

Układy aktywne – biała plama na mapie fizyki teoretycznej

R. Alicki

*Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki,
Uniwersytet Gdański,
ul. Wita Stwosza 59, 80-308 Gdańsk*

Nazwa „układy aktywne” jako przeciwieństwo „układów pasywnych” jest mało precyzyjna i dopiero konkretne przykłady pozwalają zrozumieć jej sens. Metalowy pręt umieszczony między dwoma rezerwuarami ciepła o różnych temperaturach lub opornik, przez który płynie prąd z kondensatora nazwiemy układami pasywnymi. Gdy zamiast pręta umieścimy silnik cieplny a zamiast opornika silnik elektryczny to z pewnością mamy do czynienia z układami aktywnymi, przekształcającymi różnicę temperatur lub potencjału elektrochemicznego w pracę mechaniczną, a same urządzenia zawierają elementy ruchome o cyklicznej dynamice. Organizmy żywe to także układy aktywne na wszystkich poziomach organizacji – od pojedynczych komórek do społeczności składających się z wielu jednostek.

Nieco trudniej jest zakwalifikować wynalezione przez człowieka ogniwa elektrochemiczne (baterie, akumulatory), paliwowe, fotowoltaiczne (solarne) i termoelektryczne oraz biologiczne odpowiedniki niektórych z nich (fotosynteza, pompy jonowe). Z jednej strony wytwarzają one pracę w postaci siły elektromotorycznej (SEM) wykorzystując brak równowagi termodynamicznej w otoczeniu, a z drugiej strony, jak twierdzą eksperci, „nie posiadają elementów ruchomych”, nie wykazują cykli termodynamicznych jak typowe silniki i jak to często się określa: „bezpośrednio przekształcają energię chemiczną, promieniowanie lub ciepło w prąd elektryczny”.

Badając, wraz ze współpracownikami (Alejandro Jenkins, David Gelbwaser-Klimovsky, Elisabeth von Hauff, Krzysztof Szczygalski) teoretyczne podstawy działania wspomnianych ogniw dochodzimy do wniosku, że istniejące w literaturze opisy ich funkcjonowania są niepełne lub błędne, a często wręcz niedorzeczne. I tak np. powstawanie SEM w ogniwach fotowoltaicznych i termoelektrycznych próbuje się wyjaśnić za pomocą stałego w czasie potencjału elektrochemicznego. Jednak żaden stacjonarny potencjał, z definicji, nie może być źródłem siły poruszającej ładunki elektryczne wzdłuż zamkniętego obwodu.

Mechanizm generacji SEM w ogniwach elektrochemicznych był tematem ożywionej debaty na przełomie XIX i XX wieku, w której uczestniczyli najwybitniejsi chemicy i fizycy epoki. Nie osiągnięto wówczas konsensusu, gwałtowny rozwój fizyki związany z powstaniem teorii względności a następnie mechaniki kwantowej usunął w cień bardziej przyziemne problemy. Obecnie przy opisie tych ogniw rozważa się wyłącznie bilans energii-entropii w procesach elektrochemicznych oraz pasywne procesy dyfuzji jonów, nie dyskutując samego mechanizmu generacji SEM.

W przypadku ogniw fotowoltaicznych uznano za wystarczający obrazek, w którym poprzez wewnętrzny efekt fotoelektryczny w paśmie przewodnictwa pojawiają się dodatkowe elektrony a następnie ich energia w jakiś sposób zamieniana jest na SEM. Co do tego sposobu istnieją bardzo rozbieżne koncepcje – od gradientu stacjonarnego potencjału (sic!) do „selektywnych kontaktów”, przypominających „demona Maxwella” egzorcyzmowanego już w roku 1912 przez Mariana Smoluchowskiego.

Najbardziej znanym wkładem fizyki teoretycznej do omawianych problemów była, nagrodzona Noblem, liniowa termodynamika Onsagera, stworzona głównie dla opisu efektu termoelektrycznego. Nie wyjaśnia ona jednak mechanizmu powstawania SEM, a jedynie opisuje pasywne procesy transportu używając gradientów potencjałów termodynamicznych, podobnie jak jej późniejsze „nieliniowe” uogólnienie, zaproponowane przez innego laureata nagrody Nobla - Ilię Prigogina.

Aby zrozumieć konieczność traktowania ogniw jako układów aktywnych rozważmy model, w którym dwa różne materiały przewodzące prąd tworzą złącze. Mogą to być złącza p-n dla ogniw fotowoltaicznych i termoelektrycznych lub układy elektrolit-elektroda dla baterii czy ogniw paliwowych (a także pierwszego ogniwa fotowoltaicznego Becquerela). Różnica potencjałów chemicznych $\Delta\mu$ elektronów (lub jonów) powoduje po połączeniu materiałów chwilowy przepływ ładunków do momentu, gdy potencjał elektrostatyczny V utworzonej w ten sposób elektrostatycznej warstwy podwójnej na granicy materiałów całkowicie skompensuje początkową różnicę $\Delta\mu$, t.j. $qV = \Delta\mu$. Wypadkowy stały potencjał elektrochemiczny w całej próbce nie może generować prądu elektrycznego, który zawsze jest wywoływany gradientem potencjału elektrochemicznego $qV + \mu$. Aby wytworzyć stałą różnicę tego potencjału pomiędzy elektrodami (równą SEM) należy aktywnie „pompować” elektrony (jony) przez złącze, wbrew początkowemu $\Delta\mu$, redukując powstałą warstwę podwójną. W idealnym przypadku maksymalna wartość SEM może osiągnąć początkową wartość $\Delta\mu$, co zgadza się z doświadczeniem.

Pozostaje pytanie: Jak działa taka pompa elektronowa (jonowa) zlokalizowana na złączu? Najprostsze wyjaśnienie uwzględnia fakt, że utworzona elektrostatyczna warstwa podwójna jest układem w stanie równowagi i na skutek zewnętrznego pobudzenia impulsem powinna oscylować wokół konfiguracji równowagowej. Oczywiście oscylacje te są tłumione przez oddziaływanie z otoczeniem, ale mogą być również podtrzymywane dzięki energii dostarczanej z zewnątrz (energia chemiczna, promieniowanie, ciepło). Umożliwia to znany mechanizm sprzężenia zwrotnego, prowadzący do wszechobecnych w technice drgań samowzbudnych. Drgająca warstwa podwójna oddziałuje z nośnikami ładunku, a asymetria całego układu powoduje pompowanie prądu w ustalonym kierunku. Okazuje się, że mierzona dla wszystkich rodzajów ogniw zależność między natężeniem prądu a napięciem wygląda podobnie do związku między strumieniem cieczy a ciśnieniem dla zwykłych pomp hydraulicznych.

Przedstawiony powyżej mechanizm działania ogniw przeczy rozpowszechnionym wśród ekspertów opiniom. Ogniwa są silnikami połączonymi z generatorami prądu, posiadają elementy ruchome działające cyklicznie, a energia dostarczana z zewnątrz nie jest bezpośrednio przekształcana na prąd elektryczny, ale wymaga pośrednictwa energii mechanicznej zawartej w drganiach warstwy podwójnej.

Powstaje pytanie: Czy możemy usłyszeć pracę takich maszyn, tak jak słyszymy działające silniki spalinowe i elektryczne?

Tak, „słyszymy” ogniwa fotowoltaiczne, ale nie dzięki falom akustycznym lecz dzięki falom elektromagnetycznym o częstościach w obszarze THz lub podczerwieni, emitowanym przez dipolową warstwę podwójną. Niestety, autorzy tych badań nie powiązali do tej pory swoich obserwacji z problemem samego mechanizmu funkcjonowania ogniwa. Można się spodziewać, że także inne typy ogniwa emitują promieniowanie elektromagnetyczne o względnie niskich częstościach lub nawet ultradźwięki.

Podsumowując, niesłyszany postęp w fizyce teoretycznej końca XIX i pierwszej połowy XX w. pozostawił, jako mniej atrakcyjne, obszary badań („białe plamy”) dotyczące jednak bardzo ważnych praktycznie zagadnień. Z drugiej strony, w ciągu ponad 150 lat, fizycy, chemicy i inżynierowie rozwijali metodą prób i błędów, ale z wielkim powodzeniem, technologie wytwarzania i zastosowania urządzeń będących „układami aktywnymi”. Oprócz omawianych tu ogniwa do układów tych można zaliczyć np. lasery, złącza Josephsona czy katalizatory chemiczne. Być może przyszedł czas na stworzenie ich spójnej i zuniifikowanej teorii.

Bibliografia

- [1] Alicki R., Gelbwaser-Klimovsky D., Jenkins A., A thermodynamic cycle for the solar cell, *Ann. Phys.* 378, 71-87 (2017).
- [2] Alicki R., Szczygielski K., Oscylacje samowzbudne w ogniwach fotowoltaicznych, termoelektrycznych i paliwowych, *Postępy Fizyki* 69, 24-29 (2018).
- [3] Alicki R., Gelbwaser-Klimovsky D., Jenkins A., von Hauff E., Dynamical theory for the battery’s electromotive force, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23, 9428-9439 (2021).