В. М. Грабов, А. А. Зайцев,
Д. В. Кузнецов, Р. Е. Пронин

ПЕРЕКРЕСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ВЯЗКОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ СРЕДЕ В УСЛОВИЯХ, ДАЛЕКИХ ОТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ*

Показано, что формирующаяся в вязкой электропроводящей среде при наличии переноса частиц, теплоты и электрического заряда термоэлектрокинетическая ЭДС проявляет квадратичную зависимость по отношению к термодинамическим силам, так как пропорциональна произведению термоэлектрической ЭДС среды и плотности потока частиц.

Экспериментально установлены закономерности изменения термоэлектрокинетической ЭДС водных растворов ионных соединений в зависимости от перепада температуры, концентрации и скорости протекания растворов. Произведена оценка величины термоэлектрокинетической ЭДС, замкнутых электрических токов и величины магнитного поля, формирующихся в самоорганизующихся диссипативных потоках плазмы в конвективной зоне Солнца в условиях, далеких от термодинамического равновесия.

Ключевые слова: неравновесная термодинамика, перекрестные кинетические явления.

V. Grabov, A. Zaitsev, D. Kuznetsov, R. Pronin

CROSS-TRANSPORT PHENOMENA IN A VISCOUS ELECTRICALLY CONDUCTIVE MEDIUM UNDER CONDITIONS REMOTE FROM THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM

It is shown that thermoelectrokinetic EMF forming in the viscous electrospending environment with the transport of particles, heat and an electric charge de,onstrates a square-law dependence in relation to thermodynamic forces as it is proportional to product of environments thermoelectric EMF and density of the particles stream.

The laws of thermoelectrokinetic EMF changes of water solutions of ionic substance depending on temperature drop, concentration and speed of the flow of solutions are experimentally established. The estimation of is made concerning the size of thermoelectrokinetic EMF, the closed electric currents and the size of the magnetic field formed in self-constructing dissipative streams of plasma in the convective zone of the Sun in the conditions remote from thermodynamic equilibrium.

Keywords: non-equilibrium thermodynamics, cross-kinetic phenomena.

В области линейной термодинамики, в явлениях переноса при малых отклонениях термодинамических систем от равновесного состояния, как показывают эксперимент и теория [3, 11, 14, 15], плотности потоков пропорциональны соответствующим термодинамическим силам, а коэффициенты переноса не зависят от величины потоков и термодинамических сил и являются характеристиками среды. Например, для плотности электрического тока справедлив закон Ома:

$$j_q = \sigma E \ . \tag{1}$$

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (соглашение № 14.B37.21.0891, соглашение № 14.B37.21.0242).

Здесь и далее рассматривается одномерный случай, индексы проекций векторных величин, в данном случае — плотности электрического тока и напряженности электрического поля, опущены.

В указанных приближениях линейные соотношения справедливы и для перекрестных кинетических явлений, например, для термоэлектрических явлений при переносе электрического заряда и теплоты [2, 3, 14, 15]:

$$j_q = \sigma E + \sigma\alpha gradT\ ,$$
$$j_Q = -\kappa gradT + \pi j_q. \qquad (2)$$

Для перекрестных кинетических коэффициентов оказываются справедливыми соотношения симметрии Онзагера [2, 3, 14, 15], которые в случае термоэлектрических явлений приводят к соотношению Томсона $\pi = \alpha T$ между коэффициентами Пельтье и Зеебека α [2, 3, 14, 15].

При переходе величины термодинамических сил через некоторые характерные значения коэффициенты переноса проявляют заметную зависимость от термодинамических сил, и соотношения между плотностями потоков и соответствующими термодинамическими силами становятся нелинейными [13, 14, 16], а коэффициенты переноса — зависящими от величины термодинамических сил, например, удельная электропроводность полупроводников в области больших значений напряженности электрического поля зависит от его величины [4]. Перекрестные термоэлектрические явления в нелинейной области обычно также описывают коэффициентами Зеебека и Пельтье, зависящими от температуры и ее градиента [1].

Для описания явлений переноса в нелинейной области часто используют разложения по степеням термодинамических сил с постоянными коэффициентами, например, для плотности электрического тока в полупроводнике за пределами линейного приближения можно записать [4]:

$$j_q = \sigma_1 E + \sigma_2 E^2 + \dots . \qquad (3)$$

Представляет интерес анализ перекрестных явлений переноса при действии трех термодинамических сил. Ранее были предсказаны [5, 17, 19], экспериментально обнаружены [10] и детально исследованы [6, 8, 9, 18] перекрестные явления нового класса, протекающие в вязких электропроводящих средах при действии трех термодинамических сил, когда имеет место перенос массы (частиц), теплоты (наличие градиента температуры) и электрического заряда, названные термоэлектрокинетическими явлениями. В этих условиях плотность электрического тока определяется величиной напряженности электрического поля E, термоэлектрического поля E_T и термоэлектрокинетического поля $E_{ТЭК}$. В соответствии с установленными экспериментально закономерностями напряженность термоэлектрического поля равна $E_T = \alpha gradT$, а напряженность термоэлектрокинетического поля пропорциональна величине термоэлектрического поля и плотности потока частиц [6, 8, 9, 18]:

$$E_{ТЭК} = \beta(\alpha gradT)(nv). \qquad (4)$$

Таким образом, плотность электрического тока в этих условиях равна:

$$J_q = \sigma E + \sigma(\alpha gradT) + \sigma\beta(\alpha gradT)(nv). \qquad (5)$$

Экспериментальные исследования термоэлектрокинетической ЭДС осуществлялись на установке, представленной на рисунке 1 [6, 8, 9, 18]. Заполненную вязкой электропроводящей средой U-образную трубку можно рассматривать как модель термоэлемента.

В качестве вязкой электропроводящей среды использовались жидкие электролиты, водные растворы ионных соединений, кислот, щелочей и солей. Для получения больших значений коэффициентов термоэдс важно, чтобы подвижности положительных и отрицательных ионов в растворе имели существенно различные значения [9, 15]. Этим требованиям удовлетворяет, например, водный раствор гидроксида калия (КОН) с подвижностями ионов K^+ ($7{,}6 \cdot 10^{-8}$ $м^2В^{-1}с^{-1}$) и OH^- ($20{,}5 \cdot 10^{-8}$ $м^2В^{-1}с^{-1}$) при 25°С и коэффициентом термоэдс $\alpha = -0{,}6$ мВ/К [9, 15].

Для обеспечения возможности измерения ЭДС и скорости протекания электролита через вертикально расположенную U-образную трубку (рис. 1) принудительно осуществлялся поток электролита с заданной скоростью при наличии градиента температуры вдоль колен трубки [6, 8, 9, 18].

Термоэлектрокинетическая ЭДС экспериментально исследована в условиях разомкнутой цепи, когда $J_q = 0$, а также при равенстве температур на входе и выходе потока раствора электролита из прибора.

При наличии градиента температуры и отсутствии течения электролита ЭДС близка к нулю, так как ветви термоэлемента являются симметричными. При наличии градиента температуры и протекании электролита термодиффузия носителей заряда осуществляется в левой ветви по направлению течения среды, а в правой ветви — противоположно направлению течения среды, что нарушает симметрию правой и левой ветвей рассматриваемого термоэлемента. Указанное нарушение симметрии ветвей с необходимостью приводит к формированию термоэлектрокинетической ЭДС [6, 8, 9, 18], величина которой измерялась на установке (рис. 1).

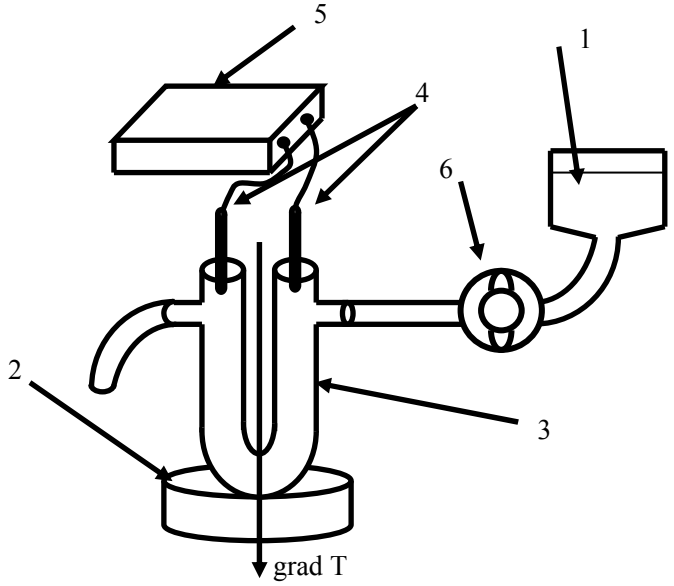

Рис. 1. Схема установки для измерения термоэлектрокинетической ЭДС:
1 — электролит, *2* — нагреватель, *3* — U-образная трубка, *4* — электроды,
5 — электроизмерительный прибор, *6* — перистальтический насос

В этих условиях $\int(\alpha\, gradT)dl = 0$, но $\int\beta\left(\alpha\, gradT \cdot nv\right)dl \neq 0\Big)$, так как коэффициенты β в коленах U-образной трубки имеют противоположные знаки в зависимости от параллельности или антипараллельности векторов плотности потока частиц и градиента температуры.

Тогда в соответствии с вышеизложенными условиями $0 = \sigma E + \sigma\beta(\alpha\, gradT)(nv)$, или $E = -\beta(\alpha\, gradT)(nv)$, а термоэлектрокинетическая ЭДС равна:

$$\varepsilon_{ТЭК} = \int\beta\left(\alpha\, gradT \cdot nv\right)dl. \qquad (6)$$

Результаты экспериментального исследования термоэлектрокинетической ЭДС в водном растворе гидроксида калия представлены на рисунках 2–5.

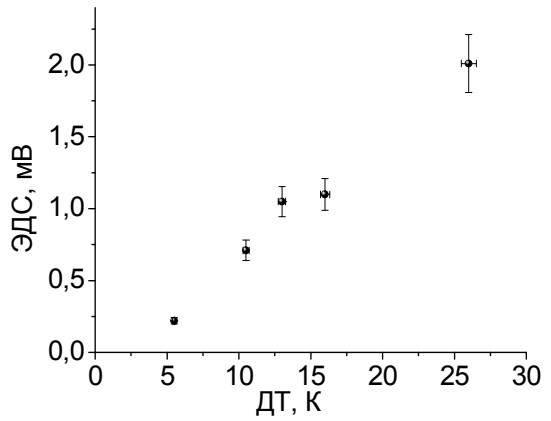

Рис. 2. Зависимость термоэлектрокинетической ЭДС от разности температур вдоль трубок в растворе КОН концентрацией 0,089 моль/литр при фиксированной скорости протекания раствора

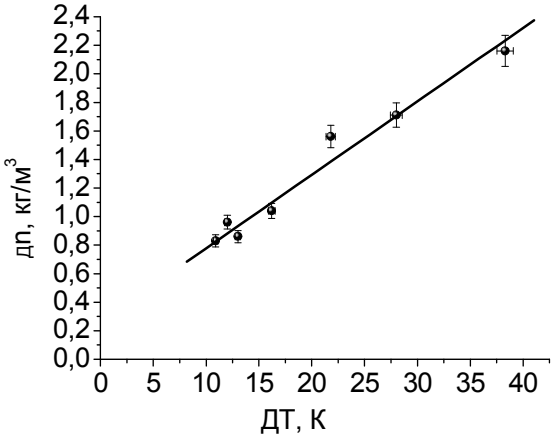

Рис. 3. Зависимость разности концентраций ионов калия на входе и выходе из U-образной трубки от разности температур в термоэлектрокинетическом эффекте, измеренной с применением К-селективных электродов

Экспериментальные результаты устанавливают прямую пропорциональную зависимость термоэлектрокинетической ЭДС от перепада температуры (рис. 2), концентрации раствора (рис. 4) и скорости протекания электролита (рис. 5), во всяком случае, на начальном участке графика. При увеличении скорости протекания электролита термоэлектрокинетическая ЭДС проходит через максимум и затем уменьшается (рис. 5), потому что при большой скорости течения электролит не успевает прогреваться и эффективный перепад температуры уменьшается. Формирование термоэлектрокинетической ЭДС непосредственно подтверждается различием концентрации ионов калия в U-образной трубке на ее входе и выходе (рис. 3).

Из соотношений (4), (6) следует, что термоэлектрокинетическая ЭДС является принципиально квадратичной по отношению к термодинамическим силам, так как пропорциональна произведению двух термодинамических сил. Однако эта нелинейность принципиально отличается от квадратичной зависимости для сопряженных потоков и термодинами-

ческих сил типа (2), так как из выражений (4), (6) следует, что при фиксированном значении одной из термодинамических сил имеет место линейная зависимость от другой термодинамической силы, что подтверждается экспериментом (рис. 2–5). Вследствие этого термоэлектрокинетическая ЭДС наблюдается даже при малых значениях каждой из двух термодинамических сил, обнаруживая при этом линейную зависимость при фиксированном значении одной из них.

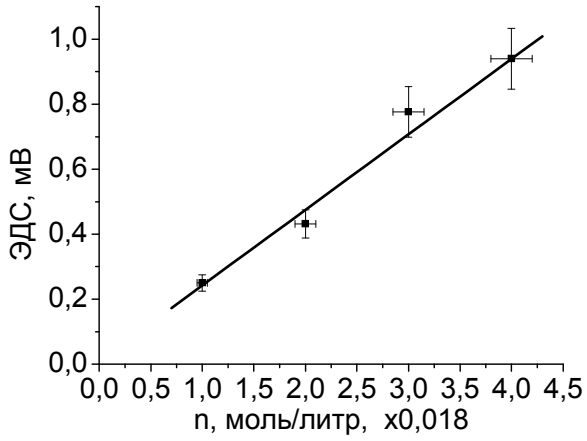

Рис. 4. Зависимость величины термоэлектрокинетической ЭДС в растворе гидроксида калия от концентрации электролита при фиксированных значениях перепада температуры и скорости протекания раствора

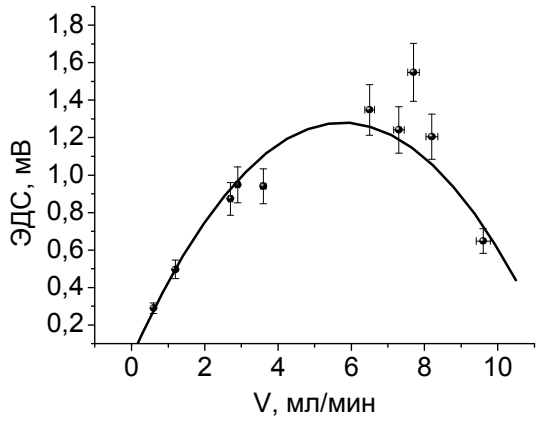

Рис. 5. Зависимость величины термоэлектрокинетической ЭДС в растворе гидроксида калия концентрацией 0,072 моль/литр от скорости протекания электролита при фиксированной мощности нагревателя

В вязких средах, при действии гравитации и градиента температуры, в условиях, далеких от термодинамического равновесия, при переходе числа Релея через некоторое пороговое значение, формируются упорядоченные диссипативные конвективные структуры типа ячеек Бенара [13, 16].

Как следует из вышеприведенных экспериментальных результатов, в конвективных структурах в вязкой электропроводящей среде, например в растворах ионных соединений [9], в плазме [7], будут формироваться вихревые электромагнитные структуры, включающие вихревые поля сторонних сил и электрические токи, то есть будут формироваться новые, описанные выше, термоэлектрокинетические явления [7]. Примерами самоорганизующихся упорядоченных диссипативных структур в вязкой электропроводящей среде являются конвективные структуры в плазме Солнца и звезд, наблюдаемые на внешней границе конвективной зоны Солнца [12].

Основанные на вышеизложенных результатах экспериментального исследования термоэлектрокинетических явлений оценки термоэлектрокинетической ЭДС в вихревых диссипативных структурах конвективной зоны Солнца показывают, что формирующиеся в этих структурах термоэлектрокинетические ЭДС и замкнутые электрические токи обеспечивают создание магнитного поля порядка $B \approx 0{,}1$ Тл [7], что близко к экспериментально наблюдаемым в области солнечных пятен [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анатычук Л. И., Булат Л. П.* Полупроводники в экстремальных температурных условиях. СПб.: Наука, 2001. 224 с.
2. *Ансельм А. И.* Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978. 615 с.
3. *Ансельм А. И.* Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973. 424 с.
4. *Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г.* Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
5. *Грабов В. М.* Термоэлектрические явления в условиях, далеких от термодинамического равновесия // Термоэлектрики и их применения. Доклады VIII Межгосударственного семинара (ноябрь 2002 г.). СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2002. С. 42–47.
6. *Грабов В. М.* Термоэлектрокинетические и термоэлектромагнитные явления в сильнонеравновесных условиях // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2006. № 6 (15). С. 76–85.
7. *Грабов В. М., Зайцев А. А., Кузнецов Д. В.* Физическое моделирование электромагнитных процессов в конвективной зоне Солнца // Солнечная и солнечно-земная физика. Тезисы Всероссийской ежегодной конференции по физике Солнца. 24–27 сентября 2012 г. СПб.: ГАО РАН, 2012. С. 44–45.
8. *Грабов В. М., Зайцев А. А., Кузнецов Д. В., Мартынов И. А.* Термоэлектрокинетические явления в вязкой электропроводящей среде // Доклады X Межгосударственного семинара (14–15 ноября 2006 г). СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2006. С. 102–107.
9. *Грабов В. М., Зайцев А. А., Кузнецов Д. В., Сидоров А. В., Новиков В. И.* Термоэлектрокинетический эффект в слабых водных растворах электролитов // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. «Естественные науки». 2008. № 3. С. 112–122.
10. *Грабов В. М., Комаров В. А., Климантов М. М.* Экспериментальное наблюдение нового термоэлектрокинетического эффекта в электропроводящей среде // Термоэлектрики и их применения: Доклады IX Межгосударственного семинара (ноябрь 2004 г.). СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2004. С. 110–113.
11. *Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. Ч. 3. Теория неравновесных систем. М.: Едиториал УРСС, 2011. 448 с.
12. *Краузе Ф., Рэдлер К.-Х.* Магнитная гидродинамика средних полей и теория динамо. М.: Мир, 1984. 320 с.
13. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
14. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. М.: Мир, 2002. 461 с.
15. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
16. *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. 279 с.
17. *Grabov V. M.* Nonequilibrium Thermodynamic and Thermoelectric Phenomena // Journal of Thermoelectricity. 2003. N 3. P. 5–12.
18. *Grabov V. M.* Thermoelectrokinetic and Thermoelectromagnetic Phenomena in Strongly Nonequilibrium Conditions // Journal of Thermoelectricity. 2005. N 2. P. 44–51.
19. *Grabov V. M.* On one of promising directions in the development of fundamental physics of thermoelectricity in XXI century // Journal of Thermoelectricity. 2005. N 4. P. 59–62.

REFERENCES

1. *Anatychuk L. I., Bulat L. P.* Poluprovodniki v jekstremal'nyh temperaturnyh uslovijah. SPb.: Nauka, 2001. 224 s.
2. *Ansel'm A. I.* Vvedenie v teoriju poluprovodnikov. M.: Nauka, 1978. 615 s.
3. *Ansel'm A. I.* Osnovy statisticheskoj fiziki i termodinamiki. M.: Nauka, 1973. 424 s.
4. *Bonch-Bruevich V. L., Kalashnikov S. G.* Fizika poluprovodnikov. M.: Nauka, 1977. 672 s.
5. *Grabov V. M.* Termojelektricheskie javlenija v uslovijah, dalekih ot termodinamicheskogo ravnovesija. // Termojelektriki i ih primenenija. Doklady VIII Mezhgosudarstvennogo seminara (nojabr' 2002 g.). SPb.: FTI im. A. F. Ioffe RAN, 2002. S. 42–47.
6. *Grabov V. M.* Termojelektrokineticheskie i termojelektromagnitnye javlenija v sil'no neravnovesnyh uslovijah // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyj zhurnal: Estestvennye i tochnye nauki. 2006. № 6 (15). S. 76–85.

7. *Grabov V. M., Zajcev A. A., Kuznecov D. V.* Fizicheskoe modelirovanie jelektromagnitnyh processov v konvektivnoj zone Solnca. // Solnechnaja i solnechno-zemnaja fizika. Tezisy Vserossijskoj ezhegodnoj konferencii po fizike Solnca. 24–27 sentjabrja 2012 g. SPb.: GAO RAN, 2012. S. 44–45.

8. *Grabov V. M., Zajcev A. A., Kuznecov D. V., Martynov I. A.* Termojelektrokineticheskie javlenija v vjazkoj jelektroprovodjawej srede // Doklady X Mezhgosudarstvennogo seminara (14–15 nojabrja 2006 g). SPb.: FTI im. A. F. Ioffe RAN, 2006. S. 102–107.

9. *Grabov V. M., Zajcev A. A., Kuznecov D. V., Sidorov A. V., Novikov V. I.* Termojelektrokineticheskij jeffekt v slabyh vodnyh rastvorah jelektrolitov // Vestnik MGTU im. N. JE. Baumana. Ser. «Estestvennye nauki». 2008. № 3. S. 112–122.

10. *Grabov V. M., Komarov V. A., Klimantov M. M.* JEksperimental'noe nabljudenie novogo termojelektrokineticheskogo jeffekta v jelektroprovodjawej srede. // Termojelektriki i ih primenenija: Doklady IX Mezhgosudarstvennogo seminara (nojabr' 2004 g.). SPb.: FTI im. A. F. Ioffe RAN, 2004. S. 110–113.

11. *Kvasnikov I. A.* Termodinamika i statisticheskaja fizika. Chast' 3. Teorija neravnovesnyh sistem. M.: Editorial URSS, 2011. 448 s.

12. *Krauze F., Rjedler K.-H.* Magnitnaja gidrodinamika srednih polej i teorija dinamo. M.: Mir, 1984. 320 s.

13. *Nikolis G., Prigozhin I.* Samoorganizacija v neravnovesnyh sistemah. M.: Mir, 1979. 512 s.

14. *Prigozhin I., Kondepudi D.* Sovremennaja termodinamika. M.: Mir, 2002. 461 s.

15. *Haaze R.* Termodinamika neobratimyh processov. M.: Mir, 1967. 544 s.

16. *Jebeling V.* Obrazovanie struktur pri neobratimyh processah. M.: Mir, 1979. 279 s.

17. *Grabov V. M.* Nonequilibrium Thermodynamic and Thermoelectric Phenomena // Journal of Thermoelectricity. 2003. N 3. P. 5–12.

18. *Grabov V. M.* Thermoelectrokinetic and Thermoelectromagnetic Phenomena in Strongly Nonequilibrium Conditions // Journal of Thermoelectricity. 2005. N 2. P. 44–51.

19. *Grabov V. M.* On one of promising directions in the development of fundamental physics of thermoelectricity in XXI century // Journal of Thermoelectricity. 2005. N 4. P. 59–62.

А. В. Кудрявцев

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГЛИЦИНА МЕТОДОМ ДВУХФОТОННОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ МИКРОСКОПИИ*

Метод двухфотонной сканирующей микроскопии и нелинейно-оптического картирования применен для исследования структурных свойств микроструктур на основе γ-глицина. Показано, что зависимости интенсивности второй оптической гармоники от азимутального угла поворота плоскости образца (поляризационные зависимости интенсивности ВГ) принимают минимальное значение для азимутального угла, соответствующего перпендикулярному расположению оси микростержня γ-глицина относительно плоскости поляризации падающего излучения. Исследованы зависимости интенсивности сигнала ВГ от угла падения лазерного излучения.

Ключевые слова: генерация второй гармоники, глицин, двухфотонная люминесценция, нелинейно-оптическое картирование.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0242 «Неравновесные явления в конденсированных средах, наноструктурах и нанокомпозитах».