

## Кінець другого начала .

### Вступ .

Факт принципової можливості порушення другого закону термодинаміки на макрорівні , меншому за масштаби всесвіту , відомий досить давно. Якщо в часи Максвелла це були здебільшого лише підозри різного ступеня обґрунтованості , то з появою теорії лазерної генерації світла вони отримали теоретичну базу в області кінетичних ефектів , а з появою газодинамічних лазерів принципова можливість обійти другий закон термодинаміки стала беззаперечною. Про це досі не писали в підручниках оскільки раніше не було переконливих , принаймні теоретичних , доказів . Пізніше ідея була дискредитована численними недолугими практичними спробами втілення , після чого всерйоз говорити про її принципову можливість на широкий загал було не прийнято і обговорення велось у вузьких професійних колах. Міф про непохитність другого закону термодинаміки був і , подекуди , залишається настільки міцним, що деякі науковці намагались і намагаються підігнати під нього свої теоретичні роботи . Так , наприклад , Данжі в своїй роботі по сонячній плазмі заперечує можливість виникнення струму в плазмі , що знаходиться в неоднорідному магнітному полі , хоча ці ефекти добре відомі науковцям які займаються питаннями утримання плазми в магнітних пастках. До інших причин через які принципова можливість порушення другого закону термодинаміки не має широкого обговорення належать : слабкість відповідних ефектів ( електрична поляризація плазми малопомітна , зростає з температурою ; в області високих температур виникають проблеми з матеріалами та магнітними системами , в області низьких послаблюється сам ефект ( електронна плазма напівпровідників та металів ) , при температурах близьких до кімнатних сильно зростають значення квантуючих магнітних полів для твердотільної плазми ( полів у яких заряджена частинка встигає зробити коло по циклотронній орбіті між зіткненнями) ) , “ незручна ” форма отримуваної енергії ( лазерне випромінювання у випадку газодинамічних лазерів замкненого циклу ) і , як наслідок , проблеми трансформації в інші форми енергії з високим ККД на промисловому рівні , і , нарешті , свідоме приховування або спотворення інформації для боротьби з конкурентами. Окремі напрямки наукових досліджень потрібні для перетворення лазерного випромінювання засекречені оскільки мають відношення до ядерних технологій.

Найбільш перспективними для промислового використання на даний момент здаються пристрої збудовані на основі газодинамічних лазерів та теплові насоси на основі антистоксової суперлюмінесценції .

### Газодинамічні лазери .

Припускаючи , що читач має базові уявлення про лазери та термодинаміку , розгляну лише ключові деталі . Активним середовищем газодинамічного лазера ( найбільш типовий  $\text{CO}_2$  лазер ) є швидко охолоджений , внаслідок проходження надзвукового сопла , газ у якого верхні енергетичні рівні не встигли релаксувати до рівня відповідного енергії кінетичного руху молекул ( нижні енергетичні лазерні рівні релаксують швидше ). На практиці це означає , що ефективна теплоємність газу при швидкому адіабатичному розширенні менша ніж при повільному , оскільки коливальні моди молекул при цьому залишаються « замороженими » . На схематичному малюнку швидкому адіабатичному розширенню відповідає крива 1→3 , а повільному 2→3 . Оскільки адіабатичний рівноважний процес ( « повільна » адіабата ) є ізентропійним (  $dS=dQ/T=0$  ) , а ентропія зростає при віддаленні від початку координат можна написати :  $S_1>S_2=S_3$  ( процес 1→3 не є рівноважним : для нього ентропія не є , строго кажучи , визначеною ) . Частина енергії в процесі 1→3 виводиться в вигляді лазерного випромінювання , ентропія якого , на думку Бломбергена , рівна нулю . Навіть якщо вважати ентропію

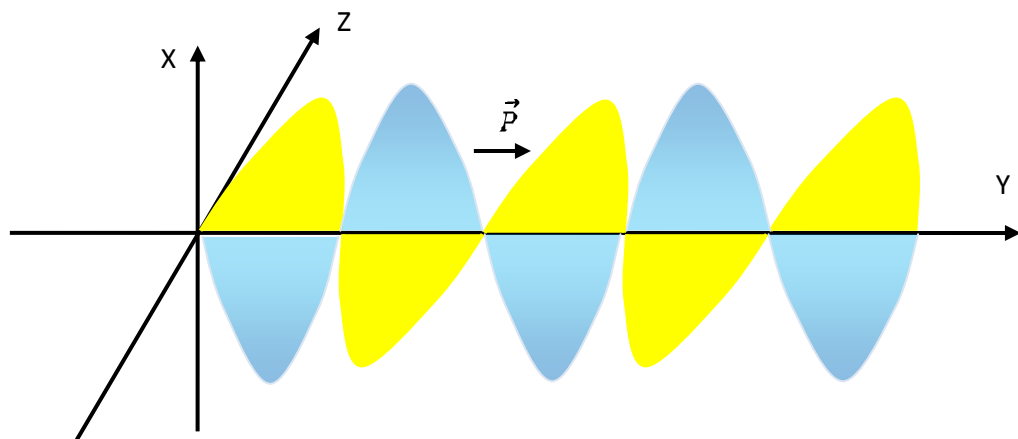
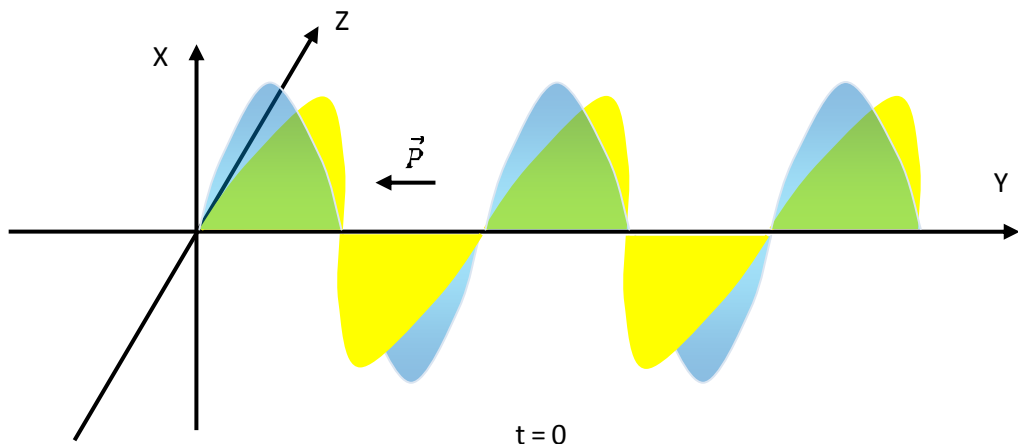
лазерного випромінювання кінцевою величиною , його яскравісна температура настільки висока , що , принаймні теоретично , з точки зору класичної термодинаміки , його можна майже повністю перетворити на корисну роботу , і , отже , в процесі 1→3 ентропія зменшується , що , в свою чергу , означає необхідність нагріву робочого газу газодинамічного лазера замкненого циклу для повернення в початковий стан 1 ( якщо нагрів за рахунок в'язкісного тертя є недостатнім ) . Простіше кажучи вихідна потужність лазерного випромінювання газодинамічного лазера замкненого циклу , принаймні теоретично , може бути вищою за потужність компресора , що прокачує робочий газ . В ідеалі такий лазер споживає енергію для роботи компресора та тепло і видає лазерне випромінювання яке , теоретично , можна майже повністю перетворити на корисну роботу . Слабкими місцями такої схеми є ефективність перетворення лазерного випромінювання в корисну роботу ( електроенергію ) та порівняно висока температура необхідна для теплообмінника . Другий недолік менше себе проявляє в газодинамічних лазерах , що працюють на обертальних модах . Надалі розглянемо можливість трансформації лазерного випромінювання в електроенергію .

## Взаємодія вільних зарядів з електромагнітними хвилями .

В даному розділі розглянута взаємодія електромагнітних хвиль з електронами , оскільки для них вона проявляється сильніше ніж для інших доступних заряджених частинок ( найбільше відношення заряд / маса ) . Для початку розглянемо електромагнітні хвилі .

На малюнках зображені дві зустрічні хвилі поляризовані по осі X , що рухаються вздовж осі Y . Як неважко помітити при їх накладанні в момент часу  $t=0$  , за умови рівності амплітуд , електричні компоненти компенсуються , і хвиля стає чисто магнітною ( в лабораторній системі координат ) . За чверть періоду компенсуються магнітні складові і хвиля стане чисто електричною . Таким чином утворюється стояча хвиля в якій магнітне та електричне поля « граються » між собою в пінгпонг енергією .

Рівняння біжучих хвиль в нашому випадку для першої хвилі :



$$E_{x1}=E_{0x}\sin(k_y y+\omega t) \quad , \quad B_{z1}=B_{0z}\sin(k_y y+\omega t) ;$$

для другої хвилі :

$$E_{x2}=-E_{0x}\sin(k_y y-\omega t) \quad , \quad B_{z2}=B_{0z}\sin(k_y y-\omega t) .$$

Для стоячої хвилі утвореної складанням двох попередніх :

$$E_{xs}=E_{x1}+E_{x2}=E_{0x}(\sin(k_y y+\omega t)-\sin(k_y y-\omega t))=2E_{0x}\sin(\omega t)\cos(k_y y) ,$$

$$B_{zs}=B_{z1}+B_{z2}=B_{0z}(\sin(k_y y+\omega t)+\sin(k_y y-\omega t))=2B_{0z}\sin(k_y y)\cos(\omega t) .$$

Надалі розглядаємо лінеаризовані рівняння ( нехтуємо впливом магнітного поля хвилі на зміну швидкості частинки ) , це не вплине суттєво на адекватність математичної моделі описуваним особливостям взаємодії . Електрон прискорюється електричним полем хвилі :  $m_e a_x = -2eE_{0x}\sin(\omega t)\cos(k_y y) ,$

або після інтегрування по часу :

$$m_e v_x = 2eE_{0x}\cos(\omega t)\cos(k_y y)/\omega + m_e v_{0x} .$$

При цьому на електрон з боку хвилі діятиме сила Лоренца :

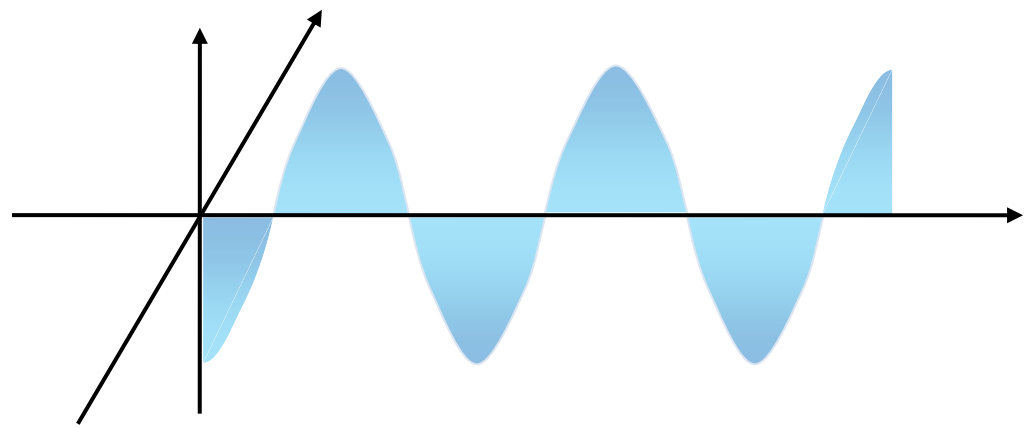
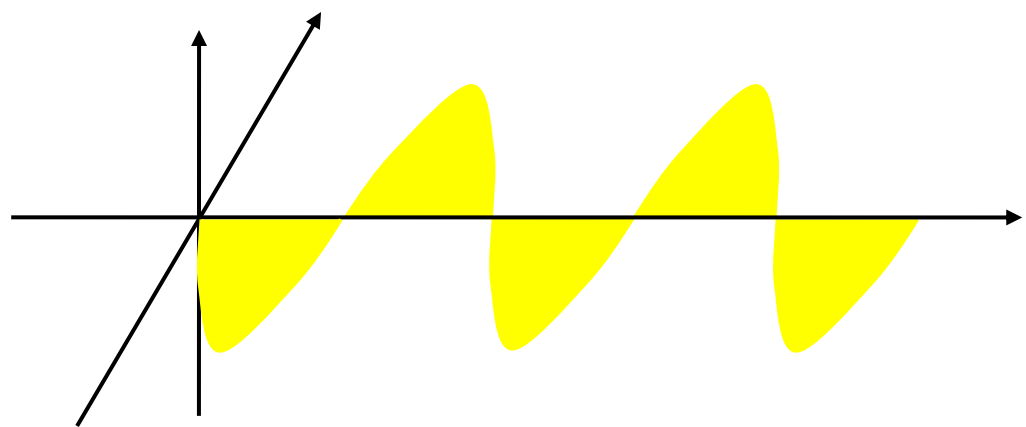
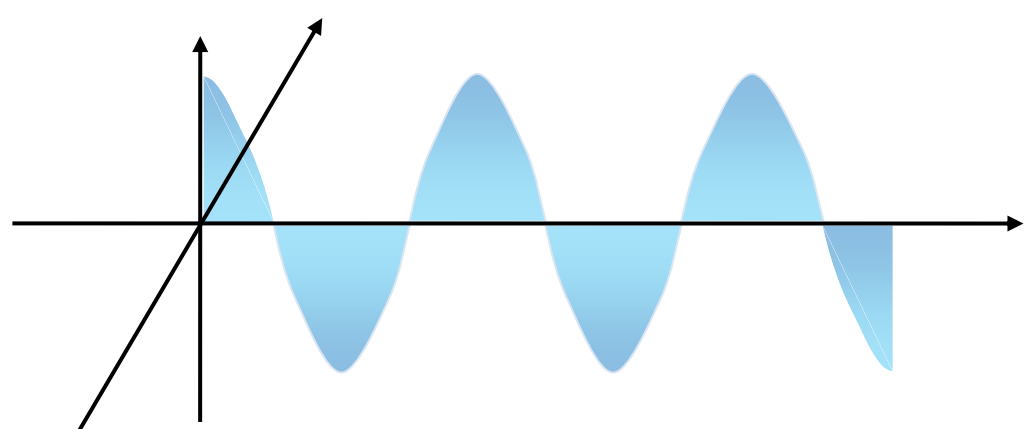
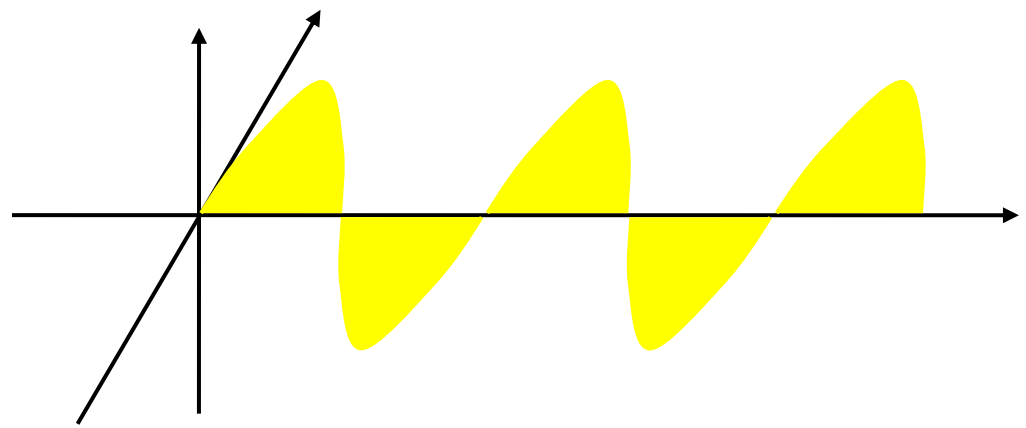
$$F_{Ly}=ev_x B_z = e(v_{0x} + 2eE_{0x}\cos(\omega t)\cos(k_y y)/m_e\omega) 2B_{0z}\sin(k_y y)\cos(\omega t) =$$

$$2ev_{0x} B_{0z}\sin(k_y y)\cos(\omega t) + e^2 E_{0x} B_{0z} \sin(2k_y y)(1+\cos(2\omega t))/m_e\omega =$$

$$2ev_{0x} B_{0z}\sin(k_y y)\cos(\omega t) + \frac{e^2 E_{0x} B_{0z} \sin(2k_y y)}{m_e\omega} + e^2 E_{0x} B_{0z} \sin(2k_y y)\cos(2\omega t)/m_e\omega .$$

Якісно результат пояснюється так : змінна складова швидкості  $v_x$  , що виникає під дією гармонійної сили , зміщена по фазі ( запізнюється ) по відношенню до сили на чверть періоду і змінюється синфазно ( протифазно ( залежно від ділянки стоячої хвилі)) з магнітним полем стоячої хвилі , тому відповідна складова сили Лоренца має постійний напрям з електричного інтерференційного максимуму в магнітний . Розглянута сила по суті є силою світлового тиску . Якщо в оптичному діапазоні ця сила в більшості випадків мізерна , то при переході в діапазон радіохвиль технічно стає можливим створення пристроїв із значним тиском ( зростає із зменшенням частоти ) та прийнятним енергоспоживанням ( альbedo металів теж зростає при зменшенні частоти ) . У випадку біжучої хвилі електричне та магнітне поля синфазні , сила Лоренца змінна по напрямку в часі тому має нульове значення при усередненні по часу . При стоячій хвилі утвореній нерівними за амплітудами зустрічними хвилями її можна розкласти на стоячу хвилю утворену рівними зустрічними хвилями та на біжучу хвилю , усереднений вплив якої на електрон близький до нуля . При наявності постійного зовнішнього магнітного поля зручніше розглядати циркулярні хвилі . При переході в рухому систему координат , за умови  $v_y \neq 0$  , або при накладанні хвиль з різними частотами утвориться дрейфуюча хвиля , яка може виконувати для електронів роль конвеєрної стрічки транспортуючи їх за чи проти зовнішнього електричного поля з відповідною передачею енергії від електрона та однієї хвилі до іншої хвилі . Таким чином можна перетворити електричну енергію в енергію електромагнітних хвиль при русі електронів у потенціальних ямах дрейфуючої хвилі під дією зовнішнього електричного поля , яке за відсутності дрейфуючої хвилі прискорювало б електрони в напрямку дрейфу . Вклад електричного поля в енергію електромагнітної хвилі пропорційний зсуву частоти , тому при переведенні з далекого інфрачервоного або короткохвильового у видиме чи ультрафіолетове ефективність , принаймні теоретично ,

може бути близькою до ста відсотків . Ще одна особливість – перетворення відбувається у вакуумі , тому відсутні обмеження по пробивним характеристикам матеріалів . Звісно , оскільки тут мова йде про генерацію в дрейфуючій хвилі, то , по суті , це не генерація , а підсилення високочастотної хвилі , тобто потрібне стартове когерентне джерело посилюваного високочастотного випромінювання або зворотній зв'язок через резонатор ( в цьому випадку з'являються обмеження пов'язані з відсутністю ефективних дзеркал для рентгенівського і , тим більше , для гамма випромінювання ) .

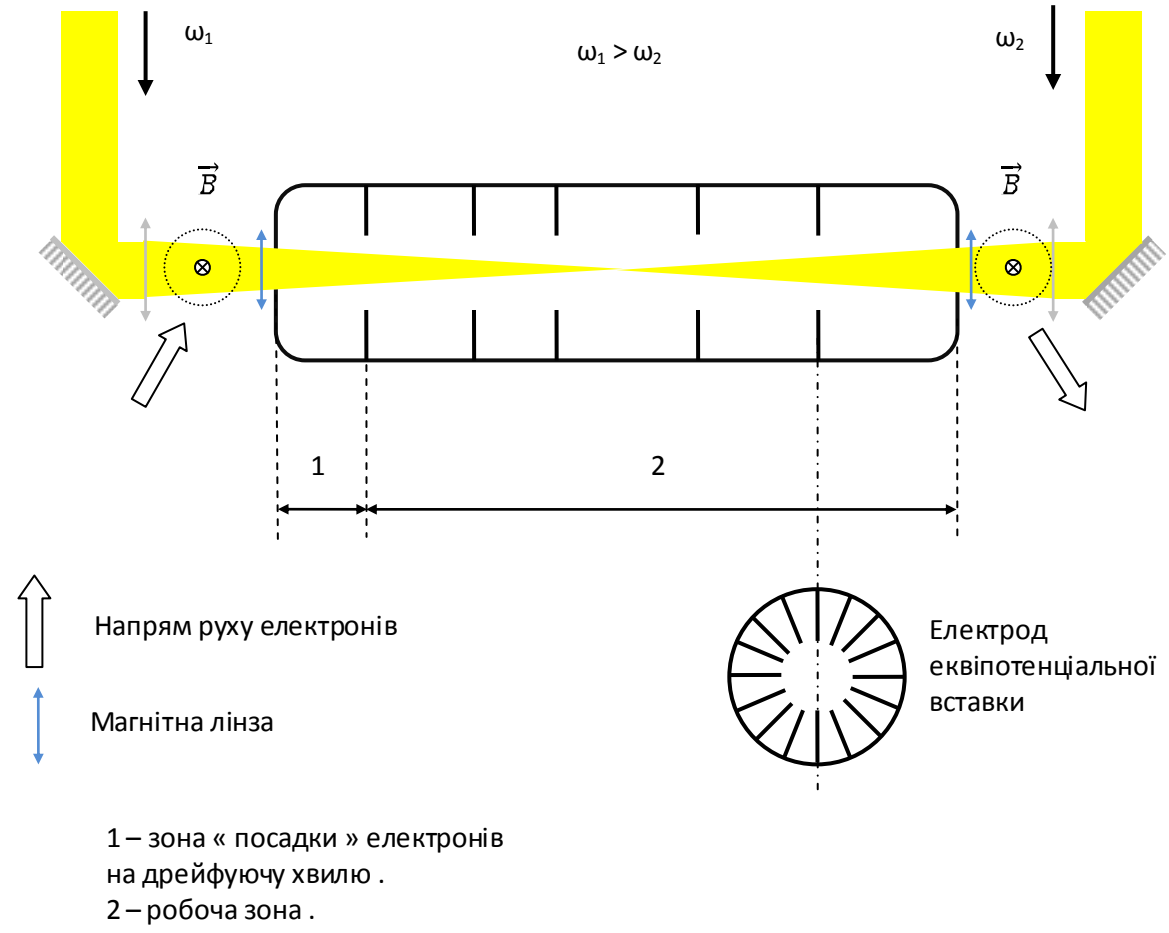


Звісно можна таким чином перетворювати і навпаки : енергію електромагнітної хвилі в електричну при русі електронів у потенціальних ямах дрейфуючої хвилі в гальмуючому потенціалі з передачею енергії до низькочастотної хвилі . Для перетворення в електроенергію випромінювання газодинамічних лазерів мабуть буде зручніше подвоювати частоту їх випромінювання з наступним доплерівським зсувом частоти до попереднього значення на електронних променях .

Окремо варто сказати про утримання заряджених частинок в електричних інтерференційних мінімумах стоячих хвиль: накладанням кількох стоячих хвиль з різними частотами можна створювати обмежені в просторі потенціальні ями для заряджених частинок ( в основному електронів , бо вони мають меншу масу ніж позитивні іони , але у випадку плазми іони можуть утримуватись електростатичним полем електронів , на які тиск з боку хвилі сильніший). Довгий циліндричний резонатор з отворами на осі та стоячою хвилею утвореною  $H_{01}$  хвилею ( найнижча поздовжня мода ) і , за необхідності , іншими  $H_{0n}$  хвилями ( використання вищих поздовжніх мод  $H_{01}$  хвилі

небажане оскільки моди матимуть близькі частоти , отже різниця частота биття буде низькою і в стоячій хвилі на тривалий час зможуть виникати ділянки з малою амплітудою утримуючих хвиль ) можна використати для утримання від « розтікання » високошвидкісних потоків електронів у доплерівських перетворювачах або для створення колімованих

потоків плазми ( магнітні системи утримання мають в цьому сенсі принципове обмеження через розбіжність силових ліній поля при віддаленні від джерела).



Розглянемо схематичне зображення доплерівського перетворювача для випадку поперечного обмеження електронного променя стоячою хвилею циліндричного резонатора зібраного з ізольованих кілець для можливості створення в ньому поздовжніх електростатичних полів ( власне потрібність такого обмеження при наявності магнітного фокусування спірна , можливо було б достатньо або резонатора , або елементів електронної оптики (лінзи не обов'язково можуть бути магнітні ) ). В

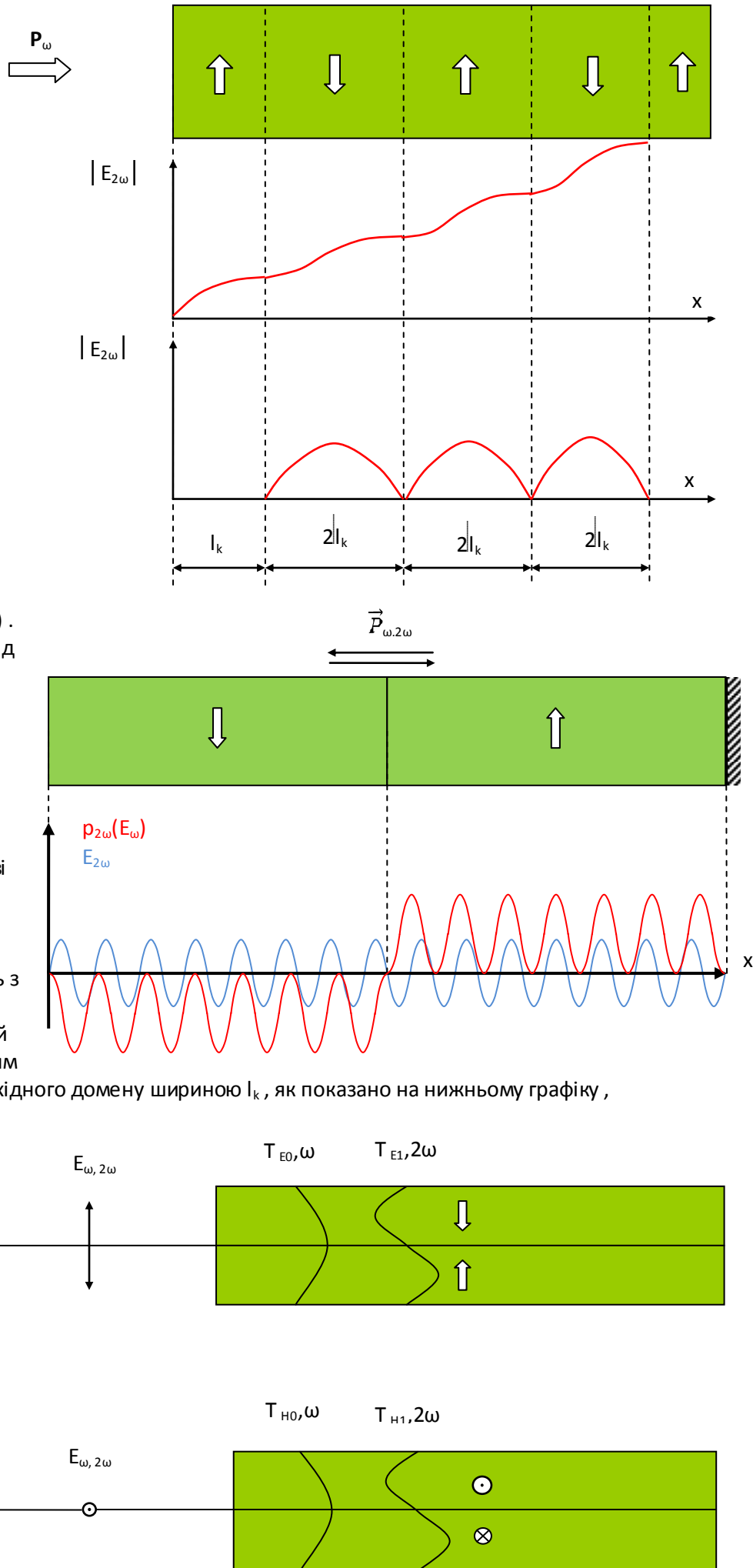
принципі , електронний промінь можна вести вздовж магнітних силових ліній (при використанні надпровідної магнітної системи енергоспоживання останньої практично нульове ) , але це може призвести до деяких технологічних ускладнень .

Оскільки електрони мають деякий розкид по швидкостям то при накладанні електронного променя на оптичний не всі електрони можуть закріпитись в електричних мінімумах дрейфуючої хвилі , тому прискорюючий потенціал для електронів на вході в доплерівський перетворювач доцільно підбирати трохи відмінним від такого , для якого максимум швидкісного розподілу співпадає би зі швидкістю дрейфу хвилі . В зоні « посадки » на дрейфуючу хвилю відбувається узгодження швидкості руху більшої частини електронів зі швидкістю дрейфу хвилі : частина електронів , що рухаються швидше ( повільніше ) дрейфу хвилі , сповільнюються ( прискорюються ) узгоджуючим поздовжнім електростатичним полем поки не закріпляться на дрейфуючій хвилі . Напруженість полів у робочій зоні підбирається з міркувань максимізації ефективності передачі енергії від електронів до хвилі чи навпаки і обмежується значеннями при яких електрони можуть зриватись із хвилі ( хоча ця вимога не є надто строгою : якщо частина електронів зірветься , але інша ефективно виконає свою роль , тоді на виході їх можна розділити , сповільнити до швидкості наближеної до нуля і прийняти на різні електроди (це все за межами приведеної схеми ) ) . Розстановка електродів еквіпотенціальних вставок на схемі випадкова і глибокого сенсового навантаження не має ( якщо не враховувати того , що їх може бути декілька , оскільки напруженість робочого електростатичного поля може змінюватись у відповідності до зміни глибини потенціальних ям ) . Ширина електронного променя не може сильно відрізнятись від ширини оптичних : при більшій ширині першого значна частина електронів може не закріпитись на дрейфуючій хвилі , в протилежному випадку може бути значною передача енергії у вищі поперечні оптичні моди ( зростання дифракційних втрат ) ; тому фокуси електронного та оптичних променів мають співпадати . Монохроматизацію електронного променя можна провести і за межами робочої доплерівської комірки : в допоміжній комірці напруженість оптичних та узгоджуючого електричного полів може бути нижчою ( розкид електронів по швидкостям обмежується глибиною потенціальних ям дрейфуючої хвилі ) , що покращить монохроматичність поздовжньої складової швидкості ( при повороті в магнітному полі в робочій комірці вона погіршиться через немонохроматичність поперечної складової швидкості ( якщо її окремо не монохроматизувати ) та недосконалість магнітної або електростатичної системи повороту ) . Використання поздовжнього магнітного поля для утримання від поперечного « розтікання » електронного променя , мабуть , доцільне лише у випадку пласкої дрейфуючої хвилі або на ділянках віддалених від фокусної перетяжки , оскільки звуження електронного променя згущенням магнітних силових ліній може бути ускладнене появою ефектів магнітної пробки .

В даному розділі розглядаються стаціонарні процеси ( в кінетичних я ще не розбирався ) генерації гармонік в матеріалах з квадратичною нелінійністю . Характерна відмінність квадратичної нелінійності від кубічної – можливість змінювати знак тензора нелінійної сприйнятливості переорієнтацією кристалу чи домену . Загальний принцип побудови пристроїв нелінійної оптики з так званим узгодженням на неоднорідностях – накладання перетворюваних хвиль і переорієнтація ділянок кристалу в яких синус узагальненої фази мав би від'ємний ( додатній ) знак в випадку однорідного кристалу , щоб напрямок передачі енергії між хвилями залишався сталим ( умовність опису пов'язана з довільністю обрання фаз хвиль та неврахуванням ефектів затягування фази ( при малій амплітуді генерованої хвилі її фазова швидкість зміщується в бік фазової швидкості нелінійного відгуку інших хвиль на її частоті ) . Окремі випадки в літературі зустрічаються під аббревіатурою РДС-кристалів ( кристалів з регулярною доменною структурою ) . Розглянемо випадок плоских біжучих хвиль при генерації другої гармоніки в сегнетоелектричному кристалі при задіяні елемента нелінійної діелектричної сприйнятливості  $d_{33}$  ( напруженість поля на графіках верхнього малюнку маєє на увазі амплітудна ) .

Масштаби на малюнку досить умовні оскільки товщини доменів на верхньому графіку не рівні між собою та не співпадають з межами доменів на нижньому графіку ( поняття довжини когерентності в нелінійній оптиці не має нічого спільного з цим поняттям в інших розділах оптики ) . При відсутності вхідного домену шириною  $l_k$ , як показано на нижньому графіку , відбуватимуться коливання амплітуди другої гармоніки коло нуля.

У випадку стоячої хвилі для оптимальної ширини домену різниця оптичних ходів хвиль першої та другої гармонік рівна половині довжини хвилі другої гармоніки ( на графіку показані інтерференційні максимуми стоячої хвилі другої гармоніки ( сусідні – протифазні ) та нелінійний відгук стоячої хвилі першої гармоніки на частоті другої . Дзеркало на правому боці вважається таким , що має ідеальну провідність (  $E_{||}=0$  ) Як видно з малюнку взаємодія між хвилями на краях доменів близька до нуля ( протифазні максимуми майже

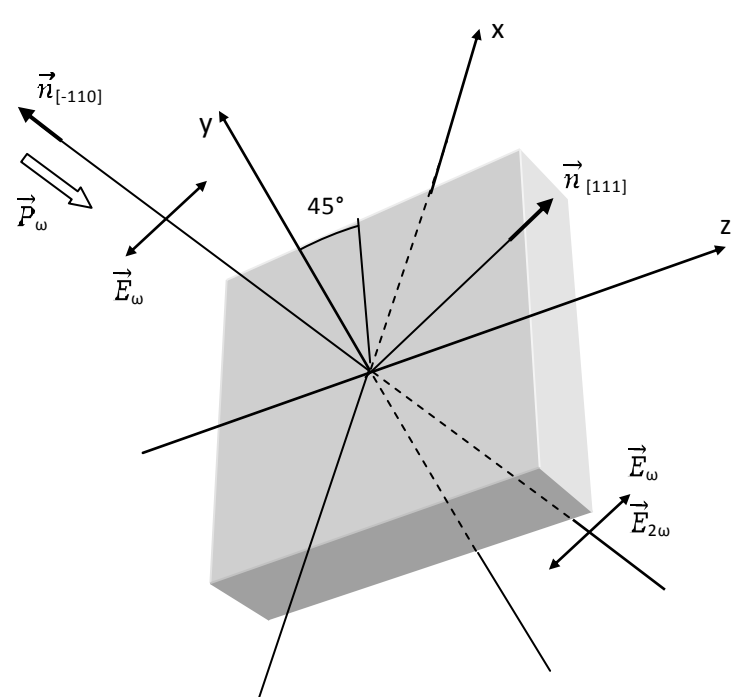
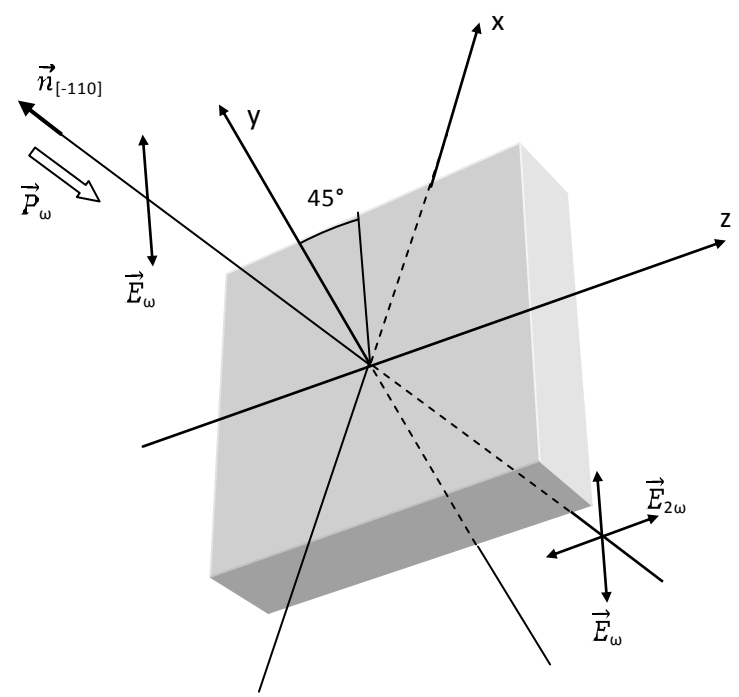


симетрично розміщені відносно максимуму нелінійного відгуку тому сумарна взаємодія близька до нуля), основна передача енергії між хвилями відбувається ближче до центру домену де протифазні максимуми другої гармоніки компенсуються найменше.

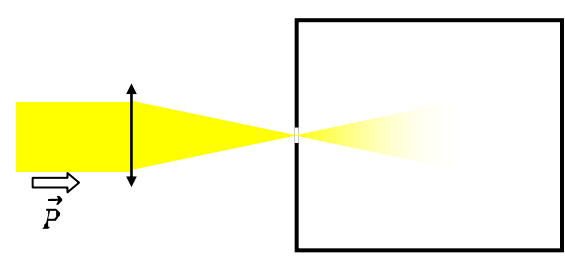
Генерація другої гармоніки, як і будь яка параметрична генерація, краще відбувається за наявності зворотнього зв'язку (при нульовій амплітуді генерованої хвилі процес практично не йде), але в порівнянні з класичними схемами лазерної оптичної накачки поведінка системи ускладнюється фазовою чутливістю (при значному неспівпадінні частоти другої гармоніки з власною частотою резонатора, що забезпечує зворотній зв'язок, досягти стаціонарної генерації навряд чи вдасться). Для малих та середніх потужностей простіше використовувати перетворювачі на планарних хвилеводах (малюнок знизу попередньої сторінки).

При відсутності різниці показників заломлення (матеріальної дисперсії) фазова швидкість мод другої гармоніки на приведених малюнках була б вищою ніж для першої, однак, оскільки показник заломлення для світла коротших хвиль в матеріалах більший, то підбором товщини і оболонки (на малюнку хвилеводи без оболонки) хвилеводу можна досягти рівності фазових швидкостей приведених мод (переорієнтація доменів вздовж хвилеводу стає непотрібною). Хвилеводи такої конструкції можуть бути створені склеюванням монодомених або монокристалічних (для матеріалів типу  $A^IV B^VI$  або  $A^{III} B^V$ ) пластин.

При використанні напівпровідникових матеріалів типу «сфалерит» зручними можуть бути пластини з поверхнями  $[110]$ , оскільки підбором їх орієнтації можна досягати параметричної взаємодії або між перпендикулярно поляризованими хвилями, або між хвилями з однаковою поляризацією. На першому малюнку  $E_{x\omega} = E_{y\omega}$ ,  $E_{z2\omega} = E_{z\omega}$ , на другому  $\vec{E}_\omega \parallel \vec{E}_{2\omega} \parallel \vec{n}_{[111]}$ ,  $\vec{n}_{[111]}$  та  $\vec{n}_{[-110]}$  - вектори нормалей відповідних площин. Тензор квадратичної нелінійної сприйнятливості кристалів типу сфалерит має три ненульові рівні між собою компоненти  $d_{xyz}$ . Для перетворення лазерного випромінювання великих потужностей доцільніше, напевне, буде використовувати генерацію другої гармоніки в режимі стоячих хвиль як це показано на верхньому малюнку попередньої сторінки. Практичне значення для енергетики може мати також генерація третьої гармоніки (генерація другої та отримання третьої як сумарної). Параметрична генерація вищих гармонік (генерація в кристалах з нелінійною діелектричною сприйнятливістю) широкого практичного застосування, скоріше за все, не матиме, оскільки згенерувати більш короткохвильове випромінювання простіше на доплерівських перетворювачах (якщо габарити та коефіцієнт корисної дії не відіграють суттєвої ролі).



### Можливі схеми із застосуванням газодинамічних лазерів.



Найбільш простим і очевидним способом переведення випромінювання газодинамічного лазера в електроенергію є згадуваний вище: параметричне подвоєння частоти з наступним поверненням до попередньої в доплерівському перетворювачі (перетворювачах), або просто знижувати частоту без подвоєння до радіохвиль з наступним перетворенням останніх в електроенергію. Про переваги і недоліки однієї чи іншої з цих двох схем можна буде говорити щось певне після розробки елементної бази. Можливі ще дві схеми: параметрична генерація вищої гармоніки з наступним перетворенням в електроенергію через фотовольтаїку, або використання лазерного випромінювання для нагрівання плазми в МГД-генераторі. З точки зору генерації

електроенергії ці дві схеми , скоріше за все , поступатимуться попереднім , але можуть мати деякі цікаві особливості , які варто розглянути окремо .

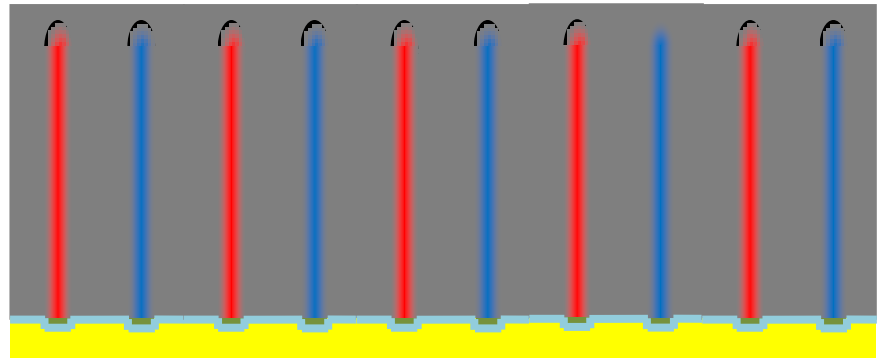
У випадку застосування фотовольтаїки слабким місцем може стати необхідність генерації вищих гармонік ( вищих за другу та третю ) з використанням резонаторів для проміжних частот , які на великих потужностях навряд чи можна буде зробити у вигляді хвилеводів , тому така система може мати проблеми із стабільністю роботи через неточність спів падіння частот гармонік з власними частотами резонаторів та чутливість до вібрацій через роз'юстування резонаторів .





Цікавою така схема може бути через фотовольтаїку : при використанні непрямозонних напівпровідників та при підборі робочої довжини хвилі трохи меншої за ширину забороненої зони теоретично можливе охолодження напівпровідника фотоелементів через паралельне поглинання фононів з фотонами .

Якщо вдасться створити фотоелементи на непрямозонних напівпровідниках з високим

квантовим виходом на частотах нижчих за ті , які відповідають ширині забороненої зони , та створити доплерівські генератори з високим ККД на відповідних частотах , тоді можна буде створити генератор який поглинатиме тепло кімнатних температур . Перетворення лазерного випромінювання на фотоелементах доцільно проводити через « ящик » внутрішня поверхня якого вкрита фотоелементами , а введення світла відбувається через невеликий отвір суміщений з фокусною перетяжкою . В даному випадку доцільно змінити також конструкцію самих фотоелементів : оскільки поглинання світла біля забороненої зони слабке їх можна робити більш товстими ніж зазвичай ( це також зменшує частку втраченого напівпровідника при нарізанні ) і формувати глибокі та вузькі леговані ділянки . Така будова дозволить зменшити рекомбінацію на поверхні за рахунок зменшення останньої , прискорити « розтікання » генерованих світлом носіїв заряду при зменшенні відстані між легованими шарами до технологічно досяжного мінімального . Сформувані такі леговані ділянки неможливо дифузійною імплантацією , при використанні іонної є сенс дослідити можливість використання ефекту каналювання ( аномально глибокого проникнення заряджених частинок вглиб кристалу при проходженні паралельно до кристалографічних поверхонь ) , який Рісел та Руге розглядали в своїй книзі по іонній імплантації як небажаний через погану відтворюваність ( технологічно з цим можна спробувати боротись зменшенням часу експозиції при її повторенні з проміжними відпалами , але в цьому випадку треба мати добре відпрацьовані технології точного повторного нанесення маски , оскільки її матеріали відпал не витримують ) .

При використанні лазерного випромінювання для нагріву плазми МГД-генератора досягти кращого ККД ніж в попередніх схемах , скоріше за все , не вдасться , але така схема може бути цікавою з точки зору промислового розділення ізотопів лужних металів або напрацювання Rb чи Cs при використанні як робочого металу калію , що містить такі домішки . Хоча більше практичне значення , напевне , матиме розділення ізотопів літію який при очищенні від легкого ізотопу може стати , на думку Клімова , найкращим теплоносієм в ядерних реакторах на швидких нейтронах ( легкий ізотоп літію сильно поглинає нейтрони ) , звісно якщо теплові машини не вдасться вдосконалити настільки , що підвищення температури нагрівача стане неактуальним . В плазму МГД-генератора треба буде ввести кисень та азот , які при високих температурах не утворюють стійких сполук з лужними металами , але можуть утворювати монооксид азоту , який легко відщеплює електрон утворюючи дуже стійкий до дисоціації іон нітрозонію  $NO^+$  , що за електронною будовою аналогічний таким стійким до дисоціації на атоми молекулам як  $N_2$  та  $CO$  . Крім високої стійкості іон нітрозонію має заряд , отже може утримуватись електростатичним полем електронів при використанні для утримання плазми від поперечного розтікання тиску електромагнітної хвилі , і дипольний момент ( в даному випадку під довжиною диполя слід мати на увазі відстань між ефективним зарядовим центром та центром маси ) , що означає можливість ефективної передачі енергії з випромінювання в тепловий рух чи навпаки (  $CO$  має кілька недоліків : відсутність заряду не дає можливості утримувати його у плазмі ( хоча може полегшити взаємодію з позитивними іонами ) та розпад з утворенням сажі на більш холодних елементах конструкції , що особливо погано для оптики ) .

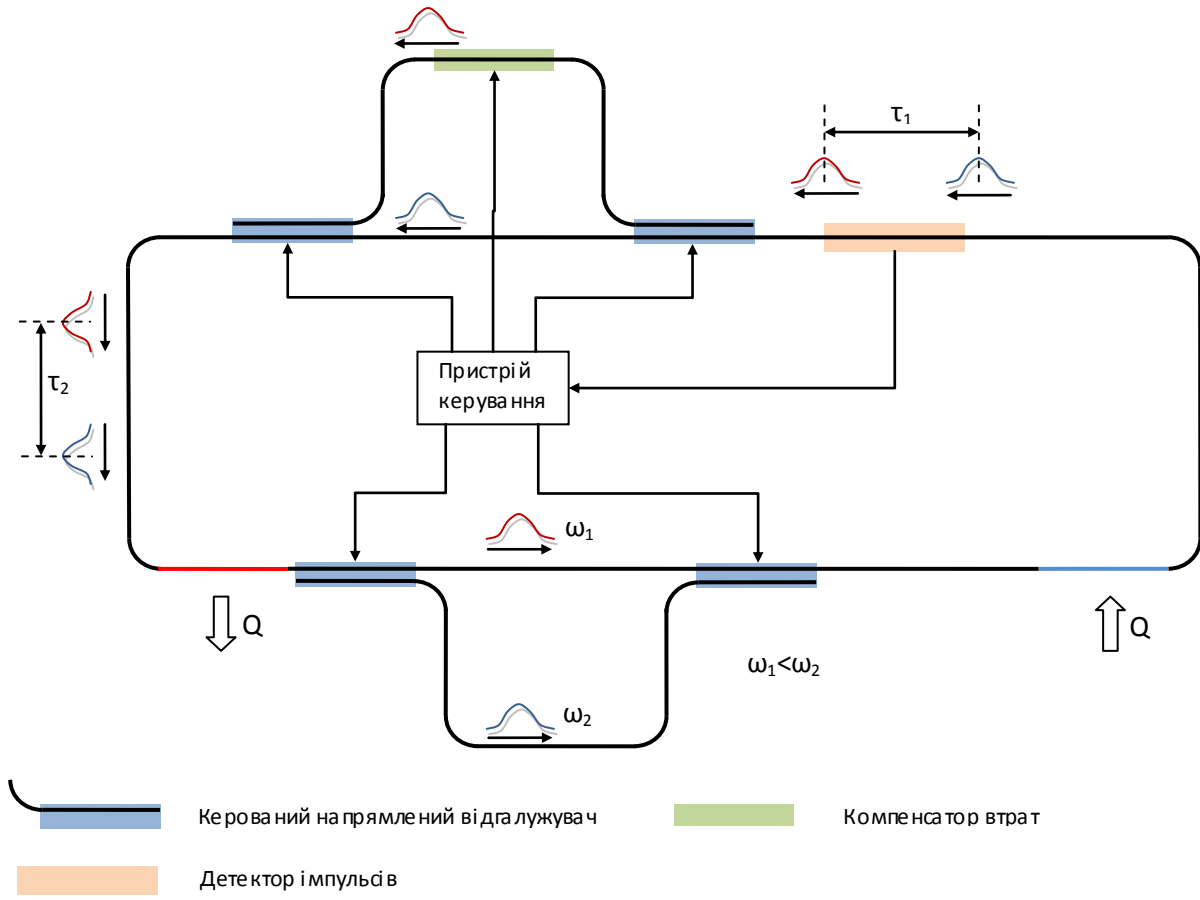


	Світловідбиваючий шар		Діелектричний шар
	Струмopрoвідні доріжки		Напівпровідник n-типу
	Власний напівпровідник		Напівпровідник p-типу

### Антистоксова суперлюмінесценція .

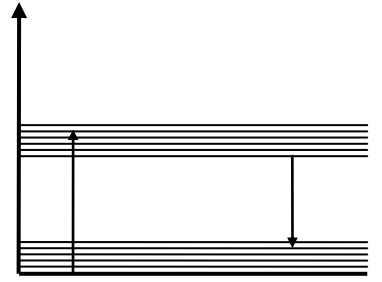
Можливість оптичної накачки активного середовища лазера на органічних барвниках випромінюванням з більшою довжиною хвилі ніж генероване на даний момент є експериментально доведеною . Така генерація є суто кінетичним явищем : ефективність генерації сильно залежить від енергії імпульсів накачки та генерації й часового проміжку між ними . Мені не відомо чи створені на даний момент такі системи з пасивною саморегуляцією , так само як і елементна

база для систем активної регуляції, тому тут я можу висловлювати міркування засновані на загально фізичних уявленнях . По-перше такі системи безумовно треба робити хвилеводними : це забезпечить оптичну систему стійкістю до вібрацій та можливість розміщення барвника активного середовища в однорідних умовах при легуванні хвилевода у вибраних поздовжніх ділянках , які співпадають з поперечними електричними максимумами вибраних робочих лазерних мод випромінювань генерації та накачки . По-друге сенсорні системи доцільно робити на основі елементів нелінійної оптики: або як фоторефрактивні або три зсунуті по фазі на  $120^\circ$  параметричні на квадратичній нелінійності із подвійною скануючою частотою ( роботи в цьому напрямі можуть бути закриті , оскільки пов'язані з можливостями зчитування інформації в лініях де застосовується квантова криптографія ) .

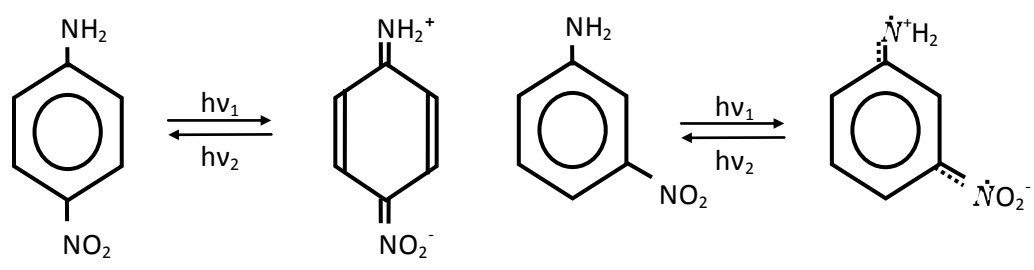


На приведеному зліва малюнку зображена одна із можливих загальних схем теплового насоса основаного на ефекті антистоксової суперлюмінесценції . Пристрій компенсації втрат може бути суміщеним з легованою ділянкою хвилевода в якій відбувається тепловиділення ( на схемі червона ( на синій проходить антистоксова оптична накачка з охолодженням ) ) шляхом додаткової зовнішньої оптичної накачки . Барвник в різних ділянках хвилевода може бути той самий ( напрямом

передачі енергії визначається послідовністю проходження імпульсів та станом активного середовища в початковий момент ) . Такі пристрої можуть працювати при температурах близьких до кімнатних і забезпечувати порівняно невисокі перепади температур . Теоретично нижня межа енергоспоживання такого теплового насоса може бути як завгодно близька до нуля незалежно від теплоти, що переноситься та перепаду температури, що забезпечується . Розробка цього напрямку може призвести в перспективі до появи електрогенераторів які поглинатимуть тепло з навколишнього середовища при звичайних температурах (теплові електростанції, що працюють на невеликих перепадах температур розроблені для роботи на різниці температур різних шарів води у водоймах ) .



Трохи про теорію кольоровості для органічних барвників . « Класичний » органічний барвник має систему спряжених π-зв'язків та принаймні дві групи ауксохромів ( підсилювачі кольору ) різного типу ( донорного та акцепторного ) , між якими при поглинанні кванту світла через систему спряжених π-зв'язків відбувається перенесення електрона . Перенесення електрона при оптичному переході відбувається швидше ніж деформація молекули ( різним розміщенням електрона в молекулі відповідає дещо різна форма молекули з мінімальною енергією деформації ) тому перехід відбувається переважно з нижнього підрівня основного стану в верхній підрівень збудженого, аналогічно зворотній перехід відбувається з нижнього підрівня збудженого стану в верхній основного. Таким чином утворюється класична чотирирівнева лазерна система показана на малюнку . Більшість не полімерних органічних барвників , що застосовують у побуті , скоріше за все випромінюють в інфрачервоній ділянці спектру , де можуть поглинати випромінювання по іншим механізмам , тому їх люмінесценцію ми не спостерігаємо . В побуті на органічних « барвниках » люмінесценцію можна спостерігати на оптичних



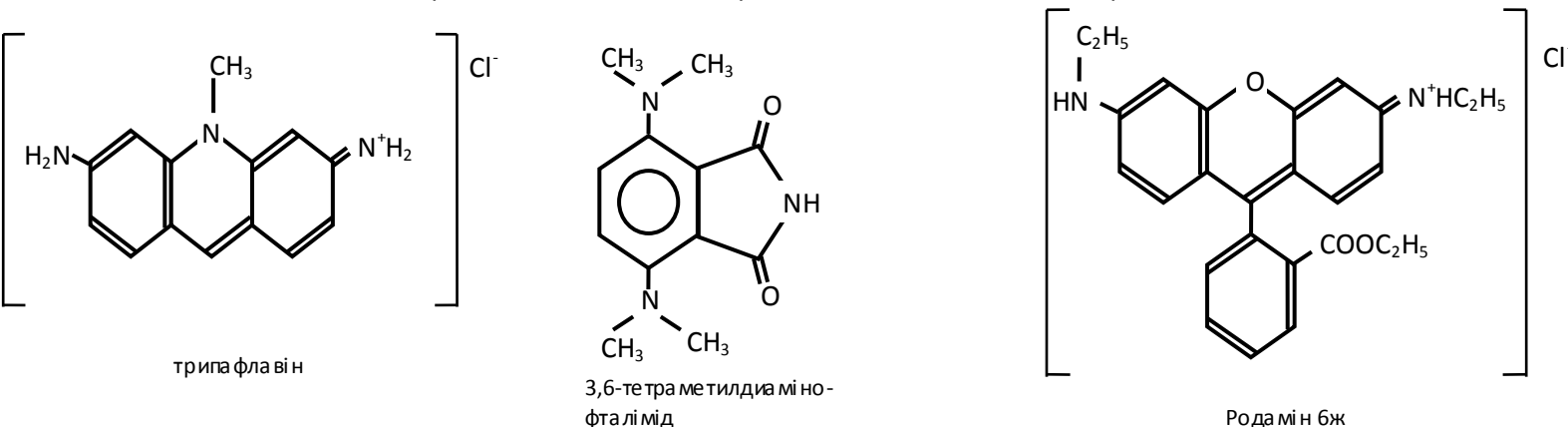
можуть поглинати випромінювання по іншим механізмам , тому їх люмінесценцію ми не спостерігаємо . В побуті на органічних « барвниках » люмінесценцію можна спостерігати на оптичних



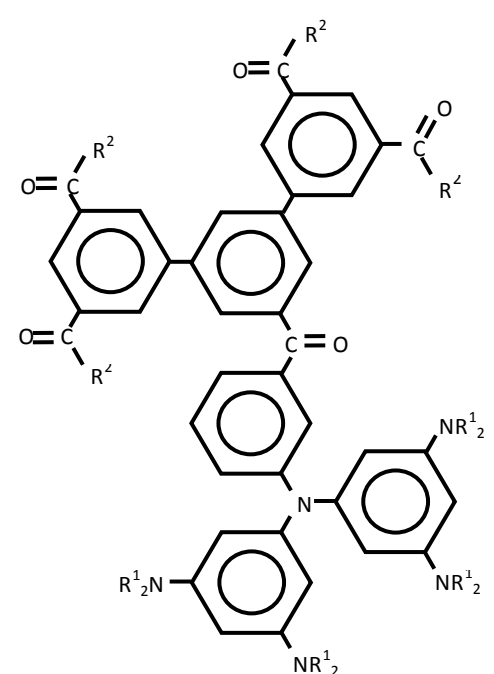
відбілювачах ( їх додають до пральних порошків для створення враження відбілювання : вони поглинають ультрафіолетове світло та випромінюють видиме ) . « Класичні » люмінесцентні барвники , смуги поглинання та випромінювання яких , принаймні частково , попадають у видимий діапазон , зазвичай мають принаймні по дві симетрично розміщені ауксохроми , що призводить до « розмазування » заряду в збудженому стані і , як наслідок , меншої вираженості зміни довжин міжатомних зв'язків та оптичним переходам в менш напружені стани з відповідно меншим зсувом смуг поглинання та випромінювання .

На нижніх малюнках попередньої сторінки показані зміна зв'язків на прикладі пара-нітроаніліну та утворення біполярного бірадикалу стабілізованого ароматичним ядром при оптичному переході мета-нітроаніліну .

Приклади « класичних » органічних люмінесцентних барвників :

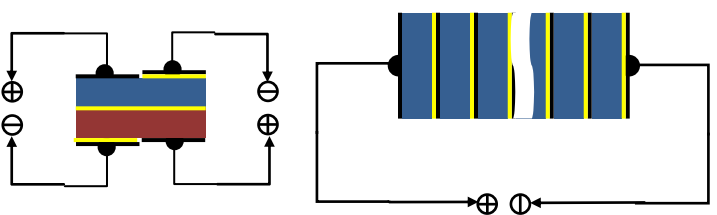


Кілька слів про барвники на яких можна очікувати ефективну антистоксову суперлюмінесценцію : їх молекули повинні зазнавати малих деформацій при робочих оптичних електронних переходах ( отже утворення хіноїдних структур в збудженому стані , скоріше за все , буде небажаним тому ауксохроми різного (донорного та акцепторного) типу треба буде розміщувати в положеннях аналогічних мета-положенням в бензолі , для синтезу доцільно обирати важкі ізотопи елементів ) , ступінь виродження верхнього робочого збудженого енергетичного стану має бути високим , а нижнього збудженого низьким ( цього можна досягти використанням різної кількості різних ауксохром : нижньому робочому збудженому стану може відповідати локалізація зарядів на одній парі ауксохром , а верхньому кільком симетрично розташованим ) . Один із можливих прикладів молекули такого барвника приведений на малюнку . В даному випадку це лише ілюстрація до першого речення абзацу , оскільки деякі особливості будови не є обов'язковими . Крім того зараз розвинені програми моделювання властивостей хімічних сполук , що може суттєво спростити пошук барвників на яких можна досягти ефективною антистоксовою суперлюмінесценції .



### Надпровідники .

Деякі ефекти пов'язані з надпровідниками можуть бути цікавими не стільки з точки зору генерації електроенергії скільки охолодження або принаймні створення автономних кріогенних систем , здатних самостійно підтримувати низькі температури протягом тривалого часу . Оскільки тунелювання електронами джозефсонівського бар'єру , на думку Мнєяна , відбувається з розривом куперівської пари та за рахунок енергії фонона , то створивши систему з одностороннім рухом електронів можна зробити пристрій , що перетворюватиме теплову енергію в електричну . Якщо використати в джозефсонівському контакті два різні надпровідники , то , через різні частотні складові  $\psi$ -функцій електронів різних надпровідників на контакті , при відсутності зовнішнього прикладеного потенціалу має виникнути



- Нормальний метал
- Діелектрик ( напівпровідник )
- Надпровідники

коливання струму  $i$  , як наслідок , напруги з частотою близькою до різниці частоти  $\psi$ -функцій . Амплітуди напруг в даному випадку

знаходяться в області мікрвольтів тому їх можна не помітити , якщо не планувати експеримент припускаючи їх наявність . Збільшити амплітуду можна використавши більше двох різних надпровідників . Продетектувати такі малі струми та напруги можна використавши контакт надпровідник / діелектрик ( напівпровідник ) / нормальний метал

(використання напівпровідників дає можливість досягати вищих граничних тунельних струмів зі збереженням надпровідного режиму). Подібні контакти можна спробувати використати самі по собі для прямого перетворення теплової енергії в електричну, в цьому випадку пристрій буде являти собою багаточаровий елемент.

### Для початківців.

---

Звісно в цій статті навіть не всі можливі випадки порушення другого закону термодинаміки згадані, можливо деякі із згаданих випадків не матимуть практичного значення, але основне завдання – вивести в широке обговорення можливість перетворення теплової енергії в електричну без наявності перепадів температур за межами пристрою, ця стаття, сподіваюсь, виконає. Пріоритетність напрямів може змінитись з появою нових матеріалів (для таких сподівань є певні підстави). Тут не згадані деякі випадки можливих відхилень від термодинамічних законів розподілу (очікувані ефекти слабо виражені, тому, на даний момент, викликають сумнів в плані практичної перспективності). Звісно не хотілося б, щоб тема була забалакала чи знову закидана інформаційним сміттям (більшість початківців «відкривають» одні й ті самі «вічні двигуни»), тому сподіваюсь не перетинатись в професійній сфері з людьми, для яких більша частина використаних в статті термінів незрозуміла (особливо якщо вони цього не усвідомлюють, а ще гірше – заперечують).