

8. Эйнштейн А. Собрание научных трудов. Т. 1. — М.: Наука. 1965. С. 175.

9. Там же. С. 397—398.

10. Физика космоса/ Под ред. С. Б. Пикельнера, изд. Сов. энциклопедия. — М.: 1976. С. 354.

11. Шпольский Э. В. Атомная физика. Т. 1. — М.: Физматлитиздат. 1963. С. 210—216.

Статья поступила в редакцию 23 марта 2005 г.

## Effects of space inhomogeneity and finite propagation speed of electromagnetic waves

L. A. Pokhmelnykh  
ELAT Company, Mexico City, Mexico

*The conception of medium, fields and particles relationship is developed on the basis of Faraday's insight of reality of lines of force of central electric field and on the notion of medium density. According to the conception under the condition of finite speed of electromagnetic waves there is an inevitable difference in the inscriptions of the physical laws in relatively moving reference systems, the principle of relativity of Galilei is only approximately valid, and the principle of relativity of Einstein is erroneous. There must exist a braking force acting on a particle moving in the vacuum and proportional to its velocity. The non-relativistic deduction of the relationship between wave energy and particle rest mass is presented. The law of transition from the body's forward rectilinear motion to rotational and curvilinear ones in the space with transversal density gradient is deduced.*

УДК 53.01

## Элементарные структурные единицы конденсированных фаз и связанные с их электрическим зарядом явления

В. И. Стафеев  
ФГУП «НПО «Орион» — Государственный научный центр  
Российской Федерации, Москва, Россия

*Развита модель формирования и рассчитаны минимальные размеры зародышей конденсированных фаз ряда веществ (вода, алмаз, фуллерены, металлы и др.). Объяснены возникновение разности электрических потенциалов на границе зарождающейся фазы, собственная электропроводность диэлектрических жидкостей, скачки электропроводности, вязкости и другие эффекты вблизи фазовых переходов в воде и в других веществах. Проанализирована роль электрически заряженных фаз в некоторых биологических и других объектах.*

Исследования последних лет показали, что зародыши новых фаз монодисперсны [1, 2]. Размеры зародышей зависят как от свойств их вещества, так и среды, в которой они формируются. Зародыши конденсированных фаз могут формироваться при испарении, на подложке, в газовой или жидкой среде и непосредственно в твердом теле. При изменении состава среды зародыши меняют свои размеры скачком. Для разных веществ минимальные размеры в пределах 1—20 нм [1, 2]. Наночастицы примерно таких же размеров наблюдаются и в твердых телах. Это структурные дефекты — кластеры. Устойчивость кластеров возрастает при наличии на них

электрических зарядов [3]. В некоторых средах зародыши покрываются оболочкой, делающей их более “замкнутыми”. Такие наночастицы проявляют себя как своеобразные “атомы” — мельчайшие кирпичики новых веществ [1, 2]. Они могут входить в состав растворов, в том числе твердых, и даже образовывать собственные конденсированные среды. К объектам столь малых размеров обычные термодинамические подходы и характеристики (поверхностная энергия и др.) неприемлемы. Однако должны быть некие физические характеристики вещества и окружающей его среды, которые определяют минимальные размеры зародышей.

Обычно неявно принимается, что наночастицы электрически *нейтральны* [4—6]. Однако исследования в области фазовых переходов показали, что зародыши новой фазы должны быть электрически заряжены. Например [7], между нарастающим слоем льда и водой возникает большая (десятки и сотни вольт) разность электрических потенциалов. При фазовых переходах в жидких кристаллах также наблюдается возникновение большой разности потенциалов [8].

Атомы определяют свойства химических элементов, молекулы — химические свойства. Должна быть структурная единица, определяющая физические и другие свойства конденсированных фаз вещества. Последние зависят не только от агрегатного состояния вещества, но и от фазы, в которой оно находится. Зародыши конденсированных фаз не могут состоять из небольшого числа молекул. Должен существовать некий количественный порог, начиная с которого совокупность молекул становится термодинамически устойчивым зародышем новой фазы [9—11].

Важнейшим параметром любой фазы является электрохимический потенциал. Поэтому на ее границе с другой фазой должна возникать контактная разность электрических потенциалов, определяемая разностью электрохимических потенциалов. Она может быть обеспечена только наличием у каждой из контактирующих фаз электрических зарядов противоположных знаков. Комплекс связанных молекул может стать термодинамически устойчивым зародышем новой фазы только после сформирования соответствующей контактной разности потенциалов.

Минимальный размер зародыша определяется из условия, что единичный электрический заряд  $q$  в среде с диэлектрической постоянной  $\epsilon$  на его емкости  $c$  обеспечивает формирование требуемой контактной разности электрических потенциалов  $\varphi = q/\epsilon c$ . Зародыш минимального размера нами назван фазоном [9, 10]. Зародыши могут быть разной формы. Для упрощения анализа примем, что зародыш является сферическим конденсатором диаметром  $d_0$ . При таком предположении [9—11]:

размер фазона —  $d_0 = 3,6/\epsilon\varphi$ , нм;

количество молекул в фазоне —  $n_f = 10^2 \pi r d_0^3 / M$ ;

подвижность —  $\mu = \epsilon\varphi/6\pi\eta = 5,3 \cdot 10^{-7} \epsilon\varphi/\eta$ , см<sup>2</sup>/В·с;

коэффициент диффузии —  $D = 4,6 \cdot 10^{-11} \epsilon\varphi T/\eta$ , см<sup>2</sup>/с,

где  $\varphi$  — в вольтах;

$q$  — в кулонах;

$\eta$  — вязкость основной фазы в пуазах;

$N$  — число Авогадро;

$T$  — температура;

$M$  — молекулярный вес;

$\rho$  — плотность вещества фазонов в г/см<sup>3</sup>.

Диаметр, подвижность и коэффициент диффузии фазонов определяются диэлектрической постоянной окружающей среды и разностью электрохимических потенциалов.

Знак разности электрохимических потенциалов определяет знак заряда зародыша. В вакууме и в газовой среде роль разности электрохимических потенциалов играет энергия сродства к электрону (или протону) атомов или молекул вещества зародыша  $w$ . При положительном знаке сродства к электрону заряд зародыша будет отрицательным, при положительном к протону — положительным. Знание размеров зародыша позволяет оценить сродство к электрону (протону) его вещества или разность электрохимических потенциалов зародыша и вещества основной фазы.

Фазоны могут образовывать большие кластеры — полифазоны. Они должны быть *квантованны* по размерам  $d = n d_0$ , где  $n = 1, 2, 3 \dots$ .

U. Dahmen с коллегами из Берклиевской Национальной лаборатории при исследовании свойств капель свинца в твердых кристаллах алюминия при  $T = 423$  °С действительно установили, что капли свинца имеют дискретные размеры [12].

Родство к электрону у Al  $w = 0,46$  эВ, у Pb  $w = 1,14$  эВ и разность энергий сродства  $0,68$  эВ. Соответствующий размер фазона алюминия  $d = 5,3$  нм, что близко к реально наблюдаемому размеру капель свинца — 5 нм. По данным [12] наноразмерные частицы свинца взаимно отталкиваются, что, по мнению авторов, вызывает удивление. По нашей же модели все частицы несут одноименный электрический заряд и поэтому на них действуют кулоновские силы отталкивания. При увеличении их размеров большую роль начинает играть энергия деформации кристаллической решетки алюминия, и капли свинца начинают собираться в плотную группу для уменьшения деформации кристалла алюминия, что и наблюдают авторы [12].

Бытуют представления, что фазовые переходы резкие, т. е. что переходная область практически отсутствует. Однако существуют экспериментальные данные, доказывающие, что фазовый переход размыт по температуре [6, 8—10, 13—15]. В области стабильности высокотемпературной фазы присутствуют зародыши низкотемпературной и, наоборот, в низкотемпературной фазе имеются зародыши высокотемпературной. Концентрация и размеры зародышей возрастают при приближении к точке фазового перехода, в которой одна преобладающая фаза сменяется другой. Например, в фуллерите ( $C_{60}$ ) при 260 К происходит фазовый переход — простая кубическая переходит в гранцентрированную кубическую. Переход эндотермический и происходит в области температур 20—40 К — фазы сосуществуют [15].

### Фазоны углерода

*Атом углерода C* имеет значение энергии сродства к электрону  $w = 1,263$  эВ [16]. Минимальный размер фазона ( $d = 2,85$  нм) практиче-

ски совпадает с минимальным размером зародышей (2,5 нм), полученных лазерным распылением ультрадисперсных слоев алмаза [17]. Средний размер получаемых детонационным синтезом наночастиц алмаза 4,2 нм [18]. Минимальный размер зародышей алмаза, выращенных из водородо-метановой смеси на кремниевой подложке, около 5 нм [19]. Несколько больший размер связан, вероятно, с влиянием подложки и высокой температурой конденсации (850 °С).

**Сажка.** При сжигании толуола и ацетона обнаружено [20] образование сферических комплексов размерами 15,5 и 24,5 нм с зарядами 2 и 3q. Разница в размерах около 9 нм. Элементарный фазон — комплекс с единичным зарядом — должен иметь размер ~8—9 нм и энергию сродства порядка 0,4—0,5 эВ. Эти результаты подтверждают предсказанную нами *квантованность* размеров зародышей конденсированных фаз.

**Молекула углерода  $C_2$**  имеет сродство к электрону  $w = 3,39$  эВ и естественно формирует фазоны с четным числом атомов. Все молекулы фуллеренов также состоят из четного числа атомов [21]. Размер фазона молекул  $C_2$  в газовой среде  $d_0 = 1,06$  нм практически совпадает с размером наиболее устойчивой сферической молекулы фуллерена-60 (“около 1 нм” [22, 23]). Внутренняя полость фуллерена 0,7 нм [24].

Фуллерены с большим числом молекул менее устойчивы и имеют продолговатую форму. Поэтому для обеспечения формирования соответствующей емкости требуется большее число молекул и несколько большие размеры. Например, у фуллерена  $C_{34}$   $d_0 = 1,12$  нм [21]. Включение в фуллерен атомов других веществ изменяет его электрохимический потенциал и, следовательно, размер, что и наблюдается экспериментально [21].

**Фуллерит.** В кристаллах фуллеренов  $C_{60}$  (фуллеритах) расстояние между центрами молекул 1,06 нм. В кристалле фуллерита кубической структуры при плотной упаковке расстояние между молекулами  $C_{60}$  равно 1,006 нм [15]. Расчетная плотность вещества фазона молекулы  $C_2$  по нашей модели равна 1,76 г/см<sup>3</sup>. Естественно плотность твердой фазы должна быть несколько меньше из-за пустот, появляющихся при конденсации шарообразных фазонов. Плотность фуллерита 1,65 г/см<sup>3</sup> [20]; 1,69 г/см<sup>3</sup> [15], т. е. практически совпадает с расчетным значением.

**Молекула углерода  $C_3$**  имеет сродство к электрону 2,5 эВ, поэтому расчетный размер ее фазона  $d_0 = 1,44$  нм и объем в 2,5 раза больше объема фазона молекулы  $C_2$ .

Сродство к электрону молекулы фуллерена  $C_{60}$   $w = 2,57$  эВ, фуллерена  $C_{70}$   $w = 2,69$  эВ. Размер фазонов молекул фуллеренов  $C_{60}$  в среде с  $\epsilon = 1$   $d_0 = 1,4$  нм. Экспериментальное значение “около 1,5 нм”.

**Фуллерены в растворах** существуют только в виде кластеров — полифазонов с числом молекул 6—20 [15], которые образуются очень быстро

(за время порядка  $10^{-6}$  с). В дальнейшем в течение многих дней размеры медленно возрастают до нескольких сот нанометров, но они неустойчивы и распадаются при встряхивании. Кластеры имеют фрактальную структуру (типа лепешки) с параметром фрактальности  $k = 2,1$ . Число частиц в кластере  $n_f = (d/d_0)^k$  [15]. Спектр поглощения фуллеренов зависит от состава растворителя.

Размер кластеров, как следует из данных по исследованию диффузии, зависит от состава растворителя [15]. В бензоле ( $\epsilon = 2,28$ ,  $w = 0,56$  эВ) расчетный размер фазонов  $C_{60}$  0,78 нм, фазонов  $C_{70}$   $d_0 = 0,74$  нм. Экспериментальное значение: высота 0,78 нм, диаметр 0,694 нм [15, 25]. В  $CS_2$  ( $\epsilon = 2,28$ ,  $w = 0,85$  эВ) у фазона  $C_{60}$   $d_0 = 0,79$  нм; размер фазона  $C_{70}$   $d_0 = 0,74$  нм. Экспериментальное значение  $d_0 = 0,357 \times 2 = 0,71$  нм [15, 25]. Вязкость бензола  $\eta = 6,5 \times 10^{-3}$  П, поэтому коэффициент диффузии фуллеренов должен быть  $\sim 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, что близко к величинам коэффициентов диффузии фуллеренов в родственных веществах [15, 26]. Экспериментальные данные непосредственно по бензолу автору стали неизвестны.

### Фазоны — основа создания структур с квантовыми точками

Физически обоснованные модели формирования зародышей квантовых точек одинаковых для данного вещества размеров автору стали известны и в работе [27] они также не приводятся.

При нанесении InAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложку из GaAs вырастают пирамидообразные зародыши практически одинаковых размеров [27]. При температуре подложки 460 °С вырастает пирамида с квадратным основанием (сторона  $a = 12$  нм и высота  $h = 6$  нм). Эти зародыши по объему примерно эквивалентны шару диаметром ~8 нм. Если процесс напыления прекращен до достижения зародышами оптимальных размеров, то со временем происходит перенос молекул к зародышам, которые дорастивают их до стандартного размера. Если принять, что вырастающие пирамиды есть фазоны InAs, то тогда рассчитанное из ее объема значение энергии сродства к электрону InAs при 460 °С будет  $w = 0,45$  эВ. Ее величина расположена между значениями энергии сродства при комнатной температуре для In ( $w = 0,3$  эВ) и As ( $w = 0,8$  эВ), что из развиваемых представлений и следовало ожидать. Повышение давления пара As приводит к уменьшению величины основания пирамиды и ее объема. Возрастание концентрации As, естественно, смещает  $w$  в сторону ее значения для As, что и приводит к уменьшению размеров фазонов.

### Другие вещества

На основе развиваемых выше представлений можно рассчитать размеры фазонов любых ве-

ществ, если известно сродство к электрону. Ниже приведены значения размеров фазовых ячеек основных используемых в технологии химических элементов, рассчитанные по справочным значениям энергии сродства к электрону.

Элем. —  $d$ , нм: Al — 7; Co — 4; Ni — 5,5; Mo — 3; Ag — 2,8; In — 12; Sn — 3,2; Au — 1,6; Si — 2,6; Cu — 2,9; Ge — 2,9; Sb — 3,3; Ga — 12; Te — 1,8; As — 4,5.

Именно в таких пределах находятся минимальные размеры зародышей. Например, минимальный размер капель олова, вылетающих с острия под действием сильного электрического поля [28, 29], ~2 нм. В сплавах металлов [30] наблюдаются структурные дефекты таких же размеров: в Cu+Au — 1,5 нм, в Au+Pd — (2–3) нм, в Cu+Al — 2 нм, в Fe+Al — (4–5) нм. В нанесенных в вакууме покрытиях Ti–Si–B–N [31] размер зародышей 2–4 нм.

### Фазоны льда в воде

Электрохимический потенциал льда меньше, чем у воды [13], поэтому фазоны льда в воде будут заряжены положительно.

При 20 °С контактная разность потенциалов воды и льда равна 15 мВ, поэтому размер фазонов  $d_0 = 3$  нм, число молекул 400–500. По данным И. З. Фишера и В. Н. Адамовича [13, 32], в воде обнаружены флуктуации плотности с минимальным размером около 3 нм, практически совпадающим с рассчитанным выше размером фазонов льда. По данным [7] при 0 °С один электрический заряд приходится на зародыш с числом молекул  $3 \cdot 10^7$  молекул воды, что соответствует размеру фазона  $d_0 = 100$  нм. По значению  $\epsilon\phi$  из [13] величина  $d_0 = 6,1$  нм [33, 34] много меньше реально наблюдаемой, следовательно, рассчитанная в [13] величина разности электрохимических потенциалов в этой области температур явно завышена. Естественно, фазоны могут объединяться в многозарядные полифазоны.

**Плотность воды**  $\rho$  максимальна около 4 °С. Она убывает при понижении и повышении температуры (рис. 1). Плотность льда  $\rho_l$  значительно меньше плотности воды, поэтому повышение доли молекул воды в фазонах льда будет компенсировать возрастание плотности плотноупакованной фазы. Температурную зависимость плотности плотноупакованной фазы можно оценить экстраполяцией температурной зависимости плотности воды из области высоких температур, т. е. "нормальной" температурной зависимости, в область низких температур. На рис. 1 она представлена линией  $\rho_0$ . Зависимость от температуры плотности зародышей льда  $\rho_l$  может быть получена экстраполяцией плотности льда из области температур ниже 0 °С. Доля льдоподобной фазы  $\delta = (\rho_0 - \rho) / (\rho_0 - \rho_l)$ .

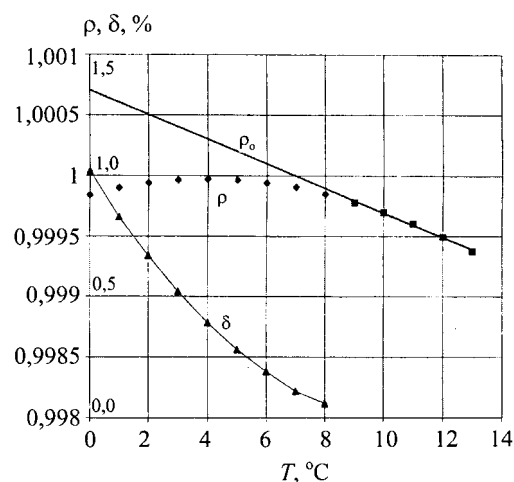


Рис. 1. Зависимость от температуры плотности воды  $\rho$  и доли льдоподобной фазы  $\delta$

Рассчитанная таким методом температурная зависимость доли льдоподобной фазы представлена на рис. 1 (кривая  $\delta$ ). Она заметно меньше оцененной в [13] и убывает с ростом температуры.

При приближении к температуре замерзания количество и размеры фазонов льда возрастают и их доля при 0 °С достигает 1 %. Поэтому концентрация фазонов размером  $d_0 \sim 100$  нм  $N_f \approx 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Концентрация ионов водорода при этой температуре  $N_H = 1,8 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Таким образом, около половины в воде ионов водорода связано с фазонами зародышей льда.

В воде после таяния, естественно, содержатся полифазоны льда в количествах существенно выше термодинамически равновесных. Это, возможно, и приводит к особым свойствам талой воды, которые исчезают через 15–20 ч [35].

**Разность электрических потенциалов**, возникающая при фазовом переходе вода–лед, впервые исследована Воркманом и Рейнольдсом [7]. В чистой дистиллированной воде между льдом и электродом, расположенным на расстоянии ~0,5 см, в воде возникает разность электрических потенциалов около 60 В, причем лед заряжается положительно. Она сильно зависит от типа растворенных ионов и может даже сменить знак с положительного на отрицательный. Например, в водном растворе, содержащем  $\sim 10^{-7}$  M NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, возникает разность потенциалов более 200 В. При растворении в воде HCl лед захватывает только положительные ионы H<sup>+</sup>. С ростом концентрации растворенных веществ возникающая разность потенциалов убывает.

По результатам исследований авторы работ [7] вынуждены были принять, что на поверхность вырастающего слоя льда оседают большие электрически заряженные комплексы. Один ион приходится примерно на  $3 \cdot 10^7$  молекул воды. Объяснения возникновению разности потенциалов таких величин авторы не приводят. Описанные в работе [7] эффекты до последнего времени практически не обсуждались [36, 37] и разумного объяснения не получили [38].

По развиваемой нами модели [33, 34, 39] при замерзании воды на охлаждаемую поверхность выпадают заряженные фазоны льда и заряжают ее относительно воды. Электрохимический потенциал льда меньше чем у чистой воды, поэтому фазоны льда несут положительный заряд, и поверхность льда заряжается положительно.

При скорости роста слоя льда 1 мкм/с и размере фазонов 100 нм на площадь в 1 см<sup>2</sup> высвобождается 10<sup>11</sup> однозарядных фазонов льда, что приведет к протеканию электрического тока  $I = 10^{11} q/c = 1,6 \cdot 10^{-8}$  А. Этот ток приведет к возникновению электрического поля  $E = I\sigma^{-1}$ . В чистой воде  $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-8}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>, поэтому возникающее в нем электрическое поле достигает  $E \sim 1$  В/см; во льду  $\sigma = 1,9 \cdot 10^{-10}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>, поэтому  $E \sim 80$  В/см.

Растворенные в воде вещества практически не захватываются зародышами льда, поэтому разность электрохимических потенциалов лед—вода будет зависеть от типа растворенной примеси и ее концентрации. Соответственно, возникающая на границе растущего льда разность потенциалов будет зависеть от величины рН раствора вплоть до смены его знака.

**Теплоемкость.** Рождение фазонов льда сопровождается выделением энергии фазового перехода: жидкая вода—лед и поглощением энергии, необходимой для формирования в воде заряженных полифазонов. Данные о величине этой энергии  $Q$  автору статьи неизвестны. Она может быть оценена из сравнения величины теплоемкости  $C_p$  вблизи 0 °С и экстраполированного ее значения из области температур 15—20 °С, в которой роль зародышей льда незначительна (рис. 2).

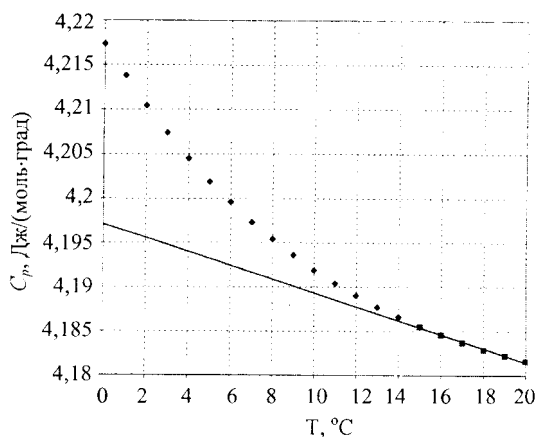


Рис. 2. Зависимость теплоемкости воды от температуры

Рассчитанная дополнительная теплоемкость при 0 °С около  $2 \cdot 10^{-3}$  Дж/г·град. Соответствующая величина скрытой теплоты образования полифазонов льда в воде

$$Q = \Delta C_p (\Delta \delta / \Delta T)^{-1}.$$

При 0 °С она около  $2 \cdot 10^{-3}$  Дж/г·град. При 0 °С  $Q \sim 11$  Дж/г, в области температур (3—7) °С  $Q \sim 8,5$  Дж/г.

**Термоэлектрические и электрогравитационные эффекты** [9, 37, 40]. Положительно заряженные полифазоны льда в электрическом поле  $E$  перемещаются из области вблизи анода, в которой они рождаются с выделением энергии  $Q$ , в область у катода, где они будут плавиться с поглощением этой же энергии. В этом поле переносится энергия  $Q_f = \mu E \delta \rho_l Q S$ . В стационарных условиях поток тепла уравнивается теплопроводностью  $\lambda S dT/dx$ , где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности воды,  $S$  — площадь. Возникающий градиент температур  $dT/dx \sim \mu E \delta \rho_l Q / \lambda$ . При  $T = 0$  °С в воде возникает градиент температуры  $dT/dx \sim 4 \cdot 10^{-4}$  Е К/см, при 8 °С он уменьшается примерно на порядок.

При наличии в воде градиента температур формируется поток полифазонов, который создает в ней электрический ток  $q D \{ \partial(mN_f) / \partial T \} \times dT/dx$ , уравниваемый током проводимости  $\sigma E$ . Возникающее электрическое поле  $E = \{ q D \partial(mN_f) / \partial T \} \sigma^{-1} dT/dx$ .

В чистой воде вблизи 0 °С  $\sigma \sim 1,5 \cdot 10^{-8}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>, поэтому  $E \sim 4 \cdot 10^{-7} dT/dx$  В/см, если проводимость полностью определяется фазонами  $E = (kT/q) \times \{ \partial(mN_f) / \partial T \} (mN_f)^{-1} dT/dx$ .

При расположении холодной зоны внизу в гравитационном поле в воде возникает поток полифазонов льда вверх, что приведет к возникновению разности электрических потенциалов — *электрогравитационный эффект* [8, 9, 40, 41].

**Фазоны воды в воздухе.** Энергия сродства к электрону молекул  $H_2O$  в воздухе равна 0,9 эВ, поэтому фазоны воды и льда будут нести отрицательный заряд. При комнатной температуре  $d_0 \sim 4$  нм,  $\mu \sim 0,26$  см<sup>2</sup>/В·с. Вблизи заряженной отрицательно поверхности Земли электрическое поле  $\sim 130$  В/м, в котором отрицательно заряженные полифазоны должны подниматься вверх против силы тяжести со скоростью  $\sim 0,3$  см/с. Они повиснут в воздухе при размере  $\sim 1$  мкм с зарядом  $\sim 250 q$ , что примерно соответствует размеру капель тумана. Энергия сродства молекулы воды  $H_2O$  к протону  $H^+$   $w = 7,23$  эВ, поэтому фазоны оксония ( $H_3O$ ) в воздухе будут заряжены положительно, иметь диаметр  $\sim 0,5$  нм и подвижность  $\sim 2$  см<sup>2</sup>/В·с. В электрическом поле Земли они будут опускаться со скоростью  $\sim 2,6$  см/с.

**Электропроводность диэлектрических жидкостей** определяется собственными фазонами [10, 11, 34]. Фазонный механизм электропроводности, в отличие от ионного, не связан с необратимыми химическими изменениями. Переносимые заряд фазоны формируются и распадаются без каких-либо изменений вещества. При ионном механизме проводимости на один заряд приходится одна переносимая молекула. При фазонном механизме протекание тока сопровождается перемещением макроколичеств вещества. В фазоне, несущем один электрический заряд, содержатся сотни, тысячи и даже десятки

тысяч молекул. Образование полифазонов приводит к увеличению количества вещества, переносимого единичным электрическим зарядом пропорционально квадрату числа его зарядов. Это обычно трактуется как изменение степени диссоциации молекул.

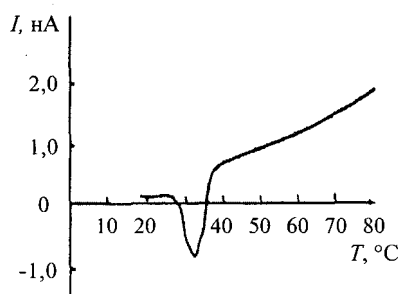
В чистой воде вблизи температуры замерзания вклад фазонов льда в электропроводность не более 1 % и не играет существенной роли.

При малых электрических токах происходит ламинарный перенос вещества. При повышении плотности тока происходит расслоение жидкости на каналы с потоками вещества в противоположных направлениях. В одних каналах движутся заряженные полифазоны, в других в противоположном направлении перемещается основная часть жидкости с противоположным зарядом.

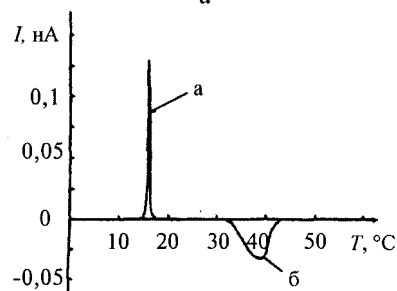
При увеличении напряженности электрического поля скорость движения полифазонов возрастает и поток становится турбулентным с образованием "вихрей". Это явление ярко проявляется в жидких кристаллах.

**Жидкие кристаллы.** В жидкокристаллических веществах наиболее ярко проявляются основные явления в области фазовых переходов [41–44].

На рис. 3, а приведена температурная зависимость тока при постоянном электрическом смещении 95 В [8, 40]. Зародыши низкотемпературной фазы холестерилкаприлата в декане имеют большую по сравнению с жидкой фазой (декан) плотность, поэтому при охлаждении они под действием силы тяжести опускаются. Фазоны заряжены, и их движение вызывает протекание электрического тока и возникновение разности потенциалов, противоположной приложенному смещению полярности. В области фазового перехода ток течет против внешнего смещения.



а



б

Рис. 3. Температурная зависимость тока:

а — при постоянном электрическом смещении 95 В;  
б — разрядного при охлаждении и нагревании слоя ЭББА

На рис. 3, б приведена температурная зависимость "разрядного" тока, возникающего в слое ЭББА при охлаждении (кривая а, см. рис. 3, б) и при нагревании (кривая б, см. рис. 3, б) без внешнего электрического смещения. В области фазового перехода наблюдаются сильные выбросы тока при охлаждении — в одну сторону и в противоположную — при нагревании.

При охлаждении образуются фазоны низкотемпературной фазы в объеме, которые опускаются и обеспечивают протекание электрического тока. При повышении температуры образуемые на нагреваемой поверхности фазоны жидкой фазы всплывают и вызывают протекание электрического тока противоположного направления. Полные количества переносимых зарядов при нагреве и охлаждении примерно равны, что доказывает одинаковость размеров фазонов. При нагревании темп образования фазонов меньше, так как они образуются на поверхности, в то время как при охлаждении они возникают во всем объеме жидкой фазы. Этим и определяется существенно разная форма разрядных кривых.

Фазоны холестерилкаприлата в 0,8*N* растворе в декане "повисают" при разности потенциалов 5 В в слое толщиной ~1 мм [8]. Из этих данных отношение переносимого заряда к массе фазона  $2,5 \cdot 10^{-7}$  Кл/г. Следовательно, размер фазонов этого вещества в декане  $d \sim 1$  мкм. В области фазовых переходов обнаружено реальное существование зародышей низкотемпературной фазы, обеспечивающих рассеяние света в видимой области спектра — "голубые" жидкие кристаллы, т. е. размер фазонов действительно в пределах ~1 мкм. Диэлектрическая постоянная декана  $\epsilon \sim 2$ , поэтому расчетное значение  $\phi \sim 2$  мВ, если рождающиеся зародыши являются однозарядными фазонами.

В чистых диэлектрических жидкостях собственная электропроводность определяется собственными фазонами. В области фазового перехода количество фазонов резко возрастает, что и объясняет скачки электропроводности, вязкости и нарушение закона Вальдена-Писаржевского [8, 10, 41, 42].

### Фотонные кристаллы

Сферические частицы аморфного  $\text{SiO}_2$  формируются на основе реакции гидролиза тетраэфира ортокремниевой кислоты (тетраэтаксилан  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) в этаноле ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) в присутствии гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) [45]. На первом этапе образуются сферические частицы размером ~5 нм, которые формируют аморфные сферические частицы размером в пределах 200–600 нм. Стандартный размер частиц 260 нм. Средний разброс около 3 % [45, 46].

Сферические частицы  $\text{SiO}_2$  размером около 5 нм являются, по-видимому, фазонами молекул  $\text{SiO}_2$ . К сожалению, данных о разности электро-

химических потенциалов этих веществ нет, также как нет и данных о диэлектрической постоянной среды, в которой они формируются. По размерам сферических частиц можно оценить для фазона молекулы  $\text{SiO}_2$  величину  $\epsilon\varphi = 3,6/d_0 \sim 0,7$  мВ при  $\epsilon = 1$ . Сферические частицы, сформированные фазонами молекул  $\text{SiO}_2$ , будут иметь величину  $\epsilon\varphi$  в соответствующее число раз меньше, т. е. при  $\epsilon = 1$   $\varphi \approx 14$  мВ. В связи с малой величиной  $\epsilon\varphi$  эти крупные наночастицы формируются относительно медленно, так же как и фазоны фуллеренов.

### Фазоны биологических объектов

Любой биологический объект — органическая фаза в данной среде. При исследовании микрообъектов, в том числе биологических, нередко неявно принимается, что они электрически нейтральны [4]. На самом деле в биологических средах микрокомпоненты считаются отрицательно заряженными с числом зарядов  $q$  до нескольких десятков [47, 48]. Эти свойства используются, в частности, для их выделения методом электрофореза.

Минимальными биологическими объектами являются вирусы. Важно отметить, что существует *минимальный размер*, который имеют существенно разные вирусы — 24 нм (вирус табачной мозаики), 28 нм (вирусы полиомиелита, желтой мозаики турнепса, ящура и др.). Все они, как правило, сферической формы. Такие вирусы можно, по-видимому, принять за элементарные биологические фазоны с единичным электрическим зарядом в среде с диэлектрической постоянной  $\epsilon = 1$ . По их размеру можно оценить энергию сродства вирусов —  $w \sim 130-150$  мэВ. Сродство к протону органических молекул несколько эВ, которому соответствует размер отдельных небольших молекул, т. е. намного меньше размера вирусов. Поэтому энергия сродства вирусов указанных выше размеров будет сродством к электрону и вирусы в воздухе должны быть заряжены *отрицательно*.

Биологические объекты размером до 1 мкм должны быть заряжены отрицательно и нести заряд в несколько десятков  $q$ , что и наблюдается экспериментально [47, 48].

При комнатной температуре в воздухе подвижность вирусов  $\mu \sim 0,04$  см<sup>2</sup>/В·с, коэффициент диффузии  $D \sim 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с. Вблизи поверхности Земли электрическое поле  $\sim 130$  В/м, поэтому вирусы будут уноситься от нее со скоростью около 1,5 м/ч. Это способствует определенной очистке нижних слоев атмосферы от мелких биологических и других микрообъектов размером меньше сотен нм. Они удаляются в космос и уменьшают ее отрицательный заряд.

### Электрические токи

Поскольку все объекты заряжены, то их движение должно сопровождаться электрическим током и возникновением соответствующего электромагнитного поля.

Биологический объект размером около 10 см в воздухе будет нести электрический заряд порядка  $10^{-12}$  Кл. При движении со скоростью (30—40) км/ч стая из тысячи таких объектов создает электрический ток  $\sim 1$  мкА. Возникающее электромагнитное поле возможно играет регулируемую роль при движении стаи.

Кровь заряжена относительно стенок кровеносных сосудов, поэтому ее течение должно сопровождаться электрическим током и соответствующим электромагнитным полем. Соответственно, внешнее магнитное поле должно влиять на ее течение и на движение находящихся в ней микрочастиц (эритроциты и др.). Возможно это и приводит к магнито- и метеочувствительности людей. В настоящее время физически убедительных моделей этих явлений, особенно в области постоянных магнитных полей (частоты менее 1 Гц), насколько известно автору, не существует [49].

Электрохимические потенциалы воды и окружающих ее берегов различны, поэтому на ее границах возникает контактная разность электрических потенциалов, зависящая от pH воды. Вода должна быть заряжена. Поэтому течение рек, в том числе и подземных должно сопровождаться электромагнитным полем. Возможно, именно электромагнитное поле подземных потоков воды и позволяет обнаруживать их "лозоискателям".

Поверхность воды должна быть заряжена относительно окружающего ее воздуха. Поверхностная плотность электрических зарядов около  $10^{-9}$  Кл/м<sup>2</sup>. Поэтому волны и потоки воды в морях и океанах должны возбуждать электромагнитные поля. Точно также теплые течения Гольфстрим, Куроисио и др. будут заряжены относительно окружающей их более прохладной среды. Следовательно, эти колоссальные потоки сопровождаются электромагнитным полем. Потоки морской воды, связанные с вращением Земли и притяжением Солнца и Луны, также должны сопровождаться электромагнитным полем.

На Землю из космоса постоянно выпадает большое количество пылевых частиц. Поскольку они должны быть заряжены, то их потоки сопровождаются электрическим током и соответствующим электромагнитным полем. На него естественно сильно влияют магнитные и электрические поля, что естественно должно сказываться на явлениях в атмосфере.

### Плазменные кристаллы

В свободной среде вещества могут находиться в виде атомов, молекул, комплексов молекул, в

виде частиц конденсированной фазы. В целом совокупность частиц должна быть нейтральной. Если она состоит из разных веществ или разных фаз, то составляющие частицы должны быть электрически заряжены, поскольку имеют разную величину сродства к электрону (протону) или разные электрохимические потенциалы. Такая совокупность частиц и молекул образует квазинейтральную плазму. Фазоны в свободной "холодной" пылевой плазме заряжены и в определенных условиях могут формировать кристаллоподобные структуры с постоянной решеткой, определяемой электрическим зарядом фазонов вещества. Недавно они были открыты и получили название "плазменные кристаллы". Например, в [50] "пылевая плазма" формировалась из шариков боросиликатного стекла размером 50–63 мкм с оцененным электрическим зарядом  $\sim 7 \cdot 10^5$  q. Элементарный однозарядный фазон этого вещества имел бы размер порядка 1 нм и величину  $\phi \sim 4-5$  В. Они образовывали упорядоченные структуры с постоянной решетки около 300 мкм.

Пылевые облака в космическом пространстве состоят из частиц малого размера. Они должны быть электрически заряженными, поэтому на явления в этой плазме должны влиять окружающие магнитные и электрические поля. Это относится и к пылевым хвостам комет.

Эти эффекты, насколько известно автору, в настоящее время практически не учитываются.

## Литература

1. Денисюк И. Ю., Мешков А. М. Наноструктурирование — способ создания оптических и полупроводниковых сред// Оптический журнал. 2001. Т. 68. № 11. С. 58–66.
2. Мильвидский М. Г., Чалдышев В. В. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках — новые подходы к формированию свойств материалов// ФТП, 1998. Т. 32. № 5. С. 513–522.
3. Фролов И. А. Физико-химические основы кластерной динамики// Сб. Кластерная динамика и физические основы прочности. — Горький: ГГУ им. М. Горького, 1983. С. 3–24.
4. Иващенко Г. О., Медвинский А. Б., Дев А. А., Цыганов М. А. От "Демона Максвелла" к самоорганизации процессов массопереноса в живых системах// УФН, 1998. Т. 168. № 11. С. 1221–1233.
5. Ширинян А. С. Физика малых частиц// Сб. Тонкие пленки в оптике и электронике. Докл. 15-го Междунар. симпозиума. — Харьков, 21–26 апреля 2003. С. 59–73.
6. Ширинян А. С. Зародышеобразование и распад в расплавах// Там же. С. 97–105.
7. Wirkman T. J., Reynoldis S. E. Electrical phenomena occurring during the freezing of dilute aqueous solutions and their possible relationship to thunderstorm electricity// Phys. Rev. 1950. V. 78. № 3. P. 254–260.
8. Бабаев А. С., Богданов А. И., Стафеев В. И. Исследование электрических процессов при кристаллизации растворов и расплавов// Сб. Электрические свойства сложных полупроводников и кристаллов. — Душанбе: Ирфон, 1978. С. 182–193.
9. Стафеев В. И. Термоэлектрические явления в диэлектрических средах вблизи фазового перехода// ФТП. 1987. Т. 21. Вып. 4. С. 730–733.
10. Стафеев В. И. О механизме электропроводности жидкокристаллических веществ// Сб. Электрические свойства жидких кристаллов. — Душанбе: Ирфон, 1982. С. 5–18.
11. Стафеев В. И. Собственная электропроводность диэлектрических жидкостей// ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 9. С. 1769–1774.
12. Brownian motion in metal. Magic Sizes and Microscope Crucibles// Сайт Berkley Lab "http://www.lbl.gov", december 17, 2002. Новости физики в сети INTERNET// УФН. 2003. Т. 173. № 2. С. 218.
13. Вдовенко В. М., Гуриков Ю. В., Легин Е. К. Исследования по применению двухструктурной модели к изучению состояния воды в водных растворах// Сб. Структура и роль воды в живом организме. — Л.: Изд-во. Ленингр. ун-та, 1966. С. 3–35.
14. П.де Жен. Физика жидких кристаллов: Пер. с англ./ А. А. Веденева/ Под редакцией А. С. Сониной. — М.: Мир, 1977.
15. Безмельницын В. Н., Елецкий А. В., Окунь М. В. Фуллерены в растворах// УФН. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195–1220.
16. Стафеев В. И. К вопросу о размерах зародышей углерода и некоторых других веществ// Сб. Высокие технологии в промышленности России: Матер. VIII Междунар. науч.-техн. конф., Москва, 2002, — М.: ЦНИТИ "Техномаш", 2002. С. 140–142.
17. Гусева М. Б., Бабина В. М., Бабаев В. Г., Хвостов В. В., Брегадзе А. Ю., Образцов А. Н. Нанокристаллические материалы для электроники// Сб. Тонкие пленки в электронике: Тр. 7-го Междунар. симпозиума. — М. — Йошкар-Ола, 1996. С. 78–83.
18. Спицын Б. В., Градобоев М. Н., Галушко Т. Б., Карпухина Т. А., Кочеткова Е. И., Мельник Н. Н. Монифицирование наноалмаза детонационного синтеза// Сб. Нанотехнологии и фотонные кристаллы: Матер. II Межрегион. семинара, Россия, Калуга, 15–17 марта 2004 г. — Калуга — М.: МВТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. С. 340–347.
19. Феоктистов Н. А., Афанасьев В. В., Голубев В. Г., Грудинкин С. А., Кукушкин С. А., Мелехин В. Г. Начальные стадии роста островковых алмазных пленок на кристаллическом кремнии// ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 8. С. 910–913.
20. Таран Э. Н. Образование фрактальных сажевых кластеров в плазме разреженного пламени// Сб. докл. 15 Междунар. симпоз. "Алмазные пленки и пленки родственных материалов". Харьков, 21–26 апреля. 2003. С. 277–283.
21. Соколов В. И., Станкевич И. В. Фуллерены — новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства// Успехи химии. 1993. Вып. 62. № 5. С. 455–473.
22. Роберт Ф. Керл, Ричард Э. Смолли. Фуллерены// В мире науки. 1991. № 12. С. 14–24.
23. Химическая энциклопедия. 1998. Т. 5. С. 414.
24. Елецкий А. В. Эндоэдральные структуры// УФН. 2000. Вып. 170. № 2. С. 113–142.
25. Белоусов В. П., Белоусова И. М., Будтов В. П., Данилов В. В., Данилов О. Б., Калинин А. Г., Мак А. А. Фуллерены: структурные, физико-химические и нелинейно-оптические свойства// Оптический журн. 1997. Т. 64. № 12. С. 3–37.
26. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структуры углерода// УФН. 2000. Т. 169. № 9. С. 977–1011.
27. Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Щукин В. А., Копьев П. С., Алферов Ж. И., Бимберг Д. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры// ФТП, 1998. Т. 32. № 4. С. 385–410.
28. Гасанов И. С. Электрогидродинамический источник ионов и микрокапель// Прикладная физика. 1999. Вып. 3. С. 108–112.
29. Gasanov I. S. Electrohydrodynamic source of ions and microdroplets// Pros. SPIE. 1999. V. 3819. P. 170–174.
30. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах. — М.: Наука. 1977.
31. Штанская Д. В., Левашов Е. Л., Шевейко А. И.// Сб. Высокие технологии в промышленности России: Матер. 5-й междунар. науч.-техн. конф. — М., 1999. С. 170.
32. Фишер И. З., Адамович В. И. Флуктуации плотности в воде// Журн. структурной химии. 1963. Т. 4. № 6. С. 819–823.
33. Стафеев В. И. Самоорганизация в области фазовых переходов в жидких кристаллах и в воде// Сб. Молекулярная биология, химия и физика неравновесных систем: Матер. 6-й Междунар. науч. конф., Иваново, 2002. — Иваново, 2002. С. 159–163.
34. Стафеев В. И. Элементарные структурные единицы конденсированных фаз// Сб. Высокие технологии в промышленности России. Монографический сборник на основе



пленарных докладов IX Междунар. науч.-техн. конф. — М., ОАО ЦНИИ "ТЕХНОМАШ", 2003, 11—13 сентября. 2003. С. 321—335.

35. Гуман А. К. Особенности талой воды// Сб. Структура и роль воды в живом организме. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. С. 179.

36. Самойлов О. Я. Структура водных растворов и гидротация ионов. — М.: Изд-во АН СССР, 1957.

37. Айзеберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды (пер. с англ.). — Л.: Гидрометиздат, 1975.

38. Зацепина Г. Н. Свойства и структура воды. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971.

39. Стафеев В. И. Электрические заряды биологических систем// Сб. Молекулярная биология, химия и физика гетерогенных систем: Матер. 7-й Междунар. науч. конф. Москва-Плес, 7—13 сентября 2003. — М. — Плес, 2003. С. 21—23.

40. Бабаев А. С., Богданов А. Н., Стафеев В. И. Электрогравитационный эффект при кристаллизации растворов// Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 1168.

41. Бабаев А. С., Тешаев Б. Т., Стафеев В. И. Электрофизические свойства некоторых жидкокристаллических веществ// Журнал физической химии. 1978. Т. LI. Вып. 6. С. 1412—1415.

42. Бабаев А. С., Богданов А. Н., Стафеев В. И. Электропроводность и вязкость эфиров холестерина// Электрохимия. 1977. Т. 13. Вып. 8. С. 1235—1239.

43. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. — М.: Наука, 1978.

44. Адамчик А. Жидкие кристаллы. — М.: Сов. радио, 1979.

45. Белянин А. Ф., Самойлович М. И. Наноструктурированные алмазные и алмазоподобные углеродные пленки в электронике// Нанотехнологии и фотонные кристаллы: Монографич. сб. на основе пленарных докладов II Российского межрегионального симпозиума, Россия, Калуга, 15—17 марта 2004 г. С. 6—37. — Калуга—М.: МВТУ им. Н. Э. Баумана, 2004.

46. Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Гурьянов А. В., Клещева С. М., Житковский В. Д., Цветков М. Ю. Формирование упорядоченных упаковок наносфер  $\text{SiO}_2$  и применение структур на их основе в функциональной электронике// Там же.

47. Бреслер С. Е. Введение в молекулярную биологию. — М.: Наука. 1966.

48. Биофизика/ Под ред. Б. Н. Турусова и О. Р. Колье. — М.: Высш. шк., 1968.

49. Биги В. Н., Савин А. В. Физические проблемы действия слабых магнитных полей на биологические системы// УФН. 2003. Т. 173. № 3. С. 265—300.

50. Фортвов В. Е., Нефедов А. П., Торчинский В. М., Молотков В. И., Храпак А. Г., Петров О. Ф., Вольхин К. Ф. Кристаллизация пылевой плазмы в положительном столбе тлеющего разряда// Письма в ЖЭТФ, 1996. Т. 64. Вып. 1—2. С. 86—91.

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2004 г.

## Elementary structural units of condensed phase and connected with their electrical charge phenomenon

V. I. Stafeev

ORION Research and Production Association, Moscow, Russia

*The fazon concept has been developed. The germs sizes of such materials as water, diamond, fullerene, metals, and others have been calculated. The occurrence of dielectric liquid conductivity and viscosity potential difference at phase transformation has been explained for water and others. The influence of dielectric charge in some biological and other objects has been analyzed.*

УДК 678.067:536.21

## Теплопроводность гетерогенных материалов Часть II. Метод расчета теплопроводности гетерогенных материалов с взаимопроникающими компонентами\*

С. Г. Жиров, А. А. Коптелов, Ю. М. Милехин

Федеральный центр двойных технологий "Союз", г. Дзержинский, Московская обл., Россия

*Рассмотрен метод расчета теплопроводности двухфазных гетерогенных материалов, в которых частицы наполнителя кубической формы случайным образом распределены в объеме матрицы.*

Предлагаемый в настоящей работе метод расчета эффективной теплопроводности неоднородных материалов базируется на вероятностных принципах анализа их структуры. Такой подход позволяет не только прогнозировать средние величины теплопроводности бинарных или многокомпонентных композиций, но и определять границы, в которых их измеренные значения будут реализованы с заданной степенью досто-

верности. Полученные формулы применимы в широком диапазоне изменения соотношений объемов и теплопроводностей отдельных компонентов, а также характерных размеров исследуемых образцов.

Рассмотрим бинарную систему с постоянными значениями теплопроводности компонентов  $\lambda_1$  (матрица) и  $\lambda_2$  (наполнитель). Расчетные формулы для теплопроводности  $\lambda$  композиционных систем обычно получают, разделяя материал адиабатическими либо изотермическими поверхностями [1]. Получаемые при этом относи-

\* Часть I данной статьи опубликована в журнале "Прикладная физика" № 3 за 2005 г.