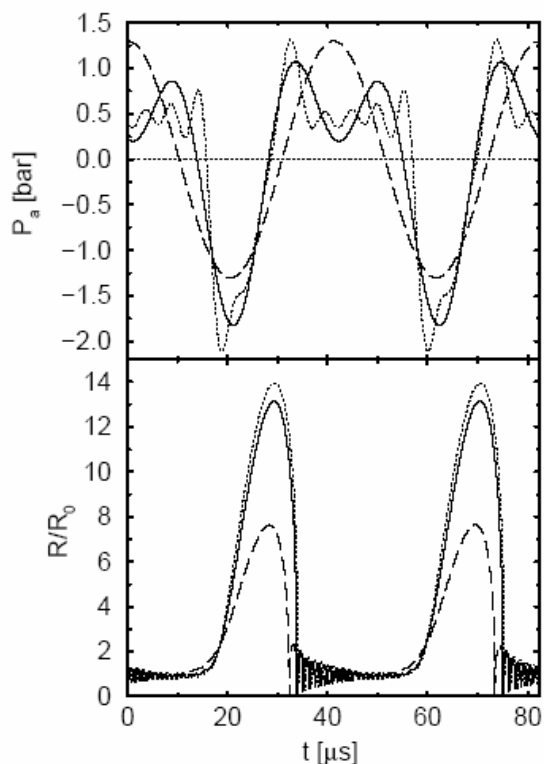


Рис. 4.1. Динамика пузырька в режиме SBSL при воздействии двух кратных частот [2].

В некоторых работах приводятся примеры увеличения интенсивности СЛ в несколько раз при использовании двух частот возбуждения кавитации. Так, в работе [1] показано, что при одновременном использовании сильно различающихся акустических частот возбуждения (880 кГц и 19,9 кГц) интенсивность многопузырьковой СЛ увеличивается в несколько раз, причем эффект усиления сохраняется в течение нескольких часов после выключения

низкочастотного источника. Эффект связан с организацией благоприятного для СЛ состава зародышей кавитации [1], и с точки зрения увеличения кумуляции энергии самостоятельного значения не имеет.

Возможность усиления свечения в режиме SBSL показана в работе [2]. Для возбуждения колебаний пузырька ее авторы использовали две кратные частоты $f_1=23,4$ кГц и $f_2=2f_1=46,8$ кГц ультразвуковых волн, которые вводились в жидкость с определенной амплитудой и фазой (рис.4.1). При амплитуде низкочастотного колебания $P_1=1,25$ атм и высокочастотного $P_2=0,357$ атм интенсивность СЛ возрастала по сравнению с воздействием только одной частоты $f_1=23,4$ кГц на 300%. В этом случае эффект действительно связан с усилением кумуляции за счет более бурного коллапса пузырька, но 3-х кратное усиление СЛ (и кумуляции энергии) все же недостаточно для инициирования ТЯС.

Принципиально схожий метод усиления коллапса на режиме SBSL предлагается в работе [3]. Отличие состоит в том, что в работе этих авторов импульс давления генерируется системой из 8 излучателей, которые включаются только в момент коллапса пузырька. При этом давление сжатия увеличивается до 7 атм, что приводит к 2-х кратному увеличению интенсивности световой вспышки СЛ. И хотя авторы утверждают, что их способ усиления кумуляции может быть произвольно увеличен по степени кумуляции, реально это вряд ли достижимо, т.к. эта задача напоминает проблему лазерного ТЯС с необходимостью использования десятков лазеров, решением вопросов фокусировки и синхронизации их излучения и т.п.

Из сказанного понятно, что возможности усиления кумулятивных свойств кавитационного пузырька в режиме SBSL сильно ограничены. Для инициирования ТЯС требуется увеличение концентрации энергии как минимум на порядок.

Несмотря на всю спорность результатов экспериментов по соносинтезу группы Талейархана [14,15], следует признать, что авторам этих работ удалось найти способ усиления коллапса пузырьков, прежде всего за

счет увеличения акустического давления. Это оказалось возможным благодаря отказу от режима SBSL с его строгими ограничениями по условиям устойчивости (см. например подробный обзор [4]). В использованной авторами [14,15] методике пузырьки рождаются при воздействии на жидкость элементарных частиц, расширяются под действием отрицательного давления акустической волны, и бесследно исчезают после коллапса. При этом (в отличие от обычной многопузырьковой кавитации) не остается других микропузырьков, которые могли бы снизить порог кавитации, и соответственно, максимально достижимое акустическое давление.

Таким образом, авторы [14,15], по сути, используют метод однократного воздействия импульсного давления на газовый пузырек. Идея,

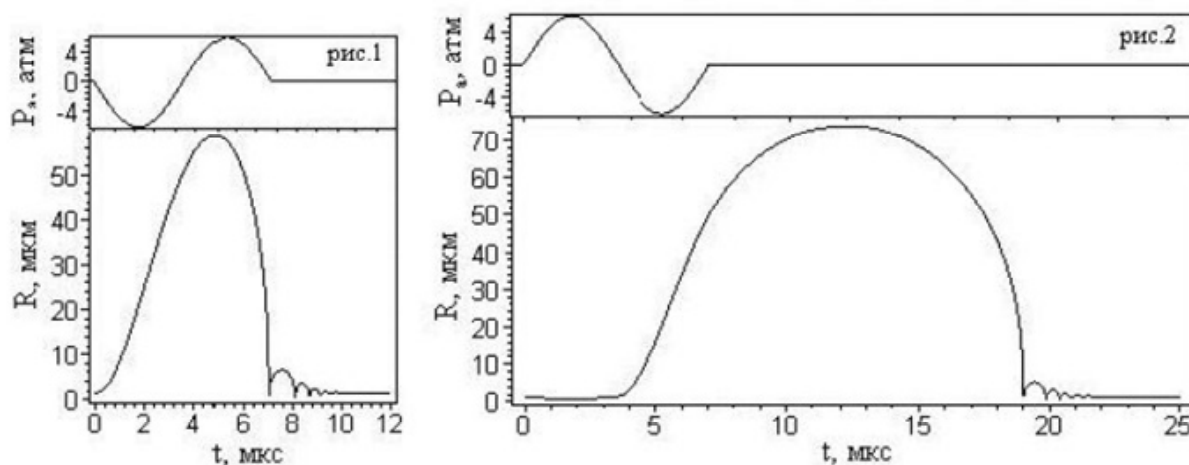


Рис.4.2. Динамика пузырька при воздействии однократного импульса разрежение-сжатие (1) и сжатие-разрежение (2) [5].

в общем, известная, давно реализованная при лазерной кавитации, электрическом пробое жидкости, при взрыве металлических проволочек в жидкости и т.д. Однако в перечисленных случаях сложно, и даже невозможно, контролировать состав парогазовой смеси в пузырьке, что сильно снижает ценность этих методов для изучения кавитации.

В связи с возможным усилением кумулятивных свойств газового пузырька при однократном воздействии импульса давления в работе [5] проведено теоретическое исследование динамики одиночного пузырька в

воде при воздействии одного периода синусоидального давления. При численных расчетах в [5] учитывались сжимаемость и вязкость жидкости, а также процессы испарения, конденсации и теплообмена, влияющие на состав парогазовой смеси в пузырьке и ее теплофизические свойства. Результаты расчетов представлены на рис. 4.2 и табл.4.1. При расчете использовались следующие значения параметров акустического импульса: амплитуда давления $P_m = 5$ атм, длительность периода синусоиды давления $\tau = 7$ мкс. Начальный радиус полости принимался $R_0 = 1,5$ мкм. Микропузырьки таких размеров присутствуют в реальной жидкости в количестве $10^3 \div 10^4 \text{ см}^{-3}$.

Таблица 4.1

Расчетные значения термодинамических параметров при импульсном однократном воздействии [5].

Газ	$R_{\min}, \text{мкм}$		$R_{\max}/R_{\min}$		$T_{\max}, \text{К}$		$P_{\max}, \times 10^{-3} \text{ атм}$	
	- +	+ -	- +	+ -	- +	+ -	- +	+ -
Ar	0,31	0,24	190	308	7300	14000	107	235
Xe	0,57	0,31	103	238	4750	6550	56	88,5
He	0,20	0,21	295	352	34000	32400	478	342
воздух	0,38	0,32	155	231	5300	5330	86,7	218

Как следует из представленных данных, даже при относительно небольшом значении импульсного давления (5 атм) температуры и давления для гелиевого пузырька в воде превышают 30 тыс. градусов и 470 тыс. атмосфер. Имеет значение также вид газа в пузырьке и последовательность импульсов сжатие-разрежение (+-).

Заметим, что расчет проведены, по сути, при произвольно выбранных параметрах (амплитуда давления, начальный радиус R_0 , свойства жидкости, ее температура и пр.). Понятно, что эти условия вовсе не являются оптимальными с точки зрения эффективности кумуляции. Тщательный подбор этих параметров, по-видимому, может способствовать намного большей эффективности коллапса. Эти вопросы будут рассмотрены в следующих разделах книги.

Экспериментальные исследования ударно-акустического сжатия газовых пузырьков проведены в работе [6].

Схема сферического излучателя, разработанного авторами [6], приведена на рис. 4.3. Излучатель содержал электромагнитную катушку 1 и

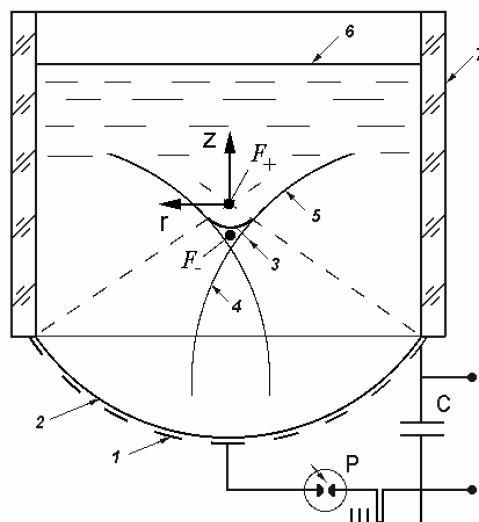


Рис.4.3. Схема излучателя акустических импульсов. 1 -однослойная катушка индуктивности, 2 - мембрана, 3 - фокусируемый акустический импульс, 4 -краевая волна разрежения, 5 - краевая волна сжатия, 6 - свободная поверхность рабочей жидкости, 7 - кювета, С - емкостный накопитель, Р -разрядник, Ш -шунт, F_+ - фокус волны сжатия, F_- -фокус волны разрежения [6].

алюминиевую мембрану 2, разделенные изоляционной фольгой. Катушка состояла из нескольких витков, уложенных по спирали Архимеда на капролоновую подложку с помощью клеящейся ленты. В данном случае плотность витков катушки равномерно распределена по поверхности подложки, поэтому данная укладка обеспечивает наиболее однородное магнитное поле по поверхности катушки.

С выпуклой стороны мембрана отделена от катушки изолирующей пленкой, а с вогнутой находится в непосредственном контакте с жидкостью. Мембрана экранирует магнитное поле катушки и, следовательно, магнитное

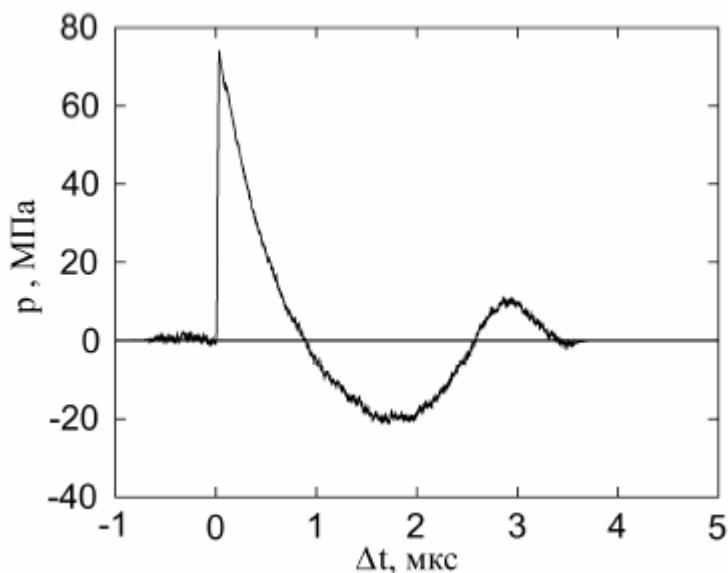


Рис.4.4. Форма и параметры ударно-акустического импульса [6].

давление толкает мембрану в жидкость.

Данная установка позволила авторам получать импульсные давления в жидкости до 750 атм и длительностями в несколько микросекунд (рис.4.4). Обратим, однако, внимание на ту особенность, что первым идет импульс сжатия, и в то же время, газовых пузырьков, способных коллапсировать в этой волне, в жидкости нет. Лишь после инвертирования волны сжатия в волну разрежения (например, при отражении от свободной поверхности жидкости) зародыши кавитации расширяются и затем коллапсируют практически при атмосферном давлении.

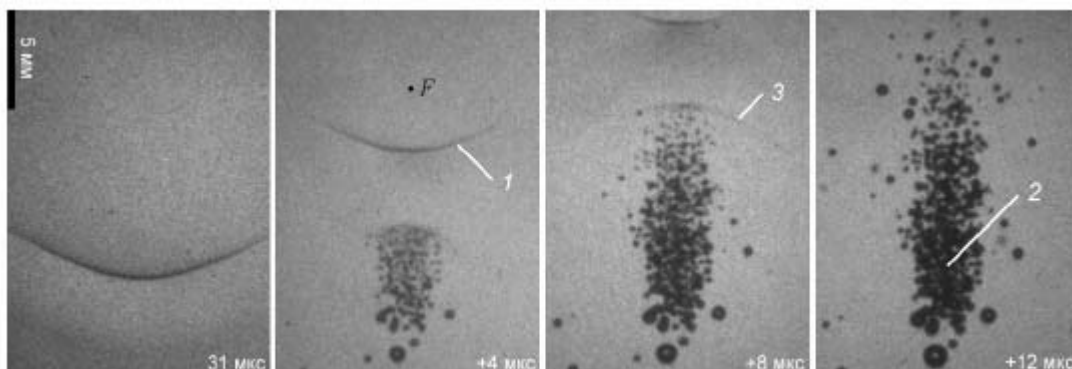


Рис.4.5. Микрофотографии скоростной съемки развития кавитационной области [6].
1 – волна сжатия, 2 – развитая кавитационная область, 3 – волна разрежения.

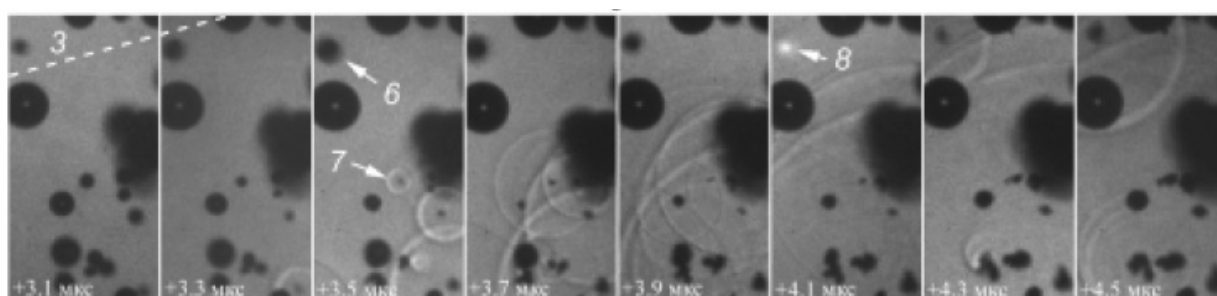


Рис.4.6. Скоростная съемка схлопывающихся кавитационных пузырьков и ударные волны в жидкости [6]. 6 – тестовый пузырек, 8 – момент его схлопывания. 7 – ударная волна в жидкости.

Второй особенностью данной схемы является малая и практически нерегулируемая длительность импульса, что не позволяет получать пузырьки с заданным максимальным радиусом. Это создает определенные сложности при изучении импульсной кавитации.

Тем не менее, в работе [6] получены интересные результаты. На рис.4.5 показаны кадры скоростной съемки процесса развития кавитационной области под действием ударно-акустического импульса. На фотографиях видно, что начало кавитации соответствует по времени импульсу разрежения, следующим непосредственно за ударной волной (рис.4.5, фото 2). После инвертирования ударной волны (рис.4.5, фото 3) и прохождения ее через кавитационную область, пузырьки достигают максимального радиуса (рис.4.5, фото 4).

Фотографии процесса сжатия пузырьков в кавитационном облаке приведены на рис.4.6. Хорошо видны ударные волны, возникающие при схлопывании пузырьков. Следует обратить внимание на неодновременность схлопывания пузырьков с разным максимальным радиусом – пузырьки малого радиуса схлопываются достаточно быстро, в то время как большие пузырьки практически не изменяют объема за время экспозиции при съемке (1,4 мкс).

На рис.4.7 приведены фотографии кавитационных областей, развивающихся при одинаковой амплитуде ударно-волнового импульса, но при разной температуре жидкости (вода). Хорошо видно, что при низкой температуре возникает небольшое число пузырьков, которые можно считать одиночными (а). При возрастании же температуры из-за большого давления насыщенных паров воды возникает множество мелких пузырьков, взаимно влияющих друг на друга (в). Это происходит даже при меньшей концентрации растворенного газа $[O_2]$ жидкости (при повышении температуры растворимость газа снижается).

Представляет интерес распределение пузырьков по их максимальным радиусам. На фотографиях рис.4.5 и рис.4.7 видно, что имеется всего

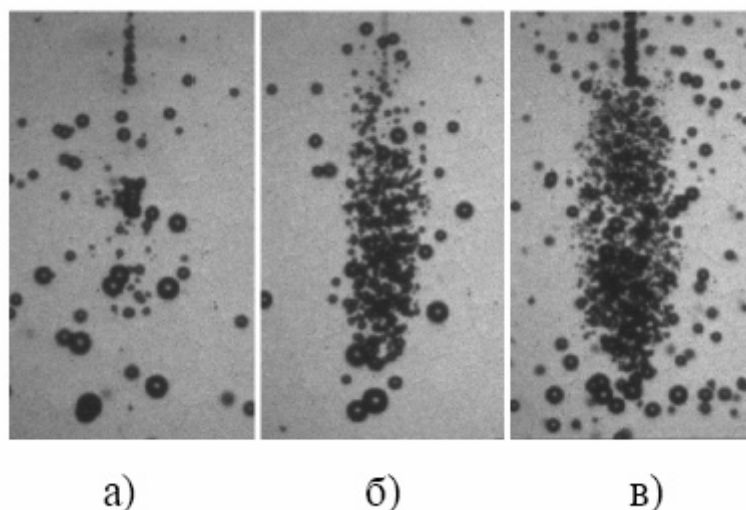


Рис. 4.7. Кавитация воды при разной температуре (размер кадра 10 x 17 мм²), для $P_m = 7.7$ МПа при 42 мкс. а) $t = 8^\circ\text{C}$, с $[O_2] = 8.4$ мг/л, б) $t = 24^\circ\text{C}$, с $[O_2] = 8.6$ мг/л, в) $t = 50^\circ\text{C}$, с $[O_2] = 3.4$ мг/л.

несколько пузырьков, выросших до радиуса $R_{\max} \sim 1 \text{ мм}$, и множество очень мелких пузырьков. Схлопываются, с образованием ударной волны, пузырьки малого радиуса (рис.4.6), в то время как большие, по-видимому, не коллапсируют, и просто всплывают на поверхность. Это может быть связано с тем, что, как уже говорилось, длительность импульса сжатия очень мала, а под действием атмосферного давления пузырьки большого диаметра коллапсировать не могут, т.к. при длительном процессе расширения большого пузырька в него поступает большое количество растворенного газа и пара.

Резюмируя все сказанное можно утверждать, что ударно-волновой метод возбуждения кавитации представляет большой интерес с точки зрения изучения возможности усиления кумуляции энергии в пузырьке, прежде всего из-за высоких сжимающих давлений, недостижимых при ультразвуковой кавитации.

В то же время, в той постановке эксперимента, как это было рассмотрено выше, методу присущи и принципиальные недостатки. Это, в первую очередь, невозможность обеспечения заданного размера пузырька и состава газа в нем. Второй существенный недостаток метода – очень малая длительность импульса давления и сложность ее регулирования, что приводит к возможности коллапса только пузырьков малого радиуса.

Кроме того, волна сжатия имеет не сферическую, а полусферическую форму, что может приводить к нарушению симметричного сжатия пузырька и снижению степени концентрации энергии.

В следующем разделе мы рассмотрим способы ударного сжатия газового пузырька в жидкости при помощи механического удара поршня, в значительной степени свободные от перечисленных недостатков.

Прежде чем рассмотреть возможность создания условий, необходимых для инициирования реакции ядерного синтеза при сжатии газового пузырька, кратко напомним, откуда взялась сама идея соносинтеза, и попытаемся

провести анализ ее реализуемости с точки зрения необходимого для этого количества энергии.

Идея инициирования термоядерных реакций синтеза в кавитационном пузырьке была предложена после того, как теоретические исследования явления SBSL [7] показали возможность достижения максимальных температур порядка 10^8 К. Согласно расчетам, эти экстремальные температуры газа достигаются в малой области вблизи центра пузырька и вызваются сходящейся ударной волной в газе. В другой работе [8] показано, что результаты гидродинамического моделирования схлопывающегося пузырька, содержащего D_2 и пара D_2O , указывают на возможность небольшого числа термоядерных D-D реакций синтеза в пузырьке. Более современная и полная модель ударной волны предложена в работе [9], и на ее основе рассчитаны характеристики оптического излучения при пульсациях SBSL.

Несмотря на то, что результаты подобных вычислений находятся в хорошем согласии с экспериментальными наблюдениями, экспериментального подтверждения причастности ударных волн к процессам излучения СЛ не получено. Возможная роль ударных явлений в процессе СЛ останется спорной темой, в частности, результаты упомянутой работы [7] получаются из простой модели адиабатического сжатия [10].

В работе [11] проведена попытка классификации процессов многопузырьковой MBSL и однопузырьковой SBSL по физическим характеристикам и эффективности концентрации энергии (табл.4.2). За основной признак классификации автором предлагается принять отношение максимального радиуса пузырька к его равновесному радиусу, т.е. $R_{\max}/R_0$.

По утверждению автора [11], максимальное расширение является критическим параметром в определении энергетики коллапса пузырька. При $R_{\max}/R_0 \approx 10$ максимальная скорость стенки пузырька уже превышает скорость звука в газе [12]; при $R_{\max}/R_0 \approx 2,5$ скорость сжатия составляет только около 35 м/с [13]. Кратности расширения 10 и 2,5 типичны

соответственно для SBSL и MBSL. Поэтому процессы пульсации пузырьков в этих режимах с точки зрения эффективности кумуляции энергии можно назвать «мягким» (*soft collapse*) и «жестким» (*hard collapse*) коллапсом для разных режимов MBSL, в то время как режим SBSL характеризуется термином *super collapse* (табл.4.2).

Таблица 4.2

Классификация физических характеристик некоторых типов пульсаций MBSL и SBSL [11]. Количественные значения характеристик являются

ТИПИЧНЫМИ

Type of SL	Medium	Spectrum character	Optical pulse width of SL flash	Number of photons per flash	Power per flash	Bubble temperature (K)	Acoust. ampl. (drive level)	Exp. ratio R_{max}/R_0	Inferred type of bubble motion
MBSL	Argon-saturated NaCl - ethylene glycol solution	Broadened asymmetric sodium D line emission	50 ns	10^6	7 μ W	3×10^3 Comp. est. ²⁴	1 bar (low)	2.2 Est. ²⁴	<i>Soft collapse</i>
MBSL	Air-saturated ethylene glycol	Broadband extending from 350 to ~ 700 nm with a peak at 450 nm	1 ns	5×10^5	1 mW	5×10^3 Est. from Cr spectra ³⁰	3 bar (high)	5 Probable	<i>Hard collapse</i>
SBSL	Degassed water	Broadband extending from 200 to ~ 700 nm; No peak	100 ps	5×10^5	8mW	2.5×10^4 Est. from blackbody fit to a spectrum ²⁷	1,4 bar (medium)	10 From experiments ⁹	<i>Super collapse</i>
SBL (single bubble luminescence)	Degassed low vapour-pressure liquid	Broadband	< 1 ns	?	?	> 10^6 Desired	15 bar (high)	100	<i>Hiper collapse</i>

Для достижения кратности расширения пузырьков более 10 и увеличения эффективности концентрации энергии в уже упоминавшейся работе Талейархана с сотрудниками [14] использовался специальный метод, позволяющий, во-первых, увеличить амплитуду акустического давления до 15 бар, а во-вторых, создавать пузырьки с очень малым начальным радиусом. Первый эффект достигался сильной дегазацией жидкости, а второй – с помощью искусственно создаваемых микроскопических пузырьков.

Пузырьки создавались путем облучения жидкости потоком быстрых нейтронов, или, в более поздней работе [15], протонным излучением солей урана, растворенных в рабочей жидкости. Таким образом, отношение $R_{\max}/R_0$ увеличивалось в основном, за счет уменьшения радиуса R_0 . По оценкам авторов [15] это отношение достигало 10^5 , однако непосредственных измерений не проводилось.

Подобные методы концентрации энергии в табл.4.2 названы «гиперколлапсом», с тем, однако отличием от [15], что в качестве рабочей жидкости используются жидкости с низким давлением насыщенных паров (в работах группы Талейархана применялись ацетон и бензол, т.е. летучие жидкости).

Влияние параметра $R_{\max}/R_0$ на эффективность коллапса следует также из простых энергетических соображений. В фазе расширения газовый пузырек приобретает потенциальную энергию W , величину которой с хорошей точностью можно определить как

$$W = P_c \left(\frac{3}{4} \pi R_{\max}^3 \right) \quad (4.1)$$

где P_c – усредненное давление в окружающей жидкости в процессе коллапса. Эта энергия в течение коллапса передается молекулам газа. Поэтому удобнее рассматривать энергетическую плотность, которая является энергией, приходящейся на один атом или молекулу нагревающегося газа. Несложно показать, что на одну молекулу газа приходится энергия E_d , равная

$$E_d = 0.025 \left(\frac{P_c}{P_0} \cdot \frac{R_{\max}^3}{R_0^3} \right) (\text{eV}) \quad (4.2)$$

В этой формуле константа 0.025 включает значения числа Авогадро и универсальной газовой постоянной. Давление коллапса P_c может быть принято равным окружающему давлению P_0 [11], если не созданы специальные условия усиления коллапса дополнительным импульсным давлением. Тогда максимальная энергия молекулы (атома) выразится простой формулой

$$E_d = 0.025 \left(\frac{R_{\max}^3}{R_0^3} \right) (\text{eV}) \quad (4.3)$$

и является только функцией кратности расширения пузырька. Например, с кратностью растяжения 10 (типичного для явления SBSL [12]), энергетическая плотность составляет величину 25 эВ на атом или молекулу.

Соотношения, приведенные выше, не учитывают возможные эффекты из-за испарения жидкости; по умолчанию предполагается, что весь пар, образовавшийся в фазе расширения, конденсируется на стенку пузырька при его сжатии. Однако, из-за нелинейного характера коллапса, этого не происходит. В работе [16] показано, что часть пара не успевает конденсироваться и, следовательно, запасенная потенциальная энергия теперь распределяется и по остающимся молекулам пара. При учете испарения и конденсации пара выражение энергии E_d приобретает следующий вид [11]):

$$E_d = 0.025 \left(\frac{R_{\max}^3}{R_0^3} \right) \left[\frac{1}{1 + k \left(\frac{P_v}{P_0} \right) \left(\frac{P_{\max}^3}{R_0^3} \right)} \right] (\text{eV}) \quad (4.4)$$

где k – доля молекул пара, не успевшего сконденсироваться, P_v – давление насыщенного пара жидкости в условиях эксперимента.

Результаты расчетов максимальной плотности энергии атома согласно (4.4) приведены на рис.4.8. На рисунке представлены зависимости энергии одного атома от величины отношения $R_{\max}/R_0$ для следующих трех случаев: (a) $k = 0$; (b) $k = 0.025$ и $P_v/P_0 = 0.02$ (для воды при комнатной температуре $P_a = 1$ бар); и (c) $k = 0.025$ и $P_v/P_0 = 10^{-5}$ (для этиленгликоля и других нелетучих жидкостей) и $P_a = 1$ бар. Значение $k = 0.025$ выбрано на основе результатов [16].

Из результатов, приведенных на рис.4.8 следует, что при $k=0$ энергия атома монотонно возрастает с ростом $R_{\max}/R_0$ и не наблюдается ограничений на этот рост. С другой стороны, при $k > 0$ имеется асимптотический предел энергии, равный

$$E_d = 0.025 \left(\frac{0.025}{k} \right) \left(\frac{P_0}{P_v} \right) (\text{eV}) \text{ при } R_{\max}/R_0 \rightarrow \infty \quad (4.5)$$

Предельная степень кумуляции энергии, таким образом, зависит от значения давления насыщенного пара жидкости P_v , т.к. P_0 почти во всех

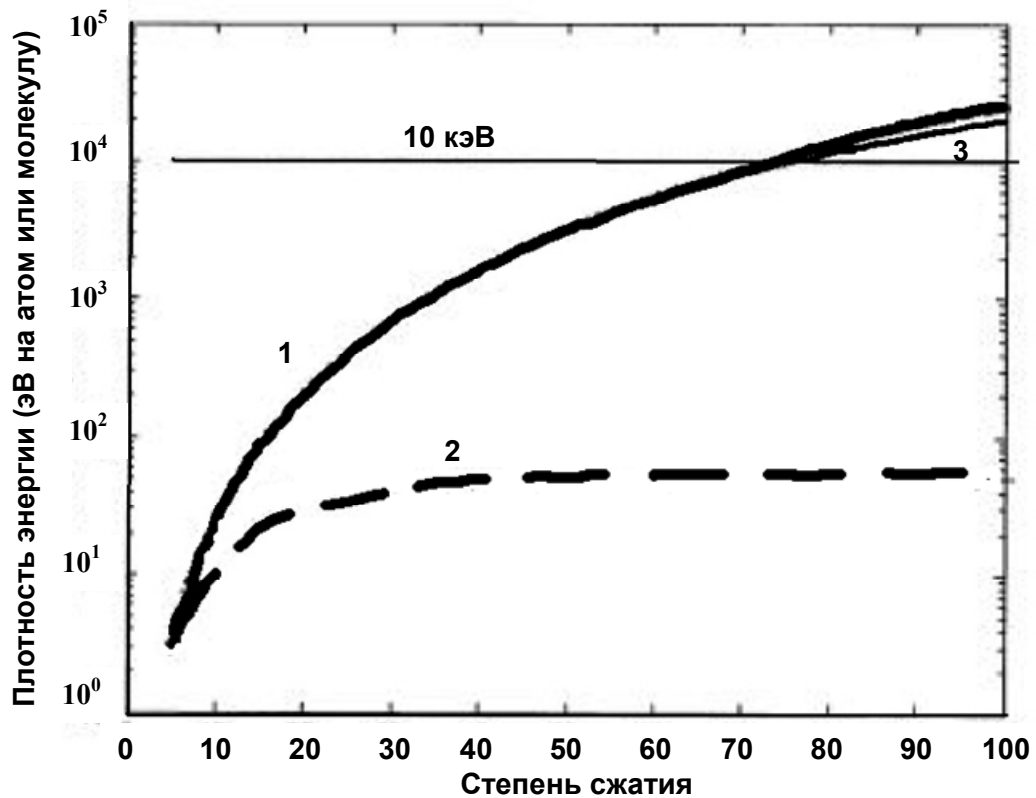


Рис.4.8. Зависимость плотности энергии от степени сжатия $R_{\max}/R_0$ [11]. 1 - $k=0$; 2 - $k=0,025$ и $P_v/P_0 = 0,02$; 3 - $k = 0,025$ и $P_v/P_0 = 10^{-5}$. Горизонтальной линией представлено значение порога для DD-синтеза равное 10^4 эВ на атом.

экспериментах принималось равным 1 бар. Например, для жидкости подобной воде предел кумуляции составляет около 50 эВ на атом или молекулу. Заметим, что некоторые ограничения на степень концентрации энергии были отмечены в работе [13]. Это ограничение не было предсказано расчетами [17] и было приписано эффекту водяного пара.

На рис.4.8 также отмечено значение энергии атома, достаточное для начала ТЯС по обычным, «горячим» каналам [18]. При $k = 0$ энергетическая плотность оказывается достаточной для ТЯС при кратности расширения около 75; отметим, что это почти на порядок выше, чем реально достижимое значение при использовании режима SBSL. При использовании жидкости с

низким давлением насыщенных паров такая степень сжатия вполне достижима (линия 3 на графике, почти совпадающая со случаем $k=0$).

Суммируя все вышесказанное, можно утверждать, что описанная простейшая модель для расчета кумуляции энергии в газовых пузырьках дает достаточно хорошее согласие с экспериментальными фактами. Учет более тонких эффектов, таких как формирование ударных волн в пузырьке, существенно усложняет модель, но приводит, в основном, к перераспределению той же самой потенциальной энергии на меньшее число атомов, а значит, лишь повышает степень концентрации энергии. Учет наличия эндотермических химических реакций в пузырьке на рассматриваемых уровнях энергии (порядка кэВ на атом) не внесет существенных поправок в полученные результаты.

Наиболее важный вывод, который следует из приведенных выше простейших расчетов, можно сформулировать следующим образом: для достижения максимальной вероятности инициирования ЯС в газовых пузырьках необходимо использовать жидкости с малым давлением насыщенных паров и обеспечить сферически симметричное сжатие со степенью сжатия порядка 100.

Как показывают результаты экспериментов, подобные условия практически не выполнимы для многопузырьковой СЛ, также как и для SBSL. Поэтому необходимо дальнейшее развитие методов концентрации энергии в пузырьке, а также требуется определить конкретные жидкости, свойства которых наиболее подходят для поставленных целей.

Одним из возможных путей увеличения степени концентрации энергии в газовом пузырьке является использование метода ударного сжатия. Преимущества этого метода в том, что амплитуда ударного импульса давления может достигать тысяч атмосфер, что недостижимо при ультразвуковой кавитации. Кроме того, в этом случае не существует фаза расширения пузырька, а значит, испарение жидкости внутрь пузырька не играет никакой роли.

Для ударного сжатия можно провести энергетические оценки по методу, приведенному выше для случая расширения пузырька.

При ударном сжатии энергия внешнего поля давления, сообщаемая газу, составляет

$$E = V_0 \cdot P_m = \frac{4}{3} \pi R_0^3 P_m \quad (4.6)$$

где P_m – амплитуда импульса давления. Здесь предполагается, что степень сжатия достаточно велика, т.е. $V_0/V_{\min} \gg 1$.

Число молекул в пузырьке выразим из уравнения состояния газа при нормальных условиях:

$$N = \nu \cdot N_A = \frac{P_0 V_0}{R_g T_0} N_A \quad (4.7)$$

Здесь P_0 , V_0 , T_0 – параметры газа при $R=R_0$, R_g – универсальная газовая постоянная.

Тогда энергия на один атом газа будет составлять

$$E_d = \frac{E}{N} = \frac{P_m}{P_0} \cdot \frac{R_g T_0}{N_A} \quad (\text{Дж / атом}) = 0,025 \frac{P_m}{P_0} \quad (\text{эВ / атом}) \quad (4.8)$$

Обратим внимание на схожесть (включая постоянный сомножитель) равенств (4.8) и (4.3). Уравнение (4.8) можно записать иначе, допуская адиабатичность процесса сжатия пузырька:

$$E_d = 0,025 \frac{P_m}{P_0} = 0,025 \left(\frac{R_0}{R_{\min}} \right)^{3\gamma} \quad (\text{эВ / атом}) \quad (4.9)$$

Графики этой зависимости приведены на рис.4.9.

Из рис.4.9 следует, что для достижения уровня энергии, достаточной для ТЯС ($E_d=10$ кэВ), кратность сжатия для одноатомного газа или плазмы должна составлять примерно 16 при $\gamma=1,7$. Эта величина достаточно реальна для технического осуществления. Несложно вычислить, что для пузырька с начальным радиусом $R_0=1$ мм энергия, которую надо передать пузырьку от

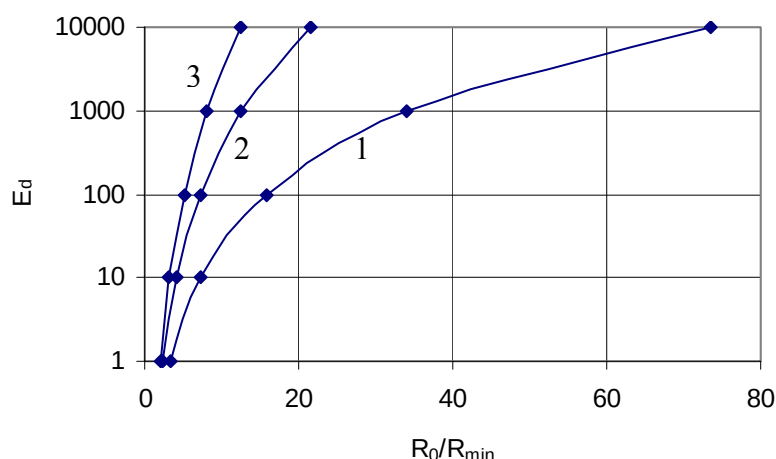


Рис.4.9. Зависимости энергии E_d , приходящейся на один атом (в эВ), от степени сжатия пузырька при различных показателях адиабаты. 1- $\gamma=1$; 2- $\gamma=1,4$; 3- $\gamma=1,7$;

внешнего поля давления для инициирования ТЯС, составляет около 1600 Дж.

Список литературы к разделу 4

1. Дежкунов Н.В. (2001). Звуколюминесценция при взаимодействии двух сильно различающихся по частоте ультразвуковых полей // Письма в ЖТФ. – 2001. - Т.27. - №12. - С.15-22.
2. Holzfuss J., Rüggeberg M. and Mettin R. (1998). Boosting Sonoluminescence // Phys. Rev. Lett. – 1998. –V.81. P.1961–1964.
3. Thomas J.-L., Forterre Y. and Mathias F. (2002). Boosting Sonoluminescence with a High-Intensity Ultrasonic Pulse Focused on the Bubble by an Adaptive Array // Phys. Rev. Lett. – 2002. –V.88. - 074302.
4. Brenner M. P., Hilgenfeldt S. and Lohse D. (2002). Single-bubble sonoluminescence // Rev. Mod. Phys. – 2002. – V.74. - P.425–483.

5. Голубничий П.И., Крутов Ю.М., Решетняк Д.В. (2005). Динамика пузырька в поле короткого биполярного акустического импульса // VIII Забабахинские чтения. - Снежинск, 5-9 сентября 2005 г. С.1-4.
6. Санкин Г. Н. (2002). Динамика и свечение пузырькового кластера в фокусируемой биполярной акустической волне // Дисс. канд. физ.-мат. наук, Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева. – Новосибирск. – 2002. - 121с.
7. Wu C. C., Roberts P. H. (1993). Shock-wave propagation in a sonoluminescing gas bubble // Phys. Rev. Lett. – 1993. –V.**70**. – P.3424–3427.
8. Moss W. C., Clarke B. D., White J. W. and Young, D. A. (1996). Sonoluminescence and the prospects for table-top micro-thermonuclear fusion // Phys. Lett. A. – 1996. – V.**211**. - P.69–74.
9. Moss, W. C. et al. (1999). Computed optical emissions from sonoluminescing bubble // Phys. Rev. E. –1999. – V.**59**. – P.2986–2992.
10. Hilgenfeldt S., Grossman S. and Lohse D. (1999). A simple explanation of light emission in sonoluminescence // Nature. – 1999. – V.**398**. – P.402–405.
11. Arakeri V. H. (2003). Sonoluminescence and bubble fusion // Current science. – 2003. - V.**85**. -№7. - P.911-916.
12. Barber B. P., Hiller R. A., Löfstedt R. et. al. (1997). Defining the unknowns of sonoluminescence // Phys. Rep. – 1997. – V.**281**. - P.65–143.
13. Toege, R., Gompf B., Pecha R. and Lohse D. (2003). Does water vapor prevent upscaling of sonoluminescence? // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V.**85**. - P.3165–3168.
14. Taleyarkhan R. P., West C. D., Cho J. S. et. al. (2002). Evidence for nuclear emissions during acoustic cavitation // Science. – 2002. – V.**295**. – P.1868–1873.
15. Taleyarkhan R. P et. al. (2006). Nuclear Emissions During Self-Nucleated Acoustic Cavitation // Phys. Rev. Lett. – 2006. –V.**96**. - 034301.
16. Storey B. D. and Szeri A. J. (2000). Water vapor, sonoluminescence and sono chemistry // Proc. R. Soc. London, Ser. A. – 2000. – V.**456**. - P.1685–1709.

17. Hilgenfeldt S. and Lohse D. Prediction for upscaling sonoluminescence
// Phys. Rev. Lett. – 1999. – V.**82**. – P.1036–1039.
18. Gross R. A. Fusion Energy, Wiley: New York. - 1984.

5. Кумуляция энергии в газовом пузырьке при ударном сжатии

Ударное сжатие газового пузырька, в отличие от акустически возбуждаемых пульсаций, может, при определенных условиях, создать значительно более высокие степени концентрации энергии. Это обусловлено в первую очередь тем, что амплитуда давления при ударе может на порядки превышать максимально достижимые акустические давления в жидкости. Важным также является то, что основные параметры, влияющие на динамику пузырька (состав газа в пузырьке, его начальный радиус, параметры ударного импульса) могут быть заранее заданы, и, таким образом, подобраны оптимальными под данные условия эксперимента.

5.1. Динамика газового пузырька в высоковязкой жидкости при ударном воздействии

Одним из последних патентов, использующих ударное сжатие, является патент US 2005/0129161 (M. Laberge) «Apparatus and method for fusion reactor», опубликованный 16.06.2005. Схема установки приведена на рис.5.1.

Принцип работы установки состоит в следующем. Сферический сосуд 12, диаметром около 1 метра, заполнен нелетучей жидкостью. В нижней части сосуда расположено приспособление 22, 24, 26 для ввода газового пузырька 28 с термоядерным топливом. Вокруг сосуда размещены 50-100 газовых пушек 32, приводящих в движение поршни 36, которые создают волну сжатия в жидкости и заставляют пузырек резко сжиматься.

Газовые пушки приводятся в действие компрессором 44 с помощью вентиля 42. Регулятор 116 обеспечивает необходимое статическое давление и задает период повторения ударных импульсов (2-4 Гц).

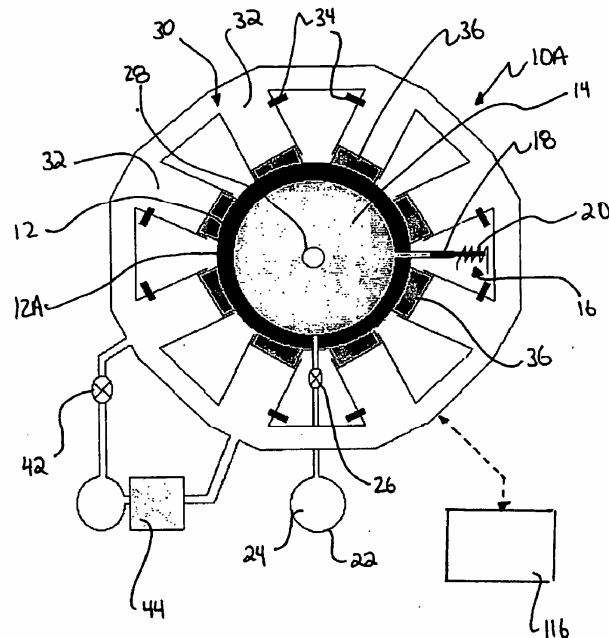


Рис.5.1. Схема установки ударного сжатия газового пузыря с термоядерным топливом по патенту US 2005/0129161.

Автор предлагает осуществлять ввод пузыря под относительно большим давлением (125 бар) с целью уменьшения радиуса и сохранения сферической формы пузыря. При этом радиус вводимого пузыря составляет 100 мкм. При достижении пузырем центра сферического сосуда давление снижается до 1 миллибара, что заставляет пузырек увеличиться до 5 мм. После этого срабатывают газовые пушки, заставляя пузырек резко сжиматься, а адиабатический нагрев термоядерного горючего приводит к инициированию термоядерных реакций.

Согласно оценкам автора, при импульсном давлении на поршень 10 кбар (ограничено прочностью материала поршня) пиковое давление на стенке пузыря достигает 0,3-1 Мбар, что на много порядков больше, чем в экспериментах по соносинтезу Талейархана (10-15 бар).

Реализация описанного изобретения в техническом плане достаточно сложна. Проблемы аналогичны тем, с которыми столкнулся лазерный инерциальный синтез – сложность синхронизации десятков излучателей, сохранение сферической симметрии волны сжатия и формы пузыря.

Использование газовых пушек для получения импульса сжатия не способствует синхронности их срабатывания по причине невысокой скорости звука в газе. Применение предлагаемых автором электромагнитных ударных устройств с приводом от быстродействующей электроники не решают задачу,

т.к. это неизбежно приведет к снижению амплитуды перемещения поршней, а значит и создаваемого импульсного давления.

Имеются также проблемы с вводом газового пузырька. Предложенный автором пузырек с радиусом 100 мкм просто не оторвется от запускающего устройства за счет действия сил поверхностного натяжения. Декларируемая автором частота срабатывания – 2-4 Гц, также недостижима, т.к. за 0,25-0,5 с пузырек не успеет всплыть до центра сосуда. Далее, необходимо удалять непрореагировавший газ, иначе эффективность сжатия следующего пузырька резко снизится.

В описании патента ничего не сказано о длительности импульса сжатия, генерируемого газовыми пушками. Между тем этот параметр очень важен, т.к. при длительности $\tau \gg L/c_0 \approx 1/1500 = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ (L – диаметр сосуда, c_0 – скорость звука в жидкости) жидкость будет себя вести как несжимаемая, и формирование ударной волны станет невозможным. При использовании газовых пушек форма и длительность импульса зависят от скорости звука в газе, которая значительно ниже, чем в жидкости. Поэтому следует ожидать, что условие $\tau \gg L/c_0$ действительно будет выполнено.

Из анализа описания патента следует, что техническая реализация предложенного устройства и его работа как реактора ядерного синтеза маловероятна.

Между тем, ударный способ сжатия позволяет создавать условия для эффективной кумуляции энергии с использованием более простых установок. Важнейшим условием для сохранения сферической симметрии сжатия при этом служат геометрические соотношения между размерами установки и пузырька и временные характеристики импульса сжатия. Рассмотрим эти вопросы более детально.

Для оценки влияния параметров импульса сжатия и геометрии установки на динамику пузырька нет необходимости вычисления термодинамических характеристик газа при сжатии, поэтому в качестве математического описания процесса примем наиболее простое уравнение Рэлея-Плессета для

адиабатических (политропических, в зависимости от принятого значения показателя γ) пульсаций пузырька в несжимаемой жидкости под действием переменного давления:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 + \frac{1}{\rho} \left[P_{\infty} - P_s + \frac{2\sigma}{R} + \frac{4\mu\dot{R}}{R} - P_m \cdot f(t) - \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} \right] = 0 \quad (5.1)$$

где R – текущий радиус пузырька, P_{∞} – статическое давление в жидкости, P_0 – давление в газе при $R=R_0$, P_s – давление насыщенных паров жидкости, P_m – акустическое давление, ρ – плотность жидкости, μ – коэффициент вязкости жидкости, σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости, γ – показатель адиабаты, при начальных условиях

$$R(0) = R_0; \quad \dot{R}(0) = \dot{R}_0$$

В уравнении (5.1) функция $f(t)$ представляет собой безразмерную функцию времени. В случае акустической кавитации $f(t)=\sin(\omega t)$, а при ударном сжатии можно принять физически оправданную экспоненциальную форму нарастания импульса, например в виде $f(t)=1-\exp(-t/\tau)$, где τ – характерное время, определяющее скорость нарастания давления в импульсе.

Уравнение (5.1) существенно нелинейно относительно радиуса ($R^{-3\gamma}$) и не решается в аналитическом виде, но алгоритм его численного решения не представляет больших сложностей.

Как установлено экспериментально [2,10,11], наибольшая концентрация энергии в пузырьках достигается при использовании таких жидкостей как глицерин, фосфорная кислота, этиленгликоль, серная кислота и т.п., т.е. жидкостей с большой вязкостью. Поэтому рассмотрим влияние этого параметра на динамику газовых пузырьков с различным начальным радиусом.

Вязкость критически влияет на кумуляцию энергии при ультразвуковой кавитации. Это следует из данных, приведенных на рис.5.2. На рисунке представлены данные расчета динамики пульсаций пузырьков в воде и глицерине при прочих равных условиях. Как следует из графиков, высокая вязкость глицерина приводит к практически линейному характеру колебаний пузырька. Это объясняется тем, что влияние вязкости возрастает с уменьшением радиуса как $1/R$ (см. уравнение (5.1)), и при малых размерах пузырька (что характерно для УЗ-кавитации) диссипация энергии вследствие действия вязких

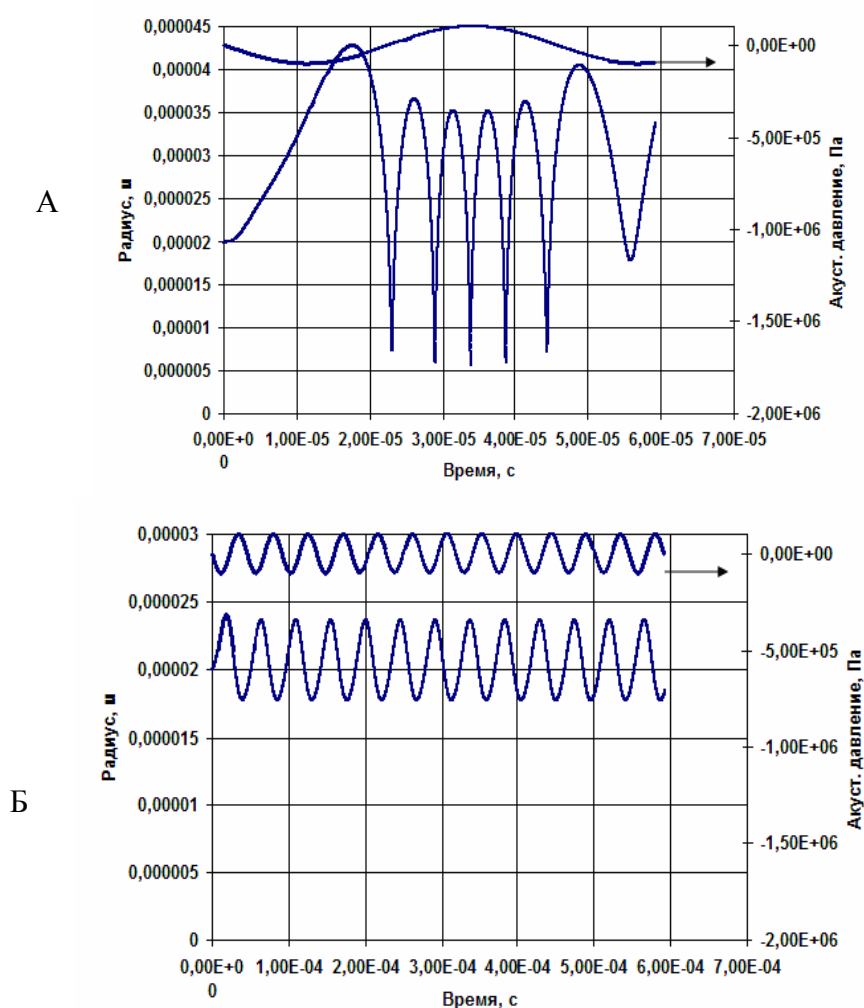


Рис.5.2. Результаты расчетов динамики пузырьков при УЗ-кавитации на частоте 22 кГц. А – в воде, $\mu=0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$, Б – в глицерине, $\mu=1 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Общие параметры приведены в таблице:

R_0 , м	ρ , кг/м ³	P_0 , Па	P_m , Па	P_s , Па	σ , Н/м	γ	Частота, Гц
0,00002	1000	100000	100000	0	0,072	1,4	22000

сил приводит к полному исчезновению стадии интенсивного сжатия, которая имеет место в маловязкой жидкости (рис.5.2а).

Как уже ранее было сказано, использование ударного сжатия пузырька в жидкости позволяет заранее точно задать его начальный размер. Начальный радиус ограничивается только сферической устойчивостью пузырька, и для высоковязких жидкостей может достигать 1-5 мм. Пузырьки таких размеров не могут накапливать энергию ультразвукового поля, т.к. для эффективной передачи энергии пузырькам такого радиуса требуются частоты 100-1000 Гц, а ввод в жидкость акустической энергии на таких низких частотах неэффективен.

Эти ограничения снимаются при использовании ударного сообщения энергии газовому пузырьку. Простейший вариант установки ударного сжатия представляет собой толстостенный цилиндрический металлический сосуд с плотно входящим в него поршнем. Газовый пузырек нужного радиуса R_0 вводится через капилляр, расположенный в нижней части сосуда. Для сохранения симметричности сжатия необходимо соблюдение условия $L \gg R_0$, где L – расстояние от пузырька до ближайшего препятствия (стенка сосуда, поршень, свободная поверхность жидкости и т.п.). Сжатие осуществляется механическим ударом по поршню, например, свободно падающим массивным грузом. Энергия, сообщаемая среде, и параметры импульса сжатия задаются скоростью и массой груза, а также упругими свойствами поршня.

Численные решения уравнения при ударном поршневом сжатии для различных начальных радиусов газовых пузырьков в глицерине приведены

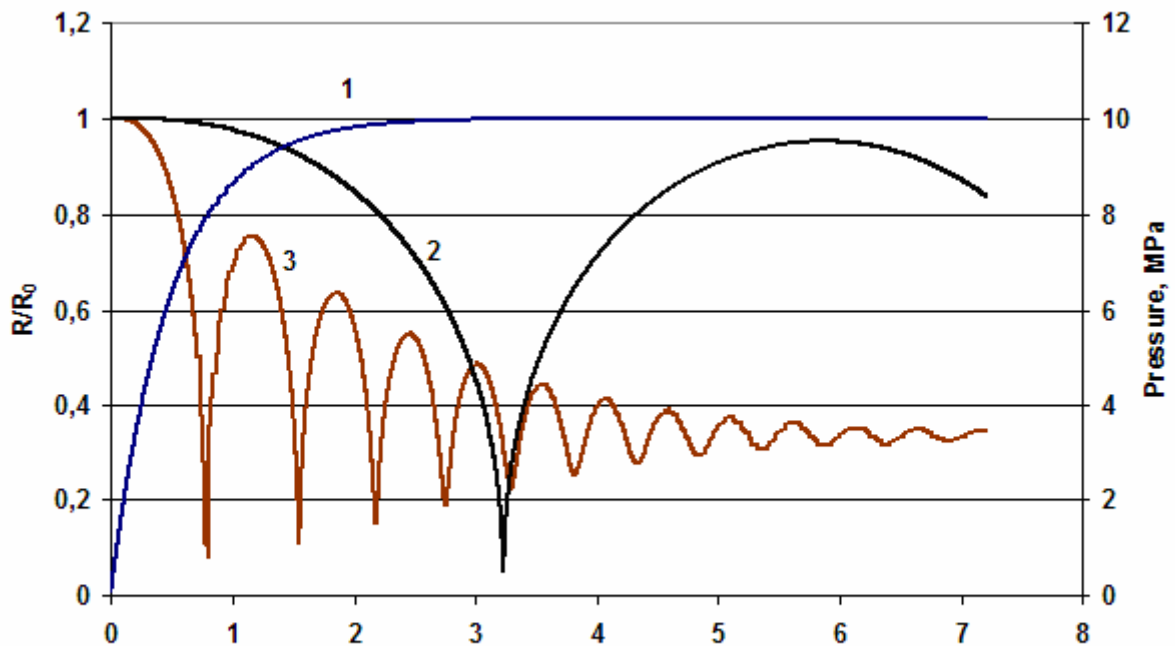


Рис.5.3. Численные решения уравнения пульсаций пузырьков в глицерине при ударном сжатии.

- 1 – Ударное давление $P(t) = P_m \cdot (1 - \exp(-t/\tau))$ при $P_m = 10$ МПа, $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$ с
- 2 – Изменение относительного радиуса при $R_0 = 3$ мм
- 3 – Изменение относительного радиуса при $R_0 = 0,5$ мм

на рис.5.3. В расчетах принято что давление создаваемое внешним устройством нарастает по закону $P(t) = P_m \cdot (1 - \exp(-t/\tau))$. Как следует из расчетов, для пузырьков с малым равновесным радиусом скорость нарастания давления при ударной нагрузке может оказаться недостаточной для эффективной передачи энергии удара газу в пузырьке. Энергия удара в этом случае затрачивается на нагрев жидкости при затухающих пульсациях пузырька в вязкой жидкости.

При больших равновесных радиусах пузырька давление успевает возрасти до максимального значения до момента достижения пузырьком минимального размера, что способствует высокой эффективности передачи энергии.

При импульсе давления $P(t)$ близком к прямоугольному ($\tau \rightarrow 0$) энергию внешних сил, переданную газу в пузырьке в идеальной жидкости можно

принять равной $E = P_m \cdot \Delta V$, где ΔV – изменение объема пузырька. Считая, что амплитуда колебаний велика, т.е. $R_0 \gg R_{\min}$ можно записать

$$E = \frac{4}{3} \pi R_0^3 P_m \quad (5.2)$$

Масса газа в пузырьке при заданном равновесном давлении также пропорциональна начальному объему пузырька, поэтому плотность запасенной в пузырьке энергии в принятых условиях не зависит от его начального радиуса. Иначе говоря, максимальная температура газа в адиабатическом случае (при мгновенном приложении внешнего давления) не зависит от начального радиуса пузырька, а зависит только от величины приложенного давления.

В реальном же случае, при учете конечности скорости звука в жидкости и ее вязкости, это не так. Конечность скорости звука в жидкости приводит к расширению фронта ударного импульса давления, в результате чего более высокие значения термодинамических параметров достигаются внутри пузырька с большим начальным радиусом.

Поэтому возникает задача оптимального выбора рабочей жидкости для установки ударного сжатия газового пузырька. Длительность фронта импульса давления, например в толстостенном цилиндре с ударным поршнем, можно оценить, зная характерные размеры сосуда с жидкостью L и скорость звука в жидкости c_0 : $\tau_p \approx L/c_0$. Жидкости должны выбираться из условия $\tau_p < \tau$, или, учитывая ранее принятое условие $L \gg R_0$ и с учетом времени сжатия получим критерий для выбора жидкости для ударного сжатия:

$$c \cdot \rho^{0,5} \rightarrow \mathbf{max} \quad (5.3)$$

Заметим, что условие (5.3), хотя оно получено из других соображений, совпадает с точностью до показателя степени с критерием несжимаемости жидкости

$$c^2 \cdot \rho \rightarrow \mathbf{max}, \quad (5.4)$$

что с физической стороны означает наиболее полную передачу кинетической энергии жидкости газу в пузырьке (т.е. минимальные потери на излучение

ударной волны от пузырька). Сравнение свойств различных жидкостей по этим критериям приведено в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Свойства некоторых жидкостей и их сравнение по критерию выбора (5.4)

Жидкость	Скорость звука при 20 °С, м/с	Плотность при 20 °С, кг/м ³	ρc^2 , (МДж/м ³)	W_{SL} , Отн.ед
Ртуть	1453	13600	28,71	
Глицерин	1923	1270	4,70	28
Серная кислота	1440	1830	3,79	
Этиленгликоль	1658	1115	3,07	22
Анилин	1656	1023	2,81	
Нитробензол	1460	1200	2,56	
Морская вода	1531	1030	2,41	
Вода	1484	1000	2,20	6
Касторовое масло	1477	850	1,85	
Дисульфид углерода	1149	1290	1,70	
Бензол	1324	900	1,58	2
Толуол	1328	866	1,53	3
Керосин	1324	800	1,40	
Четыреххлористый углерод	920	1595	1,35	
Дизельное масло	1250	850	1,33	
Этанол	1207	790	1,15	2
Ацетон	1174	810	1,12	1
Метанол	1103	792	0,96	
Этиловый эфир	985	714	0,69	

В правом столбце приведены данные по интенсивности СЛ W_{SL} в этих жидкостях в воздушных пузырьках по данным [1]. Обращает на себя внима-

ние тот факт, что интенсивность СЛ изменяется монотонно с изменением величины $c \cdot \rho^{0,5}$, что может быть следствием упомянутого выше приближения жидкости к несжимаемой. Данные табл.5.1 в основном также согласуются с результатами [2] по измерению интенсивности СЛ в различных жидкостях на частоте 35 Гц.

Как следует из табл.5.1 наиболее оптимальным выбором жидкости по принятому критерию является ртуть. Ее использование, тем не менее, нежелательно по причине токсичности и высокого давления паров.

Наиболее реальным кандидатом на роль рабочей жидкости в установке ударного сжатия являются жидкости типа глицерина – безвредной прозрачной жидкости с ничтожно малым давлением насыщенных паров. Обратим, однако, внимание, что самые верхние строчки (кроме первой) в табл.5.1 занимают жидкости с высокой вязкостью. Поэтому необходимо выяснить, в какой степени вязкость влияет на кумуляцию энергии в газовом пузырьке.

На рис.5.4 представлены численные решения уравнения (5.1) при ударном сжатии пузырьков при различных вязкостях жидкости. Как следует из анализа решений, вязкость наиболее сильно влияет на пузырек с малым начальным радиусом. Для относительно больших пузырьков ($R_0=3\text{мм}$ на рис.5.4) характер движения и время сжатия практически не отличаются от рассчитанных по формуле Рэлея

$$t_c = 0,915 R_0 \sqrt{\rho/P_\infty} \quad (5.5)$$

до вязкости 10 Па·с (глицерин при +3°C), в то время как при $R_0=0,5\text{мм}$ влияние вязкости начинает сказываться уже при 1 Па·с. Для воды (0,001 Па·с при 20°C) и менее вязких жидкостей решения уже не зависят от вязкости.

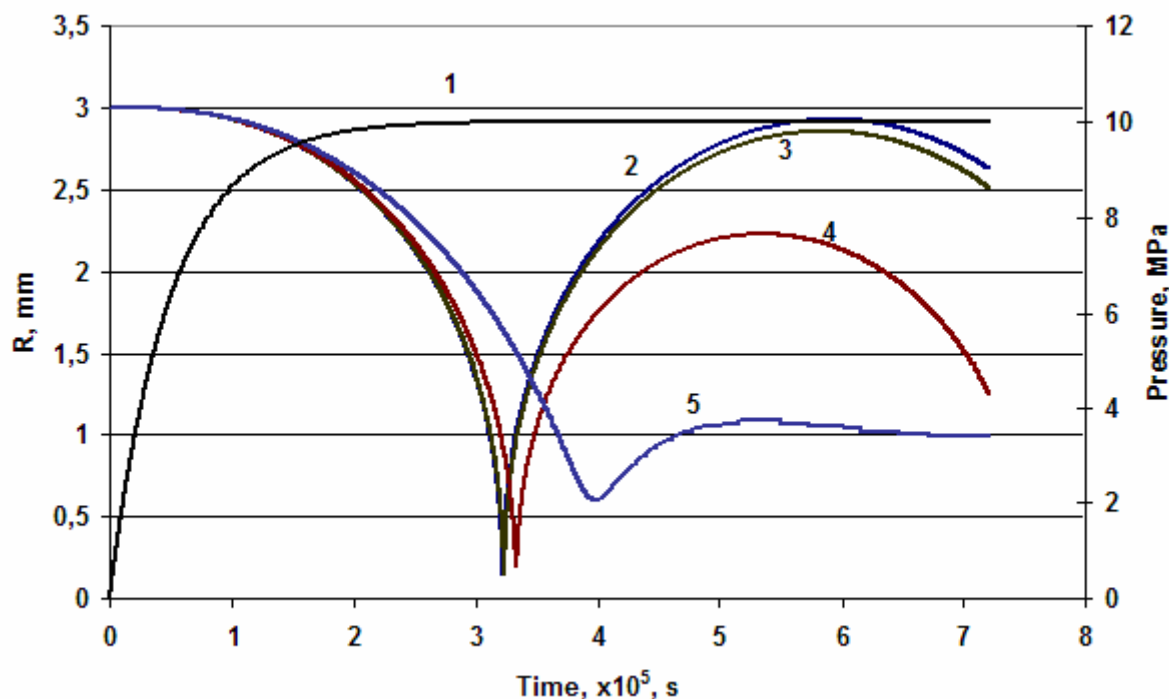


Рис.5.4. Численные решения уравнения пульсаций пузырьков с начальным радиусом 3 мм в жидкостях с различной вязкостью при ударном сжатии.

- 1 – Давление $P(t)=P_m \cdot (1-\exp(-t/\tau))$ при $P_m=10$ МПа, $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$ с
- 2 – $R(t)$ при $\mu=0,001$ Па·с
- 3 – $R(t)$ при $\mu=1$ Па·с
- 4 – $R(t)$ при $\mu=10$ Па·с
- 5 – $R(t)$ при $\mu=50$ Па·с

Результаты расчета для воздушных пузырьков в глицерине при $R_0=3$ мм ($\rho=1270$ кг/м³, $c_0=1923$ м/с) показывают, что при амплитуде ударной нагрузки $P_m=10$ МПа, время сжатия пузырька составит 33.4 мкс (рис.5.4). Время нарастания давления при ударе равно примерно времени двойного прохода звука по длине цилиндра, т.е. $\tau_p \approx 2L/c_0$. Приняв $L=10$ см (из условия $L \gg R_0$) получим $\tau_p = 2 \cdot 0,01/1923 = 10,4$ мкс. Таким образом, при этих условиях возможна кумуляция энергии для достаточно больших пузырьков.

На основании проведенного анализа решений уравнения динамики кавитационного пузырька в вязкой жидкости можно заключить, что использование поршневого ударного сжатия газового пузырька является эффективным методом концентрации энергии при выполнении ряда условий:

1. Пузырек должен быть достаточно большим (0,3-5мм) по сравнению со случаем ультразвуковой кавитации.
2. Жидкость должна иметь пренебрежимо малое давление насыщенных паров и большое значение параметра $\rho \cdot c^2$.
3. Длительность фронта импульса сжатия должна быть достаточно малой, но при соблюдении условия $\tau \gg R_0/c_0$, что обеспечивает условия для сферичного сжатия газового пузырька.

Немаловажное значение для увеличения степени концентрации энергии в пузырьке имеет вязкость жидкости. Вязкость жидкости способствует сохранению сферичности процесса сжатия пузырька за счет подавления высших (несферических) мод колебаний. Кроме того, при использовании ударного сжатия с вводом газового пузырька через капилляр неизбежно возникают каплеобразные искажения формы пузырька при его всплывании. Степень искажения зависит от скорости всплывания, которая, в свою очередь, зависит от коэффициента вязкости. Использование жидкостей с высокой вязкостью позволяет замедлять процесс всплывания пузырька, скорость которого вычисляется по формуле Стокса

$$V = \frac{g(\rho_0 - \rho')R_0^2}{3\mu} \quad (5.6)$$

где ρ_0 и ρ' – плотность жидкости и газа соответственно; μ – динамическая вязкость жидкости (табл.5.2); R_0 – радиус пузырька.

В табл.5.2 приведены значения коэффициента вязкости при различных температурах для глицерина и воды.

Таблица 5.2

Зависимость вязкости глицерина и воды от температуры

Температура, °C	Динамическая вязкость глицерина, мПа·с	Динамическая вязкость воды, мПа·с
0	12100	1, 792
5	7050	1, 519

10	3950	1, 308
15	2350	1, 140
20	1480	1, 005
30	600	0, 8007
100	13	0, 2838
160	1	-

Из других физических свойств глицерина, оказывающих влияние на динамику газового пузырька отметим коэффициент поверхностного натяжения $\sigma=63$ мН/м (при 20°C) и очень низкое давление насыщенных паров $P_s=0,133$ кПа (при 125 °C). (Для ртути $P_s=171$ кПа уже при 20°C).

Несложно вычислить, что при температуре +5°C и начальном радиусе пузырька $R_0=3$ мм скорость всплытия пузырька в глицерине составит около 5,3 мм/с. При малой скорости всплытия пузырька искажения его формы пренебрежимо малы, а достаточно большое время всплывания позволяет упростить схему синхронизации процессов в установке и регистрации параметров эксперимента.

5.2. Экспериментальное исследование ударного сжатия пузырька дейтерия в вязкой жидкости

На основе изложенных выше соображений относительно возможности эффективной концентрации энергии при поршневом ударном воздействии на систему жидкость-пузырек, был поставлен эксперимент [3], имеющий целью определить возможность инициирования реакции ядерного синтеза в подобных установках.

Ввиду чрезвычайной важности проблемы управляемого ядерного синтеза, с которым может быть связано обнаруженное явление, было решено повторить известный эксперимент [4] в измененном варианте, исключающем двоякое толкование результатов. В работе [3] предпринята попытка провести

эксперимент без использования первичного нейтронного (и любого другого) источника элементарных частиц. В этом случае каждый из зарегистрированных в установке нейтронов может быть только продуктом ядерных реакций.

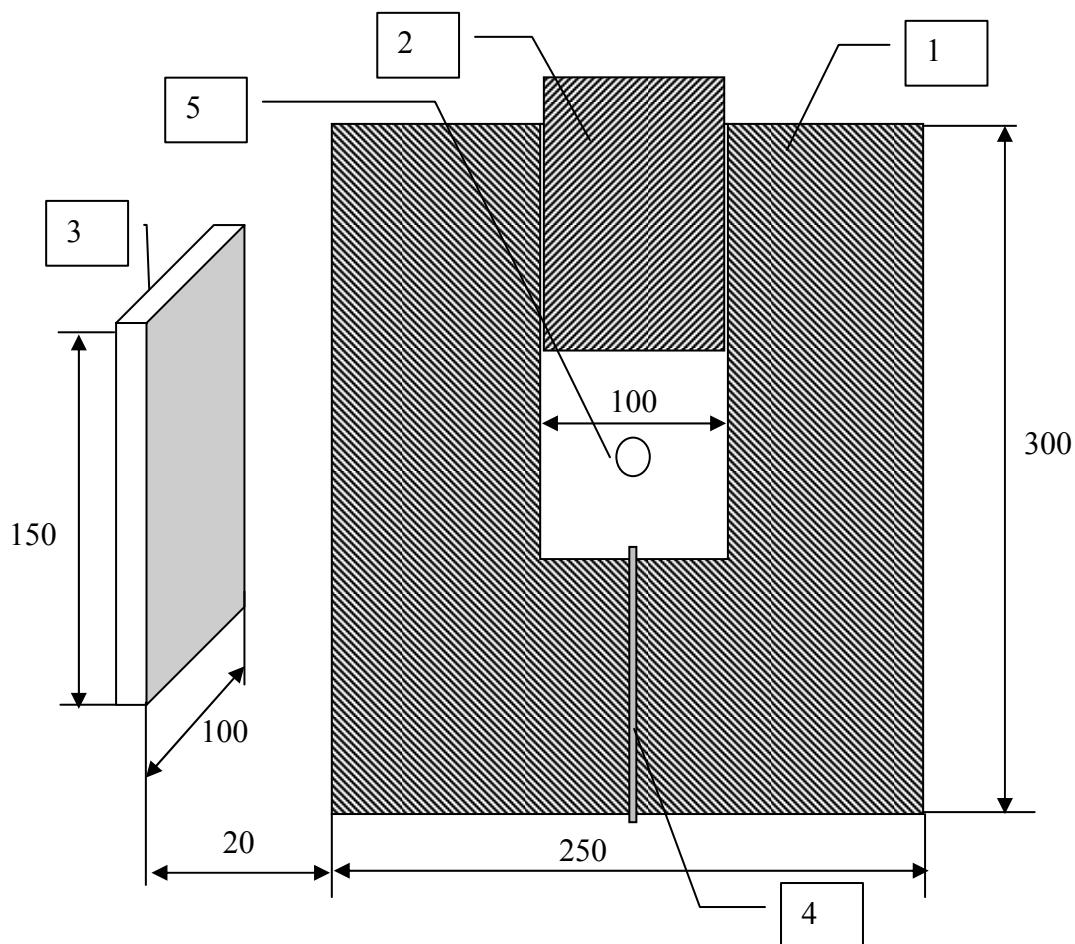


Рис.5.5. Схема установки. Размеры даны в мм.

1. Стальной цилиндр.
2. Поршень из алюминиевого сплава.
3. Детектор нейтронов из 5 счетчиков СНМ-56.
4. Игла шприца для ввода газового пузырька.
5. Пузырек газа.

В отличие от экспериментов [4,5], в которых процессы зарождения и пульсаций кавитационных пузырьков в акустическом поле были практически неконтролируемы, нами была разработана установка ударного сжатия газового пузырька заданного начального радиуса (рис.5.5).

Установка представляет собой массивный толстостенный стальной цилиндр (1) с плотно входящим в него поршнем (2) из легкого алюминиевого сплава. Цилиндр заполнен рабочей жидкостью, в качестве которой использо-

вался глицерин ($C_3H_8O_3$). Пузырек газа (5) заданного объема вводился с помощью иглы микрошприца (4) и под действием выталкивающей силы начал всплывать с постоянной скоростью V . Несложно вычислить, что при температуре $+5^\circ C$ и начальном радиусе пузырька $R_0=3$ мм скорость всплытия пузырька в глицерине составит около 5,3 мм/с, так что при высоте цилиндра 100 мм наблюдение за всплывающим пузырьком можно проводить в течение десятков секунд. Вязкость легко регулировалась в широких пределах путем изменения температуры жидкости.

При достижении пузырьком половины высоты цилиндра к поршню (2) прилагалась ударная нагрузка, создававшаяся грузом массой 10 кг, свободно падающим с высоты 0.1...5 м. Тем самым задавалась кинетическая энергия, передаваемая поршню, и формировался импульс давления в жидкости, под действием которого пузырек газа резко сжимался, аналогично пузырьку при акустической кавитации.

Весьма ответственным элементом экспериментальной установки является детектор нейтронов (3). Он составлен из пяти счетчиков СНМ-56, с общей активной площадью 150 см^2 , что составляет с учетом геометрии установки 0.059 полного телесного угла. Работа счетчика основана на реакции нейтронов с наполняющим камеру газом гелием-3: $n+{}^3\text{He} = p+T+764\text{ кэВ}$. У данного типа счетчиков, благодаря высокому сечению реакции ${}^3\text{He}(n,p)T$, составляющему для тепловых нейтронов $5\cdot 10^{-21}\text{ см}^2$ достигается практически предельная эффективность регистрации нейтронов. Характеристики счетчика приведены в табл.5.3.

Схема регистрации работала в режиме счета нейтронов с их накоплением в течение заданного промежутка времени. Время накопления составляло в нашем случае 1 секунду. Такое время было выбрано с учетом сложности синхронизации механического ударного устройства и электронной схемы.

Принцип работы схемы регистрации нейтронов иллюстрируется на рис.5.6. При непрерывном облучении слабым потоком нейтронов (в примере на рис.5.6 - 5 с^{-1}) на выходе усилителя заряда наблюдается картина, показан-

ная на верхнем рисунке. После среза шумового сигнала (штриховая линия) он идет на сумматор-накопитель, который работает, как показано на нижнем рисунке. Ступеньки напряжения одинаковы по высоте. После завершения цикла счета уровень счета сбрасывается в ноль, и начинается новый цикл.

Таблица 5.3

Характеристики счетчика нейтронов СНМ-56

Диаметр	18 мм
Длина рабочей части	150 мм
Режим работы	Пропорциональный счет
Давление ^3He	0.7 МПа
Собственный фон, не более	10^{-3} с^{-1}
Сопротивление изоляции, не менее	$10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$
Рабочее напряжение	1200 В
Эффективность регистрации тепловых нейтронов, не менее	0.7
Время сбора заряда	10^{-6} с

Регистрация нейтронов, образующихся при схлопывании газового пузырька, требует достаточно высокого временного разрешения как газового счетчика, так и электронной схемы. Если предположить, что временные параметры нейтронного импульса близки к параметрам вспышки сонолюминесценции (около 10^{-10} с , [6]), то непосредственный счет нейтронов в импульсе невозможен, т.к. время накопления заряда счетчика значительно превышает эту величину (10^{-6} с). Поэтому необходимо расширить нейтронный импульс во времени. Это производится с помощью замедления нейтронов в водородосодержащей среде. При этом достигалась и вторая цель – снижение энергии нейтронов до уровня тепловых, наиболее эффективно регистрируемых гелиевым счетчиком. Применение специальных замедлителей в виде слоев или оболочек полимеров является нежелательным, т.к. приводит к уда-

лению детектора от области генерирования нейтронов, а при этом телесный угол регистрации уменьшается. Поэтому в качестве замедляющей среды использовался глицерин, т.е. сама рабочая среда.

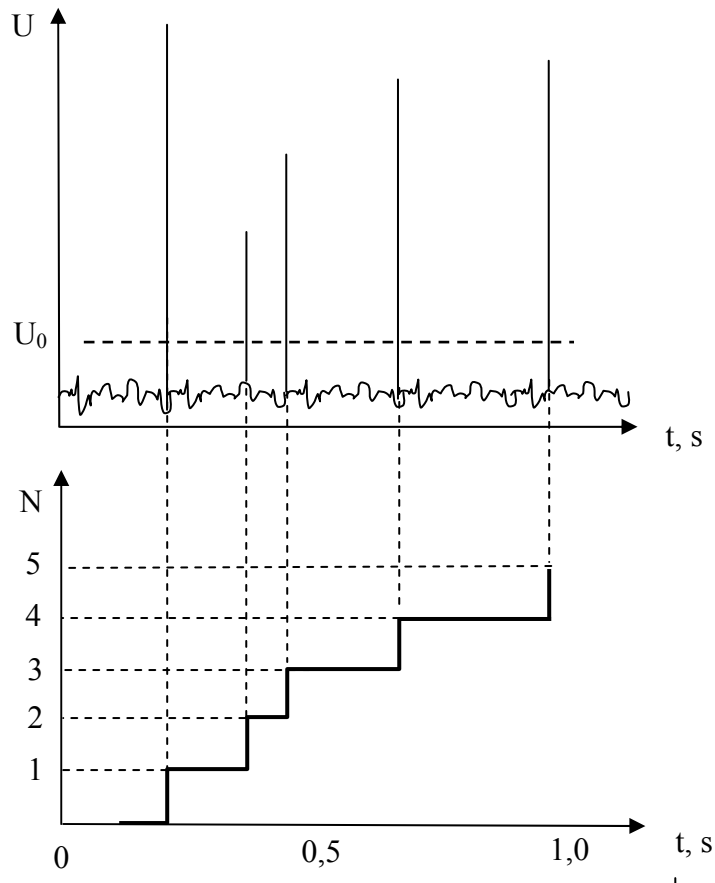


Рис.5.6. Принцип работы электронной схемы счета нейтронов. U - сигнал на выходе усилителя, U_0 - уровень среза шумового сигнала (90 mV). N - число нейтронов, вылетевших за одну секунду.

Численные оценки показали, что для замедления нейтронов с энергией 2.5 МэВ до 0.5 эВ в глицерине требуется около 25 столкновений нейтрона с ядрами водорода, что соответствует среднеквадратичному удалению от точки его рождения на 12 см и времени замедления около $3 \cdot 10^{-6}$ с. Поэтому с учетом линейных размеров цилиндра с глицерином (рис.5.5), можно ожидать, что основной поток нейтронов замедлится в самой рабочей жидкости без использования дополнительного слоя замедлителя, а длительность нейтронного импульса увеличится до нескольких микросекунд. Таким образом, временные и

энергетические параметры нейтронного импульса становятся достаточными для регистрации газоразрядными счетчиками типа СНМ-56.

Глицерин перед экспериментом дегазировался путем нагрева до температуры $+150^{\circ}\text{C}$, а затем охлаждался до $+5^{\circ}\text{C}$ для получения необходимой вязкости.

Дейтерий получали при химической реакции тяжелой воды с литием.

Энергия удара регулировалась изменением массы и высоты падения груза на поршень установки и составляла 5...500 Дж. После залива глицерина и установки поршня включалась электронная схема, которая работала в течение 30 минут для устранения дрейфов напряжений и контроля естественного фона. Фон нейтронного излучения в условиях проведения экспериментов составлял от 1 до 5 нейтронов в минуту.

Заметим, что при трех варьируемых параметрах (начальный радиус пузырька и энергия удара, которая может регулироваться массой груза или его конечной скоростью) для надежной статистики необходимо весьма большое число экспериментов. Поэтому вначале были проведены оценочные опыты, по результатам которых был найден начальный радиус газового пузырька, сжатие которого давало наиболее воспроизводимые результаты.

Было установлено, что при температуре глицерина $+5^{\circ}\text{C}$ наибольшая воспроизводимость результатов имеет место при начальном радиусе пузырька равном 3...5 мм. Предположительно это связано с устойчивостью сферической формы пузырька в этом диапазоне радиусов. При больших радиусах квадратично возрастает скорость всплытия пузырька с каплеобразным искажением формы. При меньших начальных радиусах начинает сказываться недостаточная скорость нарастания давления, которая требуется для эффективного накопления кинетической энергии. Примененное в экспериментах механическое ударное устройство не позволяло создавать скорость падения груза большую 10 м/с при его массе 10 кг. (Полная масса установки, определявшаяся, главным образом, массой стального цилиндра, составляла 110 кг).

Результаты серии экспериментов при начальном радиусе пузырька $R_0=3\text{мм}$ представлены в табл.5.4. Для каждого значения энергии удара в интервале 10...500 Дж проводилась серия из 10 экспериментов, при которых фиксировалось показания счетчика нейтронов непосредственно после удара.

Для подтверждения того, что результаты экспериментов не могут объясняться фоновым излучением или случайными факторами, нами были проведены контрольные эксперименты, в которых все условия экспериментов сохранялись, кроме того, что вместо дейтерия пузырек содержал воздух.

Таблица 5.4

Результаты серии экспериментов при различной энергии удара (дейтерий, $R_0=3\text{мм}$)

Номер опыта	Счет импульсов N при энергии удара, Дж										
	10	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
1	0	1	2	2	7	2	5	6	3	9	0
2	0	2	2	0	6	6	9	8	8	8	2
3	1	1	1	5	6	7	1	9	6	9	15
4	0	2	1	5	4	2	3	6	0	7	11
5	1	0	1	4	6	5	5	9	7	6	0
6	1	0	1	3	5	1	6	2	3	9	2
7	0	2	3	4	2	4	3	7	10	10	7
8	1	1	1	4	2	9	5	5	4	7	5
9	0	2	1	4	5	3	5	4	6	16	8
10	0	2	1	1	2	5	11	1	8	9	2
Среднее	0.4	1.3	1.4	3.2	4.5	4.4	5.3	5.7	5.5	9.0	5.2
Дисперсия	0.27	0.68	0.49	2.84	3.61	6.26	8.45	7.56	8.94	7.55	25.06

При контрольных экспериментах с воздушными пузырьками нейтроны не были обнаружены, за исключением нескольких случаев, в которых, по-видимому, регистрировалось фоновое нейтронное излучение и собственный фон счетчика. Фоновое излучение в условиях проведения экспериментов составляло 1...5 мин⁻¹. При интервале измерений (счета) в одну секунду вероятность регистрации фонового нейтрона составляет не более 0.08, так что из 459 нейтронов, зарегистрированных в серии измерений табл.5.4 (общее время измерений составляет 110 с), только $110 \cdot 0,08 = 9$ могут быть фоновым излучением. Таким образом, можно утверждать, что результаты экспериментов, во-

первых, однозначно связаны с наличием дейтерия в пузырьках, и, во-вторых, не могут быть объяснены фоновым излучением.

Анализ данных табл.5.4 показывает, что выход нейтронов в подобных экспериментах достаточно сложно связать с энергией удара. Среднее число нейтронов в одном импульсе с увеличением энергии удара увеличивается, но возрастает и его дисперсия, что указывает на значительное снижение воспроизводимости опытов. По-видимому, это связано со сложностью создания идентичности условий проведения эксперимента, таких как положение пузырька в момент удара, искажение его формы и т.п. Кроме того, после однократного проведения эксперимента необходимо было заменять рабочую жидкость, т.к. образовавшаяся после эксперимента газовая подушка препятствовала эффективному сообщению энергии пузырьку при повторении эксперимента. Замена жидкости также не способствует сохранению идентичности условий экспериментов. В некоторых случаях визуально наблюдалось дробление пузырька на множество мелких пузырьков, которые находились в жидкости в виде мутного облака (высокая вязкость не позволяла им всплывать). В таких случаях выхода нейтронов зафиксировано не было.

Заметим еще одно интересное обстоятельство. Из табл.5.4 следует, что при энергиях удара 10...50 Дж наблюдается заметное превышение выхода нейтронов над фоном. В то же время, как можно показать элементарным расчетом, этой энергии явно недостаточно не только для адиабатического нагрева газа до термоядерных температур, но даже для полной ионизации газа. По-видимому, этот факт служит подтверждением гипотезы об образовании сходящейся сферической ударной волны в газе, сообщающей энергию лишь небольшой центральной области газового пузырька.

Для выяснения физического механизма генерирования нейтронов в проведенных экспериментах необходимы дальнейшие исследования. Представляется весьма вероятным механизм реакции ядерного синтеза в условиях сильно неравновесной плазмы в ударной волне, предложенный авторами работы [7].

Несмотря на предельную простоту экспериментальной установки можно считать надежно установленным факт генерации нейтронов при сжатии дейтериевого пузырька в глицерине, который может быть следствием инициирования реакции ядерного синтеза в дейтериевой плазме.

5.3 Оценка нейтронного выхода при ударном сжатии дейтериевого пузырька в нелетучей жидкости

Для объяснения обнаруженного эффекта генерации нейтронов при ударном сжатии дейтериевого пузырька в глицерине необходимо хотя бы приблизительно оценить количественный выход нейтронов в условиях эксперимента.

Сложность проведения подобных оценок связана с двумя основными причинами. Первая из них – неоднозначность результатов теоретических исследований термодинамических параметров сжатого газа в пузырьке. Различные физические модели динамики пузырька дают на порядки различающиеся температуры, давления и плотности сжимаемой среды. Так, например, в работах [8,9], на основании расчетов с учетом динамики газа в пузырьке, получены значения температуры в 10^6 - 10^7 К, а в других работах, в том числе и экспериментальных [10,11], максимальная температура не превышает $(2-4) \cdot 10^4$ К.

Вторая причина связана с отсутствием данных по сечениям ядерных реакций при относительно невысоких температурах. Так, например, в фундаментальном труде по методам ядерного синтеза [12] имеются данные по сечениям в температурной области 1 кэВ и выше (1 эВ соответствует примерно $1,1 \cdot 10^4$ К), в то же время, выход нейтронов в DD-реакции имеет место и при энергиях в сотни эВ, а возможно и более низких [13].

В этом разделе книги мы попытаемся оценить выход нейтронов в условиях эксперимента [3] в следующих предположениях:

1. Нет массообмена между жидкостью и газом. Это означает, что число молекул в пузырьке остается постоянным (нет испарения жидкости и диффузии газа в пузырек), что допустимо для нелетучей (давление насыщенных паров $P_s=0$) и предварительно дегазированной жидкости.

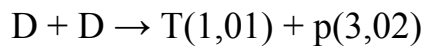
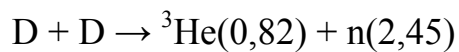
2. Процесс сжатия считается адиабатическим.

3. Пузырек сохраняет сферическую форму до конца сжатия.

4. Жидкость считается несжимаемой.

Эти условия позволяют использовать хорошо известное уравнение движения кавитационного пузырька Рэлея-Плессета, численные методы решения которого не представляют сложностей и хорошо отработаны. Мы не будем на них останавливаться и примем, что функция изменения радиуса пузырька $R(t)$ нам известна при любых значениях параметров (начальный радиус R_0 , начальное давление в пузырьке P_0 , вязкость жидкости и поверхностное натяжение μ и σ , показатель адиабаты γ и пр.).

5. Выход нейтронов обусловлен обычными, «горячими» каналами реакции DD-синтеза:



Число нейтронов, возникших при коллапсе дейтериевого пузырька, может быть вычислено по известному в теории ядерных реакций соотношению [12]

$$N = \frac{1}{2} \int_0^{t_c} n_D^2 \cdot (\overline{\sigma v}) \cdot V \cdot dt, \quad (5.7)$$

где t_c – время коллапса пузырька, n_D – концентрация дейтронов, м^{-3} , V – объем плазмы, м^3 , $(\overline{\sigma v})$ – средневзвешенное сечение реакции $D({}^3\text{He}, n)D$, $\text{м}^3/\text{с}$.

В работе Р.И. Нигматулина с соавторами [8], в которой проводится теоретическое обоснование результатов экспериментов по соносинтезу группы Талейархана [4,5], при использовании формулы (1) сечение реакции счи-

талось постоянным $(\overline{\sigma v}) = 10^{-30} - 10^{-32} \text{ м}^3/\text{с}$, временной промежуток существования плазмы принимался равным $\Delta t = 10 - 50 \text{ пс}$, а концентрация дейтронов $n_D = 10^{29} \text{ м}^{-3}$. При радиусе наиболее горячей центральной зоны пузырька в пределах 1-2 мкм была получена оценка выхода нейтронов в $10^{-2} - 10^1$ нейтронов/коллпс. Достаточно произвольный выбор параметров, конечно, не способствовал повышению точности оценок нейтронного выхода соносинтеза.

Концентрация ядер дейтерия n_D изменяется в процессе коллапса и может быть вычислена (в наших предположениях об отсутствии массообмена) из уравнения состояния идеального газа:

$$n_D = \frac{2P_0 N_A}{R_g T_0} \left(\frac{R_0}{R(t)} \right)^3 \quad (\text{м}^{-3}) \quad (5.8)$$

где $R_g = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ – универсальная газовая постоянная, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – число Авогадро.

Нижние нулевые индексы означают, что параметры соответствуют моменту начала коллапса, а число 2 в числителе учитывает, что в молекуле дейтерия D_2 имеется два дейтрона.

Для вычисления сечения реакции $(\overline{\sigma v})$ воспользуемся экстраполяцией экспериментальных данных, приведенных в [12] (табл.5.4).

Таблица 5.4

Данные по сечениям реакции $D(^3\text{He}, n)D$ в области малых энергий [12]

Температура дейтрона T , кэВ	$(\overline{\sigma v})$, $\text{м}^3/\text{с}$
1	$9,62 \cdot 10^{-29}$
1,5	$6,47 \cdot 10^{-28}$
2	$2,60 \cdot 10^{-27}$
3	$1,45 \cdot 10^{-26}$
4	$4,23 \cdot 10^{-26}$
5	$8,94 \cdot 10^{-26}$
6	$1,55 \cdot 10^{-25}$
7	$2,46 \cdot 10^{-25}$
8	$3,55 \cdot 10^{-25}$
9	$4,82 \cdot 10^{-25}$

В работе [12] рекомендуется в качестве интерполяционной функции для расчета сечения реакции использовать семипараметрическую функцию вида

$$(\overline{\sigma v}) = 10^{-6} \cdot \exp(a_1/T^r + a_2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot T^3 + a_6 \cdot T^4) \quad (5.9)$$

Подбор параметров по исходным данным табл.5.4 дает следующие значения:

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	r
-17,025	-37,585	4,94	-1,14	0,123	$-4,96 \cdot 10^{-3}$	$8,30 \cdot 10^{-2}$

Погрешность интерполяции по (3) в диапазоне температур от 1 до 10 кэВ не превышает 5% [12].

Использование функции (5.9) для дальнейшего анализа неудобно из-за сложной структуры. Поэтому для экстраполяции в область более низких значений энергий (0,01-0,1 кэВ), нами была принята экстраполяция в виде степенной зависимости:

$$(\overline{\sigma v}) = 1,2076 \cdot 10^{-28} \cdot T^{4,1494} \text{ (м}^3/\text{с)}, \quad (5.10)$$

где температура T выражена в кэВ.

Сравнение экстраполяционных зависимостей (5.9) и (5.10) приведено на рис.5.7. Заметим, что в области малых энергий степенная функция (5.10) дает более низкие значения сечения реакции, чем зависимость (5.9).

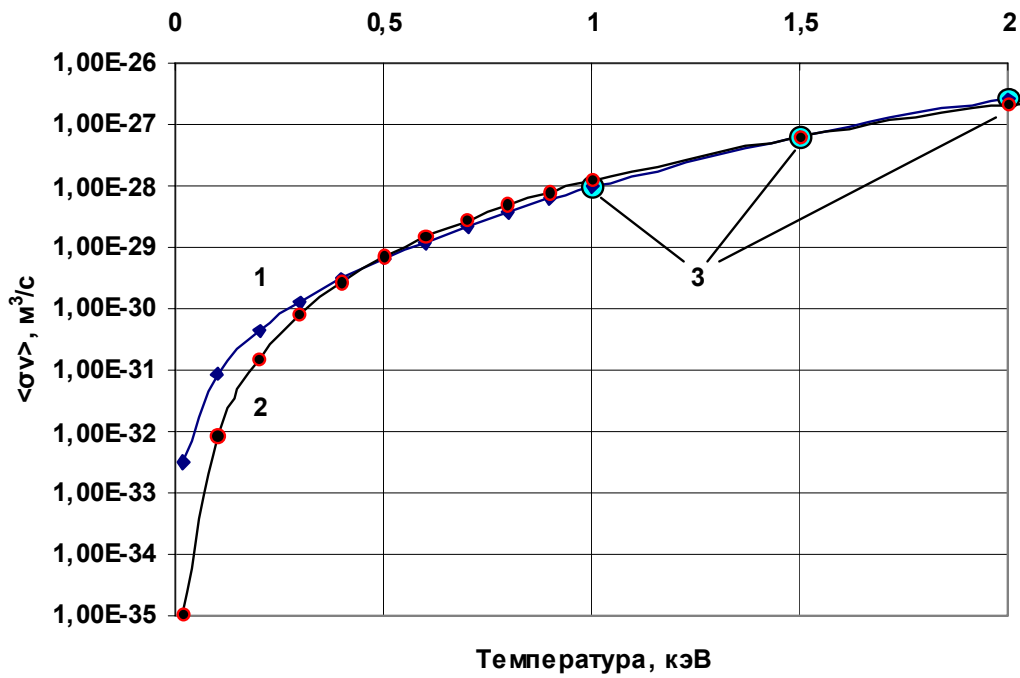


Рис.5.7. Зависимость сечения реакции $D(^3\text{He}, n)D$ от энергий дейтронов. 1 – экстраполяция по формуле (5.9); 2 – экстраполяция по степенной зависимости (5.10). 3 – экспериментальные точки из работы [12].

После перевода энергетических единиц в температурные

$$E = \frac{3}{2} kT_0 \left(\frac{1}{1000 \cdot e} \right) \left(\frac{R_0}{R(t)} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (\text{кэВ}) \quad (5.11)$$

получим экстраполяционную функцию (5.10) в следующем виде:

$$(\overline{\sigma v}) = 1,2076 \cdot 10^{-28} \cdot \left[\frac{3}{2} kT_0 \left(\frac{1}{1000 \cdot e} \right) \left(\frac{R_0}{R(t)} \right)^{3(\gamma-1)} \right]^{4,1494} \quad (\text{м}^3/\text{с}) \quad (5.12)$$

В формулах (5.11) и (5.12) $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, а коэффициент $(1/(1000 \cdot e))$ служит для перевода единиц энергии Дж в кэВ.

Используя (5.8) и (5.12) для формулы выхода нейтронов (5.7) получим:

$$N = \frac{1}{2} \int_0^{t_c} \left[\frac{2P_0 N_A}{R_g T_0} \left(\frac{R_0}{R(t)} \right)^3 \right]^2 \cdot 1,2076 \cdot 10^{-28} \cdot \left[\frac{3}{2} kT_0 \left(\frac{1}{1000 \cdot e} \right) \left(\frac{R_0}{R(t)} \right)^{3(\gamma-1)} \right]^{4,1494} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3(t) \cdot dt \quad (5.13)$$

Обозначив произведение констант в выражении (5.13) одним размерным коэффициентом K и принимая показатель адиабаты для плазмы $\gamma=1,67$ получим окончательно:

$$N = K \cdot P_0^2 \cdot R_0^{10,34} \cdot T_0^{2,1494} \int_0^{t_c} \left(\frac{1}{R(t)} \right)^{7,34} \cdot dt \quad (5.14)$$

Заметим, что оптимизацию начальных параметров пузырька (P_0, R_0, T_0) для получения максимального выхода нейтронов по данному соотношению нельзя провести непосредственно, т.к. подынтегральная функция $R(t)$ сама зависит от (P_0, R_0, T_0).

Для проведения численных расчетов нейтронного выхода функция (5.14) встраивалась непосредственно в алгоритм решения уравнения динамики пузырька. На каждом шаге интегрирования Δt_i после вычисления значения $R(t_i)$ рассчитывался нейтронный выход на данном шаге N_i , и вычислялась накопленная сумма нейтронов, т.е.

$$N = K \cdot P_0^2 \cdot R_0^{10,34} \cdot T_0^{2,1494} \cdot \sum_{i=0}^M \left(\frac{1}{R_i(t)} \right)^{7,34} \cdot \Delta t_i \quad (5.15)$$

где M – число шагов интегрирования.

Условия для проведения расчетов были выбраны аналогичными экспериментальным в работе [3]. Давление в глицерине скачком изменялось от $P_0=1$ атм до $P_\infty=200$ атм, равновесный радиус пузырька дейтерия составлял 3 мм. Остальные параметры приведены в табл.5.6.

Таблица 5.6

Параметры для расчета

R_0 , мм	$\rho_{ж}$, кг/м ³	P_∞ , атм	P_s	σ , Н/м	μ , Па·с	P_0 , атм	γ
3	1250	200	0	0,062	1	1	1,67

Результаты расчетов приведены в табл.5.7 и на рис.5.8,5.9.

Как следует из представленных результатов, нейтронный выход действительно имеет место при данных условиях, и составляет около 100 нейтронов на коллапс. Это значение, с учетом охватываемого счетчиком нейтронов телесного угла в эксперименте [3] (0.059 от полного, т.е. число попавших на счетчик нейтронов составляет $100 \cdot 0.059 = 5.9$ нейтронов/коллапс), с достаточно хорошо совпадает с экспериментом.

Таблица 5.7

Расчетные параметры в конце сжатия пузырька

$V_{\max}$, м/с	$R_{\min}$, мм	$T_{\max}$, К	$P_{\max}$, атм	$\rho_{\Gamma \max}$, кг/м ³	$R_0/R_{\min}$	$(\overline{\sigma v})$, м ³ /с	$n_d \max$, м ⁻³	N
-1483,8	0,287	40145	$1,57 \cdot 10^5$	187,2	10,4	$4,0 \cdot 10^{-38}$	$2,8 \cdot 10^{28}$	107

Сравнивая результаты проведенных расчетов с расчетами группы Р.И. Нигматулина [8], можно отметить следующее. Максимальное сечение реакции $(\overline{\sigma v}) = 4,0 \cdot 10^{-38}$ м³/с на 6-8 порядков меньше, чем принято в расчетах [8]. Это объясняется тем,

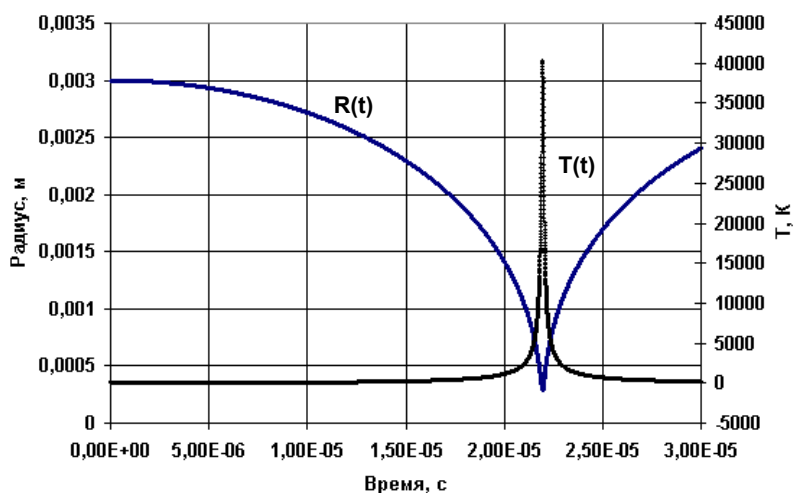


Рис.5.8. Расчетные значения динамики радиуса пузырька и температуры газа.

что расчетная температура плазмы в ударной волне в работе [8] достигает 4-7 млн. К, в то время как в наших расчетах максимальная температура составляет около 40 тыс. К (рис.5.8). В то же время, ширина нейтронного импульса по половине высоты в наших расчетах составляет ~80 нс (рис.5.9), вместо 10-50 пс в работе [8]. Использование большого начального радиуса пузырька, кроме расширения процесса во времени, обеспечивает большее число дейтронов,

которые могут вступить в реакцию синтеза, тем самым увеличивая общий выход нейтронов.

Используя предложенную методику расчета нейтронного выхода можно оценить влияние основных параметров и условий схлопывания пузырька на величину нейтронного выхода.

На рис.5.10 показана расчетная зависимость выхода нейтронов от начального радиуса дейтериевого пузырька (остальные исходные данные соответствуют табл.5.6). Наблюдается быстрый рост выхода нейтронов с увеличением начального радиуса, приблизительно по степенному закону $N \sim R_0^{3,9}$. В технической реализации эксперимента R_0 ограничивается нарушением сферичности пузырьков (для глицерина $R_0 < 5\text{мм}$).

На рис.5.11 приведена зависимость выхода нейтронов от величины скачка дав-

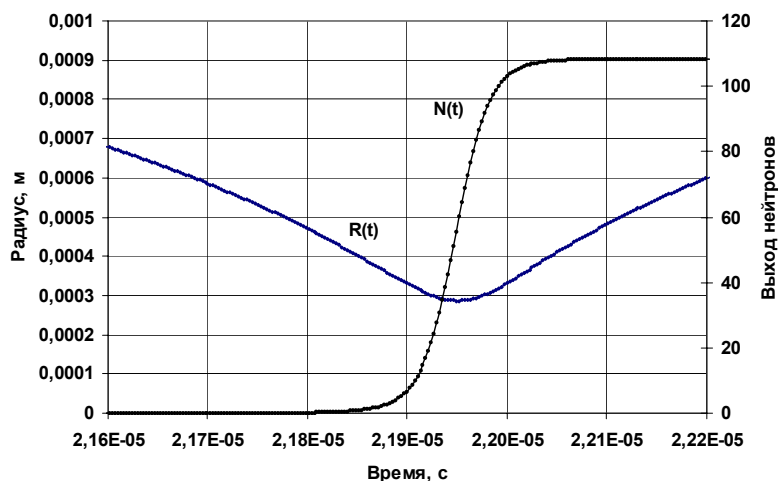


Рис.5.9. Конечная стадия сжатия пузырька. $N(t)$ – число вылетевших нейтронов

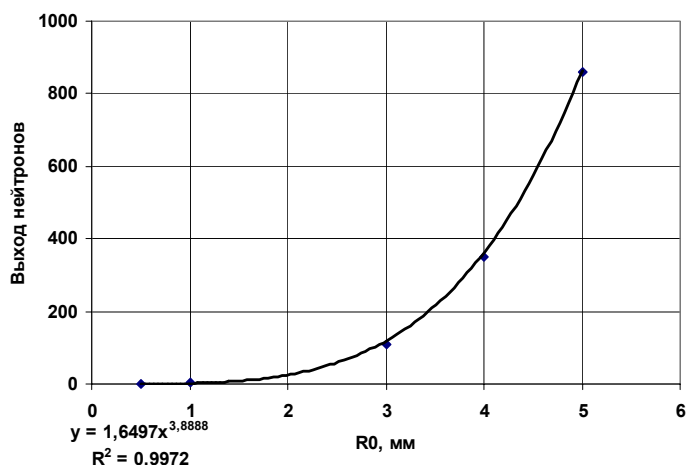


Рис.5.10. Зависимость выхода нейтронов от начального радиуса пузырька R_0 .

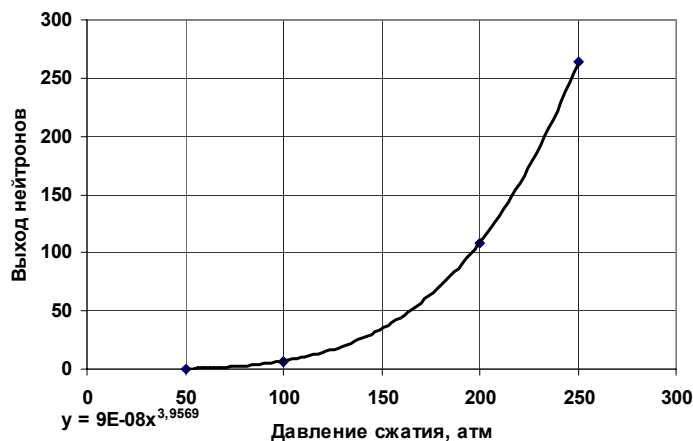


Рис.5.11. Зависимость выхода нейтронов от давления в жидкости.

ления (ударного) в жидкости (остальные исходные данные также соответствуют табл.5.6). Выход нейтронов с увеличением давления растет как $N \sim P^{3,96}$. Максимально достижимое давление при ударном сжатии определяется конструкцией установки и используемыми материалами.

На рис.5.12 приведена зависимость выхода нейтронов от величины начального давления в пузырьке (остальные исходные данные также соответствуют табл.5.6). Выход нейтронов с увеличением давления P_0 снижается как $N \sim P_0^{-2,42}$. Снижение начального давления ограничено, по-видимому, только вязкими силами, которые проявляются при малых радиусах коллапсирующих пузырьков (менее 0,1 мм для глицерина).

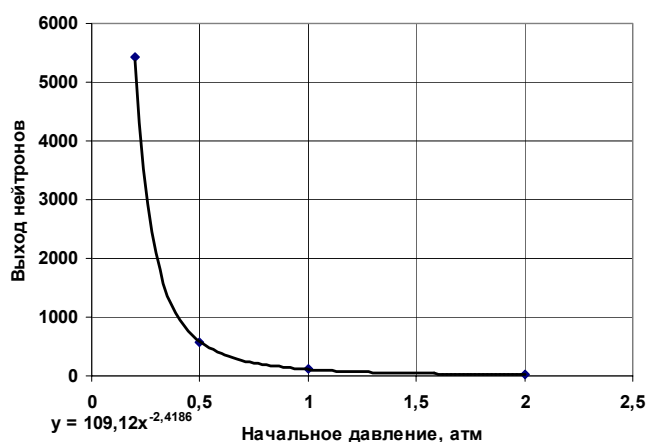


Рис.5.12. Зависимость выхода нейтронов от начального давления в пузырьке P_0 .

На основании проведенных расчетов зададим параметры, максимально достижимые в условиях эксперимента: $R_0=5\text{мм}$, $P=250\text{ атм}$, $P_0=0,2\text{ атм}$. Остальные величины и параметры соответствуют табл.5.6.

Результаты расчета приведены в табл. 5.8.

Таблица 5.8

Расчетные параметры в конце сжатия пузырька

V_{max} , м/с	R_{min} , мм	T_{max} , К	P_{max} , атм	$\rho_{\text{Г max}}$, кг/м ³	R_0/R_{min}	$(\overline{\sigma v})$, м ³ /с	$n_{\text{d max}}$, м ⁻³	N
-5335	0,198	256716	$2,81 \cdot 10^6$	527	25,2	$9,0 \cdot 10^{-35}$	$7,9 \cdot 10^{28}$	105854

Таким образом, при подборе условий сжатия пузырька возможно увеличение выхода нейтронов до 10^5 нейтронов/коллапс.

Приведенные выше результаты расчетов нейтронного выхода на простейшем примере адиабатического сжатия пузырька в несжимаемой жидко-

сти служат лишь для демонстрации возможностей метода расчета эффективности ядерного синтеза при относительно низких температурах. Аналогичный расчет может быть перенесен на более сложные модели, например, учитывающие сжимаемость жидкости, динамику газа в пузырьке с образованием ударных волн, теплообмен между газом и жидкостью и т.п.

Предложенный метод расчета нейтронного выхода при коллапсе пузырьков позволяет оптимизировать параметры экспериментальной установки и выбрать временные параметры счетчика нейтронов для наиболее достоверной их регистрации.

Список литературы к разделу 5

1. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия. - 1986.-288 с.
2. Chakravarty A., Georghiou Th., Phillipson T.E. and Walton A.J. (2004). Stable sonoluminescence within a water hammer tube // Phys. Rev. E. – 2004. – V.**69**. - 066317.
3. Смородов Е.А., Галиахметов Р.Н. Экспериментальное обнаружение нейтронов при ударном сжатии дейтериевого пузырька в вязкой жидкости // Прикладная физика. – 2006. -№4. - С.5-11.
4. Taleyarkhan R. P., West C.D., Lohey R.T. et al. (2002). Evidence for nuclear emissions during acoustic cavitation // Science. - 2002. - V.**295**. - P.1868–1873.
5. Taleyarkhan R. P., West C.D., Lohey R.T. et al. (2006). Nuclear Emissions During Self-Nucleated Acoustic Cavitation // Pys. Rev. Lett. - 2006.- V.**96**. – 034301.
6. Hiller R.A., Putterman S. J. and Weninger K.R. (1998). Time-Resolved Spectra of Sonoluminescence // Phys. Rev. Lett. - 1998. - V.**80**. - P.1090–1093.
7. Великодный В. Ю., Битюрин В. А. О возможности термоядерного синтеза во фронте ударной волны // Прикладная физика. – 2001. - № 3. - С. 12-19.

8. Nigmatulin R.I., Akhatov I. Sh., Topolnikov A. S. et al. Theory of super-compression of vapor bubbles and nanoscale thermonuclear fusion // Phys. Fluids. – 2005. – V.17. – 107106.
9. Ruuth S.J., Putterman S. and Merriman B. Molecular dynamics simulation of the response of a gas to a spherical piston: Implications for sonoluminescence // Phys. Rev. E. – 2002. - V.66.- 036310.
10. Flannigan D.J. and Suslick K.S. Molecular and atomic emission during single-bubble cavitation in concentrated sulfuric acid Acoustics //Research Letters Online.- 2005.-V.6. -№3. - P.157-161.
11. Hopkins S.D., Putterman S.J., Kappus B.A. et. al. Dynamics of a Sonoluminescing Bubble in Sulfuric Acid // Phys. Rev. Lett.- 2005.- V.95. - 254301.
12. Dolan Th. J. Fusion Research. Principles, Experiments and Technology. Pergamen Press, 2000. – 937 p.
13. Анисимов С. И., Беспалов В. Е., Вовченко В. И. и др. (1980). Генерация нейтронов при взрывном инициировании DD-реакции в конических мишенях //Письма в ЖЭТФ. - 1980. -Т.31. - №1. - С.67-70.

8. Электрические явления при кавитации

В предыдущих главах отмечалось, что при расчетах динамики кавитационного пузырька обычно не учитываются электрические факторы, такие как заряд пузырька, диэлектрические свойства и полярность молекул жидкости. Тем не менее, влияние этих факторов имеет место, и, как будет показано ниже, оно может быть определяющим для целого ряда звукохимических реакций (ЗХР).

Известно, что физико-химические свойства дисперсных систем в значительной мере определяются двойным электрическим слоем, образующимся на поверхности раздела фаз [1]. Микроскопические кавитационные пузырьки в жидкости, очевидно, также можно рассматривать как дисперсную систему. Однако, в отличие от «классических» многофазных систем, таких как гели, эмульсии и суспензии, процессы в которых можно считать квазистатическими (например, расслоение), кавитационные пузырьки в жидкости представляют собой динамическую дисперсную систему. Пульсации пузырьков приводят к изменению геометрии двойного слоя и заряда пузырьков, а с учетом характерных времен изменения объема пузырька, особенно на конечной стадии сжатия, встает вопрос о соотношении времени релаксации слоя и времени сжатия пузырька.

8.1 Электрические гипотезы природы кавитационных явлений

Исторический обзор электрических гипотез кавитации проведен в работе М.А. Маргулиса [2], поэтому здесь они подробно не рассматриваются. Электрические гипотезы основаны на идее возникновения электрического разряда в газовой фазе, а значит, предполагают нарушение сферической симметрии сжатия пузырька (деформация, расщепление, фрагментация), поскольку в сферически симметричной системе не может возникать градиент электрического поля.

Кратко остановимся лишь на последних версиях таких гипотез – гипотезе Маргулиса [2,3] и Липсона [4].

Основные положения теории Маргулиса сводятся к следующему. В жидкости у поверхности раздела с кавитационным пузырьком образуется двойной электрический слой. Согласно схеме Штерна - Гельмгольца, можно условно выделить близкую к поверхности плотную часть двойного слоя и более удаленную диффузную часть, где адсорбционными силами можно пренебречь и ионы могут перемещаться в жидкости. Независимо от способа создания кавитации при движении кавитационных пузырьков происходит многократное и быстрое обновление поверхности раздела фаз. Образование поверхностного потенциала может быть обусловлено либо ориентационным эффектом, либо присутствием ионов примесей. Примеси могут присутствовать в столь ничтожном количестве ($\sim 7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$), что их практически невозможно определить аналитически, они не влияют на физико-химические свойства жидкости, но участвуют в образовании поверхностного заряда. Образование двойного слоя на поверхности раздела фаз является общим свойством жидкостей (не обязательно воды).

Нескомпенсированный электрический заряд образуется в результате воз-

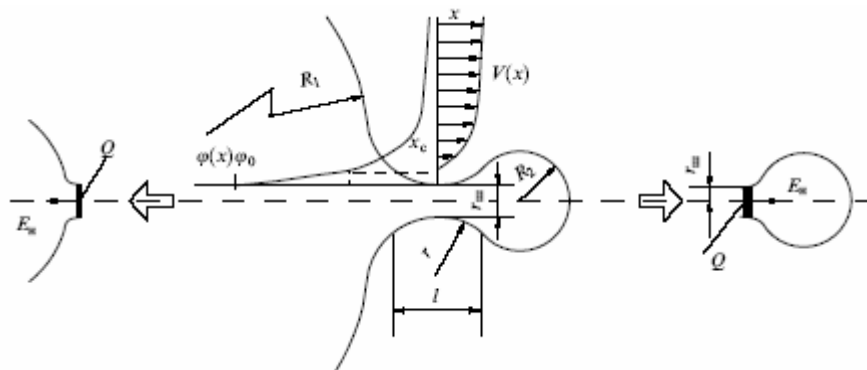


Рис.8.1. Схема изменения поверхностного потенциала, напряженности и локального заряда при расщеплении кавитационного пузырька [3].

никновения акустических потоков, которые смывают часть диффузного двойного слоя. Пульсация кавитационных пузырьков приводит к потере устойчивости их сферической формы, при этом возникают деформации и как предельный случай - расщепление пузырьков.

Расщепление кавитационных пузырьков сопровождается отрывом осколочного пузырька (рис. 8.1). Под действием потока жидкости в движение относительно поверхности раздела фаз вовлекается не весь двойной ионный слой, а

лишь некоторая его часть с координатой $x > x_c$ (x_c — граница скольжения). Электрокинетический потенциал является потенциалом поверхности с координатой $x = x_c$, причем при $x < x_c$ заряды остаются у поверхности жидкости.

Заряд на поверхности шейки расщепляющегося кавитационного пузырька в момент ее разрыва сорбируется на небольшом пятне, радиус которого приблизительно равен радиусу шейки $r_{ш}$. В момент расщепления кавитационного пузырька нескомпенсированный электрический заряд на шейке делится пополам между двумя фрагментами (рис. 8.1). Проведенные в работе [2] расчеты показали, что заряд «пятна» на кавитационном пузырьке составляет $8,5 \cdot 10^{-14}$ Кл, локальная плотность заряда, отнесенная к сечению шейки, $2,8 \cdot 10^{-2}$ Кл/м².

Для типичных параметров кавитационных пузырьков в воде при 20 кГц напряженность электрического поля составляет $E_n = 1,5 \cdot 10^9$ В/м, что на много порядков превышает критическую ($E_{kr} = 3 \cdot 10^6$ В/м при нормальных условиях). Так как E_{kr} пропорциональна давлению (закон Таундсена), электрический разряд в кавитационном пузырьке может осуществляться с высокой вероятностью даже при сотнях атмосфер.

Предложенная Маргулисом модель образования электрического заряда на поверхности кавитационного пузырька и его электрического пробоя позволяет объяснить люминесценцию, эффект тушения и другие экспериментальные факты, которые сложно объяснить в рамках тепловой теории.

В соответствии с этой моделью протекание химических процессов в водной среде при воздействии акустического поля объясняется следующим образом. Первичные элементарные процессы в кавитационном пузырьке приводят, в конечном счете, к образованию в ультразвуковом поле радикалов $H\cdot$ и OH (так же, как при радиолизе водных растворов). Радикалы частично рекомбинируют, и после попадания в жидкую фазу реагируют с растворенными веществами по косвенному механизму. Независимо от состава озвучиваемого водного раствора, химические превращения определяют всего два компонента - проникающие в полость растворенные газы и пары воды. Если исходить из того, что в звукохи-

мических реакциях основную роль играют механизмы, связанные с возникновением электрических микрозарядов, то при кавитации молекулы воды переходят в метастабильное состояние. Они могут либо распадаться на радикалы Н и ОН, либо передавать энергию возбуждения другим молекулам, либо реагировать с растворенным веществом. Таким образом, процессы, происходящие в кавитационном пузырьке, сводятся к возбуждению и ионизации молекул воды.

Для объяснения химических эффектов в неводных системах М.А. Маргулис выдвинул две гипотезы. По первой гипотезе возникновение электрических зарядов внутри пульсирующих и «схлопывающихся» (терминология М.А. Маргулиса) кавитационных пузырьков в жидкости, выделение энергии в локальных микроскопических областях системы и последующее быстрое охлаждение реагентов могут привести к резкому локальному увеличению скорости химических реакций и последующей «закалке» получаемых продуктов. При этом не успевает осуществляться разложение целевых продуктов, и селективность процесса возрастает, поскольку вся жидкость остается практически холодной.

Согласно второй гипотезе, при наличии в жидкости твердой фазы в результате ультразвуковой очистки поверхности от оксидной пленки и поверхностных загрязнений, а также создания локальных дислокаций, происходит отрыв мелких осколочных частиц и т.п. Это влечет ускорение реакции свежесформированной поверхности разрыва металла с веществом. Ускоряются также процессы адсорбции из раствора реагирующего вещества и десорбции продуктов реакции.

С помощью существующих до настоящего времени теорий можно с определенными допущениями объяснить некоторые реакции, протекающие по радикальному механизму. Однако множество полученных за последние годы экспериментальных данных по интенсификации химических реакций, протекающих не по радикальному, а по другим механизмам, нельзя объяснить электрическим зарядом, возникающим внутри кавитационных пузырьков, или созданием в них больших температур и давлений. Указанные условия должны непременно привести к разложению реагентов и снижению селективности целевых реакций.

Согласно гипотезе Э.А. Маргулиса инициирование и протекание ЗХР связано с электрическим пробоем внутри кавитационного пузырька, и образованием различных ионов. Естественно, эти явления будут сопровождаться ионно-молекулярными реакциями, т.е. элементарными реакциями, происходящими при столкновении ионов с нейтральными молекулами. При наличии в среде нейтральных молекул, с которыми возможна экзотермическая реакция, ион реагирует с ними практически при первом соударении. В большинстве газовых сред ион, образованный отрывом электрона от молекулы или присоединением электрона к молекуле, находит партнера для экзотермической реакции. Поэтому молекулы (свободные радикалы, ион-радикалы), активизированные в результате действия электрического разряда или воздействия больших температур и давлений, не могут взаимодействовать только с определенными “нужными” для экспериментатора типами молекул. Они способны взаимодействовать как с молекулами растворителя, так и с молекулами целевого продукта или друг с другом. Это приведет к низкой селективности реакций.

Особенно трудно поддаются объяснению такие реакции, которые протекают в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) или межфазных катализаторов. Молекулы ПАВ стремятся скапливаться на поверхности раздела фаз. Поэтому на стенках кавитационного пузырька будут находиться именно эти молекулы, и велика вероятность столкновения их с активными частицами (радикалами, ион-радикалами). По указанной причине взаимодействие ПАВ с активированными частицами более предпочтительно, чем с другими молекулами, находящимися в реакционной массе.

В работе А.Г. Липсона с сотрудниками [4] проводится попытка привлечения модели электрического разряда в кавитационном пузырьке для объяснения природы ядерной реакции при кавитации, о чем сообщала группа Талейархана [5].

Авторы [4] исходят из известного положения о том, что при формировании кавитационных пузырьков, т.е. при нарушении сплошности диэлектриче-

ской жидкости, поверхность стенок пузырька будет электрически заряжена (нести нескомпенсированный электрический заряд). Рассмотрена простейшая модель, в которой одна половина кавитационного пузырька несет положительный заряд, а другая - отрицательный.

На начальной стадии расширения пузырька сразу после его образования давление внутри пузыря велико ($P \sim 10^3$ бар, $T > 10^3$ К). Это, с одной стороны, предотвращает пробой газа внутри пузырька, а с другой - способствует быстрой релаксации заряда на его стенках вследствие резкого увеличения их электропроводности при высокой температуре. Кроме того, малое расстояние между противоположно заряженными поверхностями препятствует развитию каскадных процессов формирования искрового разряда. И только при $R \rightarrow R_{\max}$, когда давление и температура в пузыре приближаются к нормальным условиям ($P \sim 1$ бар, $T = 300$ К), реализуются условия пробоя газа (паров C_3D_6O) в пузыре.

На рис.8.2 показан график зависимости энергии дейтронов от максимального радиуса пузырька, полученный авторами на основе расчетов по предложенной ими модели. Как видно из рис. 8.2, значения энергии дейтронов E_d , ускоренных в искровом разряде в пузырьках радиусом 0.1-1.0 мм, находятся в интервале 1.8–8.9 keV. Эта энергия вполне достаточна для начала термоядерного синтеза.

Вводя ряд предположений, авторы получили даже правдоподобную оценку нейтронного потока, равного $dN/dt \sim 10^2$ - 10^7 н/с в телесный угол 4π , что удовлетворительно соответствует экспериментальным данным работы Талейархана.

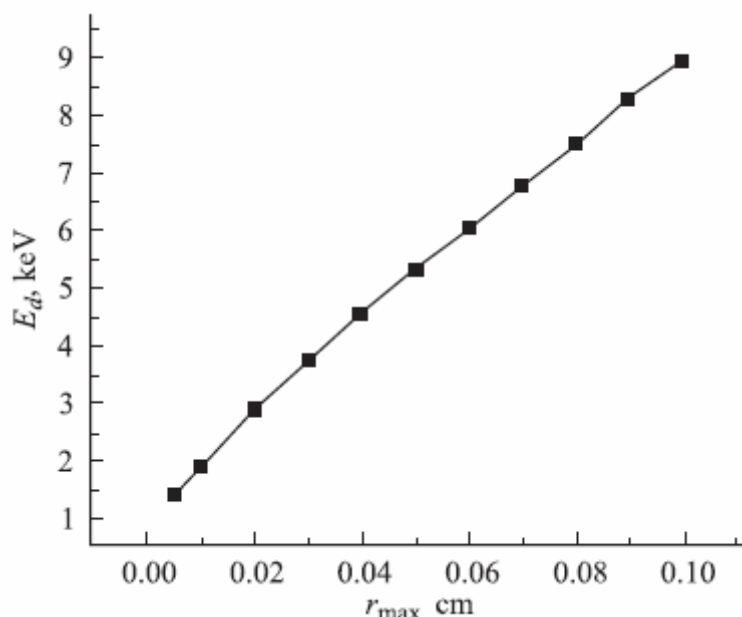


Рис.8.2. Расчетная зависимость максимальной энергии дейтронов от максимального радиуса кавитационного пузырька в дейтерированном ацетоне, построенная на основе закона Пашена для воздуха при $p=1$ бар [5].

К сожалению, теоретическая ценность обсуждаемой работы невелика. Согласно модели, разряд происходит в момент, близкий к достижению пузырьком максимального радиуса (около 1 мм), что прямо противоречит результатам Талейархана, которые показывают, что и вспышка СЛ, и нейтронный импульс возникают одновременно при минимальном радиусе пузырька.

В настоящее время большинство исследователей придерживаются мнения, что гипотезы о электроразрядной природе СЛ и ЗХР не подтверждаются экспериментами [6].

8.2 Строение жидкостей и кавитация

Неудачные попытки объяснения механизма ЗХР на основе электрического разряда не означают, что электрические процессы при кавитации не протекают. Их наличие подтверждается экспериментами [7], которые показали, что ус-

тойчивостью режима SBSL можно управлять с помощью магнитного поля. Естественно, что на электронейтральные среды такого влияния быть не может.

Уравнения динамики кавитационного пузырька построены на основе гидродинамических уравнений, главным постулатом которых является сплошность среды. Поэтому они изначально не учитывают строение молекул и структуру жидкости, которые могут играть большую роль в динамике кавитационного пузырька. Такие свойства жидкостей как вязкость, поверхностное натяжение, давление насыщенных паров учитываются в уравнениях на макроскопическом уровне, с усреднением для некоторого достаточно большого (в термодинамическом смысле) числа молекул.

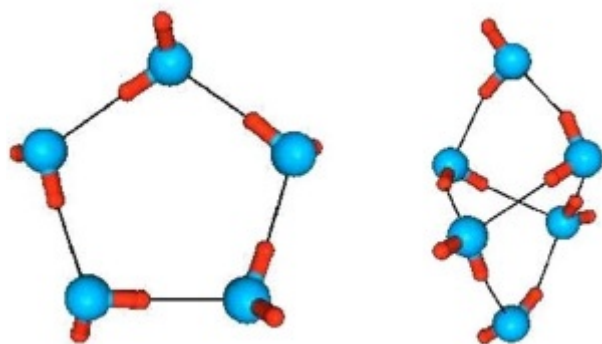


Рис.8.3. Кластеры из молекул воды [8].

Физическая модель жидкого состояния вещества до настоящего времени полностью не построена. Так, только недавно было установлено [8], что такая обычная жидкость, как вода, может состоять из кластеров, содержащих от 3 до 18 молекул воды. Тонкий эксперимент однозначно доказал, что кластеры воды обладают большими электрическими дипольными моментами.

Выяснилось также, что отдельные кластеры не замерзают даже при минус 150 градусах Цельсия.

Свойства и динамика водных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ — предмет активных исследований. В отличие от металлических кластеров с их фиксированной пространственной структурой, водные кластеры размером от нескольких до нескольких десятков молекул даже при температурах ниже комнатной остаются жидкими: у таких кластеров есть много равноправных форм, между которыми они непрерывно перескакивают.

В работе [9] изложены экспериментальные результаты, связанные с образованием и динамикой супранадмолекулярных комплексов воды с линейными

размерами 30-100 мкм и временем релаксации свыше одной секунды, чередующихся с менее упорядоченными участками воды. Авторы утверждают, что образование таких комплексов позволяет объяснить многие экспериментальные факты, которые ранее не имели стройного, логичного обоснования, например: увеличения теплоемкости воды в интервале 10-20°C в 5-17 раз по сравнению с другими полярными жидкостями, аномалии в скорости распространения звуковых волн и их дисперсию, и многие другие. Обратим внимание, что размеры кластеров обнаруженных авторами (30-100 мкм) близки к радиусам кавитационных пузырьков.

Вода – это один из представителей класса полярных жидкостей. Можно предположить, что молекулярные кластеры формируются и в других полярных жидкостях. Взаимодействие дипольных моментов отдельных молекул и их кластеров, является одной из причин, сильно осложняющих теоретическое описание макросвойств (диэлектрической проницаемости, поляризуемости, поверхностного натяжения и т.п.) полярных жидкостей [10]. К настоящему моменту достаточно разработанной можно считать только теорию сильно разбавленных растворов полярных жидкостей в неполярных, т.е. в том случае, когда взаимодействием дипольных молекул можно пренебречь. Если же полярные молекулы ассоциируются, то даже при исследовании сильно разбавленных растворов дипольные моменты молекул определяются с малой точностью.

Полярные молекулы органических соединений также могут объединяться в кластеры. На это указывают, в частности, результаты работы [11], в которой исследуется влияние электростатического поля на вязкость диэлектрических жидкостей. По величине изменения вязкости жидкости разделились на две группы: в одной (полярные жидкости) изменение вязкости в обоих сортах ячеек (неизолированными и изолированными электродами) происходило в диапазоне 10-160% при неизолированных электродах и 5-40% при одном изолированном электроде. В другой группе (неполярные жидкости) изменение вязкости не превышало 6% в неизолированных и 4% в системе изолированных электродов. Авторами

[11] установлено, что основное изменение вязкости происходит за счет увеличения числа молекул, для которых наблюдается пространственная корреляция, т. е. за счет образования новых структур в жидкости.

Последствия структурирования полярных жидкостей для расчета динамики кавитационных пузырьков могут быть двоякими. Во-первых, уравнения гидродинамики могут быть неприменимы (или неточны) для расчета движения пузырька из-за нарушения постулата сплошности среды, по крайней мере, в интервале времени, близком к максимальному сжатию. Во-вторых, при большой скорости сжатия пузырька становятся существенными процессы ориентационной релаксации диполей (как молекул, так и их кластеров). Этот фактор может кардинально изменить энергетическое соотношение между энергией газа в пузырьке и электростатической энергией диполей в пользу последней.

8.3. Дипольно-ориентационная модель ускорения химических процессов под действием кавитации

Влияние полярности жидкости на ЗХР отмечено во многих работах [12-14], однако механизм этого влияния до настоящего времени неясен. Анализ результатов исследований более чем 200 ЗХР различных типов, приведенных литературе, а также выводы по результатам собственных экспериментальных работ, позволили нам предложить новую гипотезу природы ЗХР, в основе которой лежат представления о кавитационном пузырьке как о динамической физико-химической системе, в которой важнейшую роль играют поляризационные процессы в жидкой среде.

Поляризационные процессы можно условно разделить на быстрые и медленные. Применительно к кавитационным явлениям быстрыми будем считать процессы, характерное время τ протекания которых меньше времени конечной стадии схлопывания пузырька, т.е. $\sim 10^{-8}$ - 10^{-9} с. Под этот тип попадают электронная ($\tau=10^{-14}$ - 10^{-15} с) и ионная ($\tau=10^{-11}$ - 10^{-12} с) поляризация.

К медленным поляризационным процессам относятся процессы, связанные с изменением пространственного положения полярной молекулы или молекулярных структур (кластеров). Такой тип поляризационных процессов называется дипольной (ориентационной) поляризацией.

Дипольная поляризация происходит либо при приложении к среде внешнего электрического поля, либо вследствие динамических эффектов, т.е. под воздействием изменяющегося поля соседних молекул при их пространственном перемещении.

Макроскопической количественной характеристикой скорости поляризации служит скорость изменения поляризованности среды, которая после приложения поля к диэлектрику нарастает во времени до установления значения P_0 согласно выражению:

$$P(t) = P_0 [1 - \exp(-t / \tau)], \quad (8.1)$$

где $P(t)$ - поляризованность среды в момент t , а после снятия внешнего поля уменьшается по закону:

$$P(t) = P_0 \exp(-t / \tau) \quad (8.2)$$

Время релаксации τ зависит от свойств жидкости и ее температуры и в простейшем случае определяется по формуле Дебая:

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}, \quad (8.3)$$

где η - коэффициент динамической вязкости жидкости, a - радиус молекулы, k - постоянная Больцмана, T - температура жидкости.

Рассмотрим процесс сжатия кавитационного пузырька с учетом поляризационных явлений и конечной скорости переориентировки дипольных молекул.

Экспериментально доказано (см. раздел 1), что характерное время конечной стадии сжатия кавитационного пузырька составляет по порядку величины 10^{-6} - 10^{-7} с. При этом скорость движения стенки пузырька достигает 500-1500 м/с, а минимальный радиус не превышает 0,5 мкм.

Высокая скорость сжатия, малые пространственные масштабы и малые ха-

ракетные времена процессов позволяют предположить, что при сжатии кавитационного пузырька должны играть существенную роль релаксационные процессы в жидкости. Можно предположить, что высокая химическая эффективность кавитации в полярных жидкостях обусловлена относительно медленными процессами ориентационной релаксации дипольных молекул. Это приводит к появлению у молекулы некоторой избыточной энергии. Возникает локальная термодинамическая неравновесность вблизи сжимающегося пузырька, а избыточная потенциальная энергия молекулы способствует снижению активационного барьера химической реакции.

Качественно картину возникновения локальной неравновесности можно представить следующим образом. Дипольные молекулы в поверхностном слое вблизи стенки неподвижного пузырька находятся в ориентированном состоянии, направление дипольного момента которых зависит от соотношения сил межмолекулярного взаимодействия жидкость-жидкость и жидкость-газ (рис.8.4, левый рисунок). Двойной электрический слой, образующийся при этом, находится в термодинамическом равновесии с окружением. Поэтому его энергия не может оказывать влияния на скорость химических реакций.

При сжатии пузырька площадь его поверхности уменьшается, и число ориентированных молекул в поверхностном слое (значит, и заряд) также снижается. Однако так происходит лишь до достижения скорости сжатия некоторого преде-

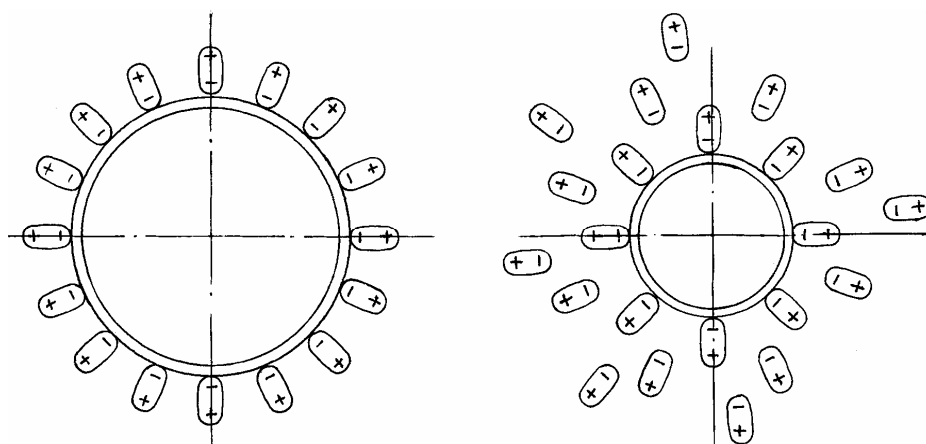


Рис.8.4. Механизм образования «виртуального» заряда пузырька. В левой части рисунка пузырек неподвижен, в правой – быстро сжимается. «Виртуальный» заряд пузырька равен реальному заряду, который необходимо сообщить проводящей сфере, что бы ориентация диполей не изменилась.

ла. При высоких скоростях сжатия молекулы, вытесненные из поверхностного слоя, «не успевают» переориентироваться, и в окрестности пузырька образуется уже не слой, а облако из ориентированных молекул (рис.8.4, справа).

Скорость переориентировки диполей количественно характеризуется временем ориентационной релаксации. Оценим время релаксации для некоторых жидкостей по формуле Дебая (8.3). Расчет τ для воды ($\eta=1$ Пуаз, $a=10^{-9}$ м, $T=273$ К) дает $\tau=10^{-8} - 10^{-9}$ с, что сопоставимо с характерным временем конечной стадии схлопывания пузырька. Для более вязких жидкостей, таких как глицерин и этиленгликоль, время ориентационной релаксации молекул составляет уже $\tau = 10^{-5} - 10^{-6}$ с, что по порядку величины близко к периоду ультразвуковых колебаний, возбуждающих кавитацию. Поэтому очевидно, что неравновесное состояние диполей в балансе энергии при сжатии пузырька нельзя не учитывать. Заметим также, что формула Дебая (8.3) не учитывает образование дипольных молекулярных кластеров, что существенно снижает величину τ .

Электрическое поле облака ориентированных диполей («виртуального» заряда) эквивалентно полю сферического заряда, радиус которого равен радиусу пузырька, а заряд - сумме поверхностных зарядов в момент, когда время ориентационной релаксации становится велико по сравнению с характерным временем сжатия.

Диполь в неоднородном электрическом поле обладает потенциальной энергией $\Delta A = 2pE_z$, где p - дипольный момент молекулы, E_z - напряженность электрического поля. Эта энергия может быть затрачена, во-первых, на переход в кинетическую энергию (в т.ч. вращательного движения при релаксационном процессе), которая после установления максвелловского распределения переходит в энергию теплового движения. Во-вторых, она может быть использована на преодоление активационного барьера химической реакции, образование радикалов или ионов.

Проведем оценку величины энергии ΔA диполя.

Примем реальные характеристики дипольной молекулы: заряд

$q=0,1e=1,6 \cdot 10^{-20}$ Кл, длина диполя $L=10^{-9}$ м. В результате $p=1,6 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Заряд пузырька примем согласно данным Маргулиса [3] - $Q=10^{-11}$ Кл, радиус пузырька $R=2$ мкм. Тогда получим:

$$\Delta A = 2pE = 2p \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 R^2} =$$

$$= 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-29} \cdot \frac{10^{-11}}{4\pi 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot (2 \cdot 10^{-6})^2} = 2,8 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 4 \text{ эВ} \quad (8.4)$$

В пересчете на 1 моль $\Delta A \sim 1200 \text{ кДж/моль} = 300 \text{ ккал/моль}$.

Вычисленная оценка энергии совпадает с энергией, например, фотона в ультрафиолетовой области спектра, способного вызывать фотохимическую реакцию или ионизацию молекул. Разумеется, реальные энергии не достигают столь больших значений хотя бы из-за того, что молекулы (диполи) разрушаются при значительно меньших энергиях.

Согласно предлагаемому механизму ЗХР и проведенным количественным оценкам, на способность жидкостей к ЗХР оказывают влияние следующие факторы:

1. Наличие и величина собственного дипольного момента молекулы. Время релаксации наведенного (электронного или ионного) дипольного момента слишком мало для предложенного механизма ($\sim 10^{-11} \dots 10^{-15}$ с).
2. Подвижность молекулы. Время релаксации более массивной и протяженной молекулы больше, поэтому рассмотренный механизм для нее легче осуществим. Заметим, что подвижность молекулы зависит и от других факторов - температуры, взаимодействия с соседними молекулами, вязкости и пр.
3. Начальный заряд пузырька, а значит, и вид газа (или пара жидкости), его заполняющего. Следует заметить, что электростатическая энергия диполей появляется за счет кинетической энергии жидкости при сжатии пузырька. Таким образом, имеются два конкурирующих процесса - увеличение энергии диполей снижает скорость сжатия, а это ведет к увеличению влияния

релаксационных эффектов, т.е. тормозит нарастание энергии диполей.

До сих пор рассматривались только факторы, способствующие протеканию реакции. При кавитации в одной жидкости, например воде, указанные процессы могут лишь привести к расщеплению молекулы на радикалы H и OH , которые снова рекомбинируют в H_2O . Для химической реакции необходимы как минимум, два вещества. Возможны три случая:

- смешивающиеся (растворимые) жидкости (гомогенная среда);
- несмешивающиеся жидкости (гетерогенная среда);
- плохо растворимые жидкости.

Рассмотрим первый случай. Смешивающиеся жидкости - это однотипные вещества с точки зрения полярности. Они имеют близкие по величине дипольные моменты. Например, в системе вода-этиловый спирт – обе жидкости полярные, а в системе CCl_4 – бензол - обе неполярные. С точки зрения разработанной нами гипотезы, реакции неполярных веществ практически не ускоряются кавитацией.

Полярные жидкости представляют особый интерес с точки зрения нашей гипотезы. Соседние молекулы разных жидкостей при образовании заряженного облака обладают разной подвижностью (времена релаксации различны). Для ответа на вопрос об ускорении подобных реакций необходимо исследовать влияние времени релаксации полярных молекул на энергию диполей. Пока можно лишь предположить, что основную роль здесь играет тот факт, что диполи соседних молекул двух типов ориентированы в одном направлении.

Затруднение возникновения кавитации в однородных средах снижает общий химический эффект кавитации. Дополнительную сложность в изучении механизма таких реакций вносят водородные (и подобные им) связи с довольно большой энергией (~ 20 кДж/моль).

Как правило, нерастворимыми жидкостями являются вещества с сильно различающейся полярностью молекул. Рассмотрим предельный случай, когда одна жидкость неполярная, а вторая - полярная. При этом вблизи пузырька не-

полярные молекулы приобретают *наведенный* дипольный момент (электронная поляризация), ориентация которого *противоположна* ориентации дипольных молекул. Поэтому следует ожидать, что в рассматриваемом случае механизм преодоления барьера активации будет отличаться от случая, когда оба вещества полярные.

Распределение масс реагентов в области кавитации также может быть разнообразным. Отдельного динамического рассмотрения требуют случаи образования пленки на поверхности пузырька, размещения единичных молекул одного вещества в окружении молекул другого вещества.

Присутствие в жидкости твердых дисперсных частиц можно рассматривать с аналогичных позиций. Поляризационные свойства твердой дисперсной фазы играют такую же роль, как и свойства жидкой дисперсной фазы.

Наконец, присутствие ионов с высокой подвижностью, например Na^+ , K^+ , Li^+ , $(\text{Cl}^-, \text{F}^-)$, и т.п. также должно играть значительную роль в энергетике релаксационных процессов, поскольку при этом возможны эффекты *миграционной поляризации*.

Гипотеза о неравновесном дипольном механизме ЗХР дает возможность построить математическую модель кавитационного пузырька и провести количественные расчеты как динамических, так и электрических параметров, которые позволят (например, с позиций квантовой химии) оценить снижение активационного порога ЗХР. В простейшем случае уравнение движения пузырька можно получить из уравнения Рэлея-Плессета, если ввести в него слагаемое, учитывающее переход кинетической энергии жидкости в электростатическую энергию диполей:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 + \frac{1}{\rho} \left[-P_s(t) + P_\infty - P_n + \frac{2\sigma}{R} - P_m \sin \omega t - \left(P_0 + \frac{2\sigma}{R} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} \right] = 0, \quad (8.5)$$

где $P_s(t)$ - давление (отрицательное), создаваемое силами отталкивания диполей:

$$P_s(t) = \int_{R(t)}^{\infty} \frac{A(r,t)dr}{\pi r^2} \quad (8.6)$$

Здесь $A(r,t)$ - энергия диполя, находящегося на расстоянии r от центра пузырька, $r(t)$ - текущий радиус пузырька.

Для определения конкретного вида функции $P_3(t)$ необходимо более детально рассмотреть релаксационные процессы и пространственное распределение диполей. Однако ясно, что учет дополнительных факторов влечет снижение величины максимальной скорости сжатия.

Несложно получить оценку величины давления $P_3(t)$:

$$P_3(t) \approx \frac{1}{32\pi^2 \epsilon_0} \frac{Q^2}{R^4(t)} \quad (8.7)$$

Ниже приведены расчеты противодавления $P_3(t)$ по этому соотношению для различных радиусов пузырька при заряде $Q=10^{-11}$ Кл.

R (м)	p_3 (Па)
10^{-3}	$3,58 \cdot 10^{-2}$
10^{-4}	$3,58 \cdot 10^2$
10^{-5}	$3,58 \cdot 10^6$
10^{-6}	$3,58 \cdot 10^{10}$

Как видно, уже при достижении радиуса 10 мкм давление составляет 3,5 МПа, а при радиусе 1 мкм - более 35000 МПа. Разумеется, что такие величины противодавления реально не достигаются, поскольку происходит снижение скорости сжатия пузырька, и эффекты ориентационной релаксации диполей приводят к снижению величины заряда Q .

Следует отметить, что с качественной стороны влияние замедленной релаксации диполей по своему действию на динамику кавитационного пузырька аналогично действию вязких сил - быстрое сжатие требует гораздо больших затрат энергии, чем медленное. Более подробно динамика пузырька с учетом электростатических эффектов будет рассмотрена ниже.

До сих пор предполагалось, что сжатие пузырька строго сферично, и, следовательно, напряженность электрического поля внутри него равна нулю. Ес-

ли же происходят деформации сферической формы, например эллипсоидальные, то внутри пузырька также возникает поле. Это связано с двумя эффектами. Во-первых, происходит перераспределение плотности диполей приповерхностного слоя из-за различной кривизны поверхности; во-вторых, различие скоростей стенки пузырька приводит к различному влиянию релаксационных эффектов – на более быстро движущемся участке поверхности релаксация запаздывает, по сравнению с медленно движущимся участком. Заметим, что при этом деформированный пузырек не обязательно должен расщепляться, как это предполагает электрическая гипотеза Маргулиса. Поэтому предложенный механизм может объяснить и ЗХР в одиночном устойчивом пузырьке, подвергающимся периодическим малым деформациям (что объясняет его левитацию).

Разработанная модель механизма ускорения и инициирования ЗХР при кавитации хорошо согласуется с имеющимся экспериментальными данными, которые не находят объяснения с позиций других теорий. В отличие от существующих теорий ЗХР, согласно которым реакция протекает внутри пузырька, т.е. в газовой фазе, по нашей модели химические процессы могут протекать и в жидкой фазе, либо на границе раздела фаз. Указанное отличие открывает перспективу экспериментальной проверки предложенной гипотезы.

Анализ конкретных ЗХР с позиции предложенной гипотезы будет проведен в заключительном разделе книги.

Противопоставлять нашу гипотезу тепловой теории кавитации не имеет смысла, поскольку при воздействии акустических волн на жидкость в зависимости от ее свойств могут возникнуть пульсирующие пузырьки различных форм, размеров и газосодержания. При воздействии ультразвука на образовавшиеся пузырьки возможно возникновение электрических явлений на поверхности пленки и в жидкости. Также не исключается возможность схлопывания пузырьков, которое сопровождается нагревом газа, находящегося в пузырьке. Конкретный тип движения пузырьков зависит от свойств жидкости, ее однородности, характеристик акустического поля и условий проведения экспериментов.

Ранее было отмечено, что учет дипольно-ориентационных процессов приводит к существенному изменению динамики кавитационного пузырька. Проведем количественную оценку этого влияния на основе численных решений уравнения (8.5) в предположении сферичности сжатия.

Аналитический вид зависимости электростатического давления на стенку пузырька от его радиуса $P_e(R)$ можно получить в предположении квазистатического случая, т.е. когда время ориентационной релаксации дипольных молекул много больше длительности сжатия, что справедливо для конечной стадии сжатия пузырька.

В этом случае можно применить соотношение для удельной электростатической силы, действующей на единицу объема полярного диэлектрика в неоднородном поле:

$$f = \frac{\varepsilon_0 \cdot (\varepsilon - 1)}{2} \frac{\partial E^2}{\partial r}, \quad (8.8)$$

что в сферически симметричном случае приводит к формуле для давления диполей на стенку пузырька:

$$P_e(t) = \frac{\varepsilon_0 \cdot (\varepsilon - 1)}{2} \frac{Q^2}{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 R^4(t)} \quad (8.9)$$

где Q – эффективный («виртуальный») заряд пузырька, ε - диэлектрическая проницаемость жидкости, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м - электрическая постоянная.

«Виртуальный» заряд пузырька Q , вообще говоря, является функцией времени и зависит от времени релаксации дипольных молекул τ , однако в наших допущениях будем считать его постоянной величиной.

Численные решения уравнения (8.5) с учетом (8.9) показывают, что динамика кавитационного пузырька существенно отличается от решений уравнения Рэлея-Плессета (рис.8.5). Так например, минимальный радиус пузырька с учетом электростатических сил противодействия получается больше, а скорость его сжатия меньше, чем дают решения общепринятых уравнений динамики пузырька. В частности, даже пузырек, не содержащий газа и пара жидкости (вакуумный

пузырек) в рассматриваемом случае должен сжиматься значительно медленнее,

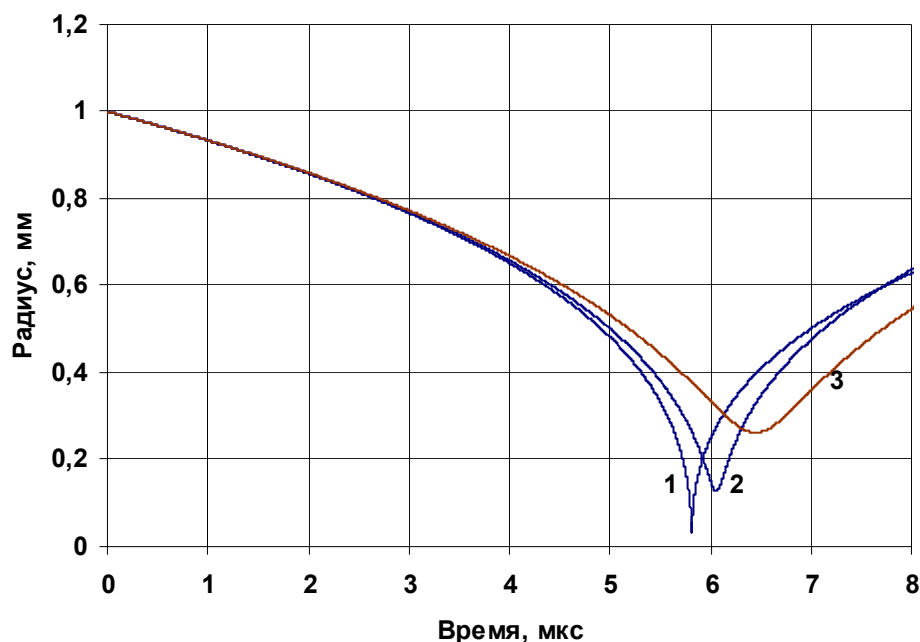


Рис.8.5. Численные решения уравнения (7.5) для конечной стадии сжатия пузырька в глицерине при различных значениях эффективного заряда:

1: $Q = 0$ ($R_{\min}=0,0315\text{мм}$); 2: $Q = 3 \cdot 10^{-8}$ Кл ($R_{\min}=0,128\text{мм}$); 3: $Q = 5 \cdot 10^{-8}$ Кл ($R_{\min}=0,265\text{мм}$)

чем дает расчет по известной формуле Рэлея.

Таким образом, температура и плотность газа в пузырьке согласно предложенной модели должны быть ниже, чем дают расчеты по обычному уравнению Рэлея-Плессета.

Необходимо отметить принципиальное отличие общепринятого в настоящее время механизма протекания высокоэнергетичных процессов при кавитации, от того, которое следует из предложенной модели. Оно заключается в том, что энергия акустического поля концентрируется не в виде энергии сжатого в пузырьке газа, а в виде энергии электрического поля ориентированных дипольных молекул. Следовательно, высокоэнергетичные процессы могут происходить не только в газовой фазе, но и в жидкой, в непосредственной близости от пузырька. Поэтому даже в случае чисто вакуумного пузырька могут проявляться эффекты акустической кавитации.

Качественно иное толкование может быть дано и результатам работ Талейархана по инициированию реакции ядерного синтеза при кавитации в дейтерированном ацетоне. Механизм запуска реакции синтеза в данном случае следует объяснять не фокусированием ударной волны в газе, а образованием плазмы в условиях высоких напряженностей и градиентов электрического поля вблизи точечного источника, например, аналогично предложенным в [15,16].

В связи с этим можно также сделать достаточно смелое, и пока неподтвержденное предположение, что механизм ядерного синтеза при кавитации по своей природе аналогичен упомянутому в третьем разделе «кулоновскому взрыву». Действительно, в конечной стадии сжатия кавитационный пузырек подобен гигантскому кластеру, напряженности электрического поля в котором вполне могут достигать внутриатомных (порядка $5 \cdot 10^{11}$ В/м), что также может привести к эффектам типа «кулоновского взрыва». Однако это предположение нуждается в теоретическом и экспериментальном обосновании.

В заключение отметим, что действие сил электростатического противодействия качественно схоже с действием вязкости, в том смысле, что быстрое сжатие пузырька требует значительно больших затрат энергии, чем медленное. Однако зависимость электростатических сил от радиуса пузырька значительно сильнее (R^{-4} против R^{-1} для сил вязкости). Поэтому очевидно, что наиболее сильно электростатический эффект будет проявляться для пузырьков малого радиуса, или, что то же самое, для высокочастотного ультразвука. Пузырьки же большого равновесного радиуса, резонанс которых происходит на низких звуковых частотах, менее подвержены влиянию электростатического противодействия, поэтому в этом случае возможны кавитационные эффекты внутри газового пузырька.

Список литературы к разделу 8

1. Марч Н, Тоси М. Движение атомов жидкости. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1980. - 296 с.
2. Маргулис М.А. Сонолюминесценция // УФН. - 2000. - № 3. - С. 263-287.
3. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. - М.: Химия, 1986.-288 с.
4. Липсон А.Г., Кузнецов В.А., Майли Дж. Выход DD-реакции в процессе электрического пробоя кавитационных пузырьков в диэлектрических дейтерированных жидкостях // Письма в ЖТФ. – 2004. - Т.**30**. - №10. - С.39-45.
5. Taleyarkhan R.P., West C.D., Nigmatulin R.I. et. al. (2002). Evidence for Nuclear Emissions During Acoustic Cavitation // Science. - 2002. - V.**295**. - P.1868-1873.
6. Lepoint-Mullie F., De Pauw D. and Lepoint T. (1996). Analysis of the «new electrical model» of sonoluminescence // Ultrasonics Sonochemistry. – 1996. – V.**3**. №1. - P.73-76.
7. Young J. B., Schmiedel T. and Kang W. (1996). Sonoluminescence in High Magnetic Fields // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V.**77**. - P.4816–4819.
8. Moro R., Rabinovitch R., Xia Ch., Kresin V. V. (2006). Electric Dipole Moments of Water Clusters from a Beam Deflection Measurement // Phys. Rev. Lett. – 2006. –V. **97**. - 123401.
9. Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. Супранадмолекулярные комплексы воды // Российский Химический Журнал. – 2004. - Т.**XLVIII**. - № 2. С.125-136.
10. Леше А. Физика молекул. Пер. с немецкого. М.: Мир, 1987. - 232 с.
11. Остапенко А.А. Влияние электрического поля на динамическую вязкость жидких диэлектриков // ЖТФ. – 1998. –Т. **68**. - № 1. - С. 40-43.
12. Tuulmets A. (1997). Ultrasound and polar homogeneous reactions // Ultrasonics Sonochemistry. – 1997. - V.**4**. -№ 2. – P.189-193.
13. Wu Zh., Lifka J. and Ondruschka B. (2005). Sonochemical reaction of se-

lected cyclic C_6H_x hydrocarbons in organic solvents // Ultrasonics Sonochemistry. – 2005. -V.**12**. - № 1-2. – P. 127-131.

14. Troia A., D. Madonna R. and Spagnolo R. (2006). Moving single bubble sonoluminescence in phosphoric acid and sulphuric acid solutions // Ultrasonics Sonochemistry. – 2006. –V.**13**. - №3. –P.278-282.

15. Мартынюк М. М., Кравченко Н. Ю. Реакции ядерного синтеза в мезо-фазном веществе в процессе электрического взрыва // Прикладная физика. – 2003. - № 1. - С.79-90.

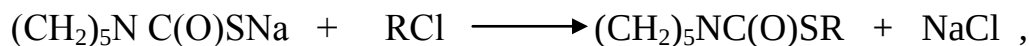
16. Тырса В.Е., Бурцева Л.П. Получение энергии термоядерного синтеза при слиянии ядер водорода и лития // ЖТФ.- 2003. – Т.**73**. -№7.- С.7-12.

9. Химические эффекты кавитации. Экспериментальное подтверждение дипольно-релаксационной гипотезы ускорения химических процессов при кавитации

Ультразвуковая интенсификация различных химических процессов протекающих в гетерогенных средах и лимитированных скоростью массообмена известна давно, и такое воздействие успешно применяется в практике. С начала 80-ых годов прошлого века многими исследователями независимо было обнаружено влияние ультразвука на реакции органического синтеза, скорость протекания которых не лимитировалась скоростью массообмена. В те же годы нами также было выявлено не ординарное поведение процессов химического синтеза тиокарбаматов при акустическом воздействии[1-3]. Было установлено, что использование ультразвука позволяет увеличить скорость взаимодействия тиокарбаматов натрия с галогенуглеводородами в сотни раз. В обычных условиях, даже при температуре выше 30-40 С, синтез S-алкилтиокарбаматов сопровождается побочными реакциями и отличается низкой селективностью. Применение ультразвука при синтезе не только не снижало избирательность целевой реакции, а значительно увеличивало селективность процесса, сводя к минимуму протекание побочных реакций. Такое воздействие ультразвуковой кавитации нельзя было объяснить существующими до того времени известными гипотезами влияния кавитации на химические реакции (возникновение высоких температур и давлений или электрическим разрядом внутри кавитационного пузырька). Полученные предварительные результаты подтолкнули нас к более детальному исследованию кинетики этой реакции в условиях акустической кавитации.

8.1. Исследование кинетики реакции галогенуглеводородов с тиокарбамидами натрия в условиях ультразвуковой кавитации

На рис. 8.1 приведены кинетические кривые накопления ионов хлора при взаимодействии в условиях ультразвукового поля водного раствора натриевой соли пентаметилентиокарбаминовой кислоты (НСПМТКК) с хлоралкилами (ХА) при начальной концентрации указанных реагентов 0,2 и 0,7 моль/л соответственно:



где R -алкил: *n*-C₃H₇, *n*-C₄H₉, *n*-C₅H₁₁ и *n*-C₆H₁₃.

На примере взаимодействия НСПМТКК с хлористым пропилом была исследована кинетика реакции и в условиях интенсивного перемешивания. Как видно на рис.8.1, ультразвуковое воздействие приводит к значительному увеличению скорости реакции. Результаты хроматографических анализов показали, что селективность реакции образования тиокарбаматов достигает 98,1-99,2%. Линейная зависимость логарифма отношений текущих концентраций ХА и НСПМТКК от времени указывает на суммарный второй порядок реакции (рис 8.1).

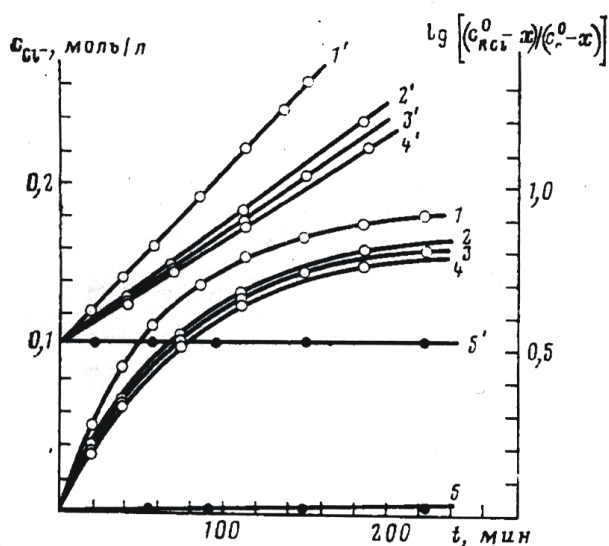


Рис.8.1. Кинетические кривые накопления ионов хлора и их линейные анаморфозы в реакциях водного раствора НСПМТКК с ХА (1 и 1' - *n*-C₃H₇Cl; 2 и 2' - *n*-C₄H₉Cl; 3 и 3' - *n*-C₅H₁₁Cl; 4 и 4' - *n*-C₆H₁₃Cl) при начальной концентрации 0,2 и 0,7 моль/л соответственно и температуре +40°C в ультразвуковом поле и при интенсивном перемешивании без ультразвука (5и 5' - *n*-C₃H₇Cl).

Константы скорости реакции определяли по тангенсу угла наклона полученных зависимостей. Для реакции НСПМТКК с хлористым пропилом при

ультразвуковом воздействии в условиях интенсивного перемешивания они равны 0,025 и 0,00033 л / моль мин. соответственно, т.е. скорость реакции при ультразвуковом воздействии примерно в 75 раз выше скорости реакции, проведенной при интенсивном перемешивании в отсутствии ультразвука

Исследования кинетики реакций галогенуглеводородов (ГУ) с НСПМТК в ультразвуковом поле проводили в ампуле из нержавеющей стали объемом 150 см³, в которую сверху введен волновод магнитострикционного излучателя, питающегося от ультразвукового генератора УЗДН-2Т [2]. Ампулу термостатировали, прокачивая жидкость через рубашку из ультратермостата. В качестве датчика температуры использовали термопару, помещенную в гильзу.

Реакционную смесь объемом 70 см³, состоящую из водного раствора НСПМТКК и ХА, при постоянной температуре подвергали воздействию ультразвуковых волн с частотой 22 кГц. При определении сравнительным калометрическим методом [4] установлено, что общая отдаваемая в жидкость мощность при этом составила $45,8 \pm 0,1$ Вт. Через определенные промежутки времени отбирали пробы, которые быстро добавляли к 20 см³ воды, подкисленной HNO₃, и титровали водным раствором Hg (NO₃)₂ в присутствии дифенилкарбазона.

Химический состав продуктов реакции определяли методом газожидкостной хроматографии.

Реакцию НСПМТКК с ХА без воздействия ультразвука проводили в стеклянной трехгорлой колбе объемом 200 см³ с термостатируемой рубашкой, которая снабжена механической мешалкой с регулируемым числом оборотов, термометром и обратным холодильником.

При проведении реакций НСПМТКК с ГУ, имеющий подвижный атом галоида, процесс получения тиокарбаматов протекает в мягких условиях с неплохими выходами (50-85 мас. %) [5].

Использование малореакционноспособных ГА требует более высокую температуру, а при проведении реакции выше температуры разложения соли тиокарбаминовых кислот (+20...40 °С) возникает множество проблем, связанных с протеканием побочных реакций [6,7]. Поэтому при использовании малореакционноспособных ГА, выход целевого продукта не превышает 40-60 % масс.

Взаимодействие соли тиокарбаминовой кислоты, с ГУ обычно проводится в водной среде. При использовании реакционноспособных ГУ скорость массообмена между двумя несмешивающимися фазами становится одним из определяющих факторов реакции. Решение таких проблем можно осуществить различными способами. Например, использованием межфазных катализаторов или аппаратов, увеличивающих скорость массообменных процессов. А вот скорость взаимодействия соли тиокарбаминовой кислоты с химически более стабильными ГУ например, с ХА (после достижения определенной величины поверхности раздела фаз) возможно лимитируется только скоростью образования активированного комплекса. Так, исследованием кинетики взаимодействия НСПМТКК с хлористым пропилом было установлено, что скорость перемешивания, после достижения определенного количества оборотов мешалки, не оказывает существенного влияния на скорость превращения последнего (рис.8.2).

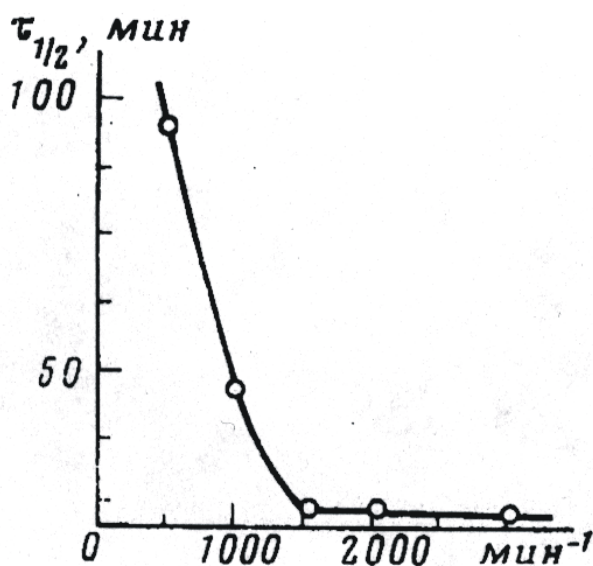


Рис.8.2. Зависимость периода полупревращения ПМТКК в реакции с $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ от интенсивности перемешивания при $+40^\circ\text{C}$.

С целью выяснения природы эффектов, вызванных ультразвуковым воздействием было исследовано влияние межфазного катализа на скорость реакции НСПМТКК с хлористым гексилем при температуре $+70^\circ\text{C}$ с использованием трибутиламина и йодистого калия при перемешивании [8].

Реакцию проводили в течение 3ч. Применение межфазного катализатора позволяет несколько увеличить скорость целевой реакции, но выход S-гексил-N-пентаметилентиокарбамата удается повысить всего на 14...16%.

Было также установлено, что синтез S-этил-N-гексаметилентиокарбамата в присутствии йодистого калия с использованием в качестве межфазного катализатора смеси, состоящей из катамина-АБ и тетрабутиламмоний йодида, позволяет увеличить выхода целевого продукта до 60...70% масс. [9].

Таким образом, в результате исследований реакции синтеза тиокарбаматов взаимодействием соли тиокарбаминовой кислоты с ГА при перемешивании и воздействии ультразвука было установлено, что влияние ультразвука на изучаемую реакцию не обусловлено только лишь устранением межфазных препятствий при ее проведении. Причинами ускорения реакции синтеза тиокарбаматов при воздействии ультразвука являются более сложные процессы, протекающие в поле акустических колебаний, которые влияют на энергетику молекул, участвующих в реакции.

Реакции такого типа относятся к реакциям бимолекулярного нуклеофильного замещения, протекающих на поверхности раздела фаз (пленок, оболочек). Реакции водных растворов солей тиокарбаминовых кислот с ГУ протекают на поверхности раздела фаз. Очевидно, в реакционной смеси соли тиокарбаминовых кислот с ГУ образуются отрицательно заряженные пленки (рис.8.3).

На скорость химических реакций, протекающих в пленках, существенное влияние оказывает величина и знак потенциала пленки. Известно, что введение в поверхностную пленку молекул, изменяющих знак и величину потенциала, может привести к значительному изменению скорости различных химических процессов, протекающих на поверхности пленок. Если химические процессы на поверхности мембраны протекают с образованием активированных комплексов, то согласно теории переходного состояния скорость таких процессов определяется концентрацией активированного комплекса c^* и зависит от энергии активации E_a .

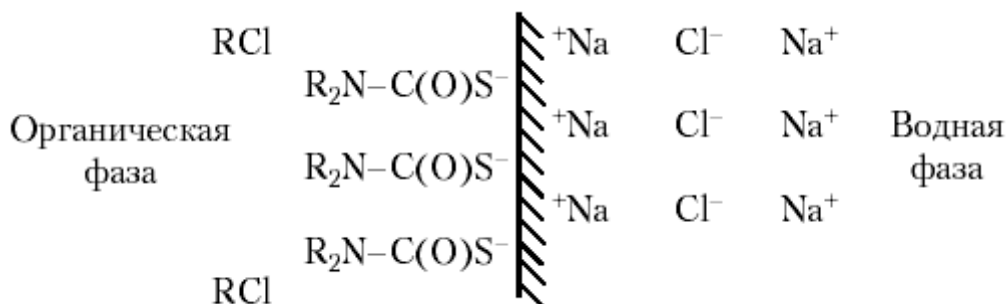


Рис.8.3. Схема образования отрицательно заряженной пленки на поверхности раздела фаз реакционной массы, состоящей из водного раствора натриевой соли тиокарбаминовой кислоты и ГУ.

Это можно выразить следующим уравнением:

$$c^* = c e^{-Ea/RT}, \quad (1)$$

где: T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная.

При условии, что процесс протекает с участием ионов, активированный комплекс будет иметь электрический заряд. В результате энергия активации рассматриваемой реакции в поле электрического потенциала $\Delta\phi$ изменится на величину электрической энергии, равной $z_i F \Delta\phi$, где z_i - заряд иона, F - число Фарадея.

Концентрацию активированного комплекса в этом случае можно выразить уравнением:

$$c_i^* = c e^{-(Ea - z_i F \Delta\phi) / RT} \quad (2)$$

Изменение скорости реакции в результате воздействия электрического поля описывается уравнением:

$$c_i^* / c^* = e^{-(z_i F \Delta\phi) / RT} \quad (3)$$

Из этого уравнения следует, что изменение потенциала пленки в n раз приведет к изменению скорости реакции в e^n раз. Следовательно, за счет

изменения потенциала, например, в десять раз можно изменить скорость реакции в e^{10} раз, или на 5 порядков. Из этого следует, что электрокинетические явления, вызванные акустическим воздействием, должны играть существенную роль в кинетике реакций, протекающих на поверхности пленок.

С другой стороны, связь С-С1 в ХА является полярной атомной связью, и поэтому на атоме углерода находится частичный, положительный заряд. Чем больше этот положительный заряд, т.е. чем больше она поляризована, тем быстрее будет протекать реакция с отрицательно заряженным атомом нуклеофильного реагента (НСПМТКК). Таким образом, реакционная способность ХА во многом зависит от поляризационных свойств среды. Чем больше полярность растворителя, тем выше скорость реакции. При обычных условиях ХА практически не растворяется в воде. Поэтому влияние молекул воды на поляризацию связи С-С1 не может быть определяющим фактором его реакционной способности в этой реакции.

При проведении реакции ХА с тиокарбаматами натрия в условиях акустического воздействия, когда в жидкости возникают неоднородные электрические поля, возможно, происходит поляризация связи С-С1, что приводит к увеличению заряда на атоме углерода, значит и скорости реакции с НСПМТКК. В условиях акустической кавитации такое воздействие не одинаково на все молекулы ХА, поскольку в среде присутствуют пузырьки различного размера и формы. В таких условиях мы можем определить лишь усредненное значение константы скорости реакции.

Поляризация связи С-С1 должна уменьшить энергию активации этой реакции, поскольку исследуемая реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения с образованием промежуточного комплекса или соединения. Согласно теории переходного состояния, скорость реакции определяется концентрацией промежуточного, активированного комплекса c^* (уравнение 1). Если в результате ультразвукового воздействия происходит изменение энергии активации на E_a^* , то концентрация такого активированного комплекса будет выражаться следующим уравнением:

$$c_i^* = c e^{-E_a/RT - E_a^*/RT} \quad (4)$$

Откуда следует:

$$\frac{c_i^*}{c^*} = e^{-E_a^*/RT} \quad (5)$$

Поскольку скорость реакции НСПМТКК с хлористым пропилом при температуре +40°C в условиях ультразвукового воздействия увеличивается примерно в 75 раз, то $c_i^*/c^* = 75$. Логарифмируя последнее уравнение, получим:

$$-E_a^*/RT = \ln 75$$

Откуда следует, что изменение энергии активации составило порядка 11,2 кДж/моль.

Для определения энергии активации и исследования влияния энергетических характеристик реакции в условиях воздействия ультразвука были проведены эксперименты при различных температурах. Селективное ускорение целевой реакции ультразвуковым воздействием позволяет осуществлять процесс получения тиокарбаматов и при более высоких температурах с количественным выходом, чем при реакциях, проводимых при перемешивании. Результаты хроматографических анализов продуктов реакции, полученных при температуре +50...70°C и ультразвуковом воздействии, показали, что селективность реакции образования S-алкил-N-пентаметилен-тиокарбаматов достигала 97,9...99,4 %.

На рис.8.4 представлена зависимость констант скоростей исследуемой реакции от температуры в аррениусовских координатах. Энергию активации определяли графически. При расчете кинетических данных реакции НСПМТКК с хлористым пропилом установлено, что разность между энергиями активации реакции при интенсивном перемешивании и реакции при воздействии ультразвука составляет 4,5...5 ккал/моль (19...21 кДж/моль). Диполь ГУ в неоднородном электрическом поле способен приобрести потенциальную энергию ($\Delta A = 2pE_z$, гл.7). Эта энергия, по-видимому, затрачивается на преодоление активационного барьера химической реакции.

Обычно повышение температуры жидкости приводит к снижению эффективности химического действия кавитации (например, за счет снижения вязкости). Этим можно частично объяснить некоторое несоответствие значений энергии активации, полученных расчетным путем при +40 °C и графически из кинетических кривых этой же реакции при +50...70 °C.

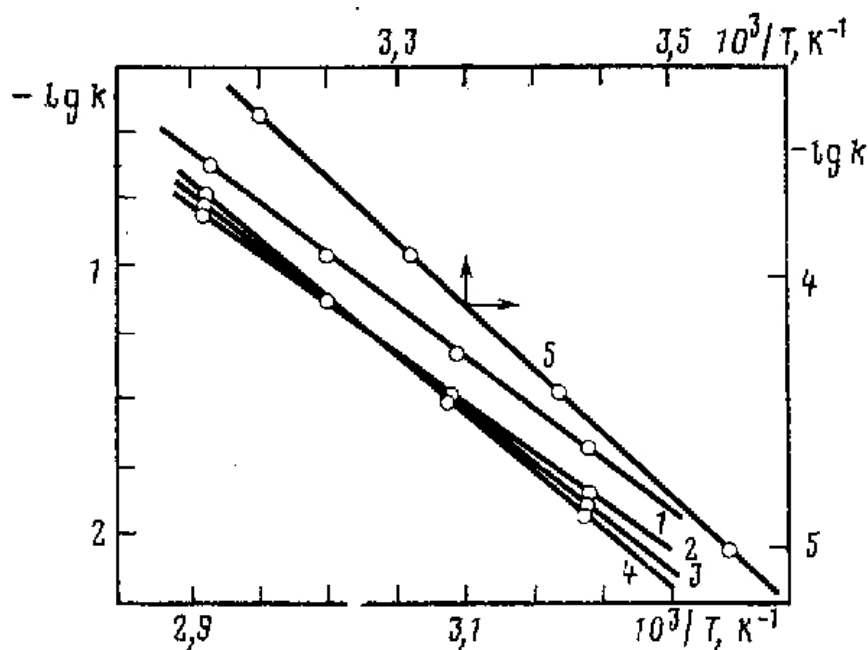


Рис.8.4. Зависимость в аррениусовских координатах константы скорости реакции НСПМТКК с ХА: 1- $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, 2 - $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, 3 - $\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$, 4 - $\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$, при воздействии ультразвука, и 1' - $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ – при интенсивном перемешивании механической мешалкой.

Исследованиями реакции синтеза тиокарбаматов проведенными с применением ультразвука показано, что в определенных температурных и концентрационных пределах, с увеличением размера алкильного радикала в молекуле ХА ее реакционная способность снижается (рис.8.1). Так, реакционная способность хлористого этила гораздо выше, чем хлористого пропила. Обычно, увеличение числа атомов углерода в алкильном радикале более 3-4 не приводит к существенному изменению реакционной способности ХА. При применении концентрированных растворов солей тиокарбаминовых кислот, с увеличением температуры и снижением концентрации реагентов в условиях воздействия ультразвука было зафиксировано некоторое нарушение этой закономерности. В частности, реакционная способность хлористого гексила становилась выше, чем хлористого бутила (рис.8.5). С точки зрения нашей гипотезы такое явление можно объяснить тем, что при прочих равных условиях, подвижность молекул хлористого гексила ниже, чем хлористого бутила.

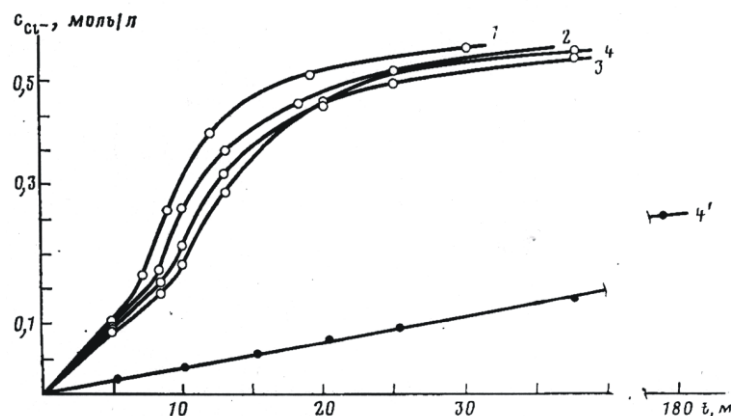


Рис.8.5. Кинетические кривые накопления ионов хлора при температуре $+70^{\circ}\text{C}$ в реакциях в ультразвуковом поле водного раствора НСПМТКК с ХА (1 – $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$; 2 – $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$; 3 – $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$; 4 – $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$) при начальной концентрации соответственно 0,5 и 1,0 моль/л и при интенсивном перемешивании без ультразвука (4' – $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$).

Такое поведение кинетических кривых реакций было обнаружено при использовании концентрированных растворов тиокарбамата натрия, когда вязкость реакционной массы и образующейся заряд в результате быстрого сжатия пузырьков достаточно велик.

Из рис. 8.5 видно, что кинетические кривые имеют излом при текущих концентрациях НСПМТКК 0,340...0,350 моль/л и ХА – 0,840...0,850 моль/л. Графическое дифференцирование кинетических кривых показало (рис.8.6; c_c и c_{RCl} – текущие концентрации НСПМТКК и ХА соответственно), что реакция при воздействии ультразвуковых колебаний в отличие от реакции, проведенной при интенсивном перемешивании, протекает с изменением константы скорости и порядка реакции. Сначала скорость образования ионов хлора отвечает кинетике реакции нулевого порядка ($dx/dt = \text{const}$).

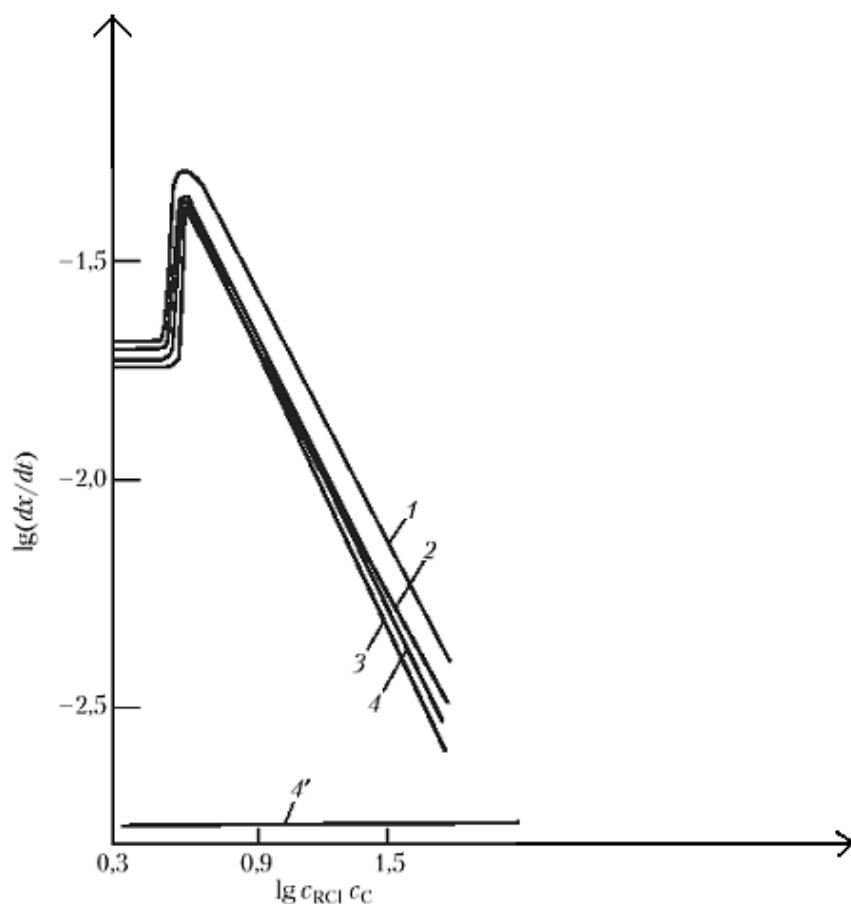


Рис.8.6. Зависимость константы скоростей реакции в аррениусовских координатах водного раствора НСПМТКК с хлоралкилами (1 – $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$; 2 – $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$; 3 – $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$; 4 – $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$) при температуре $+40^\circ\text{C}$ в ультразвуковом поле, а также без ультразвука при интенсивном перемешивании (4' – $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$) при начальных концентрациях 0,2 и 0,7 моль/л соответственно

При достижении определенного состава реакционной смеси ($\sim 0,35$; 0,85 и 0,15 моль/л – НСПМТКК, ХА и ионов хлора соответственно) происходит резкое увеличение скорости реакции, а количество образовавшихся продуктов реакции в единицу времени (dx/dt) определяется концентрацией НСПМТКК. Из-за того, что концентрация ХА при завершении реакции намного превышает концентрацию НСПМТКК, скорость образования ионов хлора отвечает кинетике реакции первого порядка, о чем свидетельствует линейная зависимость $\lg(dx/dt)$ от $\lg(c_{\text{RCl}}c_{\text{C}})$. Как показали результаты хроматографических анализов, селективность целевой реакции составляет 97,3- 99,1%.

В то же время S-гексил - N-пентаметилентиокарбамат, полученный при тех же условиях, но при перемешивании в течение 3ч, содержал до 30-33% продуктов разложения исходной соли (пиперидин, смолы и т.п.).

Поскольку реакции при перемешивании проводили не в автоклавном режиме, то кинетику реакции при температуре +70 °С изучали на примере взаимодействия НСПМТКК не с хлористым пропилом, так как он имеет низкую температуру кипения (46 °С), а с хлористым гексилом.

В табл. 8.1 представлены кинетические данные реакции 0,4 М водного раствора НСПМТКК с хлористым пропилом в различных объемных соотношениях (62:8; 64:6; 66:4) в ультразвуковом поле при температуре +70°С. Константу скорости реакции рассчитывали с помощью формулы:

$$k = 2,3 / (c_1^0 - c_2^0) \tau \lg [c_2^0(c_1^0 - x) / c_1^0(c_2^0 - x)],$$

где c_1^0 и c_2^0 - начальные концентрации хлористого пропила и НСПМТКК соответственно, x - текущая концентрация ионов хлора, моль/л.

Константа скорости в ходе реакции в ультразвуковом поле остается постоянной (0,256 ± 0,006 л/ моль мин.) и близка к расчетной по кинетическим данным реакции НСПМТКК с хлористым пропилом при начальной концентрации 0,2 и 0,7 моль/л соответственно: $k = 0,256 \pm 0,003$ л/ моль мин.

Таблица 8.1

Кинетические данные (x , моль/л, и k , л/ моль мин.)
для реакции 0,4 М водного раствора НСПМТКК с хлористым пропилом
при их различных объемных соотношениях

τ , мин	X	$10^4 k$	X	$10^4 k$	X	$10^4 k$
	66:4		64:6		62:8	
5	0,189	2590	0,240	2586	0,270	2556
10	0,266	2561	0,314	2576	0,316	2543
15	0,306	2535	0,342	2520	0,330	2586
20	0,331	2561	0,356	2594	0,340	2588
25	0,346	2560	0,361	2527	0,346	2459
$k_{cp} = 0,2562$			$K_{cp} = 0,2560$		$k_{cp} = 0,2566$	

Таким образом, изменение соотношения объемов ХА и водного раствора соли тиокарбаминовой кислоты в реакционной массе в температурном интервале 40-70 °С при воздействии ультразвука практически не должно сказываться на константе скорости реакции синтеза тиокарбамата. Следовательно, изломы, имеющиеся в кинетических кривых, приведенных на рис.5 и 6, являются результатом влияния концентрации НСПМТКК на кинетику реакции. Концентрация НСПМТКК в участках излома кинетических кривых, приведенных на рис.5, соответствует, при пересчете на чистый растворитель (воду), ~0,4 моль/ л.

Изучение поверхностного натяжения водных растворов солей тиокарбаминовых кислот показало, что они обладают поверхностной активностью и при определенных концентрациях могут образовывать устойчивые эмульсии с ГУ. Установлено, что при смешивании НСПМТКК концентрацией выше 0,4 моль/л с хлористыми пропилом, бутилом, пентилом и гексилом в условиях воздействия ультразвука происходит образование эмульсии с большой вязкостью (пасты). Образование эмульсии с большой вязкостью препятствует возникновению кавитации, являющейся основной причиной ускорения реакций в поле ультразвука [10, 11]. Уменьшение концентрации соли тиокарбаминовой кислоты в реакционной массе, в результате ее взаимодействия с ХА и образования продуктов реакции (тиокарбамата и хлористого натрия), приводит к разрушению вязкой эмульсии. В процессе реакции это сопровождается возникновением характерного кавитационного шума, что подтверждается измерениями (рис.8.7).

В начальный момент ультразвукового воздействия, до образования вязкой эмульсии, уровень кавитационного шума высок, но в последующем шум резко ослабевает, и в некоторый момент опять резко появляется. Причем уровень кавитационного шума в конце реакции выше первоначального. Время возникновения кавитационного шума соответствует времени изменения кинетики реакции. Это подтверждает, что причиной увеличения скорости реакции синтеза тиокарбаматов при воздействии ультразвука на 1-2 порядка по сравнению с реакцией, которую проводили при механическом перемешивании, является кавитация.

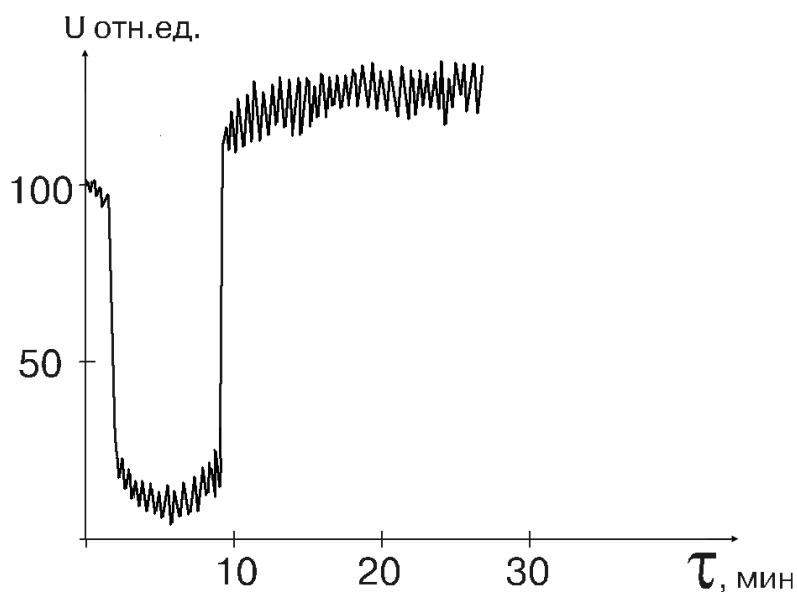


Рис. 8.7. Изменение уровня кавитационного шума от времени при проведении реакции НСПМТКК с хлористым пропилом при начальной концентрации соответственно 0,5 и 1,0 моль/л и температуре $+70^{\circ}\text{C}$ в ультразвуковом поле.

В ходе дальнейших исследований было установлено, что интенсифицирующее действие ультразвука является общим на реакции солей тиокарбаминовых кислот с ГУ [1].

Из табл. 8.2 видно, что реакции натриевых солей тиокарбаминовых кислот с ГУ, имеющими подвижный атом галогена (хлористый бензил и хлористый аллил), без воздействия ультразвука в условиях интенсивного перемешивания проходят медленно (180 мин.), но с достаточно большим выходом (86,8-88,3%) целевого продукта. Ультразвуковое воздействие позволяет реализовать эти реакции за более короткое время (10 мин) и с более высоким выходом тиокарбамата (98,7-99,3%).

Достаточно глубокие исследования реакции синтеза тиокарбаматов, проведенные в условиях воздействия акустического поля и без него, позволяют сделать вывод, что причиной ускорения реакций являются процессы,

Таблица 2

Результаты синтеза тиокарбаматов по реакции $R_2NC(O)SNa + R'/Cl$ при ультразвуковом воздействии и при механическом перемешивании

R_2	R'	α	$t, ^\circ C$	$\tau, \text{мин}$	$\beta, \text{масс.}\%$	$c, \%$	$t, ^\circ C$	$\tau, \text{мин}$	$\beta, \text{масс}\%$	$c, \%$
		Ультразвуковое воздействие					Механическое перемешивание			
$(C_2H_5)_2$	$C_6H_5CH_2$	1:1	30	10	99,3	98,9	40	180	88,3	91,6
$(CH_2)_5$	C_3H_5	1:1	30	10	98,7	99,1	40	180	86,8	93,6
$(C_3H_7)_2$	C_2H_5	1:1,1	80	15	99,1	99,3	80	200	57,3	68,7
$(C_2H_5)_2$	C_2H_5	1:1,1	80	10	97,8	97,6	80	200	51,3	65,3
$(CH_2)_5$	C_2H_5	1:1,1	70	15	97,3	96,8	70	200	50,3	65,8
$(CH_2)_6$	C_2H_5	1:1,1	70	20	98,6	98,6	73*	150	53,5	

Обозначения: α -мольное соотношение компонентов, τ -время воздействия, β -выход тиокарбамата, c -содержание тиокарбамата в продукте.

*Мольное соотношение реагентов составляло 1: 1,4

протекающие в условиях кавитации и влияющие на реакционную способность ГУ, и его электрофильность. По нашему мнению, увеличение электрофильных свойств связано с поляризацией связи C-Hal молекул ГУ в условиях кавитации.

Известно, что скорость реакции нуклеофильного замещения протекающего по механизму S_{N1} определяется природой растворителя. Уравнение Грюнвальда-Уинстейна (1948г.) коррелирует структуру растворителя с константой скорости S_{N1} -реакции [12]. Скорость таких реакций лимитируется стадией гетеролиза:



$$\lg(k_i / k_0)_j = m_i \lg(k_i / k_0)_{j=1} = m_i Y_i$$

Y - можно рассматривать как меру относительной полярности соответствующего растворителя. Для воды она равна 3,56, а для уксусной кислоты – 1,633. Для растворителя сравнения (смеси этанола с водой в соотношении 4:1) $Y=0$.

m_i представляет собой фактор чувствительности. Для реакций трет-бутилхлорида ($j=1$) в различных полярных растворителях он принят равным 1, а для трет-бутилбромид ($j=2$) – 0,94.

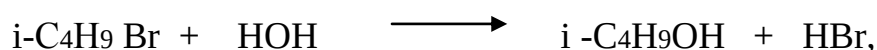
Таким образом, чем больше подвижность атома В в молекуле А-В (или поляризуемость), тем меньше значение фактора чувствительности. Поляризуемость связи определяется природой атомов и соседних групп. Фактор чувствительности –это по сути коэффициент корреляции, и также характеризует подвижность атома В.

Т. Дж. Масон [13] с сотрудниками, изучая гидролиз трет-бутилхлорида в различных растворителях при воздействии ультразвука и при перемешивании, определили m_i для этих реакций. Для реакций в этиловом, пропиловом и трет-бутиловом спиртах при перемешивании они составляли 1,00; 1,04; 1,00, и при ультразвуковом воздействии – 0,88; 0,93; 0,91 соответственно.

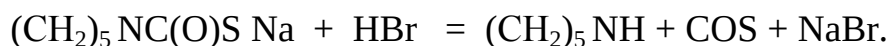
Согласно теории Ингольда кинетика реакции нуклеофильного замещения первого порядка определяется скоростью отрыва атома галогена от молекулы ГУ, что зависит от полярности среды. В условиях акустического воздействия

при проведении реакции тиокарбамата натрия с более полярными ГУ происходит отрыв атома галоида от молекулы, поскольку в этих условиях в реакционной среде возникают сильные электрические поля. Поскольку реакция протекает в присутствии воды, то происходит взаимодействие с ней, что приводит к снижению селективности реакции.

Например, при взаимодействии НСПМТК и бромистого изобутила в водной среде с ультразвуком при начальной концентрации указанных реагентов 0,4 моль/л, выход соответствующего эфира достиг лишь 10,4 %масс. Продолжительность этого опыта при температуре +60⁰С составляла один час. Согласно кинетической кривой накопления ионов брома, бромистый изобутил при этом подвергается полной конверсии (рис.8.8). В результате воздействия ультразвука бромистый изобутил взаимодействует с водой с образованием бромистого водорода:



который разлагает соль тиокарбаминовой кислоты по реакции:



Следует отметить, что при проведении этой же реакции при постоянном перемешивании в течение трех часов, но без ультразвука, выход эфира был значительно выше и составлял 79 % масс.

В отличие от упомянутой выше реакции гидролиза трет-бутилхлорида в спиртах при воздействии ультразвука, скорость реакции в водной среде значительно выше, что вполне соответствует выводам, вытекающим из нашей гипотезы влияния кавитации на химические процессы. Чем больше полярность и вязкость среды, тем больше напряженность электрического поля возникающего при кавитации.

Провести взаимодействие этой соли с хлористым трет-бутилом при ультразвуковом воздействии вообще не удастся из-за полного гидролиза последнего в течение 1- 2 мин с образованием трет-бутилового спирта (рис.8.8). Высокую скорость гидролиза трет-бутилхлорида нельзя объяснить увеличением скорости массообмена, поскольку изучение гидролиза в спиртовом растворе щелочи при воздействии ультразвука показало, что в гомогенных условиях также наблюдается увеличение скорости реакции [13].

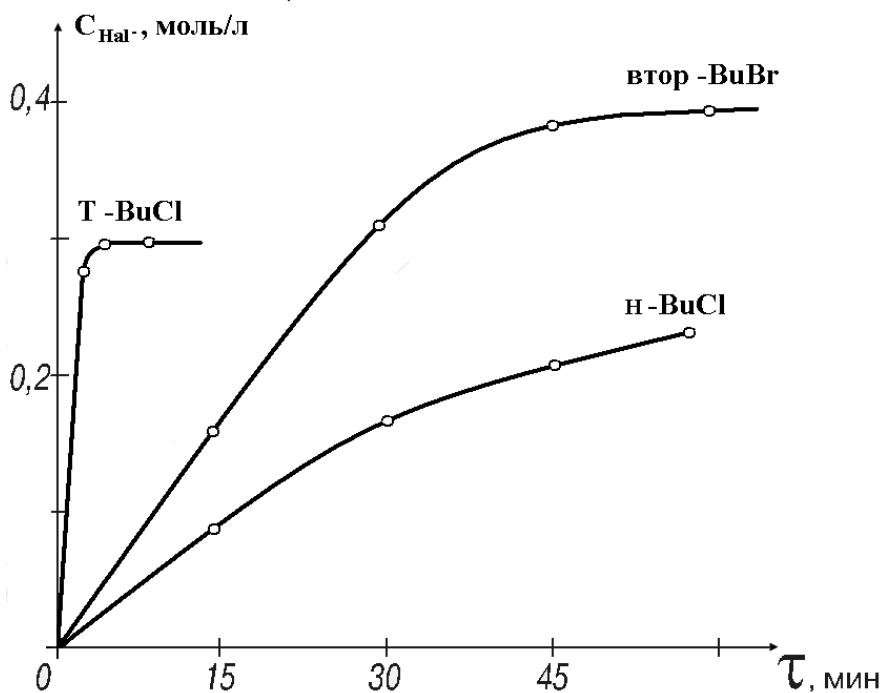


Рис.8.8. Кинетика накопления ионов Cl^- и Br^- при взаимодействии НСПМТКК с трет-бутилхлоридом и н-бутилхлоридом при начальной концентрации реагентов 0,3 моль/л и с бромистым втор-бутилом при начальной концентрации 0,4 моль/л в ультразвуковом поле при 60 °С.

В работе [14] показано, что реакция натриевой соли гексаметилентиокарбаминовой кислоты с хлористым этилом в растворе этилового спирта при мольном соотношении 1:1,4 и температуре +71... 75°С протекает в течение 2,5 часов с образованием S-этил-N-гексаметилентиокарбамата с 53,5 %-ным выходом. Эта реакция является гомогенной, поскольку соль тиокарбаминовой кислоты и хлористый этил растворимы в спиртах. В ультразвуковом поле реакция значительно ускоряется и повышается ее селективность. За 20 минут обеспечивается выход целевого продукта 98,4% (табл.8.2).

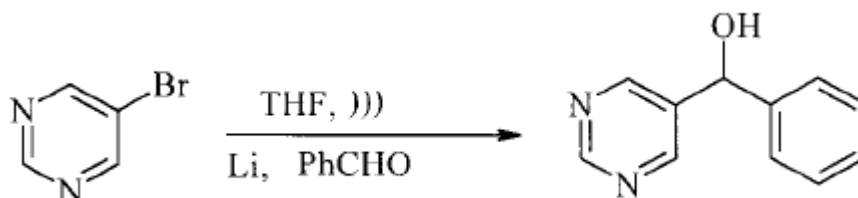
Таким образом, на примере реакции соли тиокарбаминовой кислоты с ГУ полностью подтверждаются сделанные нами выводы о значительной роли вязкости и полярности реагентов на возникающие эффекты при акустическом воздействии (гл.7).

Взаимодействие солей тиокарбаминовых кислот с ГУ представляет собой типичный пример реакции нуклеофильного замещения. Поэтому результаты, полученные при изучении реакции синтеза тиокарбаматов, позволяют предположить, что реакции, протекающие по такому же механизму, могут интенсифицироваться воздействием ультразвука.

8.2. Эффекты воздействия ультразвука на химические реакции органического синтеза в свете дипольно-релаксационной теории кавитации в полярных жидкостях

Обзор исследований реакций органического синтеза с применением ультразвука показывает, что наиболее часто эффект от применения акустической кавитации был обнаружен когда одним из реагентов являлись альдегиды или кетоны.

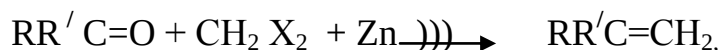
5-Бромпиридины с бензальдегидом в присутствии лития в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) после 30 мин. ультразвуковой экспозиции дают продукты конденсации с 55% выходом по реакции [15]:



Реакцию проводили в эфире, циклогексане, толуоле, но лучшие результаты были получены в ТГФ. Увеличение времени озвучивания не приводит к существенному увеличению выхода целевого продукта. Это вполне понятно с точки зрения нашей гипотезы. Если бы авторы этой работы проанализировали реакционную массу после 30 мин. обработки ультразвуком на содержание 5-бромпиридина, то наверняка обнаружили бы, что он полностью подвергся конверсии. В результате процессов, сопровождающих ультразвуковую кавитацию, происходит сильная поляризация связи C-Br в молекуле 5-бромперемедина с отрывом атома брома, при этом возможно образование различных соединений, в том числе и димеров. Когда в качестве растворителя используются ТГФ и метанол, имеющие большую вязкость и диэлектрическую

проницаемость, чем циклогексан, эфир и толуол, в результате акустической кавитации создаются электрические поля большей напряженности.

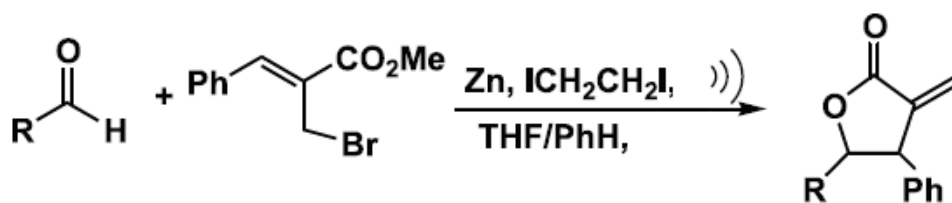
Альдегиды и кетоны при воздействии ультразвука достаточно легко при комнатной температуре метилируются в ТГФ в присутствии цинка и CH_2I_2 или CH_2Br_2 :



где R и R' - атом H, алкил, арил.

Без помощи ультразвука такие реакции осуществить практически невозможно [16].

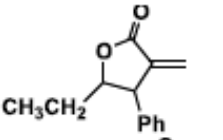
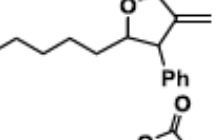
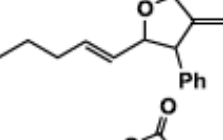
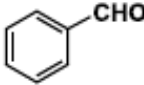
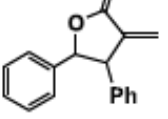
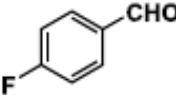
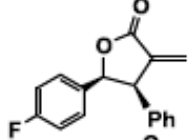
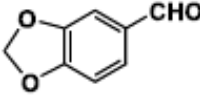
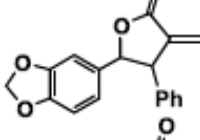
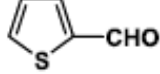
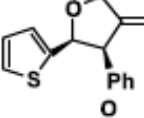
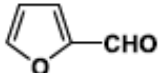
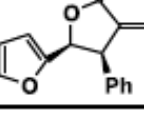
Нуклеофильная реакция присоединения альдегида с аллилметалом (Cr, Si, Sn, Sn/Al, Zn), с последующей внутримолекулярной циклизацией- самый простой и прямой метод синтеза метиленлактонов. 3,4-замещенные α -метилен- γ -лактоны можно синтезировать из альдегидов по реакции Барбье при воздействии ультразвука, которая сопровождается внутримолекулярной этерификацией (табл. 8.3.)[17]. Авторами установлено что, реакция протекает с образованием 3,4-замещенных α -метилен- γ -лактонов только при проведении реакции в растворителе, состоящей из смеси ТГФ и бензола.



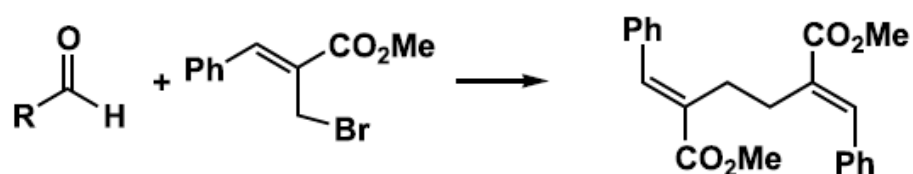
Лучшие результаты были получены тогда, когда оба заместителя ароматические.

Таблица 8.3

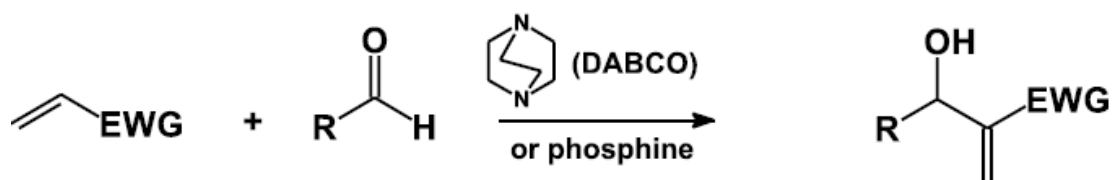
Результаты синтеза γ -лактонов из различных альдегидов при воздействии ультразвука (Elma-T490DH, 50 кГц) в течение трех часов при температуре 43°C

№	Альдегид	γ-лактон	Выход
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CHO}$		80% (86/14)
2	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-CHO}$		39% (82/18)
3			67% (82/18)
4			63% (83/17)
5			43% (100/0)
6			48% (94/6)
7			48% (100/0)
8			51% (100/0)

Проведение этой же реакции в более полярном растворителе, например, в диметилфармаиде (ДМФ), приводит к совершенно другому результату. Объяснить это с точки зрения ранее существующих теорий кавитации было невозможно. При использовании ДМФ в результате ультразвуковой кавитации возникают более сильные электрические поля, что, в конечном счете, приводит к отрыву атомов брома от молекулы аллилбромида и последующей реакции димеризации:



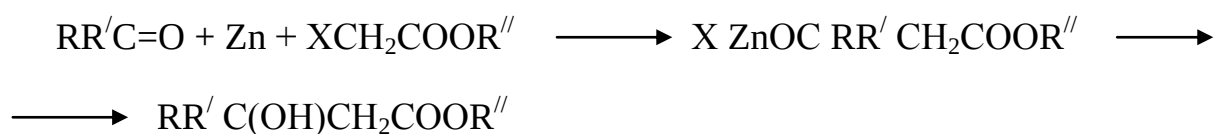
Наглядным примером влияния ультразвука на энергетический барьер реакции может служить реакция Бейлиса –Хильмана, которая, например, в присутствии три-н-бутилфосфина в условиях простого перемешивания практически не протекает, а при воздействии ультразвука существенно ускоряется [18].



EWG = CO₂R, CN, CHO, COCH₃, SO₂Ph

Установлено, что в среде диазабицикло [2,2,2]октана (DABCO) эффект воздействия ультразвука значительно сильнее. Результаты этих исследований вполне объяснимы, поскольку диазабицикло [2,2,2]октан, окружая кавитационный пузырек, создает благоприятные условия для возникновения более сильных электрических полей благодаря своим физико-химическим свойствам (вязкости и полярности).

При проведении реакции Реформацкого в ультразвуковом поле [19] удается получить высокие выходы (98-100%) продуктов при очень малом времени экспозиции (менее 5мин.):



Лучшим растворителем для проведения этой реакции в ультразвуковом поле оказался диоксан. При использовании эфира или бензола не удалось получить высокие выходы целевого продукта даже после нескольких часов сонолиза. До настоящего времени попытки многих исследователей объяснить причину такого рода селективности к растворителям в рамках существующих теорий не увенчались успехом. По нашему мнению, выявленное влияние растворителей на скорость реакции, проведенной в акустическом поле, можно объяснить более высокой вязкостью диоксана (10,87 миллипуаз), чем серного

эфира и бензола (2,22 и 6,03 миллипуаз соответственно). Дипольно-релаксационный эффект, возникший при воздействии ультразвука, выражен гораздо сильнее в диоксане, чем в эфире. Именно поэтому рассматриваемая реакция идет только в растворе диоксана.

Авторами работы были проведены исследования без применения ультразвука этих же реакций с использованием в качестве растворителя более полярных соединений, чем диосан - смеси триметилбората и ТГФ (табл. 8.4)

Таблица 8.4

Результаты исследований синтеза β -гидроксиэфиров по реакции Реформатского при соотношениях реагентов $RR'CO:BrCH_2COOEt:Zn : I_2 = 1:1,2:1,8:0,2$.

R	R'	Реакция в УЗ поле			В(ОМе ₃) +ТГФ		Сравнительный метод		
		Т, К	Время, ч	Выход, %	Время, ч	Выход, %	Т, К	Время, ч	Выход, %
C ₃ H ₇	H	300	0,08	90	5,0	90	353	12	69
C ₇ H ₁₅	H	300	0,08	100			353	12	80
C ₆ H ₅	H	300	0,08	98	12	95	353	12	61
1-Нафтил	H	300	0,08	100					
2-Нафтил	H	300	0,08	100					
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	300	0,5	100					
C ₆ H ₅	CH ₃	300	0,5	90					
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	300	3,0	82					
Циклопента нон		300	0,5	98	5,0	87	353	12	50

Из приведенных в табл.8.4 данных видно, что использование такого сильно

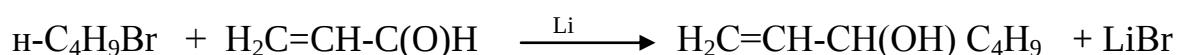
полярного растворителя, как смесь ТГФ с триметилборатом, позволяет повысить выход продуктов реакции. Таким образом, результаты этих исследований служат дополнительным подтверждением наших предположений о том, что в условиях акустической кавитации за счет релаксационных процессов возникают условия сильной поляризации связи С-Х, подобно влиянию полярных растворителей на поляризацию связей, и именно по этой причине происходит значительное увеличение скорости реакции.

Для преобразования α -дiazометилкетона в соответствующие эфиры обычно используется два метода:- гетерогенная конденсация с использованием суспензии окиси серебра в метаноле или гомогенная конденсация в присутствии бензоата серебра в триэтилаmine.



Реакции в обоих случаях протекают за 3-5 часов при температуре 70-80 °С. Эту же реакцию воздействием ультразвука можно провести за 1-10 мин [20].

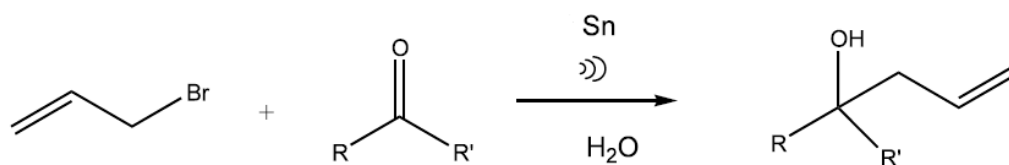
Дипольно-релаксационные процессы, протекающие в результате пульсации пузырьков, могут значительно активизировать молекулы взаимодействующих соединений, но при этом не вызывая побочных процессов. В качестве примера можно привести реакцию образования гептен-1-ол-3:



Ультразвуковая обработка реакционной массы в течение 10 мин позволяет получить целевой продукт с 100%-ным выходом [21].

Электрический пробой в кавитирующем пузырьке не может привести к ожидаемым продуктам синтеза, поскольку радикальные, ион-радикальные соединения, образующиеся при этом должны присоединяться по двойной связи с образованием всевозможных веществ, в том числе и продуктов осмоления.

Под действием ультразвука различные карбонильные соединения могут быть преобразованы в аллиловые спирты в присутствии металлического олова и аллилбромид[22]:

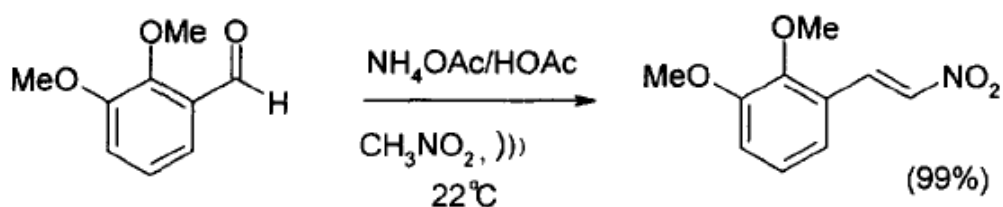


R, R' = H, aryl and alkyl

Хорошие выходы спиртов были получены с использованием ароматических и алифатических альдегидов (80-100%). Попытка проведения реакции без ультразвука в тех же условиях не дает результата. В данном случае применение ультразвука позволяет провести реакцию при более низких температурах и исключает необходимость использования катализаторов (HgCl_2 или HBr).

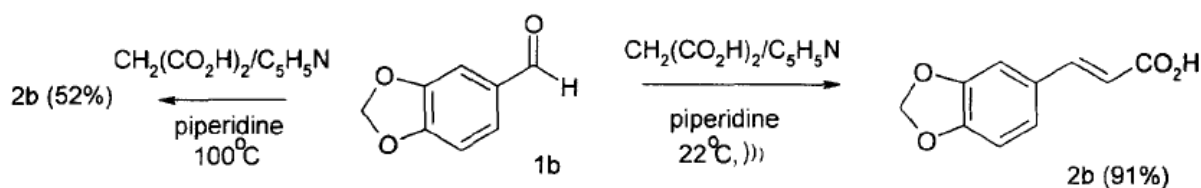
При проведении данной реакции без растворителя, в среде аллилбромидов, в обычных условиях (без ультразвука) приводит к образованию значительного количества диаллилдибромидов олова - $(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2\text{SnBr}_2$. Поэтому такой метод синтеза не может быть применен для получения химически чистых веществ, и особенно для получения продуктов фармацевтического назначения. Поскольку необходимо предварительное эффективное удаление оловоорганических соединений из продуктов реакции. При использовании ультразвука выход аллильных спиртов высок и следов $(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2\text{SnBr}_2$ в продукте не обнаруживается. Поэтому данный метод синтеза может применяться для получения продуктов фармацевтического назначения.

При ультразвуковом воздействии реакция диметоксибензальдегида с нитрометаном в присутствии ацетата аммония в уксусной кислоте почти количественно протекает при комнатной температуре в течение 3 часов. При проведении этой же реакции даже при 100°C в условиях обычного перемешивания за это же время выход целевого продукта не превышает 35% [23].



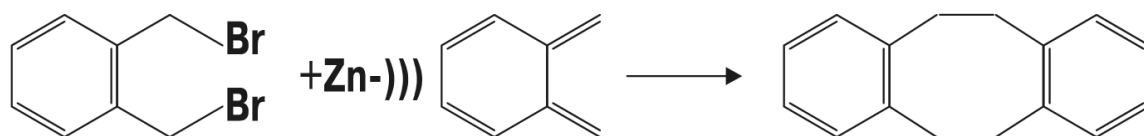
Авторами этой работы было установлено, что снижение полярности растворителя и вязкости среды, а также отсутствие низкокипящих (нитрометана) реагентов снижает эффект воздействия ультразвука. Так,

например, влияние ультразвука на реакцию конденсации альдегида с малоновой кислотой в пиридине слабее, чем в предыдущем примере:

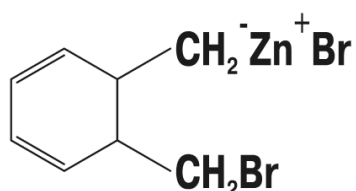


Данный пример служат еще одним подтверждением нашей гипотезы ускорения химических реакций в условиях кавитации. Напряженность электрического поля, возникающего при пульсации пузырьков, за счет релаксационных процессов, определяются полярностью молекул реагентов и вязкостью среды. Чем больше напряженность поля, тем больше эффект ультразвукового воздействия.

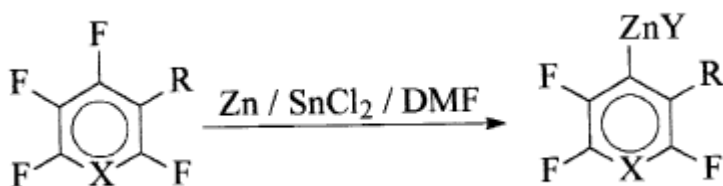
При воздействии ультразвуковых волн можно успешно провести реакцию α,α' -дибром-о-ксилола с Zn-пылью, в результате которой (при наличии в реакционной смеси диенофилов) с высокими выходами образуются продукты циклоприсоединения [24]. При этом параллельно образуется небольшое количество (5%) дибензотетрагидроциклооктадиена:



В качестве основного промежуточного продукта этих реакций образуется о-ксилилен. Возможность проведения этой реакции в ультразвуковом поле нельзя объяснить только активацией цинковой пыли, как это сделано в работе [4]. Такое объяснение приемлемо в некоторой степени только для тех реакций, которые протекают с образованием металлоорганических соединений. В рассматриваемой реакции происходит образование бромистого цинка. При воздействии ультразвука в результате дипольно-релаксационных процессов происходит поляризация связи C-Br с отрывом атома брома и последующим образованием о-ксилелена. Именно поэтому авторам не удалось обнаружить промежуточное соединение цинка:



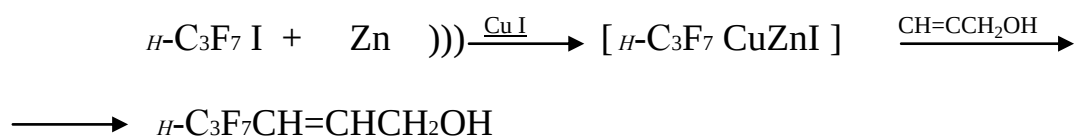
Действие электрического поля, возникающего в результате пульсации пузырьков, при соответствующих условиях (высокая вязкость и поляризуемость смеси реагентов) может быть настолько сильным, что возможна активация соединений с очень низкой реакционной способностью. Цинкорганические соединения были получены действием ультразвука на связь C–F, фторсодержащих органических соединений, в присутствии цинковой пудры и солей (SnCl_2 , CuCl_2 , ZnBr_2) [25]. Реакцию проводят в полярном растворителе – диметилфармамиде при комнатной температуре. В зависимости от подвижности атома фтора время ультразвукового воздействия может достигнуть 10 часов. Присутствие в реакционной массе солей металлов обеспечивают возникновение больших электрических потенциалов в результате пульсации пузырьков в акустическом поле, поскольку они могут участвовать в процессах возникновения двойного электрического слоя на границе газ-жидкость. При растворении солей в реакционной среде ее диэлектрическая проницаемость возрастает, а значит и возрастет и полярность химических связей. Внутри кавитационного пузырька будут находиться фторуглеводороды. Связь C–F является достаточно устойчивой, и поэтому для осуществления этой реакции требуется сильнополярный растворитель. Кавитация в таком растворителе способна создавать достаточно высокую напряженность электрического поля, значит, и способствовать протеканию реакции. Этот метод может использоваться и для получения полифторароматических соединений, содержащих и другой галоген в кольце:



где R- F или CF_3 ; X - C-CN, CF_3 или N; Y- Ag или Cl.

Получение перфторированных соединений цинка с достаточно большим выходом в ультразвуковом поле является весьма перспективным направлением синтеза всевозможных перфторированных соединений. К таким реакциям относятся прямое карбонилирование перфторалкилиодидов;

перфторалкилирование карбонильных соединений, а также аллил-, винил- и арилгалогенидов; гидроперфторалкилирование диенов и алкинов [26-28]. Например:



Без воздействия ультразвука такие реакции вообще невозможно осуществить.

Перфторалкилйодиды относятся к полярным диэлектрикам и из-за асимметричного строения центры масс положительных и отрицательных зарядов в них не совпадают. Тем не менее, в обычных условиях такие соединения малореакционноспособны. За счет эффектов, возникающих при кавитации, ультразвуковое воздействие оказывает сильное влияние на реакционную способность перфторалкилйодидов.

Перегруппировки атомов или группы атомов в молекуле сопровождаются перераспределением электронного облака, окружающего эти атомы. Поэтому весьма вероятно, что на такие процессы может существенно повлиять электрические поля, возникающие в реакционной среде в результате кавитации.

Так, например, интересные результаты были получены при изучении превращения семикарбазона и фенилгидразона в присутствии персульфата аммония под ультразвуковым и микроволновым воздействием в кетоны [29].

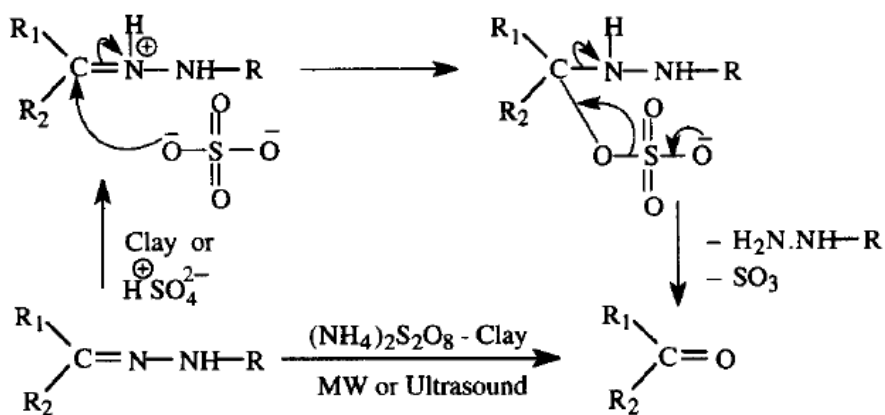
Реакция превращения семикарбазона в ацетофенон при 67 °С при механическом перемешивании протекает в течение 28 часов. Акустическое воздействие позволяет провести эту реакцию за 36 мин с 77% выходом. Для сравнения реакцию проводили и при микроволновом облучении. С целью предотвращения локального перегрева жидкости микроволновое воздействие было осуществлено кратковременно, не более 1-2 мин. Выход целевого продукта составил 72%. Результаты исследований представлены в табл.8.5:

Таблица 8.5

Расщепление семикарбазонов и фенилгидрозонов в присутствии персульфата аммония на глинах при ультразвуковом и микроволновом воздействии.

R ₁	R ₂	R ₃	Микроволны		Ультразвук	
			Вре мя, мин.	Вых од, %	Вре мя, час	Вы ход, %
C ₆ H ₅	Me	CON H ₂	06	72	0,75	77
p-ClC ₆ H ₅	Me	CON H ₂	1,8	82	3,0	90
p-OH C ₆ H ₅	Me	CON H ₂	1,0	85	1,0	94
p-Me C ₆ H ₅	Me	CON H ₂	2,0	69	3,0	68
p-NH C ₆ H ₅	Me	CON H ₂	1,0	65	1,5	62
Bu	Et	CON H ₂	1,3	70	2,5	73
C ₆ H ₅	Me	C ₆ H ₅	0,5	71	1,5	85
Bu	Et	C ₆ H ₅	1,3	65	1,0	71

Механизм реакции авторы схематически представили следующим образом:

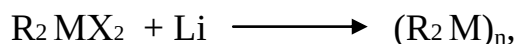
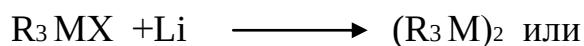


Будем считать, что реакция протекает именно по этому механизму. Однако авторы не объясняют, в результате чего происходит интенсификация процесса. Природа воздействия на реакции при ультразвуковом и микроволновом воздействии, возможно, одинаково определяется действием электромагнитного поля. Если при микроволновом воздействии происходит обработка всей реакционной массы одинаково, то при акустическом воздействии, хотя и по всему объему, но точечно, и напряженность поля в разных точках разная. Воздействие на реакционную массу микроволн энергетически сильнее и обработка более 1-2 мин приводит к вскипанию жидкости. Вводимая в реакционную среду энергия при ультразвуковой обработке значительно меньше и поэтому для проведения данной реакции с ультразвуком требуется намного больше времени. По представленному механизму лимитирующей стадией является нуклеофильная атака сульфат иона карбония с образованием соответствующего комплекса. Скорость этого процесса зависит от величины положительного заряда на атоме углерода. Поскольку реакцию проводят в присутствии глины, действие, как ультразвука, так и микроволн, по-видимому, сводится к воздействию на кристаллическую структуру веществ, составляющих глину. Изменения, происходящие в кристаллической структуре глины приводят к изменению их воздействия на адсорбированный семикарбазон или фенилгидразон.

Дипольно-релаксационные процессы, протекающие при акустическом воздействии на полярные жидкости и возникающие при этом электрические явления, могут оказывать как благоприятное воздействие на проведение химического синтеза, так и отрицательное. Поэтому, при проведении

химического синтеза с применением акустических колебаний, необходимо учитывать, какие реагенты преимущественно могут находиться внутри пузырьков, какие на поверхности пузырьков, и какие в жидкой среде. Как было показано представленными выше примерами, наибольшее воздействие электрического поля может оказываться на реагенты, находящиеся преимущественно внутри кавитационных пузырьков. При этом другой реагент может вступать в реакцию с такими активированными молекулами уже в жидкости. Поэтому в таких случаях возможно протекание и побочных реакций.

Ультразвуковое воздействие на растворы олово- и кремнеорганических соединений в присутствии металлического лития приводит к реакциям димеризации и олегомеризации[30]:

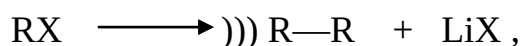


где R- алкил, фенил, М-олово или кремний, Х- галогенид.

В качестве растворителя используется ТГФ. При проведении реакции димеризации трифенилхлорсилана в качестве побочных продуктов выделено около 5-10% трифенилсилана. Это свидетельствует о том, что в условиях акустического воздействия происходит поляризации связи Si-X и отрыв галогена от кремния. Следует отметить, что без ультразвукового воздействия такая реакция не протекает. Процесс димеризации хлорсиланов значительно интенсифицировался при добавлении в реакционную массу небольшого количества антрацена. Очевидно, что молекулы антрацена не могут проникать в кавитационную полость и участвовать в процессах, протекающих внутри пузырьков. Однако они способны уменьшить скорость релаксационных явлений протекающих при быстром сжатии пузырьков, а следовательно и определять электрически потенциал, возникающий при этом.

Аналогичным следствием дипольно-релаксационных процессов является и результаты воздействия ультразвука на реакции Вюрца. Многие органические галогенидные производные в присутствии щелочных металлов, например лития, под действием ультразвуковых волн в мягких условиях с высокой скоростью

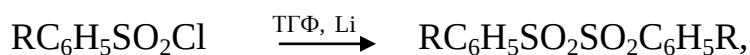
образуют димеры [31]:



где R –алкил, арил, бензил или бензоил.

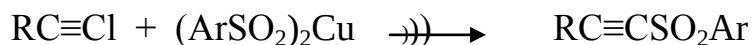
Например, хлористый бутил в присутствии металлического лития в ультразвуковом поле образует октан с выходом 72%. Скорость такого типа реакций, как известно, определяется скоростью отщепления галогена.

Примером эффективности воздействия ультразвуковой кавитации на реакции с участием полярных соединений может служить димеризация сульфонилхлорида [32]. Ультразвуковая обработка сульфонилхлорида в растворе ТГФ в присутствии металлического лития приводит к образованию димера с высоким выходом. Реакцию проводят в течение 4 часов. Выход симметричных дисульфонов составляет 60-69%. Кинетика данной реакции не определяется степенью дисперсности литиевой пудры. Обычно для получения высокодисперсных суспензий металлического лития или натрия в реакционной массе достаточно 1-2 минутная обработка ультразвуком [33].. Более длительная обработка не приводит к существенному изменению дисперсного состава суспензий щелочных металлов. Поэтому с уверенностью можно говорить о том, что скорость димеризации сульфонилхлорида не может лимитироваться дисперсностью лития. В данном случае скорость реакции лимитируется степенью поляризации связи и скоростью отрыва атома хлора в условиях ультразвуковой кавитации.



где R= H, CH₃, CH₃O, C1.

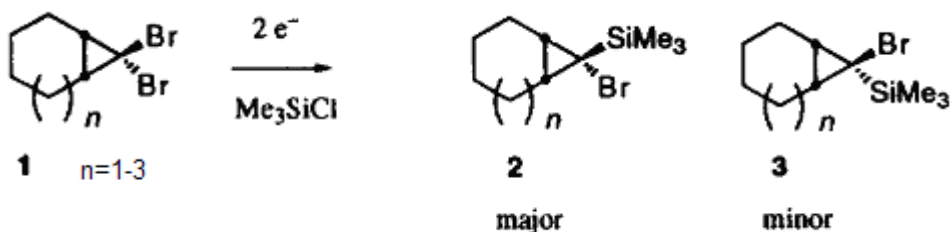
Обычно для синтеза алкиниларилсульфонов используют реакцию йодистого алкинила с арилсульфонатами натрия. Алкиниларилсульфоны были получены с хорошими выходами из алкинил хлоридов при их взаимодействии с аренсульфинатами меди в ТГФ [34]:



Осуществление этого синтеза с малоактивными хлоралкинами стало

возможным только благодаря акустическому воздействию. Вторичные процессы, вызванные акустическим воздействием, приводят поляризации связи C-Cl в молекуле хлоралкина и обеспечивают их высокую реакционную способность. Молекулы аренсульфаната меди участвуют при образовании двойного электрического слоя в пограничной зоне жидкость-газ. Хлоралкины, благодаря своей летучести, будут находиться внутри пузырьков в газовой фазе. При пульсации пузырьков за счет релаксационных процессов возникают электрические поля, которые и обеспечивают поляризации связи и высокую реакционную способность молекул хлоралкинов.

Электрические поля, возникающие в реакционной среде в результате кавитации, являются первопричиной многих эффектов, возникающих при проведении химических реакций с участием металлоорганических соединений в акустическом поле. Синтез 1-триалкилсилил,1-бромциклопропанов обычно осуществляют электролизом:



Ультразвуковая обработка смеси состоящей из хлортриалкилсиланов и бициclosоединений, содержащих 1,1-дибромциклопропан, стружек магния приводит в основном, к образованию 1-триалкилсилил,1-бромциклопропанов (табл.8.6) [35]:

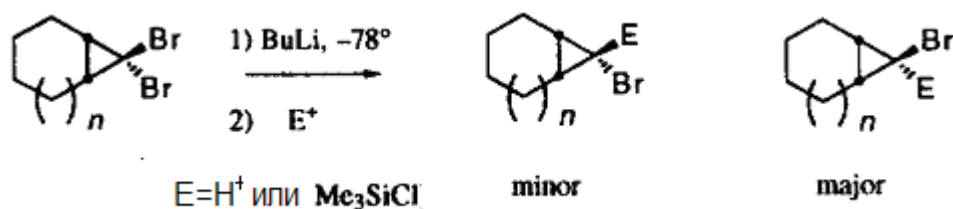


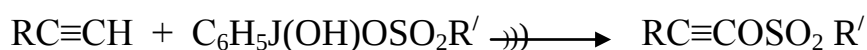
Таблица 8.6

Результаты синтеза 1-триметилсилил-1-бромциклопропанов при
ультразвуковом и электрохимическом способе проведения реакций.

Способ проведения реакции	Содержание веществ в реакционной массе, %				
	1	2+3(2:3)	4	5	6
Ультразвук	0	93(88:12)	3	2	1
Электролиз	6	58(82:18)	2	6	16

При электролизе, реакционная масса представляет собой сплошную среду, и окислительно-восстановительные процессы осуществляются непосредственно на поверхности электродов. Из табл.8.6 видно, что реакция при воздействии ультразвука протекает, не только более полно, но и более селективно. При проведении реакции ультразвуковым воздействием, в электрическом поле, возникающем в результате кавитации, возможна активация как молекул бромуглеводорода, так и триметилхлорсилана. Для уточнения механизма протекания таких реакций, интересно было бы исследовать взаимодействие триметилхлорсилана с оптически активным бромуглеводородом в ультразвуковом поле.

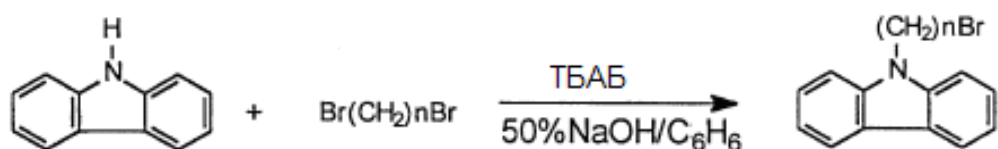
Новый метод синтеза эфиров алкинилсульфонатов за 10-25 мин предложен в работе [36]. Синтез проводили при температуре 50 °С при воздействии ультразвука частотой 20 кГц :



Обычно синтез этих соединений протекает сложно за 14-54 ч. с очень низкими выходами. Причина столь сильного воздействия ультразвука на данную реакцию авторами не уточняется. Сильный эффект, полученный от воздействия ультразвука, на наш взгляд объясняется, прежде всего тем, что используемые сульфосоединения являются полярными и объемными соединениями, которые участвуют в образовании на поверхности пузырьков двойного электрического слоя. Внутри пузырьков будут находиться алкины, имеющие более низкую

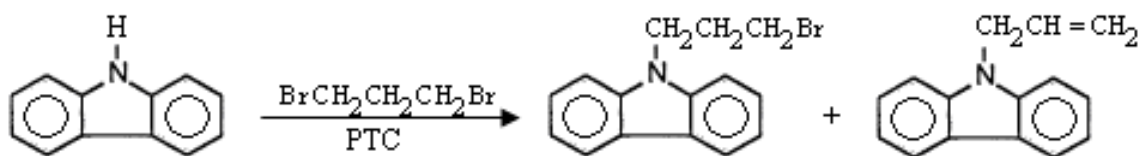
температуру кипения. В результате пульсации пузырьков, при воздействии ультразвука, могут создаваться электрические поля большой напряженности. Объяснить эту реакцию с позиции возникновения высоких температур и давлений в кавитационном пузырьке или электрическим пробоем с образованием различных радикалов невозможно. Высокие температуры и давления или электрический пробой должны привести к всевозможным вариантам присоединения по тройной связи и образованию продуктов осмоления.

Синтез нелинейных оптических хромофоров можно осуществлять с применением ультразвука [37]. В качестве межфазного катализатора используется тетрабутиламмонийбромид (ТБАБ):

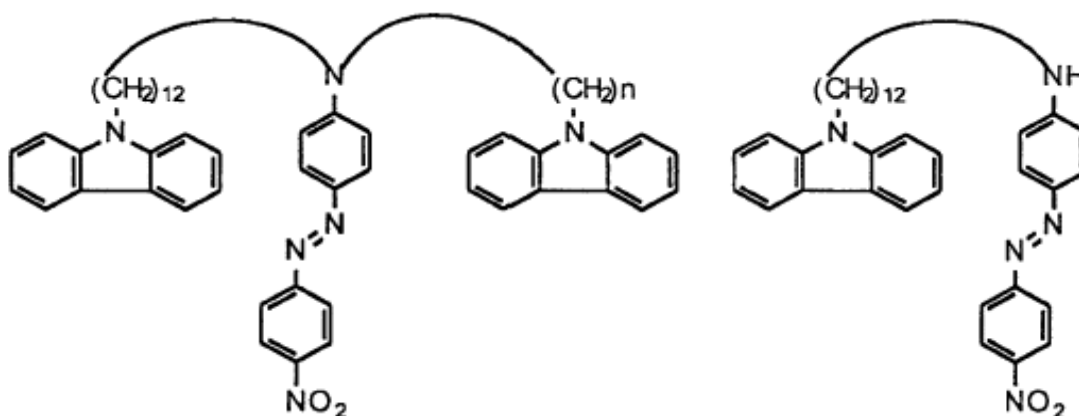


При проведении реакции возможно образование побочных продуктов.

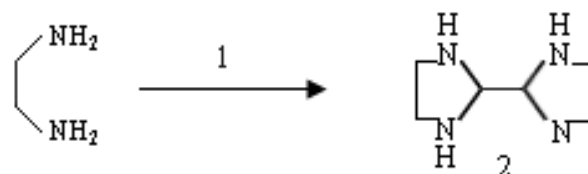
Как было установлено в ходе собственных исследований [1-3, 38], так и в ходе проведенного обзора литературы, описывающей результаты исследований, посвященных изучению влияния ультразвука на химические реакции органического синтеза, наибольший эффект достигается в реакционных средах, содержащих полярные вещества. Молекулы ТБАБ не могут попасть внутрь кавитационных пузырьков, но при этом, благодаря свойствам ПАВ они обволакивают поверхность пузырьков, создавая благоприятные условия возникновения больших электрических потенциалов в результате дипольно-релаксационных процессов. Поэтому дибромалканы, например, молекулы 1,3-дибромпропана, в условиях акустической кавитации частично теряют атом брома, и в реакционной смеси обнаруживается до 12% 9-аллилкарбазола:



Этим методом были синтезированы хромофоры различной структуры:

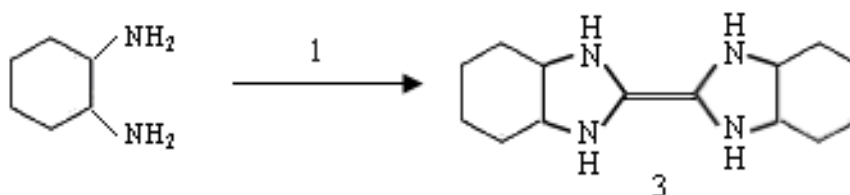


Реакция гексахлорацетона с различными диаминами при воздействии ультразвука ведет к образованию имидазолов с высокими выходами [39]. Например, гексахлорацетон (1) с этилендиамином в присутствии основания при ультразвуковом воздействии в течение 12 часов дает 2,2'-бисимидазол (2) с 60%-ным выходом :

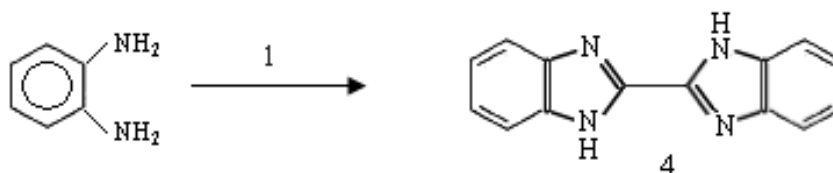


Если этилендиамин предварительно обработать углекислотой с получением соответствующей соли, а потом провести реакцию с гексахлорацетоном традиционным способом в течение 2 месяцев выход бисимидазола составит всего 54%.

Такое ускорение реакции при воздействии ультразвука характерно не только для этилендиамина. Например, при проведении реакции с диаминоциклогексаном за 16 часов образуется 2,2'-бис(4,5циклогексан)-2имидазолин (3) с 49%-ным выходом:

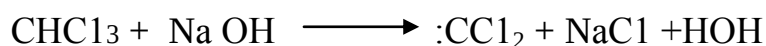


Реакция гексахлорацетона с 1,2-фенилендиамином при воздействии ультразвука в течение одного часа дает соответствующий продукт (4) с 85%-ным выходом:



Полученные результаты свидетельствуют, что с увеличением вязкости реакционной массы и поляризационных характеристик молекул амина эффект ультразвукового воздействия ожидаемо повышается. Интересно было бы изучить кинетику протекания реакций, поскольку с увеличением продолжительности реакции должно повышаться вязкость среды. С одной стороны, концентрация реагентов с течением времени падает, и поэтому скорость реакции должна падать. С другой, за счет увеличения вязкости среды скорость реакции должна увеличиваться, поскольку эффект воздействия ультразвука возрастает.

Генерирование карбенов [40-42], в частности дихлоркарбенов [40], можно осуществлять воздействием ультразвука на смесь хлороформа и твердой щелочи:



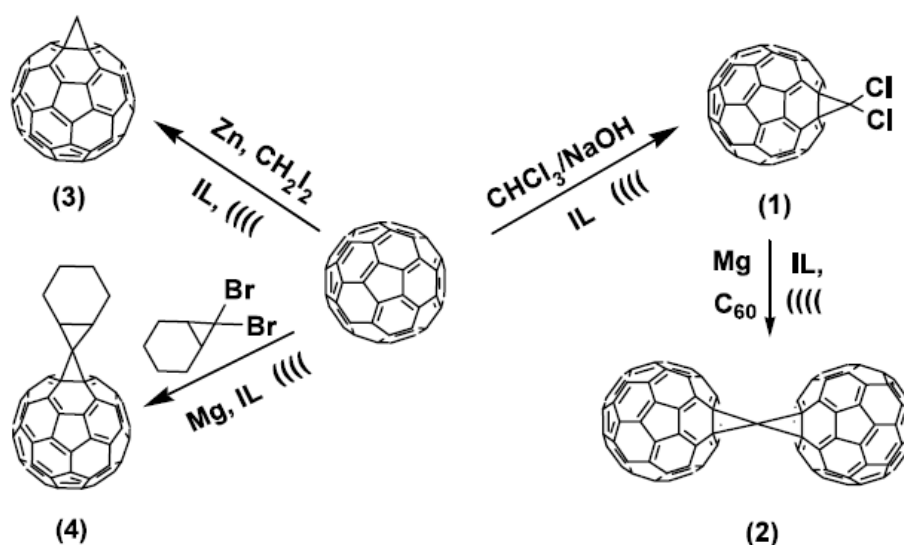
В присутствии олефинов карбены легко присоединяются по двойной связи, образуя дихлорпропаны.

Положительное действие межфазных катализаторов на реакции такого типа по нашему мнению не обусловлено ускорением межфазного переноса, а их влиянием на процессы возникновения двойного электрического слоя и релаксации при пульсации кавитационного пузырька, а, следовательно, и на возникающий электрический потенциал. В этих реакциях внутри пузырьков будет находиться слабополярный и легколетучий хлороформ, который поляризуется в электрическом поле и легко взаимодействует с молекулами поверхностно-активных межфазных катализаторов, находящимися на поверхности пузырьков. В последующем в жидкости протекает обменная

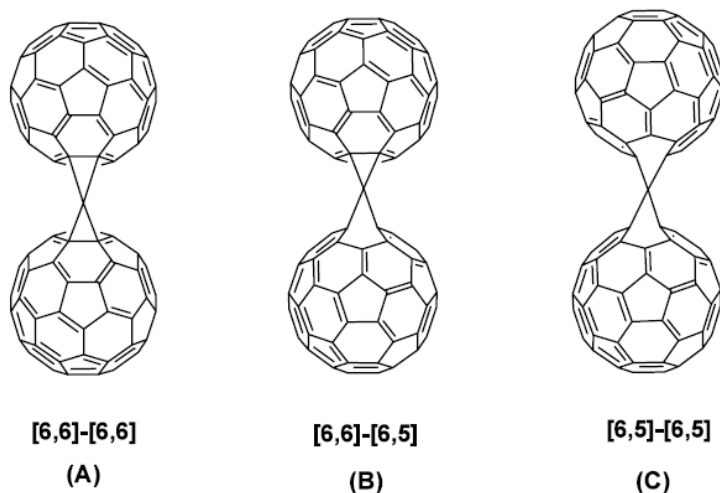
реакция со щелочью.

Скорее всего, по такому же механизму происходит увеличение скорости синтеза фуллеренов. В настоящее время большое внимание исследователей привлекает синтез производных фуллеренов. Они не только интересны сами по себе, но и имеют потенциальную возможность применения в медицине, оптике и в других областях. Присоединение к фуллеренам различных функциональных групп представляет особый интерес. Обычно метанфуллерены образуются при термолизе (450°C) и фотолизе или реакцией фуллеренов с диазометаном.

Дегалогенизация полигалидов- CHCl_3 , CH_2I_2 , и 7,7-дибромбицикло(4,1,0)гептана, обработкой ультразвуком в присутствии порошков цинка, магния или NaOH в ионных растворителях (1-метил-3-октилимидозолинтетрафторборат и 1-бутил-3-метилимидозолингексафторфосфат) сопровождается реакцией с фуллеренами с 53-79 %выходом при температуре 25°C [43].

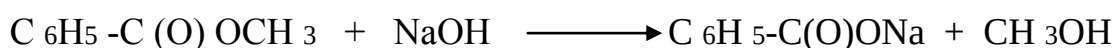


Были получены- [6,6] циклопропановые соединения, где CH_2 : присоединяется по «короткой» связи с C_{60}



Установлено, что термолиз приводит к последнему составу (C), а фотолиз дает смесь [6,6] и [6,5] (в которой CH_2 : группа присоединяется по «длинной» связи) (B). Исходная концентрация реагентов сказывается в распределении продуктов. При фотолизе пиразолина (pyrazoline) при низких концентрациях преимущественно образуется [6,6] изомера, в то время как при высоких концентрациях [6,5]. Интересно то, что ни высокая температура, ни фотолиз не может вызвать взаимопревращение [6,6] и [6,5] изомеров. Результаты экспериментов подтверждают, что влияние кавитации на эту реакцию обусловлено не термическими процессами внутри пузырьков, а именно электрическими явлениями.

Изучением гидролиза эфира бензойной кислоты с 20-ти %-ным водным раствором щелочи протекающего по механизму нуклеофильного замещения было установлено, что воздействие ультразвука позволяет провести реакцию всего за 10 мин. При интенсивном перемешивании тот же результат был получен в течение 90 мин [44].



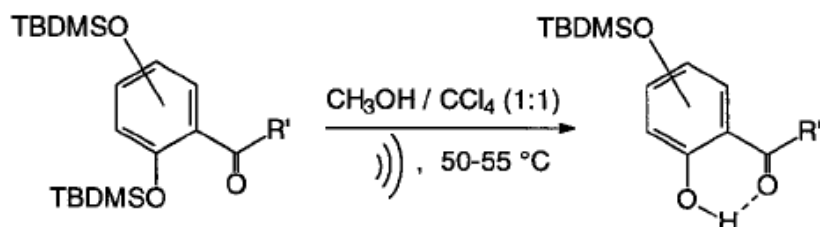
Эффект интенсификации процесса авторы объяснили «каталитическим действием» ультразвука, не сумев раскрыть механизм его действия.

Как известно, в реакциях органического синтеза, протекающих по электрофильным или нуклеофильным механизмам, поляризационные явления играют важнейшую роль. При проведении этой реакции кавитационные

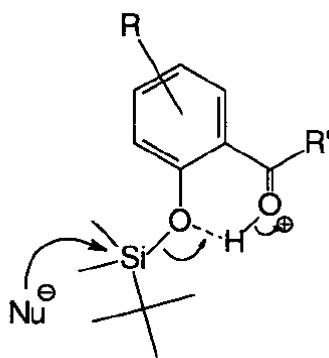
пузырьки заполняются парами метилового эфира бензойной кислоты. Как было отмечено выше, в условиях акустического воздействия, за счет релаксационных процессов при сжатии пузырьков возникают электрические поля, которые оказывают поляризующее действие на молекулы эфира. В результате этого положительный заряд на атоме углерода, соединенного с кислородными атомами и бензильной группой, значительно увеличивается, и тот легко взаимодействует с гидроксильными ионами, окружающими кавитирующий пузырек.

Справедливость нашей гипотезы подтверждаются и примерами “каталитического” действия ультразвуковых колебаний на гидролиз эфиров *пара*-нитрофенолов в гомогенной среде [45].

Селективное расщепление *трет*-бутилдиметилсилильных (TBDMS) эфиров фенолов в смеси метилового спирта и четыреххлористого углерода (1:1) при 50-55 °С действием ультразвука можно провести по схеме [46]:



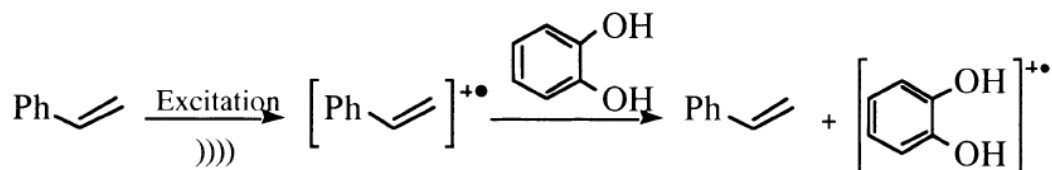
По утверждению авторов данной работы в результате ультразвукового воздействия в растворе $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CCl}_4$ образуется HCl , подобно тому, как в смеси состоящей из воды и четыреххлористого углерода. Известно, что кислоты Льюиса катализируют карбонильную группу в *орто*- положении. Поэтому авторами выдвинут механизм катализа реакции расщепления эфира:



В данном случае действие ультразвуковой кавитации сводится к синтезу НС1. Однако авторы могли легко проверить такой механизм реакции добавлением в реакционную смесь кислоты, проведением этой реакции в условиях простого перемешивания. К сожалению, такая работа либо не была проведена, либо не описана в этой работе. По нашему мнению действие кавитации не сводится только к синтезу НС1. Возникающие в реакционной среде электрические поля должны корректировать процессы, протекающие при расщеплении исследуемых эфиров.

Воздействие ультразвука на смесь стирола и тетраацетата свинца в уксусной кислоте приводит к образованию 1-фенилпропанолацетата [47-50]. По раннее существующим гипотезам, инициирование и протекание химических реакций, такого типа объяснялось высокими температурами и давлениями, возникающими при ультразвуковой кавитации. Попадание внутрь кавитационного пузырька тетраацетата свинца маловероятно. Внутри кавитационного пузырька могут попадать только молекулы стирола и уксусной кислоты. Поэтому Ж. Л. Луч [51] и его сотрудники решили изучить зависимость скорости радикального расщепления под ультразвуковым воздействием от давления насыщенных паров различных углеводородов. По их мнению, эти эксперименты позволили бы выяснить основную роль давления паров реагента в процессах, протекающих в пузырьке. Реакцию стирола с паракатихином проводили в присутствии ацетата калия при 37 °С ультразвуковым воздействием частотой 20кГц и вводимой мощностью 12Вт (определенной калориметрическим способом), а также параллельно при перемешивании. Для исключения возможности образования свободных радикалов на поверхности кристаллов ацетата калия, он был предварительно растворен в уксусной кислоте.

Исследование проводились и с различными производными стирола, замещенными в положении 4 фтором, хлором, бромом, метилом, трет-бутилом.



Количество образовавшихся свободных радикалов определяли по количеству разложившегося пирокатехина. Было установлено, что, чем больше давление насыщенных паров углеводорода, тем больше эффект воздействия ультразвука (по разнице экспериментальных данных полученных при воздействии ультразвука и при перемешивании).

По нашей теории ультразвуковой кавитации напряженность возникающего электрического поля в результате пульсации пузырьков зависит как от величины заряда на атомах молекул (характеризует диэлектрическую проницаемость вещества) находящихся внутри пузырька, так и от заряда на атомах молекул и их подвижности составляющих окружающую этот пузырек среду.

Таблица 8.7.

Разложение пирокатехина в присутствии стирола и производных при воздействии ультразвука и при перемешивании

Заместители стирола в положении-4	Давление пара, мм рт. Ст.	Разложение пирокатехина, %	
		Ультразвук	перемешивание
H	20,2	$7,4 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,6$
F	9,8	$5,2 \pm 0,9$	$1,0 \pm 0,2$
Me	5,8	$5,8 \pm 0,4$	$3,4 \pm 1,1$
Cl	3,0	$4,0 \pm 1,0$	$2,5 \pm 0,1$

t-Bu	0,8	5,2 $\pm$ 0,2	3,9 $\pm$ 0,6
Br	1,1-1,9	2,2 $\pm$ 1,0	1,3 $\pm$ 0,5

Чем больше полярность молекул, которые окружают кавитационный пузырек и вязкость среды, тем больше напряженность возникающего в результате релаксационных процессов электрического поля. На напряженность электрических полей, возникающих при действии ультразвука в реакционной среде, определяющее влияние оказывает диэлектрическая проницаемость молекул, попадающих внутрь пузырька и их количество. Диэлектрические проницаемости исследуемых соединений стирола различаются на очень незначительную величину, а по давлению насыщенных паров их отличие выражено более значительно. Поэтому на первый план выходит способность проникновения их во внутрь пузырьков. Это отражается на результатах экспериментов (табл.8.7).

С другой стороны, было установлено, что при замене стирола на другие углеводороды (табл.8.8), величина эффекта влияния ультразвука на разложение пирокатехина не зависит от давления насыщенных паров углеводородов. Полученные результаты авторами не объясняются, поскольку в рамках существующих до настоящего времени теорий кавитации сделать это проблематично. С точки зрения нашей гипотезы эти результаты легко объяснимы. Давление паров стирола и о-ксилола отличаются всего на 5%, а по диэлектрической проницаемости – значительно. Поэтому определяющим становится диэлектрическая проницаемость. По выводам, полученным из выдвигаемой нами теории кавитации, в неполярной среде химические эффекты от кавитации незначительны.

Таблица 8.8.

Разложение пирокатехина в различных углеводородах при ультразвуковом воздействии и при перемешивании

Вещество	Давление пара, мм. рт. Ст.	Разложение, %	
		Ультразвук	перемешивание
Стирол	12,3	$13,2 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,0$
О-ксилол	13,0	$1,4 \pm 0,6$	$2,2 \pm 0,6$
Декен-5	3,6	$5,7 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,6$
Декан	2,9	$4,3 \pm 0,6$	$0,9 \pm 0,7$

Тем не менее по результатам исследований некоторый эффект от ультразвукового воздействия имеется. Это объясняется тем, что в реакционной массе содержится небольшое количество пирокатехина, обладающего определенной полярностью, что приводит к соответствующим результатам при пульсации пузырьков в акустическом поле.

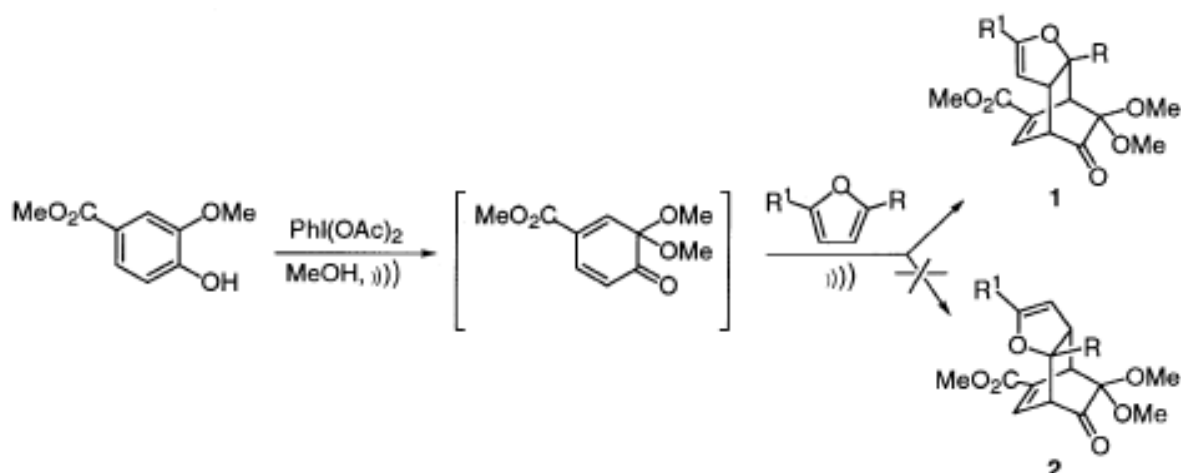
При акустическом воздействии возможен пиролиз алифатических и ароматических углеводородов, хотя их скорость весьма незначительна. Даже при больших значениях вводимой ультразвуковой мощности скорость образования продуктов пиролиза очень мала и составляет порядка $10^{-(4-6)}$ моль/мин. Так исследование деструкции гексана, октана и декана ультразвуком показывает, что скорость образования метана и этилена составляет не более 0,0001 М /мин. [4]. В жидкости присутствуют множество пузырьков различных форм и размеров, которые при воздействии ультразвука сжимаясь, пульсируют. В полярной жидкости, как было отмечено выше, силам сжатия препятствуют силы отталкивания зарядов. При этом происходит воздействие электрического поля на молекулы, находящиеся как внутри пузырьков, так и в жидкости, чем вызваны многие эффекты ускорения химических реакций в акустическом поле. Активация молекул, находящихся внутри пузырьков при сжатии приводит к быстрому их взаимодействию с молекулами реагента, находящимися в среде и падению сил отталкивания и давления. Так, например, при взаимодействии

солей тиокарбаминных кислот с хлористым этилом, активация молекул хлористого этила, находящихся внутри пузырьков, под воздействием электрического поля, образовавшегося в результате релаксационных явлений описанных выше, при пульсации пузырьков, происходит их быстрое ориентирование и взаимодействие с молекулами тиокарбамата, находящихся на поверхности пузырька.

Когда в пузырьках находятся неполярные молекулы, а в жидкости полярные, в результате пульсации и сжатия пузырьков могут создаваться более жесткие условия, вплоть до электрического пробоя или термической деструкции.

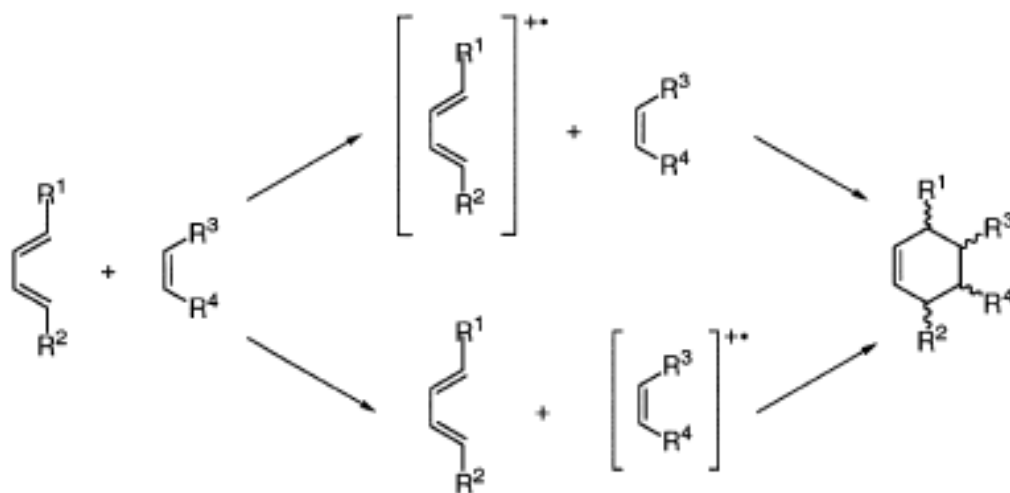
При сжатии пузырьков под действием ультразвука в неполярной жидкости происходит нагрев газов, находящихся внутри пузырьков до высоких температур и давлений, что приводит к разрушению молекул, находящихся внутри пузырьков.

В работе [52] исследовалось циклоприсоединение по Дильсу-Альдеру с участием различных фуранов под действием ультразвука частотой 35кГц. Воздействие ультразвука в течение 15-30 мин приводит к образованию продуктов циклоприсоединения с 50 и более %-ным выходом. Реакция протекает по катион-радикальному механизму и приводит к получению диастериоспецифичных продуктов:



Роль ультразвука сводится к созданию больших температур и давлений в кавитационных пузырьках. Обычно эта реакция фотохимическая. Для

объяснения результатов исследований авторы предложили альтернативный механизм катион радикального присоединения по Дильсу-Альдеру:

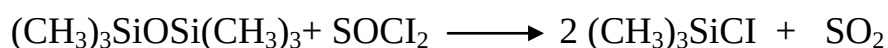


Результаты этих экспериментов также подтверждают нашу гипотезу ускорения реакций в акустическом поле. Когда в реакционной смеси присутствуют полярные реагенты, при быстром сжатии пузырьков, за счет дипольно-релаксационных процессов возникают электрические поля, в результате чего происходит активация и взаимодействие молекул реагентов, находящиеся внутри пузырьков и на его поверхности. При этом внутри пузырьков (за счет взаимодействия) снижается давление. Дальнейшему сжатию пузырька препятствуют лишь силы отталкивания между одинаково заряженными молекулами на границе раздела фаз. Когда в пузырьке и в реакционной массе находятся неполярные молекулы, накопление зарядов при сжатии пузырьков имеет меньшую вероятность, и в результате сжатия, внутри пузырьков создаются большие давления и температуры. Изучаемая реакция проходит в слабополярной среде. Внутри кавитационных пузырьков попадают, прежде всего, молекулы фурана ($T_{\text{кип.}}=31,83\text{ }^{\circ}\text{C}$), 2,5-диметилфурана и др. исследуемых гомологов. Поскольку молекулы фурана имеют малую диэлектрическую проницаемость, то при слабых электрических полях они не подвергаются поляризации. К тому же реакцию проводят под аргоном, и поэтому молекулы аргона также будут присутствовать внутри пузырьков. В результате, при проведении этой реакции в условиях акустического воздействия, кавитационные пузырьки сжимаются до

очень маленьких размеров, внутри которых создаются высокая температура и давление. При таких условиях происходит активация молекул фурана, и поэтому реакция протекает по предложенному авторами альтернативному механизму.

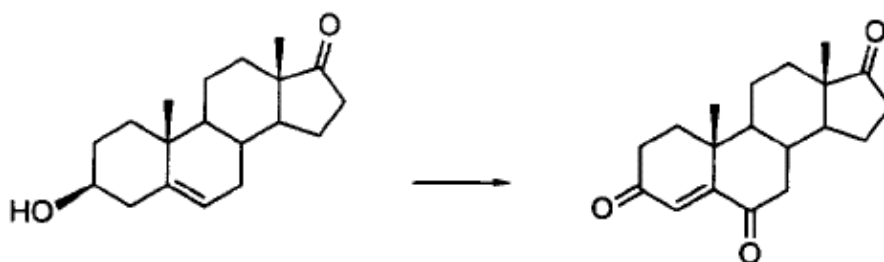
Поляризационные свойства твердой дисперсной фазы играют такую же роль, как и свойства жидкой дисперсной фазы. Поэтому присутствие в жидкости твердых дисперсных частиц можно рассматривать с аналогичных позиций, связанных с наведенным дипольным моментом.

Поляризационные процессы, протекающие в результате акустической кавитации способны инициировать реакцию гексаметилдисилоксана с хлористым тионилем [53]:



Особенно эффективно реакция протекает при внесении в смесь жидкостей сухого хризотиласбеста. В отсутствие кавитации хризотиласбест- $\text{Mg}_5[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ не оказывает каталитического действия на реакцию. Гексаметилдисилоксан относится к весьма устойчивым соединениям и образование триметилсилана подтверждает насколько сильно оказывают влияние присутствие веществ, способных вызвать поляризационные процессы при действии ультразвука на реакционные системы.

Возможно по тому же механизму происходит активация соединений участвующих при проведении окисления дигидроэриандростерона при воздействии ультразвука [54]. Например, использование в качестве активирующих добавок пиридинийхлорхромата и монтмориланта K10 позволяет получить целевой продукт с 90% выходом в течение 45 мин.



К такому же типу реакций, с участием химически инертной твердой дисперсной фазы, относится сонолиз CHJ_3 в четыреххлористом углероде в присутствии каолина - $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ [55]. Каталитическое действие каолина на эту ЗХР было необъяснимо с точки зрения существующих в настоящее время теорий [4]. В этом случае скорость реакции определяется тем, насколько легко атомы йода отрываются от молекул CHJ_3 , т.е. поляризующими свойствами среды.

Влияние ультразвука непосредственно на протекание гетерогенно-каталитических реакций является одним из наиболее сложных для исследования процессов. Это обусловлено тем, что наблюдаемые эффекты являются суперпозицией многих факторов: воздействия адиабатически схлопывающихся пузырьков на гетерогенный катализатор, влияние ультразвука на процессы адсорбции и десорбции, и особенно, на поляризационные процессы.

После разработки новой теории ускорения химических реакций при акустической кавитации нами были проанализированы результаты около 200 научных публикаций, которые нашли объяснение с позиций нашей гипотезы. В данной работе приведены только те, которые наиболее явно подчеркивают правильность наших рассуждений. Разработанная нами теория может использоваться не только при синтезе биологически активных препаратов[56], но и в процессах нефтепереработки и нефтехимии. Подбирая условия (диэлектрическая проницаемость, вязкость, давление насыщенных паров и др.) можно с успехом применить акустическую кавитацию для интенсификации процессов химии и нефтехимии.

Особый интерес представляет применение ультразвука при переработке нефти и нефтепродуктов. Нефть (мазут, битум и т.п.) представляет собой сложную смесь различных углеводородов. Эти углеводороды в основном представляют собой неполярные и малополярные соединения. Поэтому, согласно нашей гипотезы, эффект от акустического воздействия при проведении таких процессов должен не так сильно проявляться, как например при некоторых процессах химического синтеза, где участвуют сильнополярные реагенты. Некоторые результаты применения акустического воздействия при переработке нефти для увеличения отбора светлых фракций, снижения

температуры процесса и т.п. связанных прежде всего с интенсификацией массообменных процессов или разрушением коллоидных структур. Выдвинутая нами теория влияния кавитации на химические реакции позволяет предположить, что при введении в нефть различных полярных добавок значительно отразится на нефтехимических процессах. Вовлечение таких полярных добавок как например, сульфосоединений или фенольных смол позволит значительно увеличить эффект от применения ультразвука на процессы нефтепереработки. Сульфосоединения и фенольные смолы являются отходами нефтехимических производств. Такое применение фенольных смол и сульфосоединений естественно позволит эффективно утилизировать эти отходы. Сульфосоединения по своей природе являются ПАВ-ами и способны ингибировать процессы коррозии металла, и поэтому более предпочтительны. Для снижения коррозии от действия фенольных смол не исключается и их совместное применение.

Литература к главе 9

1. *Валитов Р.Б., Галиахметов Р.Н., Курочкин А.К., Маргулис М.А.* Кинетика реакций натриевой соли пентаметилентиокарбаминной кислоты с хлористыми алкилами. // Журнал физической химии. -1985. -Т.59. -С.2973.
2. *Галиахметов Р.Н., Валитов Р.Б., Курочкин А.К., Маргулис М.А.* Синтез тиокарбаматов в ультразвуковом поле. // Журнал физической химии. -1986.- Т.60. - с.1024.
3. *Валитов Р.Б., Курочкин А.К., Маргулис М.А., Бадиков Ю.В., Галиахметов Р.Н.* Химические и физико-химические процессы в полях, создаваемых гидроакустическими излучателями. Интенсифицирующее действие гидроакустического поля на некоторые химические реакции // Журнал физической химии. – 1986.- Т.60. - С. 889-892.
4. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. -М.: Химия, 1986.-288 с.
5. *Tilles H. J.* Tiolcarbammates. Preporation and Molar Refraction. // Amer. Chem

. Soc .-1959.- Vol. 3. - P.714.

6. *Мельников Н.Н.* Пестициды. Химия, технология и применение. -М.: Химия, 1987.-712 с.

7. *А.с. 224511 СССР.* Способ получения эфиров тиокарбаминовых кислот / В.Д. Симонов, В.П.Савин, А.М.Шакиров и др.// Б.И.-1968. - №26.

8. *Галиахметов Р.Н., Курочкин А.К.* Исследование влияния третичных аминов на межфазный катализ //Тез. докл. науч. конф. «Проблемы глубокой переработки остатков сернистой и высокосернистой нефтей». –Уфа: УНИ, 1982. - С. 83.

9. *Глазырин А.Б.* Получение S-этил-N-гексаметилтиокарбамата водно-щелочным способом : Автореф.дис. ... канд. техн. наук./УНИ. –Уфа, 1986. - 24с.

10. *Маргулис М.А.* Зависимость скорости звукохимических реакций от интенсивности ультразвуковых волн.// Журнал физической химии. –1974. -Т.48, - С.2333-2335.

11. *Эльпинер И.Е.* Ультразвук .Физико-химическое и биологическое действие. -М.: Физматиздат, 1963, 420 с.

12. *Гауптман З. , Гrefe Ю., Ремане Х.* Органическая химия. -М.: Химия,- 1979.- 832 с.

13. *Mason T. J., Lorimer J. P., Mistry B. P.* The effect of ultra sound on the solvolysis of 2-chloro-2-methylpropane in aqueous alcoholic media . // Tetrahedron Lett.-1982 . - Vo1 .23 , -№50, - P.5363-5364.

14. *Савин В.П.* Исследование процесса получения тиокарбаматов из сероокиси углерода, вторичных аминов и насыщенных галоидных алканов: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук / ЛТИ им. Ленсовета. -Л., 1969. - 22с.

15. *Lepre A., Turck A., Ple N. and. Queguiner G.* // Tetrahedron. -2000.- Vo1.56. –P.3709-3715.

16.*Yamastita J., Inoue Y., Kondo T., Hashimoto H.*// Bull. Chem. Soc. Japan.- 1984. - Vo1. 57, - P. 2335.

17. A. Shih, Y. Lee, Yu-Ting Chang, Shu-Huei Wang and Shu-Fang Chu.
Synthesis of 3,4-disubstituted α -methylene- γ -lactones via sonochemical Barbier-type reaction. *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 8489–8492.
18. *Coelho F., Almeida W., Veronese D. // Tetrahedron. -2002. - Vo1.58.- P.7437–7447.*
19. *Han B. H., Boudjouk P. // J. Org. Chem.-1982. - Vo1. 47. - P. 5030-5032.*
20. *Winum J.-Y., Kamal M., Leydet A., Montero J.-L.// Tetrahedron Lett. -1996. - Vo1.37. - P. 1781-1782.*
21. *Lucche S.L., Domiano J.C. Ultrasound in organic synthesis. //J.Amer. chem. soc. -1980. Vo1.102. P.7926.*
22. Philip C. Andrews, Anna C. Peatta and Colin L. Raston. Efficient solvent-free in situ tin-mediated homoallylation reactions. *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 7541–7543.
23. *McNulty J., Steere J. A. Wolf S. // Tetrahedron. -1998. -Vol.39. -P.8013-8016.*
24. *Han B.H., Boudjouk P. // J.Org.Chem.-1981.- Vo1. 46,- P.751-752.*
25. *Miller O., Krasnov V. I, Peters D., Platonov V. E. and Miethchen R // Tetrahedron Lett. -2000. - Vo1.41.- P.3817–3819.*
26. *Ishikawa N., Kitazume T. J., // Synth. Chem. Japan. -1983. - Vo1.41. -P. 432-438.*
27. *Kitazume T.J., Ishikawa N. // Chemistry Lett.. -1982. - P. 1453-1454.*
28. *Solladié-Cavallo A., Farkhani D., Fritz S., Lazrak T., Suffert J. //Tetrahedron Lett. – 1984. - Vo1.25. -P.4117.*
29. *Varma R. , Meshram H.M. // Tetrahedron Lett -1997. -Vol.38. -P.7973-7976.*
30. *Boudjouk P., Han B.H. Organic sonochemistry ultrasound promoted coupling of chlorosilanes in the presence of lithium. //Tetrahedron Lett.-1981. -Vo1. 22. - P. 3813.*

31. *Prakash S., Pandey J. D.* Sonocleavage of hologens from aliphatic chains and aromatic rings . // *Tetrahedron*.-1965.- Vo1. 21.- P. 903-908.
32. *Prokes I., Toma S., Lucie J.L.* // *Tetrahedron*. -2002. - Vo1.58.- P.3747-3753.
33. Бадиков Ю.В.
34. *Hitomi Suzuki, Hajime Abe.* // *Tetrahedron Lett.* – 1991. - Vo1.32. -P.3717-3720.
35. *Touster J A., Fry A. J.* // *Tetrahedron Lett.* – 1997. - Vo1.38. -P.6553-6556.
36. *Tuncay A., Anaclerio B.M., Zolodz M.* // *Tetrahedron Lett.* – 1999. - Vo1.40. -P.559-602.
37. *Xiang Li Jie, Mason W.* // *Tetrahedron*. -2002. - Vo1.58.- P.3747-3753.
38. *Галиахметов Р.Н., Смородов Е.А.* Оценка результатов экспериментальных исследований с позиции дипольно-ориентационной теории ускорения звукохимических реакций. //Башкирский химический журнал. - 2002.- №2. – С. 52-55.
39. *Rezende M.C., DallOglio E. , Zucco C.* // *Tetrahedron Lett.* – 1996. - Vo1.37. -P. 5265-5268.
40. *Лукевиц Э.,Геворгян В.Н.,и др.*// Тез. докл. 4-го Всесоюзного симпозиума по орг. синтезу. М., 17-19 сент. 1984. - С.34.
41. *Repic O., Vogt S.* // *J. Org. Chem.* –1982. - Vo1. 23. - P. 2729-2732.
42. *Regen S. L.,Singt A.*// *J. Org. Chem.* -1982. - Vo1. 47. - P. 1587.
43. *Zhu Yinghuai,a, Stefan Bahnmueller, Ching Chibun, Keith Carpenter, Narayan S. Hosmaneb and John A. Maguirec,* An effective system to synthesize methanofullerenes: substrate–ionic liquid–ultrasonic irradiation. *Tetrahedron Letters* 44 (2003) 5473–5476
44. *Moon S. Duchin L.Cooney J. Kristol D. S.,* // *Tetrahedron Lett.* -1979. - Vo1.20.- P.3917-3920.

45. Klatz M. K., Pasker P. C. The effect of ultrasound an the alkoline hydrolysis of nitrophenyl esters. // Tetrahedron Lett. -1981. - Vo1.22.- P.907-908.
46. De Groot A.H., Dommissie R.A. and Lemie`re L. //Tetrahedron. – 2000. - Vo1.56. -P. 1541–1549.
47. Ando, T., Bauchat, P., Foucaud A., Fujita M., Kimura T.,Sohmiya H. Tetrahedron Lett. –1991. – Vo1.32. –P.6379–6382;
48. Ando, T., Fujita M., Bauchat P., Foucaud A., Sohmiya H., Kimura T.// Ultrason. Sonochem. –1994. - Vo1.1. –P.33–35.
- 49 .Kimura, T.; Fujita, M.; Sohmiya, H.; Ando, T. // Chem. Lett. –1995. –P.55–56.
50. Ando, T., Fujita M., Kimura T., Leve`que J.-M., Luche, J.-L.,Sohmiya H. // Ultrason. Sonochem. –1996. -Vo1.3. –P.223–227.
51. Ando T., Kimura T., Fujita M., Leve`que J., Luche J.-L. // Tetrahedron Lett. -2001. - Vo1.42. -P.6865–6867.
52. Avalos M., Babiano R., Bravo J. L., Cabello N., Cintas P., Hursthouse M.B., Jiménez J.L., Light M. and Palacios C. // Tetrahedron Lett. -2000. Vo1.41. -P.4101–4105.
53. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. -М.: Химия, 1979. –192 с.
54. Andre S. , Neves, C. , Luisa, M. , Melo S. // Tetrahedron. -1999. - Vo1.55.- P.3255-3264.
55. Скорик Ю.И., Гелева К.Г., Кухарская Э.В. // Изв. АН СССР: Серия Химия.-1963.- С.932.
56. Галиахметов Р.Н., Варфоломеев Ю.А. Снижение экологической опасности антисептиков. – М.: Химия, 2004.-187 с.