

01:03
©1994 г.

ВОЗБУЖДЕНИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ПЛЕНКЕ ЖИДКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА ПРИ НАГРЕВАНИИ

Е.Д.Эйдельман

В жидких полупроводниках (полуметаллах) действует при нагревании термоэлектрическая сила. Эта сила наряду с обычно рассматриваемыми силами плавучести (разности архимедовой силы и силы тяжести) и поверхностного натяжения (термокапиллярными силами), может служить причиной неустойчивости. Под действием термоэлектрических сил может возникать ячеестое движение в слое жидкого полупроводника (полуметалла), причем не только при подогреве снизу, но и при подогреве сверху, когда возбуждение другими силами невозможно. Наиболее сильно действие термоэлектричества проявляется в тонких слоях.

Уделяется внимание как установлению условий возбуждения конвекции термоэлектричеством, так и влиянию термоэлектричества на условия возбуждения под действием известных, исследованных ранее сил. Приведены кривые нейтральной устойчивости, позволяющие судить о вкладах каждого эффекта в условии возбуждения. Показано, что учет термоэлектрического эффекта важен при объяснении опытов Бенара в тонких слоях. Главное внимание обращено на объяснение возможности возникновения движения, наблюдаемого в опытах по распределению жидкого полупроводника (полуметалла) излучением лазера.

Введение

Наблюдения показывают, что в пленке жидкого полупроводника (полуметалла), нагреваемого сверху или со свободной поверхности, часто имеются стационарные течения того же типа, что и наблюдаемые при подогреве снизу или со стороны твердой граничной поверхности. В последнем случае (так называемых [1] ячеек Бенара или Марангони) движение описывается как неустойчивость из-за наличия градиента плотности или поверхностного натяжения в равновесном состоянии жидкости. Этот механизм однако не может быть причиной течений в первом случае, когда рассматривается жидкость, подогреваемая сверху или со свободной поверхности. Далее будет показано, что термоэлектрические силы могут служить причиной неустойчивости и, возможно, ответственны за существование многих ячейеистых структур, наблюдаемых в нагреваемой жидкости.

Существенные физические черты этого явления вытекают из того факта, что термоэлектрические силы — кулоновские (описание элект-

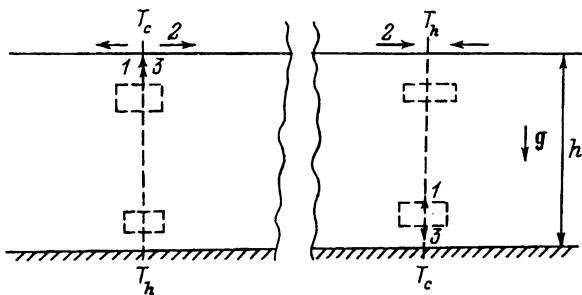


Рис. 1. Пленка жидкого полупроводника (полуметалла), нагреваемая снизу (слева) и нагреваемая сверху (справа).

T_h — температура горячей поверхности, T_c — температура холодной поверхности; 1 — силы плавучести (разность архимедовой силы и силы тяжести), 2 — сила поверхностного натяжения (термокапиллярная сила), 3 — термоэлектрическая сила (кулоновская сила).

роконвекции см. в [2]). Так, если поверхности жидкого слоя не находятся при одинаковой температуре, то присутствуют эффективные электрические силы и можно ожидать, что в жидкости будет иметь место движение. Эта идея давно используется различными авторами (см., например, [3]) для качественного понимания, для объяснения происходящих явлений, когда слой расплавляется сверху лучом лазера [4].

Физическая суть явления. Если рассмотреть случай однородной жидкости, однородного слоя постоянной толщины, который нагревается с одной границы и охлаждается с другой (рис. 1), то простое качественное объяснение существования устойчивых течений дать весьма просто. Неустойчивость возбуждается из-за термоэлектрического поля, постоянно действующего на слой. Если возникает флуктуация температуры, то возникает и флуктуация электрического поля, а также флуктуация заряда, связанного с этим полем. Воздействие постоянного поля на этот заряд дает силу и неустойчивость, если постоянный температурный градиент достаточно высок. Амплитуда движения будет, конечно, определяться физическими параметрами конкретной рассматриваемой жидкости и действующим температурным градиентом. Сила, являющаяся источником движения, создает течение тепла от нагретой поверхности к холодной.

Как и в случае ячеек Бенара или Марангони, возбуждаемых плавучестью или поверхностным натяжением, должно удовлетворяться некоторое условие минимальности для того, чтобы ячейки развивались под действием термоэлектрических сил. Оно выводится аналитически посредством теории малых возмущений (аналогично сделанному Рэлеем, Джефри, Чандрасекхаром и др. для сил плавучести и Пирсоном, Наилдом, Аквивосом и др. для сил поверхностного натяжения) в последующих разделах.

Краткое содержание последующих разделов. Для границы устойчивости вычисляется критическое значение некоторого соответствующего безразмерного числа. Этому критическому числу соответствуют критические значения волнового числа, которое определяет размеры ячейки на границе устойчивости. Разделы 2–5 посвящены этой задаче, когда существует перпендикулярный темпера-

турный градиент из-за нагревания поверхности. В разделе 2 сформулированы основные уравнения, раздел 3 посвящен точному решению проблемы характеристических значений для случая двух свободных изотермических границ, раздел 4 — решениям в случае, когда обе границы твердые или одна свободная, а другая твердая. В заключительном разделе 5 рассматривается приложение полученных результатов к экспериментальным исследованиям тонкой жидкой пленки, выявляющим важность термоэлектрических сил в случае, когда полупроводник (полуметалл) расплавлен лучами лазера. Во всех разделах действие термоэлектрического эффекта сравнивается с влиянием эффектов плаучести и поверхностного натяжения.

1. Основные физические особенности термоэлектрической неустойчивости

Главные физические свойства. Когда слой жидкости (плотности ρ) нагревается сверху, например лазерным излучением, наблюдается неустойчивость, которая не может быть объяснена обычной конвекцией. Термоэлектрический эффект — возможная причина неустойчивости. Когда одна из поверхностей “горячая” (температура T_h), а другая “холодная” (температура T_c), неустойчивость возникает из-за присутствия термоэлектрического поля равновесного состояния (γ — коэффициент термоэдс, величины равновесного состояния отмечены индексом 0),

$$E_0 = \gamma \nabla T_0. \quad (1)$$

Если температурный градиент приложен к слою постоянной толщины h однородной жидкости, то $|\nabla T_0| = A = (T_h - T_c)/h$.

При флуктуации (отмечена индексом 1) должны быть флуктуация электрического поля $\gamma \nabla T_1$ и малое отклонение плотности заряда $\epsilon \gamma \Delta T_1$ (ϵ — диэлектрическая постоянная); связанное с этим полем. Действие стационарного поля γA на заряд дает силу $\epsilon \gamma^2 A \Delta T_1$. Эта сила и может привести к неустойчивости, если равновесный температурный градиент A достаточно высок.

Мы пренебрегаем фотоэлектрическим полем, так как оно слабее, чем термоэлектрическое. Мы также пренебрегаем диффузией, так как дебаевская длина гораздо меньше, чем толщина слоя. Анализ будет проводиться в случае, когда можно пренебречь зависимостью кинетических коэффициентов (ν — коэффициент кинетической вязкости, κ — температуропроводности и электропроводности) [5] от температуры.

Безразмерные параметры и критические толщины. Показатель, есть ли устойчивость в слое жидкости или нет — значение безразмерного параметра

$$\mathcal{E} = I^2 = \frac{\epsilon \gamma^2 A^2 h^2}{\rho \kappa \nu}. \quad (2)$$

Неустойчивость наступает, когда \mathcal{E} достигает некоторого критического значения \mathcal{E}^* ($\mathcal{E}^* \gtrsim 40$) (разделы 3,4). физический смысл числа \mathcal{E} состоит в том, что это безразмерное сочетание физических параметров выражает относительную важность термоэлектрических сил,

вызванных переменностью температуры, и вязких сил в любом малом возмущении, в которое входят обе эти величины.

Известно, что

$$R = \frac{\beta g A h^4}{\chi \nu}; \quad M = \frac{\sigma A h^2}{\rho \chi \nu} \quad (3)$$

— числа Рэлея и Марангони, выражающие важность сил плавучести $\rho_0 \beta g T_1$ ($\beta = -1$); $\rho \partial \rho / \partial T$ — коэффициент объемного расширения; g — ускорение тяготения и сил поверхностного натяжения $\sigma \Delta T_1$, α — коэффициент поверхностного натяжения, $\sigma = -\partial \alpha / \partial T$ — термический коэффициент поверхностного натяжения. Критические значения $R^* \gtrsim 600$, $M^* \gtrsim 80$ [1].

Интересно сравнить безразмерные числа. Для некоторой данной жидкости это приводит к критическим толщинам

$$\begin{aligned} h_{RI} &= \left(\frac{\varepsilon \gamma^2 \chi \nu}{\beta^2 g^2 \rho} \right)^{1/6} a_{RI}, \\ h_{MI} &= \left(\frac{\rho \varepsilon \gamma^2 \chi \nu}{\sigma^2} \right)^{1/2} a_{MI}, \\ h_{RM} &= \left(\frac{\sigma}{\rho g \beta} \right)^{1/2} a_{RM}, \end{aligned} \quad (4)$$

a_{RI} , a_{MI} , a_{RM} — числа порядка 1, которые зависят только от граничных условий.

Итак, для толщины слоя меньшей, чем, например, h_{RI} , мы ожидаем, что термоэлектрическая сила будет более эффективно давать неустойчивость, чем сила плавучести. Для многих расплавленных металлов или полупроводников (Fe-C-W или Te-Si) (см. раздел 5) имеем $h_{RI} \simeq 10^{-5} - 10^{-4}$ м, $h_{MI} \simeq 10^{-4} - 10^{-3}$ м, $h_{RM} \simeq 10^{-3} - 10^{-2}$ м. Это означает, что для значения h , столь малого, как 10^{-5} м, установление ячеистого движения должно происходить скорее от термоэлектричества, нежели от плавучести или поверхностного натяжения.

2. Основные уравнения и условия

Основные уравнения. Теперь будем развивать теорию малых возмущений в частном случае бесконечного однородного жидкого слоя. Единственной физической величиной, которая предполагается изменяющейся в жидкости действием извне, является температура T_0 . Это действительно основной фактор в данном случае, и обсуждение соответствия такого приближения дается ниже.

Последующие рассуждения будут во многом подобны тем, что даны в [6, главы I-V].

Система уравнений (уравнения малых возмущений [7]) состоит из уравнений движения (уравнений Навье-Стокса), которые включают плавучесть $\beta T_1 g$, кулоновскую силу $e n_1 \mathbf{E}_0 / \rho_0$ и диссипацию вязкими силами,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \Delta \right) \mathbf{v} = -\frac{\nabla p}{\rho_0} - \beta T_1 \mathbf{g} + \frac{e n_1 \mathbf{E}_0}{\rho_0}, \quad (5)$$

уравнение теплопередачи, в котором пренебрегается джоулевым теплом,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \kappa \Delta\right) T_1 = -(\mathbf{v} \nabla) T_0, \quad (6)$$

уравнения неразрывности несжимаемой жидкости $\operatorname{div} v = 0$, уравнения Пуассона

$$\operatorname{div} \mathbf{E}_1 = \varepsilon n_1 / \varepsilon \quad (7)$$

и уравнения, выражающего неразрывность электрического тока,

$$\operatorname{div}(\mathbf{E}_1 - \gamma \nabla T_1) = 0. \quad (8)$$

Эти уравнения линейны по возмущениям (флуктуациям) величин $T_1 = T - T_0$, $p_1 = p - p_0$ (давления), $n_1 = n - n_0$ (концентрации, e — заряд носителя, εn_1 — плотность заряда), $\mathbf{E}_1 = \mathbf{E} - \mathbf{E}_0$ (напряженности электрического, термоэлектрического поля), $\rho_1 = \rho - \rho_0$. В равновесном состоянии скорость $\mathbf{v} = 0$. В этой системе пренебрегаем членами порядка $hA/T_0 < 1$. Это наиболее грубое приближение (приближение Буссинеска). В соответствии с ним можно считать ρ постоянной (“несжимаемая жидкость”) во всех частях уравнений, кроме как во внешней силе (плавучести $\rho_1 \mathbf{g}$).

Полагаем, что все возмущения имеют временную зависимость вида $\sim \exp(-i\omega t)$. Возникновение неустойчивости соответствует условию, что мнимая часть частоты ω должна отсутствовать $\operatorname{Im}(\omega) = 0$. Вычисления показывают, что в этом случае мы имеем и $\operatorname{Re}(\omega) = 0$: тождество, означающее, что действительная часть ω также отсутствует. Таким образом, возбуждается аperiодическая (“пограничная”) неустойчивость. Выполняется принцип смены равновесия [6].

Вернемся к уравнениям (5)–(8). Можно исключить “электрические” возмущения. Получим

$$\operatorname{div} \mathbf{E}_1 = \gamma \Delta T_1, \quad \varepsilon n_1 = \varepsilon \gamma \Delta T_1. \quad (9)$$

Можно записать уравнение теплопередачи в форме $\kappa \Delta T_1 = \mathbf{v} \nabla T_0$. Из этих уравнений мы видим, что

$$\operatorname{div} \mathbf{E}_1 = \frac{\gamma}{\kappa} \mathbf{v} \nabla T_0, \quad \varepsilon n_1 = \frac{\varepsilon \gamma}{\kappa} \mathbf{v} \nabla T_0. \quad (10)$$

Возмущения заряда и поля могут быть вычислены, если известны возмущения скорости и температуры.

В соответствии с общими положениями [6] нужно разлагать произвольное возмущение по полному множеству нормальных мод и проверять устойчивость каждой из этих мод отдельно. Для рассматриваемой задачи (бесконечный слой, ось z перпендикулярна слою) анализ может быть проведен при разложении по двумерным (x и y — координаты) периодическим волнам с заданным волновым числом. Итак, у всех величин, имеющих возмущение, мы будем предполагать зависимость в форме $\exp[i(k_x x + k_y y)]$, где волновое число есть $k_{\perp}^2 = k_x^2 + k_y^2$ и $k_x = 2\pi/\lambda_x$, $k_y = 2\pi/\lambda_y$, $k_{\perp} = 2\pi/\lambda$ (λ_x , λ_y , λ — продольные размеры ячейки).

Граничные условия. Мы должны искать решение уравнений (6)–(8), которые удовлетворяют граничным условиям [1,6–8].

Будем различать два вида граничных поверхностей: “твердые”, на которых нет течения,

$$v_x = v_y = 0 \quad (11)$$

и “свободные” поверхности, на которых

$$\rho_0 \nu \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) = -\sigma \frac{\partial T_1}{\partial x}, \quad \rho_0 \nu \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) = -\sigma \frac{\partial T_1}{\partial y}. \quad (12)$$

Эти соотношения показывают, что изменения в поверхностном натяжении, вызванные температурными отклонениями на граничной поверхности, уравниваются возникающими в жидкости напряжениями. Влиянием термоэлектрической силы в граничных условиях можно пренебречь из-за ее малости.

Так как рассмотрение ведется для слоя постоянной толщины, то на любой граничной поверхности имеем, что $v_z = 0$.

Величина теплоотдачи с поверхности является функцией только температуры

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{\eta}{\kappa \rho_0 C_p} T; \quad \frac{\partial T}{\partial z} = -B \frac{T}{h}; \quad B = \frac{\eta h}{\kappa \rho_0 C_p}, \quad (13)$$

где η — коэффициент теплоотдачи с поверхности, $\kappa \rho_0 C_p$ — коэффициент теплопроводности, C_p — теплоемкость при постоянном давлении, B — безразмерная величина (число Био).

Если граница — граница с хорошо теплопроводящей средой большой теплоемкости (например, с металлом), то температура поверхности может считаться заданной постоянной (T_h и T_c , например) и для возмущений мы приходим к условию “изотермичности”: $T_1 = 0$ на границе. Когда предполагается такая “теплопроводящая” граница ($B \rightarrow \infty$), поверхностное натяжение не влияет на движение, а термоэлектрический эффект в среде существует. Если малые изменения температуры поверхности не влияют на величину теплопередачи через плохопроводящую сколь-нибудь значительные количества тепла границу (например, воздух или стекло), то граничные условия (13) для возмущений температуры приводят к условию “изолированности” ($B \rightarrow 0$) $\partial T_1 / \partial z = 0$.

Что касается реализации в эксперименте, то наибольший интерес представляет случай, когда одна граница (“дно”) является твердой и изотермической, а другая граница (“поверхность”) является свободной и теплоизолированной.

Если необходимо определить напряженность электрического поля, то необходимо использовать граничные условия $E_x = 0$, $E_y = 0$, $\partial E_z / \partial z = 0$ на каждой границе.

Итак, мы имеем задачу на определение характеристических (собственных) значений A , поскольку R , M , \mathcal{E} зависят только от A при заданном h для какой-то жидкости. Для данного k_{\perp} нужно определить наименьшее значение A . Минимальное собственное значение, которое соответствует λ^*/h , дает нам критическое значение A^* (R^* , M^* , \mathcal{E}^*), при котором неустойчивость проявляет себя.

В разделах 3,4 поставленная задача будет решена для бесконечно-го слоя постоянной толщины, нагреваемого сверху или снизу, но без нагревания сбоку.

Безразмерные переменные. Обычно удобно обсуждать соотношения, записанные в безразмерных переменных. Выбираем единицы длины h , времени h^2/ν , скорости ν/h , давления $\nu^2\rho/h$, температуры $Ah\nu/\kappa = AhP$ (P — число Прандтля), напряженности электрического поля γAP , плотности электрического заряда $\varepsilon\gamma A/h$.

3. Решение задачи для двух свободных изотермических границ

Как показано в Приложении, задачу можно свести к решению уравнения

$$\left(\Delta^3 \pm \frac{g\beta A}{\nu\kappa} \Delta_{\perp} + \frac{\varepsilon\gamma^2 A^2}{\rho_0\nu\kappa} \Delta \Delta_{\perp} \right) v_z = 0, \quad (14)$$

решение которого в данном случае имеет вид

$$v_z = V \sin(\pi n z/h) \cos(k_x x + k_y y), \quad (15)$$

где V — постоянная амплитуда, n — целое число и $n\pi/h = k_z$, k_z — компонента волнового числа.

Подставляя решение (15) в уравнение (14), приходим к характеристическому уравнению. В (14) и далее верхний знак соответствует подогреву снизу, нижний — сверху. При изотермических границах поверхностное натяжение на возбуждение ячеистого движения не влияет.

Характеристическое уравнение. Для заданного k_{\perp}^2 наименьшие значения R и \mathcal{E} соответствуют $n = 1$ и $k_z = \pi/h$. Получаем (в безразмерной форме)

$$-k^6 \pm Rk_{\perp}^2 + \mathcal{E}k^2k_{\perp}^2 = 0, \quad (16)$$

где $k^2 = k_z^2 + k_{\perp}^2$.

Значение последнего уравнения таково: для всех A , меньших, чем задаваемых формулой (16), возмущения с данным волновым числом k_{\perp} затухают, эти возмущения становятся погранично устойчивыми, когда градиент температуры задается характеристическим уравнением, а когда A превышает значение, задаваемое формулой (16), это возмущение становится неустойчивым.

Если членом $\mathcal{E}k^2k_{\perp}^2$ в характеристическом уравнении можно пренебречь, то получается известное условие возникновения бенаровских ячеек: если нагрев сверху (нижний знак) — жидкость устойчива по всем возмущениям, при нагреве снизу критическое значение числа Рэлея определяется условием $\partial R/\partial(k_{\perp}^2) = 0$, откуда $k_{\perp}^2 = \pi^2/2$. Соответствующее значение R будет $R^* = 27\pi^4/4 \simeq 657.5$, и возмущение, которое проявляет границу устойчивости, характеризуется волновым числом $\lambda_R^* = 2\sqrt{2}h \simeq 3h$.

Условия неустойчивости, когда имеются только термоэлектрические силы. Если членом Rk_{\perp}^2 можно пренебречь, то получается условие установления термоэлектрической конвекции: для обоих направлений нагрева критическое число \mathcal{E}

для установления неустойчивости определяется характеристическим уравнением

$$\mathcal{E} = \frac{(k_z^2 + k_\perp^2)^2}{k_\perp^2} = \frac{(n^2\pi^2 + k_\perp^2)^2}{k_\perp^2}. \quad (17)$$

Для данного k_\perp^2 низшее значение \mathcal{E} наступает при $n = 1$. Итак, мы имеем $\mathcal{E} = (\pi^2 + k_\perp^2)^2 / k_\perp^2$. Критическое число k_\perp для наступления термоэлектрической неустойчивости будет поэтому определяться условием

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial (k_\perp^2)} = \frac{2(\pi^2 + k_\perp^2)}{k_\perp^2} - \frac{(\pi^2 + k_\perp^2)^2}{k_\perp^4} = 0, \quad (18)$$

откуда $2k_\perp^2 = \pi^2 + k_\perp^2$ или $k_\perp^2 = \pi^2$.

Соответствующее значение \mathcal{E} будет

$$\mathcal{E}^* = (2\pi^2)^2 / \pi^2 = 4\pi^2 \simeq 39.5, \quad I^* = \sqrt{\mathcal{E}^*} = 2\pi \simeq 6.3, \quad (19)$$

и возмущение, которое проявляет себя на границе устойчивости, характеризуется длиной волны $\lambda_I^* = 2\pi/k_\perp = 2h$.

Условия неустойчивости, когда имеются плавучесть и термоэлектрические силы. Для дальнейшего продвижения совместим эффекты.

Для слоя жидкости, нагреваемого снизу, используем соотношение $\mathcal{E} = R^2 (h_{RI}/h)^6$. Это равенство следует из (4), когда положено $a_{RI} = 1$. Обозначая $w = k_\perp^2/k_z^2$, получаем характеристическое уравнение

$$-(1+w)^3 + \frac{R}{\pi^4}w + \frac{R^2}{\pi^2}(1+w)w \left(\frac{h_{RI}}{h}\right)^6 = 0. \quad (20)$$

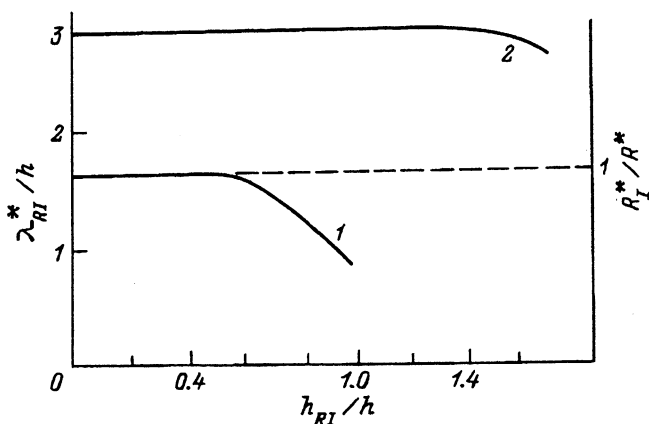


Рис. 2. Облегчение условий возбуждения рэлеевской конвекции термоэлектрическими силами в тонких слоях.

Нагревание снизу. Границы слоя свободные и изотермические. Кривые построены в зависимости от обратной толщины слоя $1/h$ (h_{RI} — такая толщина слоя, при которой действие сил плавучести и термоэлектрических сил было бы эквивалентно). 1 — зависимость необходимого для возбуждения числа Рэлея R_I^* ($R^* = 27\pi^4/4$), 2 — зависимость продольного размера λ_{RI}^* ячейки, возникающей при возбуждении.

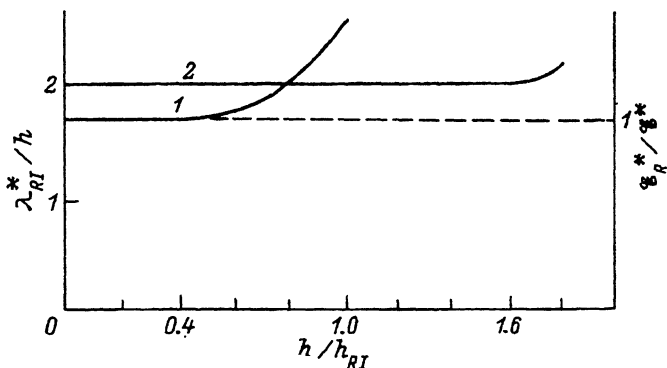


Рис. 3. Подавление условий возбуждения термоэлектрической конвекции силами плавучести в слоях большой толщины.

Нагревание сверху. Границы слоя свободные и изотермические. Кривые построены в зависимости от толщины слоя h (h_{RI} — такая толщина слоя, при которой действие термоэлектрических сил и сил плавучести было бы эквивалентно). 1 — зависимость необходимого для возбуждения неустойчивости числа $\mathcal{E}^* = (I^*)^2$ ($\mathcal{E}^* = 4\pi^2$); 2 — зависимость продольного размера ячейки λ_{RI}^* , возникающей при возбуждении.

Критические числа Рэлея R_R^* , определяемые условием $\partial R/\partial w = 0$ иллюстрирует рис. 2. Нужно отметить, что $\lambda_{RT}^* \lesssim 3h$. Качественно также будут облегчены и условия возбуждения ячеек Марангони, возбуждаемых силами поверхностного натяжения. Необходимо лишь число R везде заменить числом Марангони M . Можно сделать заключение, что для данной жидкости критическое значение температурного градиента A_{RI}^* термоэлектрическим эффектом понижается. Можно сделать вывод, что в тонких слоях жидкого полупроводника (полуметалла), подогреваемого снизу, может иметь место дорэлеевская конвекция.

Для слоя ("пленки") жидкости, подогреваемой сверху, можно переписать соотношение (4) в форме $R + I(h/h_{RI})^3$. Тогда мы находим, что характеристическое уравнение станет

$$-(1+w)^3 - \frac{I}{\pi^4} w \left(\frac{h}{h_{RI}} \right)^3 + \frac{I^2}{\pi^2} (1+w)w = 0. \quad (21)$$

Критические числа $I_R^* = \sqrt{\mathcal{E}_R^*}$, определяемые условием $\partial I/\partial w = 0$, приведены на рис. 3. Нужно заметить, что значения $\lambda_{RI}^* \gtrsim 2h$. Можно сделать вывод, что критические значения A_{RI}^* из-за действия сил плавучести повышаются. Качественно также будут подавлять условия возбуждения термоэлектрической конвекции и силы поверхностного натяжения. Необходимо лишь число Рэлея R заменить числом Марангони M . Совместное действие рассматриваемых эффектов приведено на рис. 4. Кривые задают решения характеристического уравнения. Это кривые нейтральной устойчивости, и без повторения анализа ясно, какая область соответствует растущим возмущениям, а какая — затухающим.

Кривые соответствуют значениям

$$I = \left[\frac{(1+w)^2}{w} \pi^2 \mp \frac{R}{\pi^2} \frac{1}{1+w} \right]^{1/2} = \sqrt{a \mp bR} \quad (22)$$

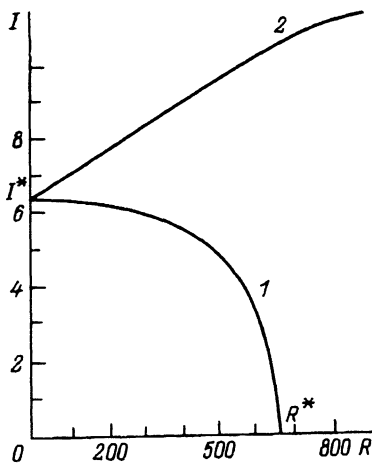


Рис. 4. Кривые нейтральной устойчивости для случая, когда плавучесть и термоэлектрические силы действуют в слое жидкости.

R — число Рэлея ($R^* = 27\pi^4/4$), $\mathcal{E} = I^2$ — “термоэлектрическое” число ($I^* = 2\pi$); 1 — подогрев снизу, 2 — подогрев сверху. Границы слоя свободные и изотермические. Качественно характер зависимости сохраняется и при других типах граничных условий.

для слоя, подогреваемого снизу (верхний знак — кривая 1), и для слоя, подогреваемого сверху (нижний знак — кривая 2). Значения a и b для заданной жидкости слабо зависят от I и R . Для фиксированного h прямая линия, определяемая соотношением (4), выходящая из начала координат, пересечет кривые нейтрального равновесия и задаст I_R^* и R_I^* на осях. Термоэлектрический эффект может быть главной причиной неустойчивости только в очень тонких слоях (разделы 1, 5).

4. Решение задачи на собственные значения при других граничных условиях

Общая возможность конвекции в жидких полупроводниках (полуметаллах), определяемая не критерием Рэлея, а происходящая от присутствия термоэлектрического эффекта, была продемонстрирована в разделе 3.

В экспериментальных условиях более удобно использовать жидкость, граничащую с твердым металлом или стеклом (“твердые” границы). Если, кроме того, температура на границах постоянна (тогда нет влияния поверхностного натяжения), то можно решать задачу о собственных значениях с теми же уравнениями (5)–(8) и теми же путями. Мы будем изучать проблему в условиях, близких к экспериментальным, когда жидкий слой нагревается сверху.

Условия неустойчивости, когда имеются только термоэлектрические силы. Из раздела 3 следует, что, когда слой жидкости подогревается снизу, силы плавучести являются определяющими и хорошо известны [6], что в задаче Рэлея (для ячеек Бенара) граничные условия не могут подавить эффект.

Имея в виду такие же соображения, будем изучать проблему в условиях, при которых действие термоэлектричества особенно важно, т.е. в тонких слоях ($h < h_{RI}$), когда уравнение (14) превращается в уравнение

$$(D^2 - k_{\perp}^2) \left[(D^2 - k_{\perp}^2)^2 - I^2 k_{\perp}^2 \right] v_z(z) = 0, \quad (23)$$

где $D = d/dz$ и $v_z = v_z(z) \cos(k_x x + k_y y)$.

Запись безразмерна. Это уравнение должно решаться при граничных условиях

$$v_z = Dv_z = (D^2 - k_{\perp}^2) D^2 v_z = 0 \quad (24)$$

для твердых границ и соответствующих условиях для свободных (см. Приложение).

Условие существования нетривиального решения может быть выражено через параметры $s = k_{\perp}$, $p = s(I/s + 1)^{1/2}$, $r = s(I/s - 1)^{1/2}$. Получаем

$$s^2 \left\{ (p^2 r^2 + 2s^4) \operatorname{sh}(p) \sin(r) \operatorname{sh}(s) - 2pr s [p \operatorname{sh}(p) (\cos(r) \operatorname{sh}(p) - 1) - r \sin(r) (\operatorname{ch}(p) \operatorname{ch}(s) - 1)] \right\} - p^3 r^3 \operatorname{sh}(s) \operatorname{ch}(p) \cos(r) = 0 \quad (25)$$

для обеих твердых границ и

$$2s^2 \operatorname{sh}(p) \sin(r) \operatorname{ch}(s) - pr (p \operatorname{sh}(p) \cos(r) - r \operatorname{ch}(p) \sin(r)) \operatorname{sh}(s) = 0 \quad (26)$$

для случая, когда одна граница твердая, а другая свободная.

Соотношения (25) и (26) определяют "перегрев" $|T(0) - T(h)|/T(0) = \tau$ как функцию параметра ячейки $\lambda/h = s/2\pi$ для фиксированного значения I/τ — величины, постоянной для заданной жидкости. Конвективные ячейки принимают форму, при которой перегрев (или A) минимален. Условие равновесия, которое соответствует $I = s$ ($r = 0$), обычно определяет равновесие в неоднородно нагретой жидкости — критерий Шварцшильда [7].

Трансцендентные уравнения (25) и (26) решались численно. Для границ, которые изучались, конвекция возможна при $I^* > 7$ (твердые границы) и при $I^* > 6.4$ (одна граница твердая, а другая свободная). Важно, что $\lambda^* = 2h$ было получено в обоих случаях.

Мы замечаем, что разница в условиях возбуждения во всех трех случаях (обе твердые; одна твердая, другая свободная и обе свободные) рассмотренных границ невелика. Граничные условия не могут подавить установление термоэлектрической конвективной неустойчивости.

Условия неустойчивости, когда имеются поверхностное натяжение и термоэлектрические силы. С точки зрения реализации на опыте случай, когда одна граница ($z = 0$) твердая, изотермическая, а другая ($z = 1$) свободная и неизотермическая, представляет, конечно, наибольший интерес. В случае наличия неизотермической границы будет иметь место действие эффекта поверхностного натяжения.

Граничные условия (11), (12) для $v_z(z)$ и (13) для $\theta(z)$, где (в безразмерной форме) $T_1 = \theta(z) \cos(k_x x + k_y y)$ станут

$$v_z(0) = v'_z(0) = 0, \quad v_z(1) = 0, \quad \theta(0) = 0,$$

$$Pv''_z(1) = \pm k_{\perp}^2 M\theta(1), \quad \theta'(1) = -B\theta(1). \quad (27)$$

Штрих означает дифференцирование по единственной независимой переменной z , опять верхний знак соответствует подогреву снизу, а нижний знак — подогреву сверху.

Для случая “теплоизолированности” $B = 0$ и $\theta'(1) = 0$. Как и в общем случае (раздел 2), мы ищем наступление нейтрального равновесия. Уравнение (23), когда $h < h_{RM}$ и $h < h_{RI}$, должно решаться совместно с уравнением (6), которое примет вид $(D^2 - k_{\perp}^2) \theta_z(z) = \pm v_z(z)P$. Должно быть ясно, что изменение всех трех параметров I, M, B во многих физически важных обстоятельствах проследить нелегко. Это однако отдельная задача. Детальное рассмотрение, которое будет проведено, такое же, как и уже выполненное; оно должно осветить только объяснение основ неустойчивости, которая имеет место. Теплоизолированность $B = 0$ — наиболее подходящий случай для проявления действия сил поверхностного натяжения, именно он раскрывает свойства, описание которых и является нашей целью.

Получаем условие существования решения

$$\pm \frac{I^2}{M} = 1 + \frac{I \operatorname{sh}(s) \operatorname{sh}(p) \operatorname{sh}(r) + p \operatorname{sh}(r) - r \operatorname{sh}(p)}{\operatorname{ch}(s)(r \operatorname{sh}(p) \operatorname{ch}(r) - p \operatorname{sh}(r) \operatorname{ch}(p))}. \quad (28)$$

Если происходит нагрев с твердой границы и $I = 0$, то получается известное [1] условие установления ячеек Марангони $M^* \simeq 80$, $\lambda^*/h = \pi \simeq 3$. Влияние термоэлектрического эффекта на возбуждение из-за поверхностного натяжения будет рассмотрен в разделе 5.

Теперь будем изучать термоэлектрический эффект и поверхностное натяжение, которые совместно действуют в пленке. Для слоя жидкости, подогреваемого с твердой поверхности, используем соотношение $I = Mh_{MI}/h$ [4]. Критическое число Марангони M_I^* , определяемое условием $\partial M/\partial k_{\perp} = 0$, иллюстрируется кривыми того же самого вида, что и приведенные на рис. 2, если только заменить λ_{RI}^* на λ_{MI}^* и R_I^*/R^* на M_I^*/M^* . В тонких слоях жидкого полупроводника (полуметалла) со свободной поверхностью, нагреваемого со стороны твердой границы, возможна домарангониевская конвекция.

Для слоя (пленки) жидкости, нагреваемой со свободной поверхности, можно переписать связь (4) в форме $M = Ih/h_{MI}$. Критические

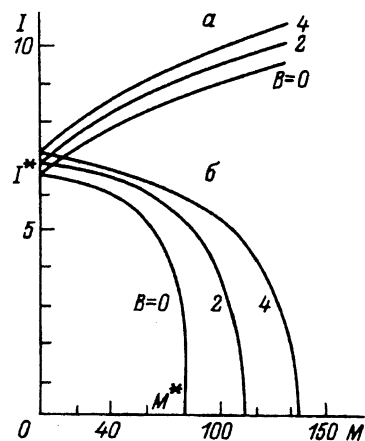


Рис. 5. Кривые нейтральной устойчивости для случая, когда поверхностное натяжение (термокапиллярные силы) и термоэлектрические силы действуют на жидкость слоя.

M — число Марангони ($M^* \simeq 80$); $\varepsilon = I^2$ — “термоэлектрическое” число ($I^* = 2\pi$); B — число Био, характеризующее теплоотдачу с верхней свободной границы. При $B = 0$ граница теплоизолирована. Нижняя граница твердая и изотермическая. а — подогрев снизу, б — подогрев сверху.

значения чисел $I_M^* = \sqrt{\varepsilon_M^*}$, определяемые условием $\partial I / \partial k_{\perp} = 0$, могут быть заданы кривыми того же вида, что и на рис. 3, если заменить λ_{RI}^* на λ_{MI}^* и ε_R^* на ε_M^* . Опять можно отметить, что $\lambda_{MI}^* > 2h$. Можно сделать вывод, что силы поверхностного натяжения повышают необходимое критическое значение A_{MI}^* .

Совместное действие термоэлектрического эффекта и поверхностного натяжения может быть получено при использовании рис. 5. Кривые проведены для различных значений B . Для заданного h прямая линия связи, приведенной выше, проведенная из начала координат пересекает линии границ устойчивости (для заданного B) так, что можно получить значения I_M^* и M_I^* на осях.

Условия неустойчивости, когда учитываются плавучесть, поверхностное натяжение и термоэлектрические силы. Совместное действие всех трех эффектов — плавучести, поверхностного натяжения и термоэлектричества, когда поверхность дна твердая и изотермическая, а верхняя поверхность свободная и теплоизолированная, может быть изучено по рис. 6. Поверхность, представленная на рис. 6, дает решение характеристического уравнения $\text{Im}(\omega) = 0$ при условии $\partial A / \partial k_{\perp} = 0$. Это — поверхность границы устойчивости, и ясно, какие области соответствуют нарастанию возмущений и какие — затуханию. Поверхности при $B > 0$ должны были бы проходить над поверхностью, показанной на рис. 6. Для заданного h прямая линия с направляющими косинусами, заданными коэффициентами в соотношениях $R = I(h/h_{RI})^3$ и $I = Mh_{MI}/h$, пересечет поверхность нейтральной устойчивости в точке, позволяющей найти R_{MI}^* , M_{RI}^* и I_{RM}^* на осях, причем λ_{RM}^*/h будет между 2 и 3. При других условиях теплоотдачи с верхней границы слоя, вид поверхности нейтральной устойчивости качественно не изменится, но она пройдет над построенной поверхностью. Можно сделать общее заключение, что граничные условия не могут подавить термоэлектрическую неустойчивость в тонких слоях.

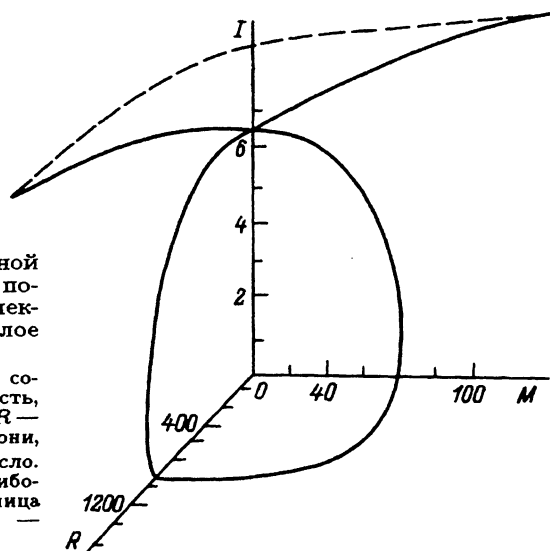


Рис. 6. Поверхности нейтральной устойчивости, когда плавучесть, поверхностное натяжение и термоэлектричество действуют в жидком слое все вместе.

Поверхность около начала координат соответствует подогреву снизу, поверхность, уходящая вверх, — подогреву сверху. R — число Рэлея, M — число Марангони, $\varepsilon = I^2$ — «термоэлектрическое» число. Поверхности построены в условиях, наиболее близких к опытным. Нижняя граница твердая, изотермическая; верхняя — свободная и теплоизолированная.

5. Обсуждение экспериментальных данных

Жидкость, нагреваемая снизу. В этом заключительном разделе будет дан разбор некоторых экспериментальных работ по установлению термической конвекции в жидкости, которые соответствуют развитой теории.

Бенар проводил свои эксперименты (см. их описание в [6]) со слоем жидкости (спермацета) толщиной около миллиметра или еще меньше, помещенного на ровный металлический поддон, находящийся при постоянной температуре (т.е. в условиях соответствующих твердой и изотермической границе). Верхняя граница была свободная и находилась в контакте с воздухом (изолированная поверхность). Она поддерживалась при более низкой температуре. В этих условиях $h_{MI} < h < h_{RM}$, несомненно, присутствуют эффекты поверхностного натяжения и они являются основными силами в большинстве его экспериментов [9]. Но в наиболее тонких слоях расплавленного спермацета ($h \simeq 0.1$ мм), с которым ставил свои опыты Бенар, термоэлектрический эффект оказывает влияние. Параметры жидкости для расплавленного спермацета следующие: $\beta \simeq 9 \div 6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\rho \simeq 0.9 \div 1 \text{ г/см}^3$, $\nu \simeq 1 \div 5 \text{ мм}^2/\text{с}$, $\kappa \simeq 5 \cdot 10^{-2} \div 1 \text{ мм}^2/\text{с}$, $\sigma \simeq 3 \div 7 \cdot 10^{-5} \text{ Н/(м}\cdot\text{К)}$ [10]. Коэффициент термоэдс γ для спермацета в литературе найти не удалось. Можно записать $\gamma = a_t k_B / e$, где e — заряд электрона (заряд носителя), k_B — постоянная Больцмана, a_t — число. Берем a_t от 10^{-2} до 10^2 . Тогда мы получаем $h_{MI} \simeq 2 \div 20 \cdot 10^{-6}$ м. Итак, влияние термоэлектрического поля будет малое. Для $h = 10h_{MI}$ найдем из [2,8], что $M = M^*(1 - 0.42\mathcal{E})$. У Бенара $T_h - T_c \simeq 1 - 10 \text{ К}$, и мы находим, что $\mathcal{E} \lesssim 0.1$ и изменение M будет всего несколько процентов. Но направление этого изменения (уменьшение) правильное.

Жидкость, нагреваемая сверху. Другие эксперименты, в которых слой подогревался снизу, были проведены для слоев жидкостей большой толщины [1,2,6]. При таких “глубинах” термоэлектрическим эффектом можно пренебречь.

Основные эксперименты, в которых может быть выявлено влияние термоэлектрического эффекта, — это эксперименты, когда жидкий слой нагревается сверху. В таких опытах ячейки Бенара или Марангони появиться не могут. В таких экспериментах с полуметаллами [3,11,12] или с полупроводниками [4,13] расплавление производилось лазерным излучением. К сожалению, эти опыты проводились в сугубо технологических целях.

Для слоя жидкого полуметалла, например сплава стали с углеродновольфрамовой добавкой Fe-C-W, или жидкого полупроводника, например сплава теллура с кремнием Te-Si, мы имеем разность температур $T_h - T_c \simeq 10^3 \div 10^4 \text{ К}$ и следующие параметры жидкости: $\beta \simeq 9 \div 6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\rho \simeq 1 \div 10 \text{ г/см}^3$, $\nu \simeq \kappa \simeq 5 \cdot 10^{-2} \div 1 \text{ мм}^2/\text{с}$, $\sigma \simeq 1 \div 3 \cdot 10^{-5} \text{ Н/(м}\cdot\text{К)}$.

Для дальнейшего продвижения необходимо установить значение γ . Экспериментальных значений термоэдс в точке плавления или выше нет. Известно, однако, что электропроводность, а также термоэлектрические коэффициенты не претерпевают значительных изменений в

точке плавления. В твердых металлах коэффициент термоэдс при температурах выше дебаевской температуры T_D определяется эффектом увлечения и записывается [5] как $\gamma = b_t k_B / e T_D / T$, где T_D — та же температура Дебая, что и для твердого состояния. Число b_t можно согласиться принять величиной, соответствующей неравенству $b_t T_D / T \lesssim 1$, и тогда приходим к величине $\gamma \lesssim 100$ мк В/К.

Условия, что термоэлектрические силы сильнее создают неустойчивость, чем силы плавучести и поверхностного натяжения ее подавляют, можно вывести из соотношений (2), (3). Находим

$$A > A_{RI} \simeq \frac{\rho \beta g h^2 \varepsilon^*}{\varepsilon \gamma^2 R^*}; \quad A > A_{MI} \simeq \frac{\sigma \varepsilon^*}{\varepsilon \gamma^2 M^*}. \quad (29)$$

Как показано, в разделах 3 и 4 сама термоэлектрическая неустойчивость наступает тогда, когда

$$A > A_I \simeq (\rho \kappa \nu / \varepsilon)^{1/2} I^* / (\gamma h). \quad (30)$$

Это будет наиболее сильное условие наступления неустойчивости из-за термоэлектрических сил.

В работе [14] был предложен механизм неустойчивости, который создает поверхностные волны. Но такие волны не могут возбудить движение в слое на глубинах, наблюдаемых экспериментально. Наблюдается, например, легирование вольфрамом, помещенным на поверхность, после расплавления излучением. Условия неустойчивости, при которых возбуждаются поверхностные волны, получены в [14]. Там найдено, что должно быть $A \gtrsim A_w \simeq \rho g h / \sigma$.

Сравнивая условия возбуждения волн и условие возбуждения термоэлектрической конвекции, находим

$$\frac{A_w}{A_I} \simeq \left(\frac{\rho \varepsilon}{\kappa \nu} \right)^{1/2} \frac{\gamma g h^2}{\sigma I^*}. \quad (31)$$

Термоэлектрическая неустойчивость возбуждается раньше, если толщина слоя меньше, чем

$$h < h_{wI} \simeq \left(\frac{\kappa \nu}{\rho \varepsilon} \right)^{1/2} \frac{I^* \sigma}{\gamma g}. \quad (32)$$

Величина толщины h_{wI} около 1 мм.

В условиях эксперимента толщины расплавленных пленок порядка 0.1 ÷ 0.03 мм и замкнутое движение (термоэлектрическая конвекция, которая появляется первой) продолжает проявлять себя долго после возбуждения. Поверхностные волны возбуждаются затем также, но термоэлектрическая конвекция должна быть основной.

Автор благодарен И.В.Иоффе, поставившему эту проблему [15,16], О.В.Константинову и Р.А.Сурису за обсуждение.

Точное решение задачи о собственных значениях
для двух свободных изотермических границ

Когда границы ($z = 0$ и $z = h$) изотермические $T_1 = 0$, поверхностное натяжение не влияет на движение. Так как $v_z = 0$ при всех x и y на границах, то из условий (12) следует, что $\partial v_x / \partial z = \partial v_y / \partial z = 0$ на каждой граничной поверхности и из уравнения неразрывности, продифференцированного по z , можно заключить, что

$$v_z = \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} = 0. \quad (\text{П1})$$

Вернемся к уравнениям (5)–(8). Используя уравнение (10), исключим возмущения заряда и поля. Получим уравнение движения в виде

$$\nu \Delta \mathbf{v} + \beta g T_1 + \frac{\nabla p_1}{\rho_0} = -\frac{\varepsilon \gamma^2}{\rho_0 \kappa} (\mathbf{v} \nabla T_0) \nabla T_0. \quad (\text{П2})$$

Использованием оператора rot исключим член $\nabla p_1 / \rho_0$. Будем использовать тензорную нотацию с общепринятым правилом суммирования. Обозначение $e_i = (0; 0; 1)$ есть запись единичного вектора в вертикальном направлении, а $\omega_i = \text{rot}_i \mathbf{v} = \varepsilon_{ijk} \partial v_k / \partial x_j$ есть запись вихря. Получим уравнение

$$\nu \Delta \omega_i + \beta g \varepsilon_{ijk} \frac{\partial T_1}{\partial x_j} e_k = -\frac{\varepsilon \gamma^2 A^2}{\rho_0 \kappa} e_k \varepsilon_{ijk} \frac{\partial}{\partial x_j} (v_l e_l). \quad (\text{П3})$$

Умножением этого уравнения на e_i приходим к $\Delta \omega_i = 0$. Это — известное уравнение [6], которое совместно с уравнением неразрывности $\partial v_i / \partial x_i = 0$ используется для определения v_x и v_y .

Беря ротор от (П3) еще раз, умножая результат на e_i и используя тождество $\varepsilon_{ijk} \varepsilon_{klm} = \delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}$, приходим к соотношению

$$\varepsilon_{ijk} \frac{\partial \omega_i}{\partial x_j} = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{klm} \frac{\partial^2 v_m}{\partial x_l \partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_j} \right) - \Delta v_i = -\Delta v_i. \quad (\text{П4})$$

Аналогично получим

$$\varepsilon_{ijk} \varepsilon_{klm} \frac{\partial^2 T_1}{\partial x_j \partial x_l} e_m = e_j \frac{\partial^2 T_1}{\partial x_j \partial x_i} - e_i \Delta T_1. \quad (\text{П5})$$

Имеем

$$\nu \Delta^2 v_z + g \beta \Delta_{\perp} T_1 + \frac{\varepsilon \gamma^2 A^2}{\rho_0 \kappa} \Delta_{\perp} v_z = 0, \quad (\text{П6})$$

где $\Delta_{\perp} = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 = -k_{\perp}^2$.

Вернемся к граничным условиям (П1). Так как T_1 исчезает на изотермических граничных поверхностях, то видим, что из (П6) следует

$$v_z = \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} = \frac{\partial^4 v_z}{\partial z^4} = 0. \quad (\text{П7})$$

Исключим T_1 из (П6) с помощью уравнения теплопередачи (6), которое может быть записано как $\kappa T_1 = \pm v_z A$. Получим таким образом уравнение (14), которое уже использовалось в разделах 3 и 4. Для граничных условий имеем (подобно (П1) и (П7))

$$v_z = \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} = \frac{\partial^4 v_z}{\partial z^4} = \frac{\partial^6 v_z}{\partial z^6} = 0. \quad (\text{П8})$$

Из уравнения (14), продифференцированного дважды по z , можно заключить, что $\partial^8 v_z / \partial z^8 = 0$ тоже равно нулю при $z = 0$ и $z = h$. Дальнейшим дифференцированием можно с успехом вывести, что все четные производные от v_z по z исчезают на границах. Итак, мы имеем

$$\frac{\partial^{2m} v_z}{\partial z^{2m}} = 0; \quad m = 0; 1; 2 \dots \quad (\text{П9})$$

Отсюда следует, что решение, удовлетворяющее поставленной задаче, имеет форму (15).

Список литературы

- [1] Гершуни Г.З., Жутовцкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 389 с.
- [2] Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
- [3] Миркин Л.И. // ДАН СССР. 1966. Т. 186. № 2. С. 305–308.
- [4] Бункин Ф.В., Трибельский М.Т. // УФН. 1980. Т. 130. № 2. С. 193–212.
- [5] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
- [6] Chandrasekhar S. Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability. Oxford: University Press, 1961. 659 p.
- [7] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
- [8] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 622 с.
- [9] Pearson J. // J.Fluid Mech. 1958. Vol. 4. N 5. P. 484–500.
- [10] Warth A.H. The Chemistry and Technology of Waxes. New York, 1956. 602 p.
- [11] Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Кокора А.Н. // Физ. и хим. обработка материалов. 1972. № 6. С. 14–21.
- [12] Бетанелли А.И., Даниленко Л.П., Лоладзе Т.Н. и др. // Физ. и хим. обработка материалов. 1972. № 6. С. 22–26.
- [13] Карпов С.П., Ковальчук Ю.В., Погорельский Ю.В. // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 11. С. 1945–1949.
- [14] Левченко Е.Б., Черняков А.Л. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. Вып. 1. С. 202–209.
- [15] Иоффе И.В., Калинин Н.В., Эйдельман Е.Д. // Письма в ЖТФ. 1976. № 2. Вып. 9. С. 395–396.
- [16] Иоффе И.В., Эйдельман Е.Д. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 2. С. 9–11.

Петербургский
химико-фармацевтический институт

Поступило в Редакцию
8 сентября 1993 г.