1967 г. Июнь Том 92, вып. 2

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

534.29

ВОЗДЕЙСТВИЕ АКУСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ НА ПРОЦЕСС ДИФФУЗИИ

М. Е. Архангельский

Течение большинства физико-химических процессов в жидкости, твердом теле и на границе их раздела сопровождается направленным движением ионов и молекул, т. е. диффузией. Диффузионный перенос частиц в жидкой среде идет очень медленно в сравнении, например, с конвективным переносом вещества. Поэтому для предотвращения искажающего влияния разного рода потоков при наблюдении диффузии из жидкости в жидкость между последними обычно располагают тонкую пористую перегородку из органического материала, свойства которой по замыслу не должны нарушать общей картины диффузии.

Однако если мембрана имеет заметную толщину и малую пористость и если перенос растворенных веществ в жидких средах, расположенных по обе ее стороны, ускорен каким-либо образом, то диффузионное сопротивление такой перегородки становится существенным. При этом скорость диффузии будет зависеть как от свойств диффундирующего вещества, так и от диффузионной проницаемости мембраны. Увеличение толщины мембраны приведет к случаю диффузии в полубесконечную твердую среду через одну границу раздела. Существование конвективных перемещений жидкой среды вызывает образование пограничного гидродинамического слоя на границах раздела жидкость — твердое тело, что привносит некоторую особенность в характер диффузии веществ из одной среды в другую [44].

Введение акустических колебаний в такие многослойные диффузионные системы может привести к изменению хода каких-либо происходящих в них процессов. При этом обычно перенос вещества ускоряется. Чтобы знать причины ускорения, необходимо выяснить, в какой части системы происходят изменения и каким путем. За последние три десятка лет накоплен достаточно обширный, хотя еще отнюдь не полный экспериментальный материал по воздействию ультразвуковых колебаний на процессы переноса, позволяющий составить довольно ясную картину ускорения диффузионных процессов в акустическом поле. В качестве причин, способных влиять на ход процесса диффузии в звуковом поле, можно выделить следующие вторичные эффекты, имеющие место в озвучиваемой среде: кавитацию, нагрев среды и акустические макро- и микропотоки. В результате ультразвуковой кавитации и нагрева среды в акустическом поле возможно увеличение кинетической энергии диффундирующих молекул и, следовательно, ускорение процесса диффузии. Акустические течения и особенно микропотоки, возникающие на границе раздела фаз, в состоянии вызвать интенсивное ускорение переноса масс вещества в ультразвуковом поле вблизи твердой поверхности.

1. ДИФФУЗИЯ В СВОБОДНОЙ ЖИДКОСТИ

Диффузионный перенос вещества в жидкой среде идет за счет непрерывного перехода молекул и ионов из одного положения равновесия в другое и представляет собой процесс установления динамического равновесия во всей среде. Скорость диффузии, так же как вязкость среды и подвижность ионов, зависит от числа переходов j молекул (ионов) в жидкости. Известно, что число переходов j может быть представлено выражением Аррениуса [42]:

$$j = j_0 e^{-\frac{q}{kT}}, \tag{1}$$

где q — энергия активации; k — постоянная Больцмана; $j_0 = 2\nu_0 k_1$; ν_0 — частота собственных колебаний частиц относительно положения равновесия; k_1 — множитель пропорциональности, учитывающий число молекул с энергией, достаточной для совершения перехода.

По современным представлениям физические свойства жидкости не исчерпываются ее молекулярной структурой, а зависят также от различного вида существующих в ней неоднородностей типа молекулярных комплексов, флуктуаций концентрации и плотности. Такие неоднородности, взаимодействуя между собой, находятся в динамическом равновесии со средой и обусловливают квазикристалличность жидкости. К ним также может быть применено уравнение (1), при условии, что входящие в него величины должны характеризовать не молекулы вещества, а сами неоднородности.

Если исходить из идеальной картины диффузии в жидкости (отсутствие конвективных, тепловых, плотностных и акустических потоков), то при наличии в среде ультразвуковых колебаний (т. е. быстропеременных изменений плотности, скорости и давления) ускорение процесса переноса возможно только в результате изменения коэффициента диффузии или вязкости за счет возрастания числа переходов и числа носителей зарядов (в электролитах) или разрушения структурных квазикристаллических неоднородностей жидкости. Коэффициенты диффузии и вязкости, а также подвижность ионов, являются сложной функцией давления. В линейном приближении действие знакопеременного звукового давления в среднем по времени может дать или нулевой эффект, когда каждые полпериода взаимно друг друга компенсируют, или суммарный эффект, отличный от нуля, когда каждые полпериода действие имеет один и тот же знак. Коэффициент диффузии вещества и подвижность ионов пропорциональны числу переходов j, а вязкость жидкости обратно пропорциональна этой величине [1]. В настоящее время нельзя сказать, меняется ли вязкость жидкости или она остается постоянной в ультразвуковом поле, вследствие сложности постановки такого рода экспериментов. Кроме того, отсутствуют работы по воздействию акустических колебаний на невозмущенный процесс диффузии из жидкости в жидкость (изменение коэффициента диффузии) из-за принципиальной трудности проведения таких измерений, так как невозможно полностью устранить конвективные движения жидкости. Поэтому сведения об изменении или постоянстве числа переходов j в ультразвуковом поле пытались получить косвенным путем, например, из данных по воздействию акустических колебаний на электрическую проводимость жидкой среды.

Электропроводность жидкости зависит от числа носителей зарядов и их подвижности. Для выяснения изменения этих величин в ультразвуковом поле необходимо рассматривать предельные случаи. Один из них заключается в измерении проводимости электролита, в котором концентрация растворенного вещества велика, а следовательно, велико и число

носителей зарядов. Обычно пренебрегают увеличением количества носителей зарядов в результате действия ультразвука по сравнению с их общим числом и учитывают изменение подвижности ионов.

Поведение величины электропроводности электролитов в акустическом поле наблюдали в работах [2-4]. Однако результаты, полученные в двух первых исследованиях, не могут быть привлечены для нашего рассмотрения, так как величина электропроводности была определена с помощью постоянного тока, т. е. медленного дрейфа ионов [2], или же электропроводность измерялась только после озвучивания жидкости [3]. Электропроводность 0,01 N раствора электролита при переменном токе была измерена только в работе [4], где установлено, что в пределах ошибки эксперимента (1%) действие ультразвука частоты 800 *кгц* и интенсивности 1—2,5 *вт/см*^{2} не приводит к изменению проводимости, а следовательно, и подвижности ионов в растворе.

Другой предельный случай измерения электропроводности в ультразвуковом поле связан с использованием жидкости (например, органический диэлектрик), содержащей очень малое количество носителей зарядов. Учитывая, что в этом случае подвижность ионов электролита в поле ультразвука не меняется, можно установить при таких измерениях способность акустических колебаний создавать дополнительное число носителей зарядов. К сожалению, определение электропроводности жидких диэлектриков (гексан, толуол, четыреххлористый углерод и т. д.) в ультразвуковом поле проведено тоже лишь при наличии постоянной разности потенциалов между измерительными электродами [5, 6]. Это обстоятельство не дает возможности судить об увеличении или уменьшении количества носителей зарядов, так как направленные конвективные перемещения жидкой среды, возникающие в присутствии распространяющейся ультразвуковой волны, накладываются на измеряемый эффект.

Экспериментальные данные, указывающие на отсутствие изменения электропроводности и, следовательно, числа переходов j в ультразвуковом поле [4], могут быть подкреплены теоретическими предпосылками. Теория переноса приводит к заключению о невозможности с помощью акустических колебаний изменить число переходов j молекул [1]. Действительно, разлагая в ряд равенство (1), где величины j_0, q и T являются функциями давления p, и делая оценку членов разложения, можно получить [1], что увеличение числа переходов за счет периодического изменения давления в среде на три порядка меньше величины числа переходов в отсутствие ультразвука $j_p = 0$.

Таким образом, в ультразвуковом поле не наблюдается изменения количества носителей зарядов и числа переходов частиц из одного положения равновесия в другое. Этот вывод согласуется с количественной оценкой [7], из которой следует, что энергия ультразвуковых волн ничтожно мала по сравнению с энергией теплового движения молекул, а следовательно, колебательное смещение, скорость и ускорение частиц, переменное звуковое давление не являются сколько-нибудь заметной добавкой к хаотическому движению молекул в процессе молекулярной диффузии.

Число носителей зарядов и число переходов молекул в жидкости не единственные параметры, которые могли бы меняться в поле ультразвуковых волн. По современным представлениям жидкости обладают структурой ближнего порядка (квазикристалличность), а растворы электролитов, кроме того, образуют сольватационные и ассоциативные агрегаты. Если предположить, что как те, так и другие могут быть разрушены ультразвуком в результате резонансных явлений, то нужно ожидать увеличения подвижности и числа активных частиц за счет уменьшения эффективного сечения их взаимодействия.

Предпосылкой к такого рода соображениям, высказанным в работах [8] и [9], является факт существования аномального поглощения акустических колебаний в растворах электролитов [10]. Экспериментального подтверждения связи поглощения ультразвуковых волн и ускорения диффузионных процессов в поле ультразвука до сих пор в литературе не существует, хотя некоторые авторы пытаются необоснованно использовать это с целью объяснения опытов по интенсификации процессов диффузии акустическими колебаниями в крупнопористых средах [11].

Идея такой «акустической диффузии» предполагает совпадение частоты внешнего возбуждающего возмущения с собственной частотой структурной неоднородности, которая в результате этого может быть разрушена. Частота собственных колебаний статистических неоднородностей квазикристаллического типа в жидкостях имеет величину порядка 10^{11} *гц* [8], что значительно превышает используемые на практике частоты упругих колебаний. То же можно сказать и об ассоциатах однородных молекул, находящихся в динамическом равновесии с окружающей средой, собственная частота колебаний которых может быть оценена [12] и по порядку величины равна 10^9 *гц*. Нужно отметить, что в электролитах существуют области максимального поглощения ультразвука в диапазоне частот 10^5 *гц* и выше, что связано с диссоциацией в акустическом поле молекул на ионы при сопровождении процесса гидратацией. Это равносильно смещению равновесия химической реакции ассоциации — диссоциации в сторону диссоциации [10], т. е. изменению в растворе концентрации водородных ионов *pH*. В литературе имеются сообщения об отсутствии изменения *pH* растворов электролитов во время облучения их ультразвуком [43], а также после длительного озвучивания [13–15].

Таким образом, можно считать, что процесс переноса вещества в жидкостях в идеальных условиях, когда нет каких-либо конвективных движений среды, не может быть ускорен акустическими колебаниями при используемых в настоящее время на практике величинах частот и интенсивности ультразвука. К аналогичным выводам об отсутствии «специфического» действия (т. е. действия не за счет вторичных эффектов) ультразвука на процесс диффузии приходят авторы ряда экспериментальных работ [16–19]. В этих опытах было обнаружено ускорение процессов диффузии электролитов под действием ультразвуковых колебаний, несмотря на то, что последние не могут изменить диффузионные свойства жидкой среды.

2. ДИФФУЗИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

а) Роль параметров звукового поля

Особенностью реальных диффузионных систем, применяемых на практике, является наличие в них границ раздела жидкость — твердое тело, причем последнее проницаемо для жидкости вследствие существования в нем микро- или макропор. В обычных условиях в таких гетерогенных системах в жидкой фазе существуют естественные конвективные течения, обусловленные температурными или плотностными градиентами. Движение жидкой среды отсутствует только вблизи твердой поверхности, в результате чего возникает тонкий неподвижный диффузионный слой толщины δ [32]. Некоторая убыль концентрации растворенного вещества в любой точке объема раствора (кроме этого слоя) может быть поэтому всегда восполнена путем естественной конвекции. Перенос вещества в диффузионном слое и в порах твердого тела происходит в основном за счет молекулярной диффузии, значительно более медленной, чем конвективное движение среды.

Воздействие ультразвуковых колебаний на процесс диффузии в гетерогенных системах, таким образом, может проявиться в изменении условий транспортировки вещества как в объеме раствора и диффузионном слое, так и в твердой пористой среде и будет зависеть, очевидно, от параметров диффузионной системы и звукового поля. Распространение ультразвуковых волн в жидкости всегда сопровождается конвективным движением среды, акустическим ветром, аналогичным принудительной конвекции жидкости, создаваемой при протекании раствора. Установившееся диффузионное равновесие, следовательно, может быть изменено с помощью перемешивания раствора или его озвучивания. В результате этого толщина пограничного диффузионного слоя уменьшается, а скорость транспортировки вещества (равная $\beta_c = D_ж/\delta$, где $D_ж$ — коэффициент диффузии в жидкости [31]) через этот слой увеличивается.

О действии стационарно создаваемых потоков, обтекающих мембрану в отсутствие звука, неоднократно упоминалось в литературе и оно сравнивалось с действием акустических колебаний. Обтекание мембраны потоком в некоторых условиях приводило к величине скорости диффузии, получаемой в ультразвуковом поле [18]. В других оно приводило к скоростям порядка 50—85% от этой величины [13-16, 22, 25]. Даже увеличение интенсивности перемешивания раствора до значений, при которых не наблюдается дальнейшего ускорения процесса диффузии, не позволяет достичь величины ускорения, получаемого при действии ультразвука в отсутствие перемешивания [30]. Кроме того, устранение звукового ветра путем введения звукопроницаемой пленки вблизи границы раздела фаз весьма мало изменяет эффект воздействия акустических колебаний на процесс [46]. Эти факты, очевидно, указывают на незначительную роль макроскопических течений звуковых полей в ускорении диффузии за счет ультразвука.

Можно думать, что тесно связанное с акустическим ветром радиационное давление звуковой волны также не влияет на процесс диффузии в ультразвуковом поле. В работе [29] (при изучении диффузии оксалата натрия через мембрану) и в работе [22] (при изучении диффузии родонат ионов SCN^- в мускул лягушки) указывается, что на долю радиационного давления приходится 15% от общей величины эффекта ускорения процесса. Однако действие радиационного давления на диффузию оксалата и родонат ионов определялось авторами работ [22] и [29] путем изменения направления диффузии по отношению к направлению распространения ультразвука на противоположное. При этом предполагалось, что происходит изменение направления действия давления излучения. Такой вывод, однако, нельзя сделать, исходя из опытов Гертца и Менде [41], так как радиационное давление на границе раздела двух жидкостей направлено в среду, скорость звука в которой больше, и не зависит от того, из какой жидкости через границу раздела распространяется ультразвуковая волна. Поэтому нужно считать, что ответственным за прирост количества продиффундировавшего вещества в ультразвуковом поле на 15—16% является звуковой ветер [46], тогда как радиационное давление не оказывает какого-либо влияния на процесс диффузионного переноса вещества.

Распространение в реальной среде ультразвуковых волн сопровождается потерей энергии, переходящей в тепло, которое увеличивает температуру системы и может ускорить гетерогенные и диффузионные процессы. В обычных водных растворах поглощение звука мало́ и не в состоянии значительно изменить скорость процесса свободной диффузии в жидкости, зависящей от температуры как $\sqrt{T}$. При наличии мембраны надо учитывать нагрев твердой среды в ультразвуковом поле. Проницаемость пористых тел более чувствительна к изменениям температуры, так как

зависит от нее экспоненциально. Но вследствие очень малых толщин используемых на практике перегородок из органических веществ, локальный нагрев мембраны в результате поглощения в ней ультразвука практически очень мал и не превышает 1—2° С [19, 16]. Во многих работах [22, 24, 25] и [18] также отмечается, что нагрев мембраны незначительно влияет на ускорение процесса диффузии в ультразвуковом поле. Наоборот, процесс диффузии в полубесконечную среду под действием акустических колебаний высокой частоты (2 *Мгц*) и интенсивности 0,3 *вт/см*^{2} ускорялся за счет локального нагрева желатинового образца на 25% [46], хотя температура образца не увеличивалась более, чем на 2° С. Этот факт указывает на исключительную чувствительность студнеобразных сред к малым изменениям температуры, которые приводят к заметному росту диффузионной проницаемости геля.

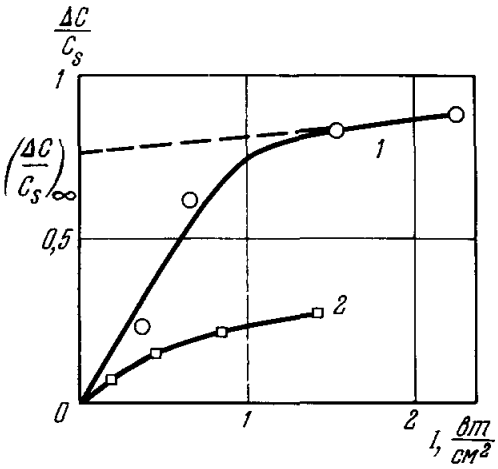

Рис. 1.

Ценная информация о роли отдельных компонент звукового поля могла бы быть получена из вида истинной зависимости величины ускорения процесса от интенсивности акустических колебаний. Однако поведение такой зависимости маскируется характером протекания диффузионного процесса в той или иной гетерогенной среде. Изменение относительного прироста концентрации диффундирующего вещества $\Delta C/C_s$ *) в ультразвуковом поле частоты 830 *кгц* [25] с ростом интенсивности I при диффузии через тонкую целлофановую мембрану оксалата натрия в течение времени $t = 15$ *мин* показано на рис. 1 (кривая *1*). Отметим характерное насыщение при значениях $I \approx 0{,}9$ *вт/см*^{2}. Диффузия раствора медного купороса в полубесконечную среду (25% гель желатины) характеризуется кривой *2* на рис. 1, построенной на основании работ [45, 50] для времени $t = 4$ *мин* и расстояния от границы раздела фаз $S = 0{,}03$ *см*. Видно, что в этом случае кривая не имеет насыщения и выражает зависимость величины $\Delta C/C_s$ в функции I. Изменение относительной концентрации $C/C_э$ ионов калия в окружающем растворе за 10 *мин* диффузии через мембрану эритроцитов человека толщиной в 200 Å в функции интенсивности I ультразвука (частота 1 *Мгц*) представлена на рис. 2 (кривая *1*). Здесь наблюдается экспоненциальная зависимость прироста ионов калия в растворе от интенсивности звука. Линейная зависимость относительного ультразвукового эффекта $\Delta D/D_м$

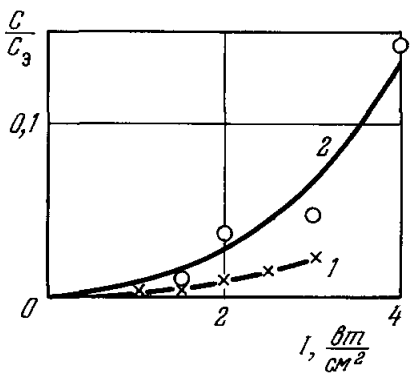

Рис. 2.

*) Величину $\Delta C/C_s$ называют относительным ультразвуковым эффектом, где $\Delta C = C_{зв} - C_s$, $C_{зв}$ — концентрация вещества, продиффундировавшего в ультразвуковом поле, C_s — то же в отсутствие звука.

увеличения коэффициента диффузии при повышении интенсивности звука имеет место (рис. 3) в случае диффузии медного купороса через толстую керамическую перегородку (построено по данным работы [52]; величины интенсивности I даны применительно к непрерывному режиму). Различное воздействие ультразвука при изменении его интенсивности на процесс диффузии определяется, таким образом, видом гетерогенной диффузионной системы и не позволяет выяснить роль основных параметров звукового поля в ускорении диффузионного переноса вещества акустическими колебаниями.

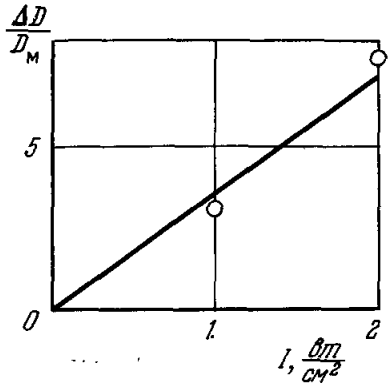

Рис. 3.

В связи с существованием в гетерогенной диффузионной системе (в отличие от свободной жидкости) фазовых границ, необходимо обсудить первичные факторы ультразвукового поля, которые могли бы повлиять на ход процесса диффузии. В качестве таковых могут быть рассмотрены: 1) относительное нормальное и тангенциальное к поверхности раздела фаз колебательное смещение, скорость и ускорение частиц жидкости, 2) переменное звуковое давление и его градиент, 3) кавитация. На основании качественных [20, 30] и количественных экспериментов [46] ускорение процесса диффузии в твердые среды, у которых размер пор настолько мал, что колебательное движение жидкости внутри них не может иметь места, не зависит от частоты в широком диапазоне от сотен герц до 9 *Мгц*. Следовательно, для таких диффузионных систем можно отбросить все частотно зависимые факторы, такие как смещение, ускорение, градиент переменного звукового давления и кавитацию. Отсутствие влияния на процесс диффузии последнего параметра подтверждается, кроме того, наличием ускорения диффузионного переноса вещества ультразвуком различной частоты в импульсном режиме облучения [11, 19, 30], когда исключена возможность возникновения и развития кавитации. На рис. 4 показана зависимость [19] количества продиффундировавшей поваренной соли P_{NaCl} из 5%-ного раствора через целлофановую мембрану в ультразвуковом поле (частота 1 *Мгц*) от длительности звукового импульса $\tau_и$. Время диффузии равно $t = 5$ *мин* при интенсивности звука $I = 0{,}2$ *вт/см*^{2}.

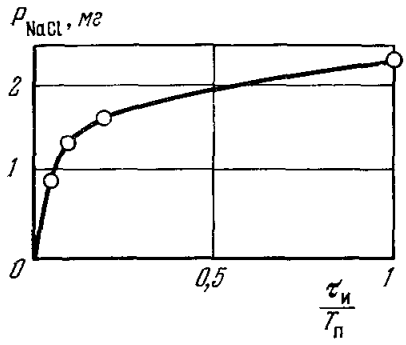

Рис. 4.

Величина $\tau_и/T_п$ на графике (где $T_п$ обозначает период следования импульсов) есть доля излучаемой мощности в импульсном режиме от мощности в непрерывном режиме, а произведение $\frac{\tau_и}{T_п} I$ будет, таким образом, характеризовать среднюю по времени интенсивность звука в импульсном режиме. Поэтому перегиб на кривой рис. 4 наблюдается при средней интенсивности в среде равной 0,03 *вт/см*^{2}, т. е. в отсутствие кавитации, тогда как у кривой рис. 1 (кривая *1*) — при 0,7 *вт/см*^{2} [26, 27]. Аналогичный характер перелома указанных кривых говорит лишь о кинетическом сходстве процессов диффузии в обоих случаях. Следовательно,

кавитация в жидкой среде и на границе раздела фаз в условиях экспериментов, описанных в литературе, не могла явиться причиной ускорения процесса диффузии под действием ультразвука [18].

Что касается роли переменного звукового давления при ускорении диффузии в микропористых органических средах, сжимаемость которых не отличается от сжимаемости жидкостей, то аналогично процессу диффузии в гомогенных системах его величина недостаточна, чтобы вызвать изменение коэффициента молекулярной диффузии, как это было указано выше. И наконец, нормальная составляющая скорости колебаний частиц жидкости относительно граничной поверхности микропористой среды равна нулю, а тангенциальная составляющая, вообще говоря, отлична от нуля и поэтому может быть ответственна за эффект ускорения процесса диффузии в ультразвуковом поле, как это будет показано ниже, хотя локализация ускорения переноса вещества имеет место в пучности переменного давления стоячей звуковой волны [46].

При ускорении диффузии в крупнопористые среды возможно возникновение колебательного движения жидкости относительно стенок пор. Кроме того, если применяются пористые керамические материалы, то нужно учитывать существенное различие сжимаемости твердой и жидкой сред. Поэтому в рассматриваемом случае нельзя отбрасывать нормальные составляющие относительного колебательного смещения, скорости и ускорения, как это мы сделали выше для микропористых сред. Однако из-за отсутствия каких-либо экспериментальных данных по зависимости эффекта воздействия на процесс диффузии в крупнопористые гетерогенные системы от рассматриваемых факторов звукового поля нельзя отдать предпочтение ни одному из них. Тем не менее, как будет выяснено ниже, к таковым необходимо отнести переменное звуковое давление и его градиент, которые вследствие малой сжимаемости твердой среды и значительного диаметра каналов приводят к возникновению колебательного движения внутрипоровой жидкости относительно стенок пор, т. е. к периодическому тангенциальному смещению жидкости и твердого тела. В случае участия градиента переменного звукового давления в создании относительных смещений можно ожидать ускорения процесса диффузии в крупнопористые среды с увеличением частоты ультразвуковых колебаний. Преимущественная роль относительного тангенциального движения жидкости для микропористых и крупнопористых сред указывает на особое значение пограничного слоя жидкости в ускорении процесса диффузии в гетерогенных системах под действием ультразвука.

б) Акустические микропотоки

Распространение звуковой волны в бесконечной свободной жидкой среде всегда сопровождается действием объемных сил вязкости. Эти силы, называемые объемными источниками, приводят к возникновению потенциального движения среды в виде звукового ветра. Когда в жидкости происходят колебания частиц с отличной от нуля тангенциальной составляющей скорости по отношению к помещенному в нее твердому телу, то на границе жидкость — твердое тело начинают играть существенную роль сдвиговые силы вязкости, называемые поверхностными источниками [53]. В пределах расстояния порядка нескольких вязких длин волн от границы раздела фаз поверхностные источники способны создать циркуляционные движения среды, представляющие собой акустические микропотоки [54].

Из решения гидродинамических уравнений Навье — Стокса найдены выражения для скорости микропотоков в случае плоской поверхности [54] или поверхности с небольшой кривизной [47], цилиндра [37, 38, 55, 56] и сфе-

ры [57]. Независимо от формы поверхности твердого тела скорость микротечений во всех случаях пропорциональна квадрату тангенциальной колебательной скорости частиц жидкости, однако установлено различие в конфигурации потоков и в характере изменения потоковой скорости при приближении к твердой поверхности. Проведено также теоретическое описание микротечений, возникающих вблизи мембраны, локально возбуждаемой ультразвуковыми колебаниями нормально к ее поверхности [58]. Тангенциальные периодические смещения жидкости относительно диафрагмы в этом случае существуют в результате изгибных колебаний последней.

Возникновение акустических микропотоков на границах раздела фаз в ультразвуковом поле приводит к существенному уменьшению толщины пограничного гидродинамического слоя [86] и, следовательно, толщины диффузионного слоя. На этой основе были обсуждены вопросы приложения теории акустических микротечений к объяснению ускорения химических гетерогенных реакций [59] и получено вполне удовлетворительное совпадение теории и эксперимента [58, 87].

Результаты теории акустических микропотоков применимы только при условии, когда амплитуда колебаний частиц жидкости A в звуковой волне значительно меньше размера твердого препятствия, а также длины вязкой волны или толщины акустического пограничного слоя $\delta_0 = \left(\frac{2\nu}{\omega}\right)^{1/2}$, где ν — кинематическая вязкость, ω — круговая частота. Невыполнение условия $A \ll \left(\frac{2\nu}{\omega}\right)^{1/2}$ или $\mathrm{Re} = \frac{U_0 \cdot A}{\nu} \ll 1$ (где U_0 — колебательная скорость частиц, Re — число Рейнольдса) приводит к значительному возрастанию скорости микропотоков $U_{зв}$ [60] и к изменению их формы и направления [61, 62]. Однако сдвиговая вязкость во всех случаях является первичной причиной генерации акустических микроциркуляций при наличии периодических движений среды. Следовательно, если ускорение процесса диффузии в реальных системах под действием ультразвуковых колебаний вызывается акустическими микропотоками, то оно представляет собой явление второго порядка малости, так как возникает в результате неидеальности и неоднородности среды, в которой распространяется звуковая волна.

в) Диффузия через пористые перегородки

В отличие от диффузии в свободной жидкости, процесс диффузионного переноса вещества через мембраны происходит при наличии твердой среды, которая, с одной стороны, создает пограничные слои, где жидкость обладает малой подвижностью и большей кинематической вязкостью, чем в свободном объеме, и с другой,— устраняет конвективный перенос вещества в направлении диффузии. При изучении процесса диффузии в акустическом поле использовались различные естественные [18-20, 22-23], клеточные [21, 24] и искусственные тонкие мембраны [13-16, 19, 25] с различной диффузионной проницаемостью, а также толстые пористые перегородки [11].

Опыты по диффузионному проникновению ионов различных солей через мембраны в лабораторных условиях, как правило, проводят путем разделения пористой диафрагмой двух заданных объемов жидкости, в одном из которых жидкость свободна от диффундирующего вещества. Так как процесс транспортировки частиц идет сравнительно медленно и, кроме того, с обеих сторон перегородки всегда существуют макроскопические течения, обусловленные естественной конвекцией [32], то при непродолжительном времени диффузии можно считать, что с одной стороны мембраны имеется постоянная во всем объеме (кроме пограничного слоя)

концентрация ионов электролита, а с другой ее стороны — концентрация диффундирующего вещества практически близка к нулю. Поэтому можно полагать, что по сторонам перегородки существует источник и сток вещества с приблизительно постоянным градиентом концентрации, позволяющим описывать процесс диффузии через мембраны в указанных условиях в терминах диффузионных сопротивлений [31].

Коэффициент проницаемости диафрагмы вводится как отношение $\theta = D_м/d$, где d — толщина мембраны, $D_м$ — коэффициент диффузии ионов внутри мембраны. Величина, обратная θ, представляет собой диффузионное сопротивление перегородки. Подобным же образом определяется диффузионное сопротивление пограничного слоя. Тогда по аналогии с [31] суммарное диффузионное сопротивление мембраны будет

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\theta} - \frac{2\delta}{D_ж}, \qquad (2)$$

где β — константа скорости диффузии через перегородку; $D_ж$ — коэффициент диффузии ионов в жидкости; δ — толщина пограничного диффузионного слоя [32].

Величина $D_ж$ характеризует молекулярную диффузию вещества в жидкости и, как было показано выше, не может меняться при воздействии акустических колебаний. Коэффициент диффузии в мембране $D_ж$ есть линейная функция общей пористости W мембраны [36], изменение которой возможно только в связи с увеличением набухаемости материала мембраны в поле ультразвуковых волн. Такое предположение было высказано в работе [19]. Однако оно не нашло экспериментального подтверждения в опытах с гелем желатины [50]. Кроме того, ряд исследователей отмечает, что проницаемость используемых мембран после облучения ультразвуком остается неизменной [16, 20, 22, 24] или меняется незначительно в результате их нагрева в ультразвуковом поле [18]. После длительного и интенсивного озвучивания возможно необратимое изменение проницаемости мембран [16, 18], вследствие деструкций органической основы перегородки.

Таблица I

№ п/п	Диффундирующее вещество	Температура, °C	Тип мембраны	Толщина мембраны, *мк*	Средний радиус пор, *ммк*	θ, *см/сек*	Ультразвук: частота, *кгц*	Ультразвук: интенсивность, *вт/см²*	$\frac{\Delta C}{C_s}$
1	$Na_2C_2O_4$	18	Целлофан	26	2	$3{,}5\cdot10^{-4}$	830	2,3	2,63
2	$Na_2C_2O_3$	20	Желатина 5%	150	10	$0{,}95\cdot10^{-4}$	1200	6	3,3
3	$Na_2C_2O_4$	18	Кожа лягушки	30	—	$0{,}6\cdot10^{-4}$	830	2,3	0,77
4	$Na_2C_2O_4$	18	Пергамент	60	25	$0{,}45\cdot10^{-4}$	830	2,3	0,68
5	$CuSO_4$	15	Бычий пузырь	1000	20	$0{,}6\cdot10^{-5}$	10,5	0,5	19
6	$CuSO_4$	20	Пористая керамика	5000	1000	$0{,}3\cdot10^{-5}$	13—22	1,0	31
7	KCl	25	Пористая керамика	1200	300	$1{,}2\cdot10^{-5}$	350	1,0	—

В табл. I приведены расчетные и справочные данные по мембранам, применявшимся в работах [11, 13–15, 22, 23]. Видно, что воздействие акустических колебаний высоких частот (№ 1, 2, 3 и 4) на процесс диффузии приводит к синхронному изменению ультразвукового относительного эффекта увеличения концентрации $\Delta C/C_s$ диффундирующих веществ

в течение одного часа и проницаемости мембраны θ при использовании различного рода перегородок.

С одной стороны, результат сопоставления заставляет сделать вывод, что проницаемость мембраны θ не является ответственной за изменение величины диффузии в ультразвуковом поле через тонкие перегородки и, с другой, указывает на уменьшение толщины диффузионного слоя δ при воздействии акустических колебаний. Действительно, предположим, что действие звука вызывает увеличение проницаемости θ, которая становится равной $\theta_{зв}$ при неизменной толщине диффузионного слоя δ, или, наоборот, уменьшение толщины диффузионного слоя δ до величины $\Delta_{зв}$ при неизменной проницаемости θ. Величина $\Delta_{зв}$ представляет собой суммарную толщину диффузионного слоя при совместном действии звука и естественной конвекции и равна:

$$\Delta_{зв} = \frac{\delta\delta_{зв}}{\delta_{зв}+\delta}, \tag{2a}$$

где $\delta_{зв}$ — толщина пограничного диффузионного слоя при воздействии ультразвуковых колебаний. Тогда из (2) и (2а) после несложных преобразований получим:

$$\left(\frac{\Delta C}{C_s}\right)_1 \approx \frac{\Delta\beta}{\beta} = \frac{\frac{\theta_{зв}}{\theta}-1}{\frac{2\delta\theta_{зв}}{D_ж}+1}, \tag{3}$$

$$\left(\frac{\Delta C}{C_s}\right)_2 \approx \frac{\Delta\beta}{\beta} = \frac{\frac{\delta}{\Delta_{зв}}-1}{\frac{D_ж}{2\theta\Delta_{зв}}+1}, \tag{4}$$

где $\Delta\beta = \beta - \beta_1$, β_1 — константа скорости диффузии в акустическом поле. Можно заметить, что с уменьшением проницаемости θ величина относительного ультразвукового эффекта $\Delta C/C_s$ в равенстве (3) растет, а в равенстве (4) падает. Данные табл. I для тонких мембран (№ 1, 2, 3, 4) согласуются только с равенством (4). Кроме того, имеются эксперименты, непосредственно подтверждающие факт воздействия ультразвука на пограничный диффузионный слой. Действительно, при осмотическом проникновении воды через диализную (полупроницаемую) тонкую мембрану в насыщенный раствор $CuSO_4$, когда не существует пограничного диффузионного слоя, не происходит сколько-нибудь заметного ускорения процесса под действием акустических колебаний (570 *кгц*, 2,2 *вт/см*^{2}) [17]. Следовательно, воздействие ультразвукового поля на диффузию электролитов через тонкие мембраны связано с уменьшением толщины диффузионного слоя на границе раздела жидкость — мембрана. С возрастанием интенсивности звука последний настолько уменьшает толщину диффузионного слоя, что имеет место неравенство $\delta_{зв} \ll \delta$, отчего $\Delta_{зв} \approx \delta_{зв}$. Тогда из равенства (4) имеем $\left(\frac{\Delta C}{C_s}\right)_\infty \approx \frac{2\theta\delta}{D_ж}$. Отсюда можно оценить толщину диффузионного слоя δ в отсутствие акустических колебаний. Из рис. 1 получим $\left(\frac{\Delta C}{C_s}\right)_\infty \approx 0{,}8$ (пунктир), что дает при $D_ж = 10^{-5}$ *см*^{2}*/сек* $\theta = 3{,}5\cdot10^{-4}$ *см/сек* (см. табл. I), $\delta \approx 0{,}025$ *см*. Толщина пограничного диффузионного слоя в условиях естественной конвекции имеет значение $\delta \approx 0{,}03$ *см* [32], т. е. наблюдается хорошее согласие с полученной нами величиной.

Вывод о воздействии ультразвука на пограничный диффузионный слой был сделан в работах [18, 21, 13–15, 23–25] на основании прямых или косвенных опытных данных. Однако при использовании толстых мембран

положение изменяется (см. табл. I, № 5, 6). По сравнению с тонкими мембранами, у толстых перегородок проницаемость θ очень мала, т. е. диффузионное сопротивление мембраны на порядок величины превышает сопротивление пограничного диффузионного слоя. Так как размеры ионов сульфита меди, сульфита и оксалата натрия по величине не превышают 3—4 Å, то замена одних частиц другими не может привести к резкому изменению проницаемости θ. Кроме того, нет существенного различия в общей пористости ($W \approx 45\%$) и диаметра пор толстых перегородок в сравнении с тонкими, например, целлофановой мембраной ($W \approx 55\%$). Поэтому малая величина θ для толстых перегородок обусловлена толщиной мембраны, которая имеет значительную величину, как это можно видеть из табл. I. Следовательно, уменьшение толщины пограничного диффузионного слоя в акустическом поле не может привести к заметному изменению процесса диффузии через толстые мембраны.

Тем не менее при действии ультразвуковых колебаний в рассматриваемом случае имеет место резкое возрастание величины относительного ультразвукового эффекта $\Delta C/C_s$ по сравнению с таковым в тонких перегородках. При этом с уменьшением коэффициента проницаемости θ толстых мембран (табл. I, № 5 и 6) происходит рост величины $\Delta C/C_s$, из чего следует согласие с равенством (3), а не с равенством (4), как это было для тонких мембран. Следовательно, в процессе диффузии через толстые перегородки, когда ограничителем скорости процесса массопереноса является проницаемость мембраны, ускорение транспортировки вещества происходит за счет изменения величины коэффициента проницаемости θ диафрагмы в акустическом поле.

Последнее может быть связано с наличием у толстых мембран более крупных пор. Из таблицы видно, что замена одного диффундирующего вещества другим и переход к низкочастотным ультразвуковым колебаниям не приводит к существенному изменению величины $\Delta C/C_s$ (табл. I, № 4, 5). Для мембран со средним радиусом пор 2 *ммк* переход от тонкой диафрагмы (табл. I, № 1) к толстой (целлофан толщиной 1000 *мк*) совершенно снимает эффект воздействия ультразвуковых колебаний частоты 175—800 *кгц* [16]. Применение толстых мембран с более крупным размером пор резко увеличивает ультразвуковой эффект $\Delta C/C_s$ (табл. I, № 5, 6), хотя проницаемость этих диафрагм существенно не отличается от проницаемости других мембран, приведенных в табл. I.

Наблюдаемый факт ускорения процесса диффузии через керамическую пористую перегородку объясняется в работах [9, 11] с точки зрения разрушения акустическими колебаниями квазикристаллических неоднородностей жидкой среды и резонансного взаимодействия звука с порами керамики. Это мнение основывается на том соображении, что ускорение имеет место только в импульсном (широкополосном) режиме облучения диффузионной системы; непрерывное озвучивание не приводит к заметному воздействию на рассматриваемый процесс. При этом авторами была выбрана интенсивность звука (10^{-3} *вт/см*^{2}) в непрерывном режиме, значительно меньшая пороговой интенсивности, при которой может наблюдаться воздействие акустических колебаний на гетерогенные процессы. Поэтому отсутствие ускорения процесса диффузии через пористую керамику при непрерывном озвучивании нельзя считать экспериментально установленным фактом.

Автор настоящего обзора считает, что более реальной причиной большой величины ультразвукового эффекта $\Delta C/C_s$ при ускорении диффузии через толстые крупнопористые мембраны является увеличение диффузионной проницаемости диафрагмы в результате возникновения в ее порах акустических микропотоков. Образование таких потоков прин-

ципиально возможно при наличии периодического смещения частиц жидкости, заполняющей полости диафрагмы, относительно поверхности их стенок, особенно у краев и изгибов самих пор.

Относительные периодические колебания жидкости внутри пористой керамики действительно имеют место, так как в работах [33, 34] наблюдалось возникновение переменного электрокинетического потенциала в 0,001 N растворе KCl в ультразвуковом поле при введении между электродами пористой керамической перегородки (табл. I, № 7), заполненной той же жидкостью. Аналогичное явление было описано в работах Никитина [35], который обнаружил электрокинетический потенциал на некоторых органических мембранах, указав на его звукоэлектрохимическую природу.

Расчет абсолютной величины переменного электрокинетического потенциала по стационарному потенциалу протекания Гельмгольца — Смолуховского для пористых тел [36] *), если основываться на величине амплитуды давления ультразвуковой волны p_0 (1,77 *атм*), приводит к значению потенциала, который в 2,5 раза больше потенциала, обнаруженного экспериментально [33]. Завышенная величина расчетного потенциала обусловлена тем, что разность давлений Δp, приложенная к противоположным концам капилляров пористой мембраны, не равна амплитудному значению акустического давления p_0. Необходимо учитывать акустические свойства мембран (табл. II), например, их отражающую способность, и кроме того, сравнимость толщины диафрагмы d с длиной волны λ в ее материале, отчего перепад давлений на перегородке будет

$$\Delta p = 2p_0 D_p \sin \frac{\pi d}{\lambda}, \tag{5}$$

где D_p — коэффициент прохождения звука через пористую диафрагму.

В табл. II приведены значения D_p для рассматриваемых мембран, а также частоты резонанса f_p, при которых диафрагмы совершенно прозрачны для звуковых волн, т. е. когда коэффициент прохождения становится равным единице ($D_p = 1$).

Таблица II

№ п/п	Тип мембраны	Плотность, *г/см*³	Модуль Юнга, *дин/см*²	D_p	f_p, *Мгц*	$f_п$, *Мгц*
1	Целлофан	1,07	$4 \cdot 10^{10}$	1	39	400
2	Желатина 5%	1,0	$2 \cdot 10^{10}$	1	4,7	200
3	Кожа лягушки	~1,1	10^{10}	—	32	—
4	Пергамент	1,15	$3 \cdot 10^{10}$	1	13	50
5	Бычий пузырь	1,2	$3 \cdot 10^{10}$	1	0,8	68
6	Пористая керамика . .	1,3	$7 \cdot 10^{10}$	0,95	0,25	0,3
7	Пористая керамика . .	1,3	$8,6 \cdot 10^{10}$	0,5	1	0,6

Для пористой керамики (табл. I и II, № 7), примененной в работах [33, 34], $D_p = 0,5$, $d = 0,12$ *см*, $\lambda = 0,735$ *см*. На основании соотношения (5) получим $\Delta p = p_0/2,4$, т. е. фактическая разность давлений по обе

*) Уравнение Гельмгольца — Смолуховского при условии $r \gg \delta'$ имеет вид

$$E = \frac{\zeta \varepsilon \Delta p}{84,77 \cdot 10^7 \eta \varkappa},$$

где ζ — потенциал двойного электрического слоя, ε — диэлектрическая постоянная, Δp — разность давлений, приложенная к противоположным концам капилляра, $\varkappa$ — удельная проводимость жидкости, r — радиус пор, δ' — толщина двойного электрического слоя.

стороны мембраны примерно в два с половиной раза меньше амплитуды звукового давления, что устраняет несоответствие, указанное выше. Следовательно, можно считать, что уравнение Гельмгольца — Смолуховского хорошо описывает акустический электрокинетический потенциал, возникающий в пористой диафрагме. Поэтому для определения величины колебательной скорости $U_к$ частиц жидкости на оси капилляров пористой диафрагмы может быть использован закон Пуазейля [36]:

$$U_к = \frac{\Delta p r^2}{4\pi\, d\nu}, \tag{6}$$

при условии, что радиус капилляра r меньше или сравним с длиной вязкой волны λ' [39], т. е. $r \leqslant \frac{\lambda'}{\pi}$, где $\lambda' = \sqrt{\frac{4\pi\nu}{f}}$, f — частота внешнего воздействия. Граничные значения частот $f = f_p$, ниже которых применимо равенство (6), приведены в табл. II для всех указанных нами типов мембран.

Для пористой керамики № 7 при интенсивности звука в 1 *вт/см*^{2} ($p_0 = 1{,}77$ *атм*) на основании (6) имеем $U_к = 4{,}36 \cdot 10^{-2}$ *см/сек*. Так как в реальных мембранах капилляры произвольно изогнуты, и их края имеют заметный радиус кривизны, то можно считать, что внутри пор происходит обтекание периодическим потоком цилиндрической или шаровой поверхности, причем амплитуда колебаний осциллирующего потока A значительно меньше радиуса кривизны r_0 неоднородностей изгибов внутренней поверхности капилляров. Поэтому скорость конвективных микропотоков внутри и у краев мембраны может быть выражена [37, 38] равенством

$$v_{эв} = \frac{3}{4\pi} \frac{U_к^2}{f r_0}. \tag{7}$$

Считая радиус кривизны r_0 по порядку величины сравнимым с радиусом капилляра r пористой мембраны, получим на основании табл. I для диафрагмы № 7 $v_{эв} = 5 \cdot 10^{-5}$ *см/сек*. Так как коэффициент проницаемости θ характеризует скорость транспортировки растворенного вещества через мембрану, то очевидно $\theta_{эв} \approx v_{эв}$, и для той же керамики № 7 в ультразвуковом поле проницаемость будет равна $\theta_{эв} = 5 \cdot 10^{-5}$ *см/сек*. В отсутствие внешнего воздействия ее коэффициент проницаемости, как видно из табл. I, равен $\theta = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ *см/сек*, т. е. примерно в пять раз меньше. Таким образом, можно считать, что акустические колебания действительно могут увеличивать проницаемость толстых крупнопористых мембран в результате ускорения переноса диффундирующего вещества за счет генерации конвективных микропотоков в их порах.

Из равенств (6) и (7) можно заметить, что скорость микропотоков $v_{эв}$ и, следовательно, проницаемость мембраны $\theta_{эв}$ сильно зависит от радиуса пор мембраны (пропорционально r^3) и сравнительно слабо от ее толщины d. Поэтому при переходе от толстых мембран к тонким эффект увеличения проницаемости пористой перегородки в ультразвуковом поле должен резко упасть. Расчет скорости микропотоков $v_{эв}$ в порах наименее проницаемой пергаментной мембраны (табл. I, № 4) дает величину $\theta_{эв} = v_{эв} = 4 \cdot 10^{-6}$ *см/сек*, т. е. в десять раз меньшую ее проницаемости θ в отсутствие акустических колебаний.

Изменение диффузионной проницаемости диафрагм в акустическом поле должно, вероятно, происходить в узле давления стоячей звуковой волны, т. е. в области наибольшего значения градиента звукового давления dp/dx. Для переменного электрокинетического потенциала мембраны этот факт действительно имеет место [34], тогда как о проницаемости пори-

стых перегородок таких сведений в литературе не было. Тем не менее это обстоятельство не может заставить нас думать, что за увеличение проницаемости крупнопористых мембран может быть ответствен не градиент звукового давления, а колебательное смещение частиц в звуковом поле, местоположения максимумов амплитуды которых в пространстве, где распространяется волна, совпадают. Колебательное смещение частиц жидкости относительно стенок пор мембраны за счет прохождения звуковой волны не может существовать в капиллярах с радиусом $r \leqslant \lambda'/\pi$, как указывалось выше. Из табл. II можно заключить, что колебательное смещение жидкости не имеет места в порах всех приведенных там диафрагм. Относительное смещение сред могло возникнуть только в результате продавливания жидкости через капилляры мембран из-за разности давления Δp, приложенного к их концам по обе стороны диафрагмы.

Градиент переменного звукового давления на толщине пористой диафрагмы $\Delta p/d$, когда последняя соизмерима с длиной волны, на основании равенств (5), (6) и (7) периодически зависит от частоты внешнего воздействия f как $\sin\frac{\pi d}{\lambda} = \sin\frac{\pi f d}{C_а}$. Поэтому скорость акустических микропотоков $v_{зв}$ внутри пор, а следовательно, и проницаемость $\theta_{зв}$ крупнопористых мембран должна изменяться с частотой как $\frac{1}{f}\sin^2\left(\frac{\pi f d}{C_а}\right)$. В низкочастотном ультразвуковом диапазоне, когда $d \ll \lambda$, $\sin^2\left(\frac{\pi f d}{C_а}\right) \approx \left(\frac{\pi f d}{C_а}\right)^2$, и проницаемость θ линейно увеличивается с ростом частоты.

Необходимо обсудить еще одно обстоятельство, имеющее значение при изменении диффузионной проницаемости толстых крупнопористых керамических мембран в акустическом поле. Сжимаемость $Q = \frac{1}{\rho C_а^2}$ ($C_а$ — скорость звука в среде) воды, органических веществ и полимеров имеет один и тот же порядок величины, тогда как твердые тела и, в частности, керамическая мембрана обладают сжимаемостью примерно в десять раз меньшей. Поэтому относительное колебательное смещение внутрипоровой жидкости под действием ультразвуковых колебаний будет слагаться из периодического продавливания ее через поры керамики по закону Пуазейля и относительного периодического движения, возникающего в результате различия коэффициентов объемного расширения жидкости и остова мембраны. В последнем случае минимум смещения должен располагаться в средней плоскости, а максимумы по сторонам мембраны. Следовательно, можно ожидать возрастания величины относительной колебательной скорости частиц жидкости по толщине керамической перегородки, от середины к ее периферийным поверхностям, аналогично поведению переменного электрокинетического потенциала протекания в ультразвуковом поле, наблюдавшемуся в работе [34].

В связи со всем сказанным выше возможно ожидать в ультразвуковом поле значительного ускорения диффузионного переноса влаги внутри воздушно-пористых тел в процессе сушки материала, если влага в капиллярах находится в виде пара. Большое различие в сжимаемости насыщенного влагой воздуха и твердого тела приведет к возникновению достаточно большого колебательного движения воздуха относительно стенок пор. Последнее вызовет резкое увеличение переноса влаги внутри капиллярно-пористого тела под действием акустических колебаний. Радиус пор, при которых возможно такое ускоряющее действие ультразвука, может быть рассчитан по формулам (6) и (7) для конкретных материалов и условий эксперимента.

г) Диффузия в ограниченные тела пластинчатой и цилиндрической формы

В процессе диффузии через мембраны обычно не учитывается время заполнения ее диффундирующим веществом, так как оно мало́ по сравнению с длительностью всего опыта или в условиях эксперимента мембрана предварительно насыщается раствором электролита. Если свободное от каких-либо ионов тело ограниченных размеров опускается в раствор электролита постоянной концентрации C_0, то происходит постепенное проникновение в него диффундирующего вещества. Наличие источника вещества в виде постоянной во времени начальной концентрации C_0 не компенсируется в данном случае стоком из-за его отсутствия в такой диффузионной системе, отчего диффузию в ограниченное тело, в отличие от мембран, нельзя рассматривать в терминах диффузионных сопротивлений. Поэтому для тел пластинчатой и цилиндрической формы определяется общее количество вещества $\overline{C}$, прошедшее в пластину за время t, на основании решения уравнения диффузии [51]. Полагая, что скорость транспортировки вещества зависит только от коэффициента внутренней диффузии $D_м$ [29], имеем

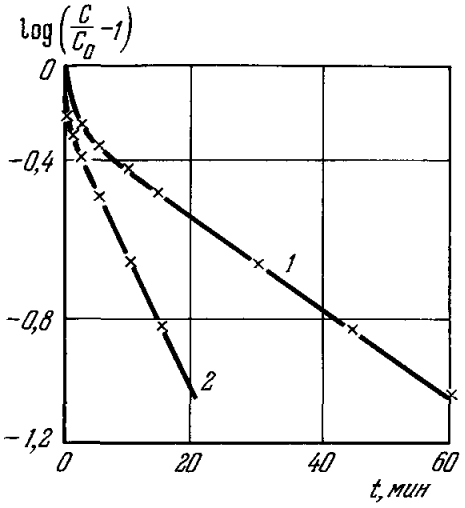

Рис. 5.

$$\frac{\overline{C}}{C_0} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} e^{-\frac{D_м(2n+1)^2\pi^2 t}{4h}}, \qquad (8)$$

где h — толщина пластины, $n = 0, 1, 2, \ldots$

При сравнительно большом времени диффузии t достаточно учесть первый член разложения в равенстве (8) при $n = 0$.

В работе [29] получена зависимость (рис. 5, кривая *1*) величины $\log\left(\frac{\overline{C}}{C_0}-1\right)$ в функции времени t для диффузии раствора радоната NaSCN концентрации $C = 0{,}1\%$ (температура 20° С) в сарториальную мышцу лягушки пластинчатой формы. Аналогичная кривая найдена для гастроцнемиальной мышцы цилиндрической формы. Из равенства (8) следует, что наклон прямолинейной части кривой *1* рис. 5 определяет коэффициент внутренней диффузии, равный для обеих мышц $D_м = 0{,}6 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*, т. е. примерно в 1,5 раза меньше коэффициента диффузии радонат ионов в свободной жидкости [29]. Воздействие ультразвуковых колебаний частоты 800 *кгц* (2,5 *вт/см²*) (рис. 5, кривая *2*) приводит к возрастанию коэффициента внутренней диффузии (изменение наклона прямолинейной части кривой) приблизительно в четыре раза ($D_м^{зв} \approx 2{,}4 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* [29]), т. е. делает его больше коэффициента диффузии в свободной неподвижной жидкости. Этот факт указывает на то, что изменение коэффициента диффузии $D_м$ в ультразвуковом поле связано с возникновением акустических микропотоков внутри мышцы.

Мышца лягушки состоит из отдельных волокон, связанных между собой рыхлой соединительной тканью. Средний радиус волокна мышцы

равен примерно 10—15 *мк* [40], поэтому можно принять, что радиус пор рыхлой соединительной ткани имеет величину приблизительно 0,5—1 *мк*. Такая пористая внутренняя область мышцы находится в свободной диффузионной связи с окружающей средой. Следовательно, аналогично толстым крупнопористым мембранам в рассматриваемом случае увеличение коэффициента внутренней диффузии $D_м$ при действии ультразвуковых колебаний может происходить за счет микропотоков, возникающих внутри пор соединительной ткани мышцы. Из равенств (5), (6) и (7) коэффициент диффузии внутри мышцы при воздействии звука будет

$$D_м^{зв} = v_м \frac{h}{2} = \frac{3p_0^2 D_p^2 r_0^2}{16\pi^3 \nu^2 C_а} \frac{\sin\left(\frac{\pi h}{\lambda}\right)}{\frac{\pi h}{\lambda}}. \qquad (9)$$

Полагая $r_0 = 0{,}5$ μ, $h = 0{,}05$ *см*, при $D_p = 1$, $C_а = 1{,}55 \cdot 10^{-5}$ *см/сек* и интенсивности 2,5 *вт/см*^{2} из равенства (9) получим $D_м^{зв} \approx 2{,}8 \cdot 10^{-4}$ *см*^{2}*/сек*, что в рассматриваемом случае является приемлемым значением величины коэффициента диффузии в мышце при наличии звукового поля, так как $D_м^{зв}$ зависит от третьей степени радиуса капилляров r_0, т. е. от их объема. Отсутствие в литературе данных о размерах пор и общей пористости мышцы лягушки не позволяет сделать более точные расчеты на основании формулы (9).

Фактически предположение о зависимости скорости процесса от коэффициента внутренней диффузии в мышце $D_м$, сделанное в работе [29], справедливо только по прошествии некоторого времени с начала диффузии, так как в первый момент течение процесса определяется условиями транспортировки вещества в жидкой среде (наклон начального участка кривой *1* рис. 5). При действии ультразвука эти условия меняются (наклон начального участка кривой *2* рис. 5) вследствие возрастания градиента концентрации на границе раздела фаз, изменяющего тем самым дальнейший ход транспортировки вещества в ультразвуковом поле.

Увеличение градиента концентрации в ультразвуковом поле, как мы видели выше, происходит в результате уменьшения толщины пограничного диффузионного слоя. Поэтому решение в виде (8) не полностью применимо к результатам работы [29] и, следовательно, необходимо описывать процесс диффузии при действии ультразвука решением диффузионного уравнения для среды, состоящей из ограниченного твердого тела и окружающего его тонкого слоя неподвижной жидкости. К сожалению, в литературе нет сообщений об исследовании воздействия ультразвука на процесс диффузии в тела ограниченных размеров с микропористой структурой, для которых можно строго считать, что коэффициент диффузии в ультразвуковом поле $D_м$ остается постоянным.

д) Диффузия в полубесконечную среду

Если у мембраны одну из границ раздела отодвинуть в бесконечность, то мы будем иметь полубесконечную диффузионную систему. При наблюдении за диффузией в такой системе определяют количество вещества, проникающее в твердую фазу. Процесс диффузии в протяженную среду, как и в ограниченное тело, обусловливается не двумя, а одной границей раздела фаз, в отличие от переноса вещества через мембрану. Аналогично диффузии в ограниченное тело процесс диффузии в полубесконечную среду нельзя описывать с помощью диффузионных сопротивлений. Поэтому необходимо использовать решение общей задачи нестационарной

диффузии в полубесконечную среду, в зависимости от условий опыта, прибегая к тем или иным упрощениям.

Если твердая среда, в которую происходит диффузия, не является крупнопористым образованием, то, как и в случае мембран, можно считать, что коэффициент внутренней диффузии $D_м$ не меняется в акустическом поле и эффект воздействия зависит только от изменения условий диффузии в жидкости. Поэтому в результате воздействия ультразвуковых колебаний частоты 20 *кгц* на диффузию раствора $CuSO_4$ в 0,65% гель агар-агара [23, 24] и 5% гель желатины [30] происходит уменьшение толщины пограничного диффузионного слоя, причем скорость процесса диффузии в такие микропористые среды возрастает в 2—3 раза. Это следует из того факта, что при замене диффузионной системы раствор электролита — гель системой гель (пропитанный электролитом) — гель эффект ускорения диффузии исчезает [23-24, 30, 50]. Следовательно, с одной стороны, ультразвук не изменяет внутреннего коэффициента диффузии протяженной микропористой среды и, с другой, как и в случае тонких мембран, воздействует на пограничный диффузионный слой, существующий на границе раздела фаз.

Для сложной среды, состоящей из двух полубесконечных пространств, разделенных слоем толщины δ, концентрация вещества C_2, продиффундировавшего из жидкой среды в твердую, дается [51] решением уравнения диффузии в виде

$$C_2 = \frac{2C_0}{1+\sqrt{\frac{D_м}{D_ж}}} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \operatorname{erf} c \frac{(2n+1)\delta + \sqrt{\frac{D_ж}{D_м}} S_п}{2\sqrt{D_ж t}},$$

где

$$\alpha = \frac{1-\sqrt{\frac{D_ж}{D_м}}}{1+\sqrt{\frac{D_ж}{D_м}}},$$

n — целое число, $S_п$ — расстояние от границы раздела в глубь твердой среды, $\operatorname{erf} c = 1 - \operatorname{erf}$, erf — функция ошибок. Считается при этом, что во всем объеме раствора в течение эксперимента поддерживается постоянная начальная концентрация C_0 за счет естественной конвекции жидкости.

Действие ультразвуковых колебаний интенсивности I приводит к уменьшению толщины пограничного диффузионного слоя [50], который при $n = 0$ равен

$$\delta = 2\sqrt{D_1 t} \operatorname{erf} c^* \left[\frac{C_2\left(1+\sqrt{\frac{D_2}{D_1}}\right)}{2C_0}\right] - \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} S_п, \qquad (10)$$

где $\operatorname{erf} c^*$ — обратная функциональная зависимость по отношению к $\operatorname{erf} c$.

На основании равенства (10) может быть подсчитано и представлено графически относительное изменение концентрации $\Delta C/C_s$ на расстоянии от границы раздела фаз $S_п = 0{,}03$ *см* для времени $t = 4$ *мин* в зависимости от интенсивности звука I (рис. 1, кривая 2) при диффузии электролита в полубесконечный образец желатинового геля. Синхронное поведение величин $\Delta C/C_s$ с ростом ультразвуковой интенсивности на рис. 1 (кривые *1* и *2*) указывает на единую причину изменения диффузионной проницаемости в звуковом поле при диффузии в полубесконечную среду и в случае диффузии через тонкие микропористые мембраны.

3. ДИФФУЗИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИЕ СРЕДЫ

а) Одиночные клетки

Применение ультразвуковых колебаний в биологии и медицине привело к массе научных работ, посвященных воздействию звука на различные биологические объекты [64]. В частности, неоднократно обращались к проблеме возможности ускорения в ультразвуковом поле проникновения растворов различных веществ в одиночные клетки, живые и мертвые ткани, в мускулы и органы и т. д. Ввиду некоторых специфических особенностей и сложности строения биологических систем до сих пор не удалось составить сколько-нибудь ясного представления об активирующем действии ультразвукового излучения малой интенсивности, когда в озвучиваемых объектах не наблюдается необратимых нарушений.

Одиночная биологическая клетка представляет собой некоторый замкнутый микрообъем, поддерживающий обмен веществ с окружающей средой. Содержимое каждой клетки отдалено от этой среды тонкой ультрапористой перегородкой, которая состоит из пористой оболочки толщиной примерно около 150 Å, обеспечивающей механическую прочность клетки, и биологической мембраны толщиной 60—80 Å, регулирующей обмен веществ между протоплазмой клетки и внешней средой. Клеточная оболочка пронизана порами диаметром в несколько миллимикрон, тогда как биологическая мембрана, расположенная на внутренней стороне оболочки, не имеет их совсем, если не считать промежутка в 5—6 Å в частоколе липоидных молекул, образующих биологическую мембрану [65]. Протоплазма клетки состоит из коллоидного раствора, формирующегося в вокуоли, где почти вся жидкость находится в связанном состоянии. Следовательно, скорость диффузионного переноса веществ в отдельную клетку будет определяться как проницаемостью биологической мембраны, так и диффузионной способностью внутриклеточной жидкости.

Существует мнение [65], что основную роль в избирательной клеточной проницаемости играет протоплазма как система комплексных коацерватов, способная накапливать в больших количествах ионы калия, которые находятся там в адсорбционно-связанном состоянии. Такая протоплазма может образовывать структурированные жидкости или псевдогели, имеющие структурную вязкость и тиксотропные свойства [66, 67]. Какое-либо внешнее механическое воздействие может разрушить гелеобразную структуру клеточной протоплазмы, освобождая, с одной стороны, связанные комплексными коацерватами ионы калия и, с другой, уменьшая вязкость среды и, следовательно, коэффициент диффузии в ней.

Воздействие ультразвуковых колебаний на тиксотропные жидкости и гели наблюдалось давно [66]. Коллоидные жидкости в звуковом поле уменьшают вязкость [68, 70] без деструкции полимерных частиц, а гели переходят обратимо в золь [67], временно теряя структурные свойства. Облучение ультразвуком частоты 800 *кгц* геля из 6—7% желатины (освобожденный от бромистого серебра фотослой), пропитанного 5%-ным раствором двухромовокислого калия, приводит к ускорению образования колец Лизиганга [69]. Тиксотропное действие ультразвука в этом случае, очевидно, вызывает увеличение коэффициента диффузии ионов электролитов в желатине и, следовательно, скорости течения периодической реакции.

Для физико-химического периодического процесса число наслоений K зависит от коэффициента диффузии $D_г$ компонент реакции в среде [71]:

$$K = K_0 D_г = K_0 D_0 e^{-\frac{Q_р}{kN_0T}}, \qquad (11)$$

где K_0 — постоянная; D_0 — коэффициент диффузии ионов в воде; $Q_р$ — энергия разрыва структурных связей сетки геля (энергия активации); k — постоянная Больцмана; N_0 — число молекул желатины в 1 *см*³.

Энергия связи структурно-дисперсионных дальнодействующих сил в сетке геля равна $Q_{дисп} \approx 10^{-13}$ *эрг/связь* [72, 73]. Число молекул в 6% геле желатины, приходящихся на 1 *см*³, равно $N_0 = 2{,}14 \cdot 10^{15}$ *молекул/см*³. Считая, что у одной молекулы возникает по крайней мере две поперечные связи, имеем число связей $N_c = 4{,}3 \cdot 10^{15}$ *см*⁻³, а средняя плотность энергии, необходимая для разрушения наиболее вероятных структурных связей, будет равна $Q_0 = Q_{дисп} N_c = 4{,}3 \cdot 10^2$ *эрг/см*³.

Однако структурные связи носят статистический характер, и поэтому распределение величин энергий взаимодействия молекул подчиняется нормальному закону. Следовательно, нарушение дальнодействующих вандер-ваальсовых сил притяжения под действием внешней силы будет частично происходить при энергиях ниже, чем Q_0. Тогда энергия, необходимая для разрешения структуры геля, может быть выражена в виде

$$Q_р = Q_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{Q_0}{Q_x}\right), \qquad (12)$$

где $\operatorname{erf} \frac{Q_0}{Q_x}$ — интеграл ошибок; Q_x — величина энергии внешнего воздействия. Для ультразвуковых колебаний $Q_x = \frac{I}{C_а}$ и $Q_0 = \frac{I_0}{C_а}$, откуда $I_0 = 6{,}5$ *вт/см*³. Исходя из равенств (11) и (12), мы можем описать процесс образования колец Лизиганга в случае предварительного облучения среды ультразвуком интенсивности I. Представленное на рис. 6 относительное изменение $\Delta K/K$ количества колец Лизиганга от интенсивности предварительного девятиминутного озвучивания построено по данным работы[69]. Равенства (11) и (12) очень хорошо описывают кривую рис. 6, причем угловой коэффициент наклона прямой $\varphi_0 = \frac{Q}{kN_cT}$ в системе координат $\ln\left(\frac{\Delta K}{K_0} + 1\right)$ в функции $\operatorname{erf} I_0/I$ оказывается равным $\varphi_0 = 3{,}2$. Оценка этого коэффициента при $T = 293°$, $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град* и значениях величин N_c и Q_0, полученных выше, дает $\varphi_0 = 3{,}8$, что указывает на правильность исходных предпосылок, принятых при объяснении тиксотропного действия акустических колебаний.

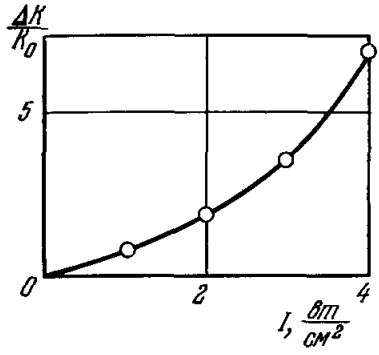

Рис. 6.

Таким образом, энергии ультразвука средней интенсивности вполне достаточно для нарушения структурного состояния некоторых коллоидных систем, полученных из растворов малой концентрации высокоорганических соединений. С ростом количества желатины средняя энергия разрыва Q_0 будет возрастать за счет увеличения числа связей в сетке геля, отчего нарушение акустическими колебаниями структуры станет настолько малó, что его действие практически не отразится на состоянии среды. Поэтому концентрированные гелеобразные структуры в макрообъеме не проявляют тиксотропии при обычном встряхивании стакана рукой, тогда как слабо концентрированные гели и коллоидные растворы легко переходят в золь при слабом постукивании по стакану [67]. Близкие им по свойствам коацерваты клеточной протоплазмы, находящиеся в микрообъеме клетки, не нарушают своего состояния от встряхивания биологической ткани, но при периодическом массировании одиночной клетки

микрощупом происходит разрушение структурированного состояния плазменного коацервата [67]. Поэтому помещение биологической клетки в ультразвуковое поле безусловно повлечет за собой переход протоплазмы из геля в золь [79], отчего ранее адсорбционно связанные ионы станут свободными.

В красных кровяных клетках человека такими ионами являются ионы калия в концентрации $C_э = 90$ *мг·моль/л*. Эритроциты в физиологическом растворе поваренной соли сохраняют эту концентрацию ионов продолжительное время, но при озвучивании ультразвуком частоты 1 *Мгц* обратимо понижают ее, отдавая катионы калия в раствор. На рис. 2 (кривая *1*) приведена зависимость относительного изменения концентрации ионов калия $C/C_э$ в окружающем растворе от интенсивности звука в среде [25]. Видно, что характер поведения величины $C/C_э$, где C — концентрация ионов калия в растворе, с ростом интенсивности звука I аналогичен такой же зависимости в случае образования колец Лизиганга (см. рис. 6). Поэтому нужно, по-видимому, считать, что структурные свойства клеточной плазмы могут быть описаны экспоненциальным множителем равенства (11), где интеграл ошибок будет выражать статистическое распределение величин энергии разрешения структурных связей коацервата протоплазмы клетки для континуума эритроцитов кровяной сыворотки. При $I_0 = 3$ *вт/см*^{2} ($E_0 = 2\cdot10^2$ *эрг/см*^{3}) кривая *1* рис. 2 очень хорошо следует равенству (11), причем угловой коэффициент наклона прямой в системе координат $\ln C/C_э$ в функции интеграла ошибок $\mathrm{erf}\, I_0/I$ оказывается равным 3,5. Таким образом, ультразвуковые колебания могут вызвать обратимое тиксотропное разрушение плазменного коацервата клетки и приводить к освобождению ионов калия от адсорбционных связей с белковыми молекулами протоплазмы и переходу этих ионов в плазменную воду с последующим выделением в раствор путем диффузии через мембрану и оболочку эритроцита.

Однако коацерватная теория клетки не находит всестороннего экспериментального обоснования, особенно в области способности клетки накапливать в себе большое количество некоторых ионов. Хотя давно существовавшая теория полупроницаемой клеточной мембраны недавно [65] стала подвергаться сомнениям, тем не менее не исключено, что роль электробиологической перегородки в активном переносе ионов калия внутри клетки является основной, а может быть, даже исключительной [74]. По этой теории биологическая мембрана, расположенная на внутренней стороне оболочки клетки, обладает электрическими свойствами пропускать ионы калия только в одном направлении, работая как электрический мембранный насос. Оболочка клетки ведет себя как пассивная микропористая перегородка, проницаемая для всех ионов. При действии акустических колебаний, как установлено выше, проницаемость такой диафрагмы не изменяется. Следовательно, с точки зрения мембранной теории, уменьшение внутренней концентрации ионов калия в эритроцитах человека при облучении ультразвуком должно быть связано с изменением свойств полупроницаемости биологической мембраны.

В описанных выше экспериментах по ускорению процесса диффузии через живые и мертвые органические диафрагмы последние не ставились в такие опытные условия, при которых можно было бы установить способность акустических колебаний изменять величину их полупроницаемости. Однако отсутствие изменения микропористых мембран в ультразвуковом поле заставляет думать, что их свойство избирательного пропускания ионов остается постоянным при озвучивании. На это указывают опыты, проведенные с диализной мембраной [17], составлявшей вместе с насыщенным ионами медного купороса коллоидным раствором по одну из ее сторон

осмотическую ячейку. Действие звуковых волн (частота 570 *кгц*) интенсивности 2,2 *вт/см*^{2} не влияет на осмотический перенос жидкости в такой полупроницаемой системе и, следовательно, не изменяет однонаправленной диффузии ионов меди и SO_4^{--} в противоположном направлении.

Если опираться на механизм переноса ионов калия в одиночных живых клетках, предложенный в работе [74], то насосное действие биологической мембраны определяется не только ее электрическим зарядом, как это имеет место для полупроницаемых перегородок, но и наличием аденозинтрифосфорной кислоты, способной образовывать на внешней стороне клеточной мембраны с ионом калия нейтральную молекулу, свободно проникающую внутрь эритроцита. Соприкасаясь с плазмой клетки, эта молекула освобождает ион калия в содержимое клетки и, соединяясь с ионом натрия, сразу метаболирует до нейтральной молекулы, способной уже диффундировать к внешней стороне мембраны. Аденозинтрифосфорная кислота (АТФ) должна располагаться на внутренней поверхности клеточной мембраны, чтобы создавать суммарный поток катионов — *либо поглощение калия, либо откачку натрия.*

Облучение кровяной клетки акустическими колебаниями может нарушить равновесие на внутренней поверхности биологической мембраны эритроцита, например, в результате возникновения микропотоков внутри клетки вслед за разрушением структурных связей клеточной протоплазмы. Ряд исследователей наблюдали под микроскопом быстрое движение клеточной плазмы в ультразвуковом поле [66]. Эритроцит человека представляет собой одиночную клетку цилиндрической формы диаметром 7 *мк* и высотой 1 *мк* с упругой оболочкой, у которой возможны изгибные колебания, когда кровяная клетка находится в ультразвуковом поле [75]. Для различного рода одиночных клеток первая мода колебаний наблюдается при воздействии звука частоты в несколько десятков килогерц. Резонансные колебания на более высоких модах могут возникнуть легче, чем на низких. Для цилиндра с колеблющейся оболочкой скорость акустических микропотоков у внутренней и внешней поверхности оболочки дается соотношением [47]:

$$v_{зв} = \frac{3nU_ц^2}{4\omega d_c}, \tag{13}$$

где $n = 1, 2, 3, \ldots$ — целое число, характеризующее номер моды изгибных колебаний оболочки; d_c — диаметр цилиндра; $U_ц$ — колебательная скорость оболочки цилиндра.

Можно сделать приближенную оценку величины скорости акустических микропотоков для эритроцита. Из формул, полученных в [75], следует, что основная резонансная частота для эритроцита человека равна приблизительно 100 *кгц*. Тогда на частоте 1 *Мгц* будет возбуждаться десятая мода изгибных колебаний оболочки, т. е. $n = 10$. Далее, полагая, что амплитуда колебательной скорости оболочки близка к величине колебательной скорости в звуковой волне, получим при интенсивности $I = 1$ *вт/см*^{2} для эритроцита человека скорость микропотока, равную примерно $v_{зв} \approx 0{,}3$ *см/сек.*

Обтекание такими потоками внешней поверхности эритроцита может привести к удалению из поверхностного слоя оболочки клетки коллоидных частиц, ответственных за физико-химическое состояние этого слоя, что вызывает уменьшение ζ-потенциала эритроцита крысы [76, 77]. Микропотоки, возникшие внутри клетки, будут, по-видимому, способны изменить физико-химическое состояние внутреннего поверхностного слоя эритроцита, удаляя из этого поверхностного слоя молекулы аденозинтрифосфорной кислоты, увеличивая тем самым диффузионную проницаемость

биологической мембраны эритроцита человека для ионов калия [25]. Оба указанных процесса являются обратимыми, так как молекулы и коллоидные частицы после прекращения озвучивания возвращаются со временем в прежнее положение.

б) Диффузия в биологические ткани

Растительные и животные органические структуры являются сложными клеточными образованиями, с физической точки зрения представляющими собой совокупность множества замкнутых микрообъемов. Диффузионное сопротивление биологической ткани, таким образом, будет слагаться из диффузионных сопротивлений оболочки клетки, пограничного слоя и клеточной протоплазмы, умноженных на число клеток, через которые имеет место процесс диффузионного переноса вещества.

При воздействии ультразвуковых колебаний на этот процесс диффузионные сопротивления протоплазмы и пограничного слоя значительно уменьшаются в результате возникновения в клетках акустических микропотоков. Существование микропотоков в клетках озвучиваемой биологической ткани является хорошо известным экспериментальным фактом [66], хотя в этом случае оболочка каждой клетки не является свободной в смысле механических связей с соседними клетками. Поэтому в рассматриваемом случае могут возникнуть резонансные колебания только на свободных элементах клеточной оболочки, расположенных между местами соединений с соседними клетками. Однако нужно заметить, что для возникновения микропотоков внутри клетки, вообще говоря, не обязательно наличие резонанса ее упругих элементов, а может быть достаточно существования вынужденных изгибных колебаний оболочки, но при этом величина скорости $v_{зв}$ микропотока будет существенно меньше, чем полученная выше для одиночной резонирующей клетки — эритроцита

Что касается диффузионного сопротивления клеточных оболочек, то оно должно оставаться неизменным в ультразвуковом поле, как это было показано выше для микропористых перегородок, отчего суммарная диффузионная проницаемость биологической ткани при воздействии звука будет лимитироваться суммой проницаемостей клеточных оболочек. Следовательно, зависимость величины ультразвукового эффекта от интенсивности звука должна описываться кривой *1* на рис. 1, что в действительности и наблюдается, например, при ускорении диффузии раствора KH_2PO_4 и радиоактивного йода через роговую оболочку в камерную влагу глаза собаки под действием акустических колебаний частоты 800 *кгц* [78, 80] в диапазоне интенсивностей до 1,5 *вт/см*^{2}.

Для таких интенсивностей ультразвука не наблюдается разрушения клеточных оболочек тканей глаза. Ускорение процесса диффузии радиоактивного фосфора P^{32} в тех же опытных условиях, но в диапазоне интенсивностей до 4 *вт/см*^{2} [63], приводит к возрастающей зависимости относительного изменения $P^{32}_{зв}/P^{32} = C/C_э$ концентрации радиоактивного фосфора в камерной влаге глаза с ростом интенсивности звука I (рис. 2, кривая *2*). При этом для интенсивностей ультразвука 0,25 — 1 *вт/см*^{2} не было обнаружено каких-либо повреждений в глазных тканях, тогда как при $I = 1 \div 4$ *вт/см*^{2} наблюдались глубокие нарушения клеточных оболочек роговицы. Следовательно, определяемое в таких условиях ускорение процесса акустическими колебаниями не представляет собой ускорения процесса диффузии, так как оно сопровождается необратимыми изменениями в биологической ткани аналогично гимолизу эритроцитов в ультразвуковом поле [81], при котором имеет место ускорение выхода ионов калия из разрушенных красных кровяных телец в раствор.

Нарушение органических тканей ультразвуком происходит в результате возникновения кавитации или же механических резонансов [82] в биологических структурах и является примером деполимеризующего действия ультразвуковых колебаний на высокомолекулярные органические соединения, сопровождающегося деструкцией последних [85]. В этом смысле тиксотропное действие акустических колебаний занимает промежуточное положение, так как оно сопровождается также разрушением биологической среды, но носит обратимый характер. Поэтому при рассмотрении влияния ультразвука на биологические системы очень важно знать пороговые интенсивности, при которых для данного объекта наблюдается переход от одного характера воздействия к другому.

Самой чувствительной к действию ультразвука оказывается плазма клетки, отчего существуют различные тонкие эффекты в биологических клетках, помещенных в слабые акустические поля [25, 76, 77, 83, 84]. С ростом интенсивности звук в состоянии воздействовать на клеточное ядро, хлоропласты и ядрице [79], а при больших интенсивностях — разорвать оболочку клетки и привести к необратимым изменениям биологической структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Акустические колебания обладают такой незначительной энергией, что они не в состоянии заметно изменить кинетическую энергию молекул и тем самым коэффициент диффузии в среде. Поэтому ускорение диффузионных процессов в ультразвуковом поле есть явление второго порядка, имеющее место только при наличии границ жидкость — твердое тело, и связано с возрастающей ролью вязкости при приближении к твердой поверхности. При этом важно существование относительного тангенциального колебательного смещения частиц среды и твердой границы, которое трансформируется в однонаправленное движение жидкости, заменяя тем самым молекулярный перенос диффундирующих частиц конвективным переносом при наложении акустического поля.

Большое количество работ, посвященных воздействию ультразвука на диффузионно-гетерогенные процессы, дало возможность рассмотреть три стороны затронутой проблемы: процесс диффузии через микропористые среды, через крупнопористые среды и в биологических системах. Однако большинство экспериментальных работ было сделано специалистами в области биологии и медицины, чтобы стимулировать жизнедеятельность различных живых организмов, а также из-за стремления использовать акустические колебания для лечебных и терапевтических целей. Поэтому при проведении экспериментов недостаточно обращали внимание на физические условия постановки и описания опытов и на исключение побочных факторов при выборе методики. В основном в работах пытались констатировать факт отсутствия или наличия действия ультразвука на процесс диффузии. В подавляющем большинстве исследователи не заостряли внимания на диффузионных свойствах материалов, которые использовали в опытах, отчего ценность многих работ значительно снижена.

В результате отдельные стороны ускорения диффузионных процессов в ультразвуковом поле остались далеко не ясными. Окончательно не доказано отсутствие изменения числа переходов молекул, что требует проведения измерений электропроводности жидкости и ее вязкости в поле ультразвуковых волн. Мало изучен процесс ускорения диффузии в крупнопористые среды, для чего необходимы одновременные измерения электрокинетического потенциала мембраны и ее диффузионной проницаемости в ультразвуковом поле. Совершенно отсутствуют исследования, посвя-

щенные выяснению роли размера пор, частоты звука, сжимаемости материала мембраны. Не были проведены наблюдения акустических микропотоков в порах и не найдены зависимости величины скорости микротечений от указанных величин.

В биологических средах представляет несомненный интерес изучить ускорение процессов диффузии и обмена веществ в связи с тиксотропным действием ультразвуковой энергии и связанные с этим проблемы воздействия акустических колебаний на живые организмы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. K. Altenburg, Z. Phys. Chem. **202**, 460 (1954).
2. B. Krishnamurty, J. Sci. Industr. Res. **10A**, 149 (1951).
3. С. С. Туманский, М. С. Шульман, Коллоид. ж. **5**, 961 (1939).
4. K. Altenburg, G. Dörr, Z. Phys. Chem. **200**, 158 (1952).
5. W. Meyer, Z. Phys. **102**, 279 (1936).
6. F. Seidl, Z. Phys. **116**, 359 (1940).
7. E. Skudrzyk, Acta Phys. Austriaca **3**, 56 (1949).
8. A. Gierer, K. Wirtz, Phys. Rev. **79**, 906 (1950).
9. Г. А. Кардашев, Инж.-физ. ж. **7**, 96 (1964).
10. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сверников, Основы молекулярной акустики, М., «Наука», 1964.
11. А. Е. Ключарев, Г. А. Кардашев, П. Е. Михайлов, Химич. и нефтяное машиностроение, ЦИНТИАМ **1**, 27, 1964.
12. Б. Б. Кудрявцев, в сб. «Применение ультраакустики к исследованию вещества», вып. 7, 1958, стр. 257.
13. В. М. Фридман, Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1953.
14. Н. Н. Долгополов, В. М. Фридман, Н. М. Караваев, ДАН СССР **93**, 1, 93 (1953).
15. Н. Н. Долгополов, В. М. Фридман, Н. М. Караваев, ДАН СССР **93**, 305 (1953).
16. K. Wuttge, Der Ultraschall in der Medizin. Kongressberichte d. Erlanger Ultraschall-Tagung, Zürich, 1949, стр. 142.
17. C. Hagen, H. H. Rust, F. Lebovsky, Naturwiss. **38**, 5 (1951).
18. I. Lehmann, G. Becker, W. Jaenicke, Strahlentherapie **83**, 311 (1950).
19. F. Baumgartl, Arztl. Wochenschr. **6**, 995 (1951).
20. H. Frenzel, K. Hinsberg, H. Schults, Z. Exper. Med. **96**, 211 (1935).
21. I. F. Lehmann, J. Acoust. Soc. Amer. **25**, 17 (1953).
22. T. Tarnóczy, G. Tamás, Elektromedizin **5**, 222 (1960).
23. Б. Г. Белов, в сб. докл. «Применение ультразвука в химико-технол. процессах», М., 1960, стр. 124.
24. M. I. Lota, R. C. Darling, Archiv. Phys. Med. Rehabil. **36**, 282 (1955).
25. G. Tamás, T. Tarnóczy, Magyar. fiz. foliyóirat **3**, 543 (1955).
26. T. Tarnóczy, Magyar. fiz. folyóirat **4**, 67 (1956).
27. T. Tarnóczy, G. Tamás, Magyar. fiz. folyóirat. **3**, 237 (1957).
28. K. Stuhlfauth, A. Goelkel, L. Meyer, Strahlentherapie **91**, 629 (1953).
29. G. Tamás, G. Rontó, I. Tarján, Magyar fiz. folyóirat **7**, 407 (1959).
30. В. М. Фридман, в сб. докл. «Применение ультразвука в химико-технол. процессах, М., 1960, стр. 107.
31. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М.— Л., Изд-во АН СССР, 1947.
32. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, М., Изд-во АН СССР, 1960.
33. G. Schmid, H. Knapp, Nuovo Cimento **7**, 296 (1950).
34. G. Schmid, H. Knapp, Z. angew. Phys. **5**, 463 (1953).
35. Л. В. Никитин, ЖОХ **10**, 102 (1940); ЖФХ **10**, 636 (1940); ЖФХ **20**, 195 (1946); ЖФХ **20**, 325 (1946).
36. «Электрокинетические свойства капиллярных систем», Сб. под ред. П. А. Ребиндера, М.— Л., Изд-во АН СССР, 1956.
37. I. M. Andres, V. Ingard, J. Acoust. Soc. Amer. **25**, 928 (1953).
38. I. M. Andres, V. Ingard, J. Acoust. Soc. Amer. **25**, 932 (1953).
39. С. П. Ржевкин, Курс лекций по теории звука, М., изд. МГУ, 1960.
40. И. Меписашвили, Бюлл. экспер. биол. и мед. **10**, 17 (1940).
41. G. Hertz, H. Mende, Z. Phys. **114**, 354 (1939).
42. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М.— Л., Изд-во АН СССР, 1945.

43. Karl-Benno Weidner, Allg. Berlin, T.V.F.f., Ing. wiss. Diss. 1954, стр. 13.
44. Ж. Дюкло, Диффузия в жидкостях, М.— Л., ГОНТИ, 1939.
45. М. Е. Архангельский, Акуст. ж. 8, 49 (1962).
46. М. Е. Архангельский, Г. Н. Пинус, Акуст. ж. **6**, 278 (1960).
47. W. L. Nyborg, J. Acoust. Soc. Amer. **30**, 329 (1958).
48. Л. Бергман, Ультразвук и его применение в науке и технике, М., ИЛ, 1956.
49. И. Н. Каневский, Акуст. ж. **7**, 3 (1961).
50. М. Е. Архангельский, Реф. сборник «Ультразвуковая техника», № 3, 1967.
51. J. Crank, The mathematics of diffusion, Oxford, Clarendon press, 1956.
52. Г. А. Кардашев, Диссертация, МИХМ, 1965.
53. H. Medwin, I. Rudnick, J. Acoust. Soc. Amer. **25**, 538 (1953).
54. P. J. Westerwelt, J. Acoust. Soc. Amer. **25**, 60 (1953).
55. W. P. Raney, J. C. Corelli, P. J. Westerwelt, J. Acoust. Soc. Amer. **26**, 1006 (1954).
56. J. Holtsmark, I. Johnsen, T. Sikkeland, S. Skavlem, J. Acoust. Soc. Amer. **26**, 26 (1954).
57. C. A. Lane, J. Acoust. Soc. Amer, **26**, 1082 (1955).
58. F. J. Jackson, W. L. Nyborg, J. Acoust. Soc. Amer. **30**, 617 (1958).
59. W. L. Nyborg, R. K. Gould, F. J. Jackson, J. Acoust. Soc. Amer. **31**, 706 (1959).
60. Ю. Я. Борисов, Ю. Г. Статников, Акуст. ж. **11**, 35 (1965).
61. P. J. Westerwelt, J. Acoust. Soc. Amer. **33**, 1672 (1961).
62. Е. П. Медников, Акуст. ж. **9**, 383 (1963).
63. Н. Н. Зайко, В. Гауде, С. М. Минц, в сб. «Гисто-гематические барьеры», М., Изд-во АН СССР, 1961.
64. Библиографич. сб. «Ультразвук в биологии», М., «Наука», 1964.
65. А. С. Трошин, Проблема клеточной проницаемости, М.— Л., Изд-во АН СССР, 1956.
66. И. Е. Эльпинер, Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие, М., Физматгиз, 1963.
67. Г. Фрейдлих, Тиксотропия, М.—Л., ГОНТИ, 1939.
68. H. Freundlich, D. W. Gillings, Trans. Farad. Soc. **34**, 649 (1938).
69. V. Rauser, Arch. Phys. Therapie **10**, 469 (1958).
70. E. Thieme, Phys. Zeitschr. **39**, 384 (1938).
71. Ф. М. Шемякин, П. Ф. Михалев, Физико-химические периодические процессы, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1938.
72. П. П. Кобеко, Аморфные тела, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1952.
73. А. В. Думанский, Лиофильность дисперсных систем, Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
74. А. К. Соломон, Вопросы биофизики. Материалы 1 Междунар. биофиз. конгресса, М., «Наука», 1964, стр. 70.
75. Ю. Аккерман, Биофизика, М., «Мир», 1964.
76. Г. А. Дворкин, Диссертация, Ин-т биофизики АН СССР, М., 1958.
77. И. Е. Эльпинер, Г. А. Дворкин, Биофизика **3**, 641 (1958).
78. J. Глигоријевитh, Б. Грујиh, А. Јанковитh, Acta veterin. **6**, 31 (1956).
79. Hluchovsky-Růža, Biolog. listy **32**, 149 (1951).
80. J. Gligorijevič, M. Jovahovič, Dj. Djurdjevič, B. Petrovič, Annal. d'oculist. **191**, 367 (1958).
81. A. Morczek, Радиобиология и радиотерапия **1**, 322 (1960).
82. E. Ackerman, J. Acoust. Soc. Amer. **24**, 118 (1952).
83. Р. С. Кацнельсон. М. А. Хенох, ДАН СССР **76**, 133 (1951).
84. М. Н. Мейсель, Р. Д. Гальцева, И. Е. Эльпинер, И. П. Вакина, Ж. общ. биологии **17**, 316 (1956).
85. М. Е. Архангельский, К. Я. Сергеева, Акуст. ж. **10**, 111 (1964).
86. Ю. Я. Борисов, Ю. Г. Статников, Акуст. ж. **12**, 372 (1966).
87. Physical Acoustical, Acad. press., New York — London, 1955, vol. 2, part B, стр. 326.