

## **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-

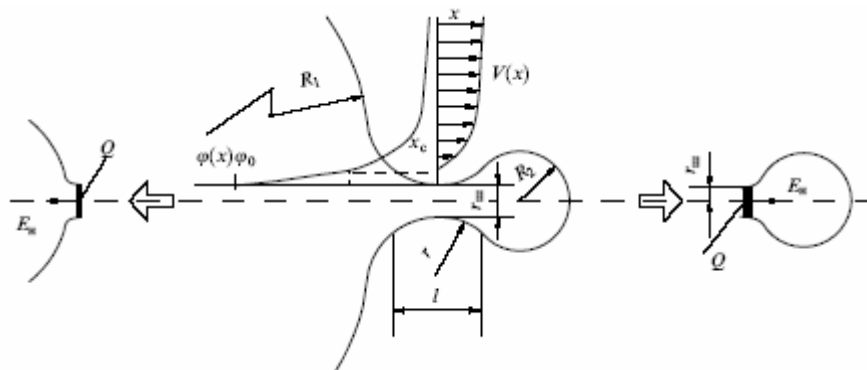


Рис.8.1. Схема изменения поверхностного потенциала, напряженности и локального заряда при расщеплении кавитационного пузырька [3].

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/м<sup>2</sup>.

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 Н $\cdot$  и ОН (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  $4\pi$ , что удовлетворительно соответствует экспериментальным данным работы Талейархана.

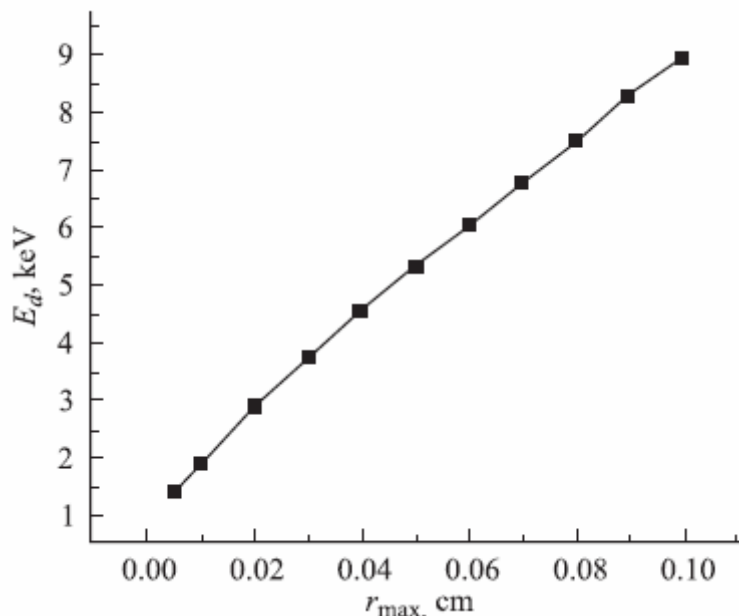


Рис.8.2. Расчетная зависимость максимальной энергии дейтронов от максимального радиуса кавитационного пузырька в дейтерированном ацетоне, построенная на основе закона Пашена для воздуха при  $p=1$  бар [5].

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.

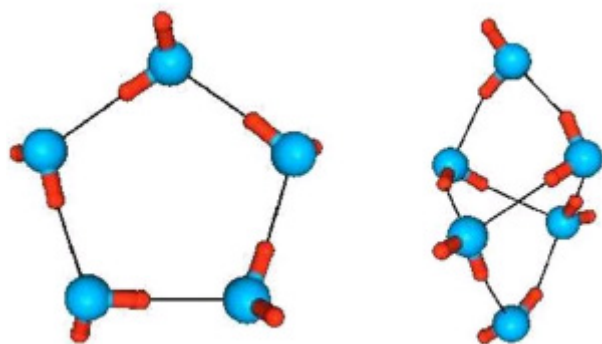


Рис.8.3. Кластеры из молекул воды [8].

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 в 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  $\tau$  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  $\tau$  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  $\eta$  - 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-

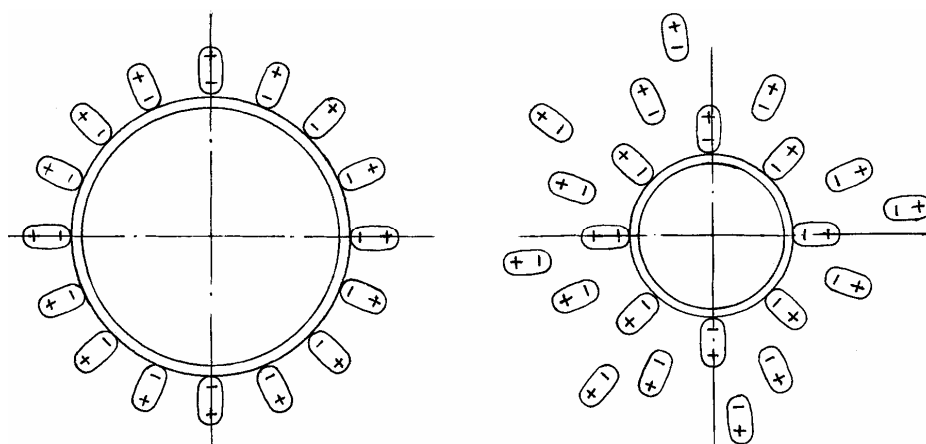


Рис.8.4. Механизм образования «виртуального» заряда пузырька. В левой части рисунка пузырек неподвижен, в правой – быстро сжимается. «Виртуальный» заряд пузырька равен реальному заряду, который необходимо сообщить проводящей сфере, что бы ориентация диполей не изменилась.

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  $\tau$  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  $\tau$ .

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  $\Delta A$  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:

$$\begin{aligned} \Delta A &= 2pE = 2p \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 R^2} = \\ &= 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-29} \cdot \frac{10^{-11}}{4\pi \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot (2 \cdot 10^{-6})^2} = 2,8 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 4 \text{ эВ} \end{aligned} \quad (8.4)$$

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 Н и ОН, 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  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $(\text{Cl}^-, \text{F}^-)$ , 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:

$$f = \frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon - 1)}{2} \frac{\partial E^2}{\partial r}, \quad (8.8)$$

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

$$P_e(t) = \frac{\epsilon_0 \cdot (\epsilon - 1)}{2} \frac{Q^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 R^4(t)} \quad (8.9)$$

где  $Q$  – эффективный («виртуальный») заряд пузырька,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость жидкости,  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м - электрическая постоянная.

«Виртуальный» заряд пузырька  $Q$ , вообще говоря, является функцией времени и зависит от времени релаксации дипольных молекул  $\tau$ , 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,

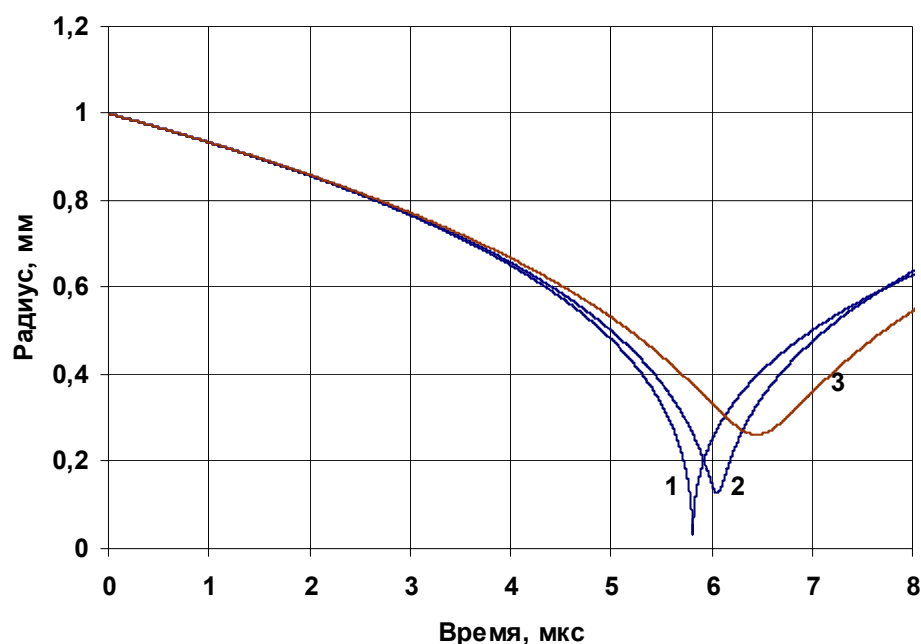


Рис.8.5. Численные решения уравнения (7.5) для конечной стадии сжатия пузырька в глицерине при различных значениях эффективного заряда:

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 высокоэнергетических 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, высокоэнергетические 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 мезофазном 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.