

09; 07

© 1990

О МЕХАНИЗМЕ ХОЛОДНОГО ЯДЕРНОГО СИНТЕЗА

В.А. Филимонов

Уже Флейшман и Понс [1] предположили, что в электрохимически стимулированном холодном ядерном синтезе (ХЯС) участвуют кластеры дейтерия с энергией ~ 1 эВ, не конкретизируя их природу. В [2] анализируется возможность детонации кластеров дейтерия или интерметаллических соединений с высоким содержанием дейтерия и освобождения энергии ~ 20 эВ на пару дейтонов с последующей фокусировкой отраженного фронта ударной волны детонации в ограниченном объеме. Ключевыми моментами этих и ряда других опубликованных гипотез являются высокая концентрация дейтерия в системе и наличие или образование в процессе ХЯС протяженных дефектов кристаллической решетки.

Между тем, кластерообразование в твердых телах и жидкостях всегда имеет место вблизи фазовых переходов, например, области расслоения α - и β -фаз в дейтеридах палладия и титана (рис.1). Согласно статистике Больцмана, вероятность $\rho_{\Delta J}^n$ образования кластера, содержащего n атомов сорта В и отличающегося по составу X_B от среднего состава \bar{X}_B , а по свободной энергии Гиббса J от средней свободной энергии на атом раствора \bar{J} , равна [3]:

$$\rho_{\Delta J}^n = e^{-\frac{n(X_B - \bar{X}_B)^2 (d^2 J / dX^2) \bar{X}_B}{2kT}}$$

Отсюда следует, что чем меньше кривизна графика зависимости $J(X_B)$, тем больше вероятность образования кластеров. Отметим, что эта кривизна равна нулю, а $\rho_{\Delta J}^n = 1$, в точках перегиба зависимости $J(X_B)$, т.е. на границах α - и β -фаз с областью расслоения. Составы кластера и матрицы могут значительно различаться (рис. 1). Кривизна в случае регулярного раствора выражается уравнением:

$$\left(\frac{d^2 J}{dX^2} \right)_{\bar{X}_B} = -2\Delta H_{CM} + \frac{RT}{X_B(1-X_B)},$$

где $\Delta H_{CM} = Z N_0 [H_{AB} - 1/2(H_{AA} + H_{BB})]$ - энтальпия смешения, Z - валентность атомов, N_0 - число Авогадро, H_{AA} , H_{BB} и H_{AB} - энтальпии связей А-А, В-В и А-В соответственно (в рассматриваемом нами случае "атом" А - вакансия дейтерия, атом В - дейтерий, $Z=1$). Как видно, $d^2 J / dX^2$ может быть равной нулю

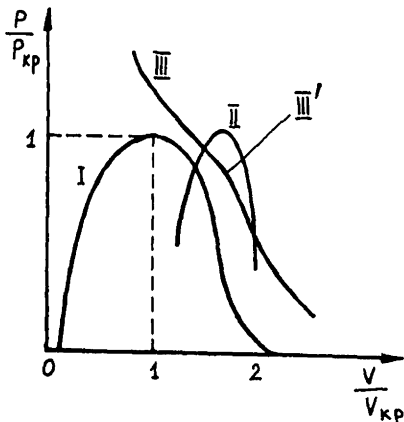
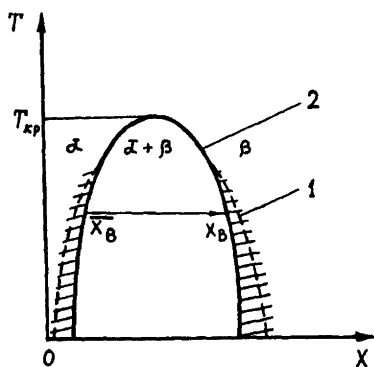


Рис. 1. Схематическая фазовая диаграмма дейтерида палладия (титана). Здесь T , $T_{кр}$ - температура и критическая температура соответственно, X - атомное отношение дейтерий - металл; α - твердый раствор дейтерия в металле; β - нестехиометрический дейтерид. Заштрихована область кластерообразования.

Рис. 2. Часть P , V - диаграммы вещества с аномальными термодинамическими свойствами [7]. Здесь P , $P_{кр}$ - давление и критическое давление соответственно, V , $V_{кр}$ - объем и критический объем соответственно; I - кривая, ограничивающая двухфазную область; II - кривая, ограничивающая область аномальных адиабатических зависимостей $P(V)$; III - адиабата; III' - аномальный участок последней.

в случае положительной энтальпии смешения. Из-за кулоновских сил возможно существование только незаряженных или заряженных с поверхности крупных кластеров, что может иметь место в дейтеридах с преимущественно металлическим характером проводимости. Из приведенных выкладок не следует, что для процессов кластерообразования существенна высокая объемная концентрация дейтерия в системе; видимо, этот фактор является экстенсивным.

При наличии значительных градиентов электрохимического потенциала кластеры, в том числе и электронейтральные, получают, кроме неупорядоченных тепловых, и однонаправленные трансляционные импульсы [4]. Детальное рассмотрение показывает, что описанные кластеры обладают некоторыми свойствами солитонов [5]

(термодинамической и структурной устойчивостью). О первой сказано выше, вторая же связана с тем, что изменение локальной концентрации дейтерия сопровождается изменением удельного объема по сравнению со средней величиной и структурной перестройкой в подрешетке дейтерид-образующего элемента (Pd , Ti и др.), т.е. обусловлена дальнедействующими упругими силами [6]. При трансляции кластер, независимо от первоначального концентрацион-

ного профиля, должен приобретать форму огибающей солитона [5], являющуюся третьим, завершающим признаком последнего. Солитон обладает некоторой избыточной относительно матрицы энергией уже при нулевой скорости (E_0), по мере же роста его скорости U в ускоряющем поле энергия солитона E возрастает:

$$E_0 = M_0 c_0^2, \quad E = \frac{M_0 c_0^2}{(1 - U^2/c_0^2)^{1/2}}, \quad U < c_0,$$

где M_0 – масса покоя солитона, c_0 – скорость звука в веществе. С другой стороны, солитон испытывает трение, которое тем больше, чем меньше отношение протяженности солитона вдоль координаты трансляции l к межатомному расстоянию l_1 . Совершенная, не имеющая протяженных дефектов кристаллическая решетка не оказывает сопротивления движению „больших“ ($l \gg l_1$) солитонов [5]. Солитон движется с ускорением, пока равнодействующая электрофретической силы и силы трения не станет равной нулю, и достигает равновесной скорости U_T :

$$U_T = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\omega_0}{\eta} \cdot \frac{H}{H_{KP}} \cdot c_0,$$

где η – динамический коэффициент вязкости, H, H_{KP} – напряженность, критическая напряженность поля соответственно, ω_0 – характеристическая частота. Однако при $H \gg H_{KP}$ равновесие сил не наступает, т.к. ускоряющая сила перестает компенсироваться силой трения [5].

При этом солитон начинает терять устойчивость в связи с возможным опрокидыванием вперед, т.е. потерей характерной формы и переходом в новое качество – как мы предполагаем, в ударную волну. Существенно, что вблизи области расслоения фаз возможны ударные волны разрежения (УВР), т.е. такие, в которых ступенька уплотнения перемещается в направлении увеличения плотности [7], поскольку вблизи означенной области нарушается адиабатическая зависимость давления P от объема V , и в пределах некоторого участка диаграммы состояния

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_S < 0,$$

где S – энтропия, в связи с чем ударная волна сжатия термодинамически неустойчива (рис. 2), т.к. для ударных волн выполняется соотношение:

$$T(S_1 - S_0) = \frac{1}{12} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_S \cdot (V_0 - V_1)^3,$$

где S_1 – энтропия во фронте ударной волны, S_0 – то же, в невозмущенном веществе, V_0 – мольный объем невозмущенного вещества.

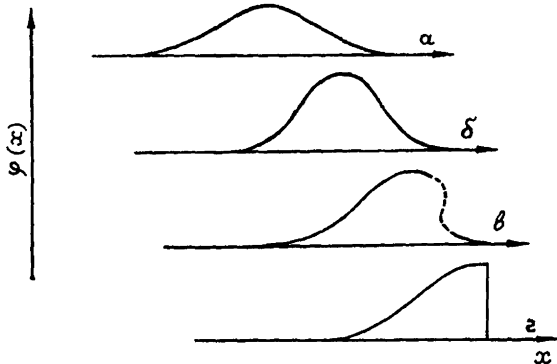


Рис. 3. Эволюция и разрушение солитона по мере увеличения скорости движения. Здесь а, б - солитон ($v < c_0$); в - переходное состояние; г - ударная волна ($v > c_0$); $\varphi(x)$ - амплитуда (концентрация дейтерия); x - пространственная координата.

V_f - то же, во фронте ударной волны. Существование УВР в твердом теле экспериментально доказано в [8], а их связь с параметрами твердого тела проанализирована в [9].

Увеличение энтропии S_f в области фронта по сравнению с энтропией в невозмущенном веществе S_0 , а также то, что скорость движения фронта больше скорости звука в невозмущенном веществе c_0 , но меньше таковой в сжатом веществе c_1 , определяет термодинамическую и структурную (механическую) устойчивость УВР:

$$v_0 > c_0 ; v_f < c_1 ; S_f > S_0 .$$

Отметим, что эти свойства характерны и для солитонов, хотя их концентрационный профиль (рис. 3) и условия распространения ($v < c_0$) отличаются от таковых для ударной волны.

Энергия системы, приходящаяся на один атом дейтерия (E_d), многократно возрастает при переходе солитон - УВР: в 1-ом случае она не превышает энтальпии плавления решетки, во 2-ом может многократно превосходить энтальпию ее испарения (0.16 и 4 эВ соответственно для PdD_x) [7]. Дальнейшее концентрирование энергии может происходить за счет формирования сдвиговых течений на флангах ударной волны [10] и фокусировки фронта УВР при его отражении и преломлении на границе фаз [11, 12]. Глубина этого процесса симбатна кривизне фронта УВР, а последняя связана со степенью совершенства кристаллической решетки дейтерида (аргументацию опускаем из-за ограниченности объема). В образующихся короткоживущих локальных областях ударной деформации E_d много больше средней энергии теплового движения ядер:

$$E_d = \frac{Mv_0^2}{N_d} \gg kT,$$

где N_d - число дейтонов в области деформации.

Если время контакта t_k превышает время релаксации t_{cr}

$$t_k \gg t_{cr} = (N\bar{v}\sigma)^{-1} = \left(\frac{8.8 \cdot 10^{-2} NZ^4}{A^{1/2} \cdot T^{3/2}} \cdot \ln \Lambda \right)^{-1},$$

где \bar{v} - средняя тепловая скорость ядер; σ - кулоновское сечение столкновений; A - атомная масса; $\Lambda \equiv d/r_0$ - отношение дебаевского радиуса к характерному кулоновскому радиусу [7], то в этой области успевает установиться максвелловское распределение скоростей дейтонов, что делает их слияние все более вероятным.

Таким образом, полагается, что ХЯС является следствием самоорганизации вещества при больших отклонениях систем от равновесия и протекающих в них процессов от линейности. Существуют экспериментальные данные, косвенно свидетельствующие в пользу гипотезы, а именно значительное увеличение проницаемости [13] и другие нелинейные эффекты [14] при переносе водорода через палладиевые мембраны. Для протекания ХЯС необходимо выполнение следующих условий:

1. Образец - дейтерид со слабосвязанным дейтерием ($\Delta H_{cm} > 0$) и высокой подвижностью последнего ($\mathcal{D} > 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$).
2. В условиях эксперимента в пределах образца проходит граница раздела фаз.
3. Образец - моно- или крупнокристаллический, с минимальной концентрацией протяженных дефектов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] F l e i s h m a n n M., P o n s S. // J. Electroanal. Chem. 1989. V. 261. P. 301-308.
- [2] S e i t z R. // Nature. 1989. V. 339. P. 185.
- [3] С в е л и н Р. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 316 с.
- [4] Д у х и н С.С., Д е р я г и н Б.В. Электрофорез. М.: Наука, 1976. 508 с.
- [5] Солитоны в действии. / Под ред. Лонгрэн К., Скотт, Э. М.: Мир, 1981. 312 с.
- [6] В а г н е р Х. В кн.: Водород в металлах. / Под ред. Алефельд Г., Фелькль И. В 2-х т. М.: Мир, 1981. Т. 1. 416 с.
- [7] З е л ь д о в и ч Я.Б., Р а й з е р Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Атомиздат. 1966, 688 с.
- [8] И в а н о в А.Г., Н о в и к о в С.А. // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22. № 3. С. 18-22.

- [9] М и к л а ш е в и ч И.А., С е л я в к о В.В. // Журнал прикладной механики и технической физики. 1989. № 6. С. 59-62.
- [10] Д р е м и н А.Н., Б р е у с о в О.Н. Успехи химии. 1968. Т. 37. № 5. С. 898-916.
- [11] Р а й н х а р т Дж., П и р с о н Дж. Взрывная обработка металлов. М.: Мир, 1966. 392 с.
- [12] А л ь - Х а с с а н и С., С и л ь в а Г о м е с Дж. В кн.: Ударные волны и явления высокоскоростной деформации металлов. / Под ред. Мейерс М., Мурр Л. М.: Metallurgia, 1984. С. 412-422.
- [13] С о к о л ь с к и й Д.В., Г у д е л е в а Н.Н., Н о г е р б е к о в Б.Ю. // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 9. С. 1227-1229.
- [14] В а r a n o w s k i В., L e w i s F. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1989. V.93. P. 1225-1227.

Поступило в Редакцию
1 февраля 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 20

26 октября 1990 г.

07

© 1990

ХАОТИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ В КОЛЬЦЕВОМ He-Ne ЛАЗЕРЕ ПРИ МОДУЛЯЦИИ ЧАСТОТНОЙ ПОДСТАВКИ

И.Е. З у й к о в, П.Г. К р и в и ц к и й,
А.М. С а м с о н, С.И. Т у р о в е ц

Кольцевой газовый лазер (КЛ) как чувствительный элемент измерительных приборов может находиться в условиях, где имеются интенсивные узкополосные вибрационные или электромагнитные помехи. Вызванные ими периодические возмущения параметров приводят к эффекту вынужденной синхронизации частоты биений встречных волн и появлению на выходной характеристике лазера „полочек“ нечувствительности [1, 2]. В настоящей работе экспериментально показано, что наряду с эффектами синхронизации в таких лазерах могут наблюдаться процессы типа динамического хаоса, когда сигнал биений изменяется во времени нерегулярным образом и имеет сплошной Фурье-спектр.

В рамках полуклассической теории при небольших превышениях над порогом генерации динамика одномодового кольцевого газового лазера подчиняется известной системе лэмбовских амплитудно-фазовых уравнений [3]. Будем для простоты считать, что внешние