

# ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Заснований у грудні 1993 р.,  
видається 6 разів на рік

---

№ 1

2020

---

## Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

Л.М. Вихор

Б.І. Стадник

В.В. Лисько

О.Я. Лусте

С.В. Мельничук

О.І. Рогачова

А.О. Снарський

## Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

Ю. Грін, *Німеччина*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Засновники – Національна академія наук України,  
Інститут термоелектрики Національної академії  
наук та Міністерства освіти і науки України

Свідоцтво про державну реєстрацію – серія КВ № 15496-4068 ПР

Редактори

В.М. Крамар, П.В. Горський, О.Я. Лусте, Т.Г. Подбегаліна

Схвалено до друку Вченою радою Інституту термоелектрики  
Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

Адреса редакції:

Україна, 58002, м.Чернівці, Головноштамт, а/с 86

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: [jt@inst.cv.ua](mailto:jt@inst.cv.ua)

<http://www.jt.inst.cv.ua>

---

Підписано до друку: 26.03.2020 Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк  
офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

---

Надруковано з оригінал-макету, виготовленого редакцією журналу «Термоелектрика»,  
у типографії видавництва “Букрек”,  
Україна, 58000, м. Чернівці, вул. Радищева, 10.

© Інститут термоелектрики Національної академії  
наук та Міністерства освіти і науки України, 2020

## ЗМІСТ

### **Загальні проблеми**

- Федів В.І., Микитюк О.Ю., Олар О.І., Кульчинський В.В., Бірюкова Т.В., Микитюк О.П.* Роль мікрокалориметричних досліджень у медицині і фармації 5

### **Теорія**

- Горський П.В.* Про принципову відмінність термоелектричних композитів від легованих термоелектричних матеріалів та наслідки з неї 27

### **Метрологія і стандартизація**

- Колобродов В.Г., Микитенко В.І., Тимчик Г.* Споляризаційна модель теплоконтрастних об'єктів спостереження 38

### **Термоелектричні вироби**

- Черкез. Р.Г., Константинович І.А.* Узагальнена теорія термоелектричного перетворення енергії для проникних термоелементів 53

- Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Коцур М.П., Романюк І.Ф., Сорока А.В.* Оптимальне керування нестационарним процесом термоелектричного охолодження в режимі мінімального енергоспоживання 64

- Анатичук Л.І., Прибила А.В.* Вплив мініатюризації на ефективність термоелектричного теплового насоса космічного призначення 80

### **Новини**

**Касіян А. І.**



УДК 577.337.08:536.62:61

**Федів В.І.**, док. фіз.-мат. наук, професор  
**Микитюк О.Ю.**, канд. фіз.-мат. наук, доцент  
**Олар О.І.**, канд. фіз.-мат. наук, доцент  
**Кульчинський В.В.**, канд. фіз.-мат. наук,  
**Бірюкова Т.В.**, канд. техн. наук, доцент  
**Микитюк О.П.**, канд. мед. наук, доцент

Вищий державний навчальний заклад України  
«Буковинський державний медичний університет»  
Театральна площа, 2, Чернівці, 58002, Україна  
e-mail: fediv.volodymyr@bsmu.edu.ua

---

## РОЛЬ МІКРОКАЛОРИМЕТРИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ У МЕДИЦИНІ І ФАРМАЦІЇ

---

*Стаття присвячена огляду деяких практичних застосувань мікрокалориметричних методів дослідження для потреб медичної і фармацевтичної науки та практики. Основним регулятором хімічних процесів – процесів обміну речовин у біологічних системах - є закони термодинаміки. Кількісним вивченням енергетичних перетворень, що відбуваються в живих організмах, структурах і клітинах, чи природи та функції хімічних процесів, що лежать в основі цих перетворень, займається біологічна термодинаміка. Мікрокалориметрія є незамінним інструментом для визначення термодинамічних параметрів системи, що необхідно як при дослідженні структури біологічної системи, так і процесів, які відбуваються в системі. Дія ліків на біологічну систему та процеси створення нових лікарських засобів також характеризуються зміною термодинамічних показників. Бібл. 43.*

**Ключові слова:** мікрокалориметрія, термодинаміка, фазові переходи, медицина, фармація

### Вступ

Мікрокалориметри – це прилади для вимірювання невеликих кількостей тепла, що виникає в замкнутих об'ємах, які називають реакційними камерами. Мікрокалориметричні дослідження важливі в медицині і фармації, оскільки більшість фізико-хімічних і біологічних процесів супроводжуються тепловими ефектами, що дає можливість отримувати фундаментальну інформацію про характер перетворення енергії в системі. Мікрокалориметри використовуються для вивчення фазових переходів у твердому і рідкому станах, утворення комплексів, констант рівноваги, для дослідження взаємодій між твердими речовинами і газами та рідинами, вимірювання теплот гідратації, розчинення, адсорбції, ентальпії, теплоємності та теплопровідності. Важливою є також можливість вивчення термогенезу мікроорганізмів, процесів обміну речовин на різних рівнях організації живої системи та ін. [1].

Мікрокалориметри класифікують за тепловими умовами вимірювань і за взаємодією реакційної камери з зовнішнім середовищем [2].

## Основна частина

### Термодинаміка біологічних систем

Закони термодинаміки розроблялися протягом багатьох років як найфундаментальніші правила, які виконуються, коли в термодинамічній системі відбувається обмін енергією. Наслідки законів термодинаміки мають відношення майже до кожного аспекту наукового дослідження.

Для розуміння законів термодинаміки оперують такими поняттями, як теплова енергія, температура, теплопередача, термодинамічний процес [3]. Закони термодинаміки не враховують специфічний характер передачі тепла на атомному чи молекулярному рівні, а характеризують загальну енергію і теплові переходи в системі [4].

Живий організм – це енергетична система, де діють ті ж закони термодинаміки, що і в неживій природі. У біосистемах протікають різноманітні енергетичні процеси: дихання, фотосинтез, м'язове скорочення, транспорт речовин тощо. Процеси, які протікають у біосистемах, є незворотними (нерівноважними), тобто при переході системи з одного стану в інший, повернення у початковий стан є неможливим без додаткового притоку енергії ззовні. Дослідження біологічного процесу представляє розв'язування таких трьох завдань: передача енергії, яка залежить виключно від початкового та кінцевого стану системи; механізм залучених реакцій; швидкість цих реакцій.

Відповідно до першого закону термодинаміки різні види енергії можуть переходити з одного виду в інший, але при цих перетвореннях енергія не зникає і не з'являється з нічого. Виконання I закону термодинаміки для біологічних систем довели у 1780 р. Антуан Лавуазьє та П'єр Лаплас. Вони вимірювали кількість тепла (за швидкістю танення снігу) та вуглекислого газу, які виділялися морською свинкою в процесі її життєдіяльності, і порівнювали ці величини з тепловим ефектом реакцій спалювання до  $CO_2$  продуктів споживання. Отримані результати свідчили про відсутність різниці між внутрішньою енергією продуктів споживання і теплом, яке виділялося. Це доводить, що живі організми не є незалежними постачальниками енергії, а лише здійснюють перетворення одних видів енергії в інші. Застосування першого закону термодинаміки до живих систем полягає в тому, що енергія, яка надходить у живі організми з їжею, розподіляється у процесі споживання на дві частини:

- виділяється в середовище у вигляді тепла та енергії, що міститься у продуктах життєдіяльності;
- відкладається в клітинному матеріалі.

Сума цих двох частин дорівнює внутрішній енергії їжі, що надходить до організму [5].

Перший закон термодинаміки біологічних систем вказує на те, що довільна біологічна система (клітина, людський організм та ін.) є відкритою термодинамічною системою. Цей закон встановлює кількісні співвідношення між кількістю тепла, роботою і зміною внутрішньої енергії термодинамічної системи, але не визначає напрямом термодинамічних процесів.

Енергетичний баланс організму вивчається методами прямої і непрямой калориметрії. У першому випадку людину поміщають в ізольовану камеру, в якій визначають кількість

теплоти, що випромінюється живим організмом при різних процесах нормальної фізіологічної діяльності. Непряма калориметрія заснована на розрахункових методах з використанням дихальних коефіцієнтів (співвідношення між об'ємом вуглекислого газу, що виділився і об'ємом кисню, що поглинувся; для вуглеводів він дорівнює 1.0, білків – 0.8, жирів – 0.7) і калоричного еквіваленту кисню (кількості теплоти, що виділяється при витраті 1 л кисню; для вуглеводів він дорівнює 21.2 кДж, білків – 20.09 кДж, жирів – 19.6 кДж).

Для опису теплових ефектів у біологічних системах найчастіше використовують ентальпію (показує загальний вміст тепла системи), оскільки всі процеси в клітинах відбуваються за постійного тиску:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V,$$

тут  $p \Delta V$  – «немеханічна» робота.

Ентальпія відображає здатність систем до виконання немеханічної роботи та вивільнення теплоти, а також кількість та типи хімічних зв'язків у реагентах та продуктах реакції. Ентальпія є функцією стану, тому неможливо визначити абсолютне значення ентальпії, проте зміна ентальпії пов'язана з термодинамічним процесом може бути виміряна точно. В ізохоричному процесі вся теплота, отримана системою, йде на зміну внутрішньої енергії, тобто  $Q_V = \Delta U$ . Тому зміна внутрішньої енергії в деякому процесі може бути виміряна при протіканні його в калориметрі при постійному об'ємі. В ізобарному процесі система витрачає тепло на виконання роботи, тому  $Q_P = \Delta H$ .

Достатня точність вимірювання енергетичного балансу досягається за умов, що організм не виконує механічної роботи і в ньому не нагромаджується біомаса. У такому разі енергетичні зміни  $\Delta H$  у біологічній системі можна точно зареєструвати калориметром, якщо вимірювати виділену теплоту. Якщо значення  $\Delta H > 0$ , то теплота поглинається, а реакція називається ендотермічною. Якщо  $\Delta H < 0$ , то система виділяє теплоту, а реакція називається екзотермічною. Більшість метаболічних реакцій є екзотермічними.

Уся енергія, що надходить в організм, перетворюється в теплоту. Під час утворення АТФ лише частина енергії запасється, велика її частина розсіюється у вигляді тепла. Якщо енергія АТФ використовується функціональними системами організму, то велика частина цієї енергії також переходить у теплову. Частина енергії, що залишилася в клітинах, витрачається на виконувани ними функції, проте все одно перетворюється в теплоту. Наприклад, енергія, яка використовується м'язовими клітинами, витрачається на подолання сил в'язкого опору м'язів та інших тканин. В'язке переміщення спричиняє тертя, яке зумовлює утворення тепла, наприклад, витрати енергії, що передається серцем кров'яному потоку. Під час руху крові по судинах вся енергія перетворюється у тепло внаслідок тертя між шарами крові та між кров'ю і стінками судин. Отже, по суті вся енергія, яка була затрачена організмом, зрештою перетворюється в теплоту, за винятком випадку, коли м'язи виконують роботу із зовнішніми тілами [6].

Тривалий час вважалось, що самовільно протікають тільки процеси, які супроводжуються зменшенням енергії системи (екзотермічні). Однак, відомо багато самовільних ендотермічних процесів (наприклад, розчинення деяких солей, розкладання

вугільної кислоти й ін.), при яких теплота поглинається. При невисоких температурах самовільно протікають, в основному, екзотермічні реакції.

При хімічних реакціях під дією того ж принципу атоми прагнуть з'єднатися в такі молекули, утворення яких призводить до виділення енергії (реакція сполучення). Але більш ймовірними є ті реакції, внаслідок яких зростає число часток (реакції розкладання). Таким чином, самовільні процеси, що відбуваються без зміни енергетичного стану, відбуваються тільки в напрямку, при якому безпорядок у системі зростає й вона переходить у більш ймовірний стан.

Серед термодинамічних функцій, що характеризують енергетичний стан біологічного об'єкта, важливе місце належить ентропії. Ентропія характеризує витрати енергії зазвичай у вигляді тепла при незворотних процесах. Таким чином, ентропія відображає ту частину енергії системи, яка розсіялася, деградувала в тепловій формі і не може вже бути використана для здійснення роботи при сталій температурі. При зворотних процесах зміна ентропії дорівнює нулю ( $\Delta S = 0$ ), а при незворотних вона позитивна ( $\Delta S > 0$ ). Тому, чим меншими в системі є градієнти енергії і чим більше у ній розсіяної у вигляді тепла деградованої енергії, тим більшою є її ентропія.

На впорядкування системи витрачається енергія, тому впорядкована система має певний запас енергії і може виконувати роботу. Цей запас енергії буде неминуче витрачатися внаслідок недостатньої ізоляції системи від навколишнього середовища.

Згідно з формулою Больцмана-Планка ентропія системи пов'язана з ймовірністю:

$$S = k \cdot \ln W,$$

де  $S$  – ентропія,  $k$  – постійна Больцмана,  $W$  – термодинамічна ймовірність.

Якщо штучно створити замкнуту ізольовану систему з дуже малою ймовірною структурою і залишити її саму на себе, то вона буде еволюціонувати до більш ймовірної структури. Тому робимо висновок, що ймовірність має природну тенденцію до зростання, як і ентропія. Ентропію можна інтерпретувати як міру безпорядку у фізичній системі або як міру нестачі інформації щодо структури системи. Оскільки інформація може бути отримана лише внаслідок витрат енергії, тому будь-який дослід, що дає інформацію про фізичну систему або довільні фізичні виміри параметрів системи можуть бути виконані в результаті збільшення ентропії системи чи її оточення. Причому середнє збільшення ентропії згідно з другим законом термодинаміки завжди більше ніж отримувана інформація [7].

Ентропія має позитивні значення, пов'язані зі збільшенням невпорядкованості і, навпаки. Зокрема, вивільнення структурованих молекул води, що оточують зв'язуючі поверхні, зазвичай, вважається джерелом позитивної ентропії внаслідок посилення невпорядкованості системи. І, навпаки, збільшення впорядкованості системи через, наприклад, введення конформаційних обмежень у комплексі зв'язування відображається негативними значеннями ентропії [8].

Практична відсутність оборотних процесів у біологічних системах обумовлює той факт, що усі процеси, які в них відбуваються, супроводжуються збільшенням ентропії. Отже, в біосистемах не вся вільна енергія, що витрачається при певному процесі, переходить у корисну роботу. Частина її розсіюється у вигляді тепла. Відношення кількості виконаної роботи до кількості витраченої на неї вільної енергії називається коефіцієнтом корисної дії (ККД) біологічного процесу. Так, м'язове скорочення здійснюється з ККД ~ 30 %, гліколіз ~ 36 %. Зустрічаються, проте, і такі процеси, які близькі до зворотних,



тобто ККД яких є високим. Наприклад, свічення деяких тропічних комах має ККД 98-99 %, розряд електричних риб – 98 %. Причина такого високоефективного використання вільної енергії поки що не зовсім зрозуміла. Таким чином, чим суттєвішим є збільшення ентропії при даному процесі, тим ймовірнішою є незворотність цього процесу.

Живі організми зберігають низький рівень ентропії в часі, тому що вони отримують енергію з оточуючого середовища у вигляді їжі. Ця енергія вивільнюється при окисненні речовин, що супроводжується споживанням кисню і виділенням вуглекислого газу.

Другий закон термодинаміки має на увазі принцип, що загальна ентропія повинна постійно зростати. Хоча термодинаміка самостійно не описує процеси як функції часу, другий закон термодинаміки визначає напрямок в якому значення загальної ентропії зростає.

Виникає питання, чи може самовільний процес бути зворотним? Другий закон термодинаміки відповідає, що це можливо шляхом створення еквівалентної або ще більшої неупорядкованості десь в іншому місці. Наочним прикладом є фотосинтез. Двоокис вуглецю, вода й інші поживні речовини поглинаються рослинами, і за їх рахунок синтезуються складні молекули вуглеводів. Цей процес супроводжується зниженням ентропії. Фотосинтез без сонячного світла неможливий. Тому зменшення ентропії при синтезі вуглеводів у рослинах компенсується зростанням ентропії на Сонці. Багато інших важливих біохімічних процесів також здійснюються зі зменшенням ентропії – утворення біополімерів (білків, нуклеїнових кислот і ін.), активний транспорт іонів через клітинні мембрани й т.п. Але живий організм – відкрита система, а в ній ентропія може зростати, залишатися незмінною або зменшуватися залежно від кількості ентропії, утвореної всередині системи, її притоку ззовні або відтоку в зовнішнє середовище. Наш Всесвіт теж не є ізольованою системою і тому йому «теплова смерть» – стан максимальної ентропії – не загрожує.

Ентропія – рушійна сила для розгортання білків. Природний стан білка характеризується низьким значенням ентропії, тому що його конформація сильно обмежена. З іншої сторони, розгорнута форма може існувати в багатьох різних конформаціях, навіть якщо кожна амінокислота приймає тільки три положення, поліпептидний ланцюг із 100 амінокислот може прийняти  $3^{100}$  або  $10^{47}$  різних конформацій. Оскільки результат реакції розгортання білка може перебувати у великій кількості еквівалентних станів у порівнянні з природним станом, ентропія зростає впродовж реакції розгортання. При згортанні білка втрата ентропії повинна бути збалансована вкладом ентальпії у вільну енергію, яка сприяє згортанню. Значні нековалентні сили водневих зв'язків та інших фізичних взаємодій компенсують невелику ентропію. Зміни ентропії розчинника – води – відіграють важливу роль у компенсації втрати конформаційної ентропії. В природньому стані, багато неполярних залишків амінокислот, які упаковані в білок, секвеструються (відділяються) подалі від води. В розгорнутій формі ці залишки оброблені молекулами води, які вибудовуються навколо неполярних залишків у кліткоподібні структури. Реорганізація мережі водневих зв'язків відбувається так, що кількість водневих зв'язків зберігається. Це впорядкування молекул води понижує її ентропію. Коли білок згортається, ці молекули води вивільнюються, а неполярні залишки відділяються від води. Результуюче відновлення ентропії через воду, є домінуючою силою у згортанні протеїну, і цей ефект, у загальному, відомий як гідрофобний ефект. Тому розчинник має значний вплив на біологічні реакції.

Ентропія відіграє важливу роль у ферментативному каталізі. Зазвичай, реакції в розчині є повільними через ентропійну вартість приведення реагентів та каталізатора разом. Дві і більше молекул об'єднані разом в одну передбачають значну втрату в ентропії. З іншого боку, коли ензими зв'язуються з субстратом, енергія зв'язку, що виділяється, використовується для компенсації втрат в ентропії, які спричиняються формуванням комплексів ензим-субстрат, що знаходяться в стані низької ймовірності, оскільки ензим-каталітичні групи дуже точно орієнтуються. Це відбувається за рахунок зростання константи дисоціації комплексів ензим-субстрат. Невеликі втрати ентропії відбуваються впродовж етапів хімічної реакції, тому що каталітичні групи вже належним чином орієнтовані в комплексах ензим-субстрат, і тому їх ефективна концентрація є дуже високою у порівнянні з відповідними біохімічними реакціями, що відбуваються вільно у розчині [9].

Відповідно до другого закону термодинаміки, спонтанні хімічні реакції, які в біологічних процесах типово відбуваються при постійній температурі та тиску, завжди супроводжуються зменшенням вільної енергії. Вільна енергія – енергія що витрачається на виконання корисної роботи. Всі реакції відбуваються в напрямку стану рівноваги (де більше не відбувається зменшення вільної енергії).

Стійкість будь-якої ізольованої системи визначається співвідношенням ентальпійного й ентропійного факторів. Перший характеризує прагнення системи до впорядкування, тому що цей процес супроводжується зменшенням внутрішньої енергії, другий — показує тенденцію до розупорядкованості, оскільки такий стан найбільш ймовірний. Так, якщо в процесі  $\Delta S = 0$  – ступінь безпорядку не змінюється, то процес іде у бік зменшення ентальпії, тобто  $\Delta H < 0$ . Якщо ж у процесі не відбувається енергетичних змін ( $\Delta H = 0$ ), то процес іде у бік збільшення ентропії, тобто  $\Delta S > 0$ .

Як критерій самовільності в неізольованих системах була введена нова функція стану, що враховує обидва ці фактори. Ця функція стану для ізобарних процесів називається енергією Гіббса або ізобарно-ізотермічним потенціалом  $G$ :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Для ізохорних процесів вводиться аналогічна енергія Гельмгольца або ізохорно-ізотермічний потенціал  $F$ :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

При постійній температурі й тиску самовільно можуть протікати тільки ті процеси для яких зміна енергії Гіббса (або Гельмгольца) негативна [8].

Втрачена вільна енергія з'являється як теплота (ентальпія) або збільшення ентропії. Таким чином, спонтанні хімічні реакції від яких залежить життя, можуть відбуватися із споживанням тепла, але тільки ціною збільшення вільної енергії. Наприклад, розгортання білка споживає велику кількість тепла і є прикладом реакції, яка спричинена зростанням ентропії. З визначення ентропії, коли розглядаємо біологічний процес при постійній температурі, зміна ентропії рівна наданому теплу поділеному на температуру. Оскільки за реакцію розгортання білка тепло, що подається є позитивне, тому що воно споживається, зміни ентропії завжди позитивні.

Фармацевтичні матеріали, кристалічні та аморфні, поглинають воду з атмосфери, що впливає на критичні фактори розробки лікарських засобів, такі як виділення кристалічної

форми лікарської речовини, сумісність з допоміжними речовинами, підбір лікарської форми, упаковка та термін зберігання. З метою удосконалення знань про фармацевтичні матеріали і можливістю обійти потенційні проблеми шляхом вивчення термодинаміки взаємодії твердих речовин з сорбованою водою було проведено дослідження [10].

При дослідженні підвищення біодоступності ефективного лікувального та профілактичного засобу ловастатину, який блокує початкові стадії синтезу холестерину, систематично визначалися поряд з іншим характеристиками термодинамічні параметри ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ), що характеризували процес розчинності ловастатину у водному розчині аргініну. Отримані дані в кінцевому рахунку дадуть можливість розробити бажані високорозчинні, ефективніші та безпечніші препарати ловастатину [11].

В огляді [12] розглядається роль термодинаміки в алостеричних механізмах, тобто при зміні поведінки в одній частині молекули внаслідок зміни, що відбулася в іншій її частині. Конформаційні зміни супроводжуються значним ростом ентропії. Вплив точкових мутацій на термодинамічні параметри зв'язування та функціонування може виявити енергетичне сполучення сусідніх (і віддалених) амінокислотних залишків при активації.

Визначення того, чи є взаємодія конкретного ліганду-рецептора в рівновазі ентальпійно чи ентропійно стабілізованою, може бути досягнуто за допомогою термодинамічного аналізу. Дослідження показують, що стабілізація ентальпії зазвичай пов'язана з утворенням нових зв'язків (наприклад, водневих зв'язків та взаємодій Ван-дер-Ваальса) у матриці ліганд-рецептор-мембрана, тоді як стабілізація ентропії, зазвичай, характеризується зміщенням впорядкованих молекул води, пов'язаних з утворенням нових гідрофобних взаємодій [13].

Енергетичний обмін у живих системах організований так, що в ньому паралельно йдуть можливі з термодинамічної точки зору реакції (наприклад, розпад вуглеводів до води й вуглекислого газу) і неможливі (біосинтез складних молекул, активний транспорт через клітинні мембрани й т.ін.). Це досягається за рахунок енергетичного спряження, переходу процесу в багатостадійний режим і функціонуванням мультиферментних систем. Механізм енергетичного спряження має місце коли можлива з погляду ентропійного критерію реакція поєднується з реакцією, термодинамічно неможливою, і дає для неї енергію. При цьому вільна енергія першої повинна перевищувати споживану енергію другої. Реакції, що спрягаються, повинні мати спільний компонент – фактор, що з'єднує, яким звичайно є фосфат-іон. Переведення біохімічного процесу в багатостадійний режим дозволяє живому організму легко регулювати синтез тих або інших речовин у необхідних кількостях. Це пояснюється тим, що різниця вільних енергій початкового й кінцевого стану для кожної з окремих стадій звичайно невелика, а тому ймовірність досягнення рівноваги для неї більше, ніж для процесу в цілому. Багатостадійність проходження хімічних перетворень у живих системах забезпечується функціонуванням мультиферментних систем, що працюють за принципом молекулярного конвеєру – продукт однієї ферментативної реакції служить субстратом для наступного перетворення.

У живих організмах найбільш поширеним спряженим процесом є активний транспорт, тобто перенос речовини з ділянки меншої її концентрації в ділянку з більшою концентрацією. Такий процес самовільно не може відбуватися, тому що супроводжується збільшенням ступеня впорядкованості системи, тобто зменшенням ентропії. Тому активний транспорт відбувається тільки у випадку спряження з іншим процесом – джерелом енергії.

У процесі спряження частина енергії перетворюється в тепло. ККД перетворення енергії в спряжених процесах для біологічних систем – 0.8-0.9.

У роботі [14] застосовується методологія лінійної незворотної термодинаміки для вивчення загальних систем у нерівноважних станах, в яких враховується як внутрішній, так і зовнішній внесок у приріст ентропії з метою аналізу ефективності двох спряжених процесів. Результати показують, що існують критерії оптимізації, які можна використовувати спеціально для біологічних систем, де оптимальна конструкція біологічних параметрів, створених природою в умовах максимальної ефективної потужності, призводить до більш ефективних інструментів, ніж ті, що створені в умовах максимальної потужності чи в кращих екологічних умовах.

Вивчення стану живого організму, як відкритої термодинамічної системи, лежить в основі методу калориметрії (лат. calor – тепло + греч. metreo – міряти, вимірювати) – вимірювання кількості тепла, яке виділяється під час різних фізичних, хімічних чи біологічних процесів. Калориметрія біологічних і біохімічних процесів (біокалориметрія) дозволяє кількісно характеризувати енергетичні і теплові ефекти окремих біохімічних реакцій, діяльність клітинних органел і клітин, тканин і органів, організму в цілому. При калориметричних дослідженнях вимірюються величини теплових потоків від живого об'єкта в навколишнє середовище і розраховується кількість виробленого тепла та теплоємність організму; вимір теплоємності знаходять на підставі даних про масу, теплоємність і зміну температури об'єкта.

Безпосереднє виявлення невеликих теплових змін, що супроводжують біологічні реакції, забезпечує універсальний метод виявлення молекулярних взаємодій та представляє значну перевагу перед біохімічними аналізами, що вимагають конкретної розробки та оптимізації для кожної досліджуваної цілі. Калориметрія має також ту перевагу, що проводиться в рідкому стані речовини і не потребує необхідності хімічної модифікації, маркування або іммобілізації.

## **Мікрокалориметричні методи у медицині, біології та фармації**

Принцип калориметрії базується на твердженні про те, що у всіх хімічних реакціях відбуваються зміни енергії, які зазвичай супроводжуються виділенням тепла (екзотермічні) або його поглинанням (ендотермічні). Мікрокалориметрія є високочутливим методом, що виявляє навіть найнезначніші зміни температури в зразках малого об'єму, що дає можливість застосовувати її при розробці біоматеріалів.

Мікрокалориметрія використовується для вивчення реакцій, в яких беруть участь біомолекули, включаючи взаємодії молекул і конформаційні зміни, наприклад згортання білка. Галузі застосування варіюють від підтвердження цільового зв'язування при розробці низькомолекулярних лікарських препаратів до розробки стабільних біотерапевтичних препаратів.

Розглянемо методи мікрокалориметрії, які знайшли широке застосування в медико-біологічних та фармацевтичних дослідженнях.

### **1. Ізотермічна мікрокалориметрія**

Ізотермічна мікрокалориметрія (ІМК) – це лабораторний метод моніторингу в реальному часі та динамічного аналізу хімічних, фізичних та біологічних процесів. Впродовж годин або днів ІМК визначає початок, швидкість, ступінь та енергію цих

процесів для зразків у малих ампулах (наприклад, 3-20 мл) при постійній заданій температурі (в діапазоні 15 °С – 150 °С).

ІМК здійснює цей динамічний аналіз шляхом вимірювання та запису в порівнянні з минулим часом швидкості теплового потоку (мкДж/сек = мкВт) до ампули зі зразком або від неї, а також сукупною кількістю спожитої чи виробленої кількості тепла.

ІМК є потужним і універсальним аналітичним інструментом з наступних тісно пов'язаних причин:

- всі хімічні та фізичні процеси є або екзотермічними, або ендотермічними - виробляють або споживають тепло;

- швидкість теплового потоку пропорційна до швидкості процесу, що відбувається;

- ІМК чутливий для виявлення та спостереження за дуже повільними процесами у кількох грамах матеріалу або процесами, які генерують незначну кількість тепла (наприклад, метаболізм кількох тисяч живих клітин);

- інструменти ІМК, як правило, мають широкий динамічний діапазон – одним і тим же приладом можна виміряти теплові потоки від приблизно 1 мкВт і аж до 50 000 мкВт.

Метод ІМК вивчення швидкості процесів широко застосовується на практиці, забезпечує постійні дані в режимі реального часу та є чутливим. Вимірювання проводяться досить просто, не потребують нагляду та флуоресцентних чи радіоактивних маркерів.

Однак існують застереження, які необхідно пам'ятати при використанні ІМК:

- якщо використовуються ампули, приготовлені ззовні, потрібно приблизно 40 хвилин для повільного введення ампули в прилад без істотного порушення заданої температури у вимірювальному модулі. При цьому, довільні процеси, що відбуваються впродовж цього часу, не контролюються.

- ІМК реєструє сукупний чистий тепловий потік, вироблений або спожитий усіма процесами, що відбуваються в ампулі. Тому, щоб бути впевненим, який процес або процеси виробляють вимірюваний тепловий потік, слід бути дуже обережним, як в експериментальній конструкції, так і при первісному використанні відповідних хімічних, фізичних та біологічних аналізів.

Вважається, що можливе застосування ІМК обмежене лише уявою людини, яка вирішує використовувати її як аналітичний інструмент та фізичними обмеженнями методу. Крім описаних вище основних застережень, обмеження включають ще розмір зразка та ампули, а також температури, за яких можна проводити вимірювання. ІМК, як правило, найкраще підходить для оцінки процесів, що відбуваються впродовж годин або днів. Далі основну увагу зосередимо на застосуванні ІМК у медицині, біології та у фармації, висвітлених у недавніх публікаціях.

Для опису досліджень кількісного вимірювання швидкості, з якою виробляється або споживається тепло цілісними малими організмами, тканинними зразками або клітинами (включаючи мікробні) в культурі, використовується термін метаболізм. Метаболізм може бути корисним як діагностичний інструмент, особливо для ідентифікації природи зразка за його тепловим потоком при заданих умовах, або для визначення обмінних процесів.

Для визначення метаболізму за допомогою ІМК повинно бути достатньо клітин, тканин або організмів, які були присутніми спочатку (або додалися пізніше, якщо відбувається реплікація під час вимірювань ІМК), щоб генерувати сигнал теплового потоку вище заданої межі виявлення приладу.

У роботі [15] описано зв'язок швидкості обміну речовин з масою об'єкта і як він масштабується у всьому діапазоні від молекул і мітохондрій до клітин. Автори відзначають, що хоча швидкість метаболізму даного типу клітин ссавців *in vivo* значно знижується із збільшенням розміру (маси) тварин, розмір тварини-донора не впливає на швидкість метаболізму клітини при культивуванні в пробірці. Розширення теоретичних та емпіричних аналізів масштабування до суборганізмів рівнів потенційно може мати важливе значення для клітинної структури та її функцій, а також для метаболічної основи старіння.

Клітини ссавців у культурі мають швидкість обміну речовин приблизно  $30 \times 10^{-12}$  Вт/клітину. Інструменти ІМК мають чутливість не менше  $1 \times 10^{-6}$  Вт (тобто 1 мкВт). Тому практично виявляється метаболічна теплота приблизно 33000 клітин. Виходячи з цієї чутливості, ІМК використовували для проведення великої кількості піонерських досліджень метаболізму культивованих клітин ссавців у 1970-1980-х роках у Швеції. Відомі дослідження ІМК теплового потоку від культивованих еритроцитів людини, тромбоцитів, лімфоцитів, клітин лімфоми, гранулоцитів, адипоцитів тощо, скелетних м'язів і тканин міокарда. Дослідження проводилися для визначення можливості використання ІМК як методу клінічної діагностики та встановлення метаболічних відмінностей між клітинами здорових людей та осіб із різними захворюваннями чи проблемами зі здоров'ям [16].

ІМК був застосований для оцінки антиген-індукованої проліферації лімфоцитів [17] та виявив аспекти проліферації, які не спостерігалися при звичайному методі аналізу безперервного радіоактивного маркера. ІМК також використовували в галузі тканинної інженерії. Дослідження [18] продемонструвало, що ІМК можна використати для вимірювання швидкості росту (тобто проліферації) в культурі хондроцитів людини, заготовлених для тканинної інженерії.

ІМК застосовується у токсикології при потребі спостереження метаболізму культивованих клітин у режимі реального часу та кількісного оцінювання швидкості метаболічного спаду як функції концентрації можливо токсичного агента. У дослідженні матеріалів щодо імплантатів [19] як швидко зростаюча культура грибків, так і культура хондроцитів людини піддавалися впливу частинок (діаметром <50 мкм) гідроксиапатиту кальцію та біоактивних частинок силікатного скла, що містять кальцій. Частинки скла уповільнювали або зменшували ріст грибків як функцію підвищення концентрації частинок. Частинки гідроксиапатиту мали набагато менший ефект і ніколи не зменшували повністю ріст грибків при однакових концентраціях. Вплив обох типів частинок на ріст хондроцитів був мінімальним при використанні однакових концентрацій. Автори дійшли висновку, що цитотоксичність твердих частинок, таких як біоактивне скло та частинки гідроксиапатиту, можна оцінити за допомогою методу мікрокалориметрії. Це сучасний метод дослідження *in vitro* біосумісності та цитотоксичності біоматеріалів, який може бути використаний поряд із звичайними аналізами.

У 1980-х роках з'явилися публікації, що свідчили про використання ІМК у мікробіології. Хоча деякі мікробіологічні дослідження ІМС були спрямовані на віруси [20] та грибки [21], найбільше досліджень стосувалося бактерій. У роботі [22] розглядаються методи застосування ІМК у медичній та екологічній мікробіології. У статті повідомляється наскільки точними є дані про тепловий потік та коливання метаболічної активності мікроорганізмів та швидкості реплікації у даному середовищі.

У роботі [23] висвітлено використання мікрокалориметричного методу для оцінки метаболізму кишкової палички (*E. Coli*) та золотистого стафілокока (*S. aureus*). Вимірювання проводилися в герметичних 24-мл скляних ампулах у діапазоні температур від 5 °С до 90 °С. Похибка вимірювань температури становила  $\pm 0.02$  °С. Межа виявлення оцінювалася 2 мкВт, а основна стабільність становила  $2 \times 10^6$  мкВт впродовж 24 годин. Реєструючи тепловіддачу в режимі реального часу оцінювали метаболічну активність бактерій та досліджували вплив екстрактів. За допомогою кінетичної та термодинамічної інформації з мікрокалориметричного методу було отримано ряд важливих кінетичних параметрів: константу швидкості росту, час досягнення максимуму, коефіцієнт інгібування та коефіцієнт гальмування. Константа швидкості росту кишкової палички показала незначні зміни зі збільшенням концентрації алкалоїдів *Aconitum*. Однак константа швидкості росту *S. aureus* зростала, а потім зменшувалася в міру збільшення концентрації алкалоїдів *Aconitum*. Це вказувало на те, що лікування алкалоїдом *Aconitum* уповільнювало ріст і метаболізм *S. aureus*. На основі вивчення впливу різних концентрацій алкалоїдів *Aconitum* на ріст *E. coli* та *S. aureus* був зроблений висновок, що алкалоїди *Aconitum* не впливають на ріст кишкової палички, але потенційно гальмують дію *S. aureus*.

Сучасні ізотермічні мікрокалориметри (ІМК) здатні виявляти метаболічне тепло бактерій із точністю, достатньою для розпізнавання навіть мінімального бактеріального зараження води, продуктів харчування та медичних зразків. Методи ІМК перевершують звичайні методи виявлення за часом виявлення, надійністю та технічними зусиллями. У роботі [24] спостерігалася лінійна залежність між калориметричним часом виявлення та початковими концентраціями бактерій. Це можна використати для кількісної оцінки бактеріального зараження. Дослідження щодо співвідношення між рівнем наповнення (у мм) калориметричної ємності та питомим максимальним тепловим потоком (у мВтг<sup>-1</sup>) проілюстрували два абсолютно різні результати для рідких і твердих середовищ. Час виявлення присутності бактерій методом ІМК залежить від початкової кількості наявних бактерій, чутливості інструменту та рівня теплового потоку вище вихідного рівня, який вибрано як показник росту бактерій. Загалом, бактерії мають розмір приблизно 1/10 розміру клітин ссавців і виробляють, можливо, тільки 1/10 метаболічного тепла клітини. Однак деякі бактерії ростуть швидше, ніж клітини ссавців, часто їх кількість збільшується за лічені хвилини. Тому невелика початкова кількість бактерій у культурі, яка спочатку не виявляється ІМК швидко дає кількість, яку можна виявити. Наприклад, 100 бактерій, що подвоюються кожні 20 хвилин, менше ніж за 4 години дадуть більше тепла ніж 330 000 бактерій, і тепловий потік буде визначатися ІМК. Отже, ІМК можна використовувати для легкого, швидкого виявлення бактерій, зокрема для виявлення мікобактерій туберкульозу [25]. З допомогою ІМК вимірюється метаболічна еволюція тепла мікобактерій під час клітинної проліферації і розглядається як можлива альтернатива звичайним діагностичним засобам.

Біоплівка золотистого стафілокока відіграє головну роль при асоційованих із імплантатами інфекціях. Чутливість біоплівки *S. aureus* до даптоміцину, фосфоміцину, ванкоміцину, триметоприму/сульфаметоксазолу, лінезоліду та рифампіцину була досліджена ізотермічною мікрокалориметрією [26]. Крім того, було також проаналізовано постійний статус клітин, виділених із біоплівки *S. aureus* після лікування ванкоміцином. Біоплівка *S. aureus* була стійкою до всіх випробуваних антибіотиків за винятком даптоміцину. Поетапне лікування ванкоміцином для знищення всіх метаболічно активних

клітин та даптоміцином для знищення персистуючих клітин знищило всю популяцію бактерій. Ці результати підтримують використання в клінічній практиці терапевтичної схеми, заснованої на застосуванні двох антибіотиків для знищення персистуючих клітин та викорінення біоплівки *S. aureus*. ІМК є відповідною методикою для характеристики в режимі реального часу реверсії від стійких до метаболічно активних клітин.

*Candida auris* виникла в усьому світі як полірезистентний грибовий збудник. За допомогою ІМК порівнювали профілі виробництва тепла штамів *C. auris* та інших *Candida spp.* та оцінювали їх протигрибову сприйнятливість [27]. *C. auris* демонструвала своєрідний профіль виробництва тепла, який відрізняв її від інших видів. Термогенні параметри *C. auris* пропонують повільніші темпи росту порівняно з *C. lusitaniae* та інший чіткий тепловий профіль порівняно з складними штамами видів *C. haemulonii*. Встановлено, що лікування на основі амфотерицину В - потенційний терапевтичний варіант для інфекції *C. auris*.

ІМК для термічно життєздатних мікроорганізмів у чистих культурах та стабілізованих рецептурах досліджувалася у роботі [28]. Кількісне визначення життєздатних мікроорганізмів є важливим кроком у мікробіологічних дослідженнях, а також у формуванні мікробних продуктів для розробки продуктів біологічного контролю або пробіотиків. Методи термічного підрахунку життєздатності - це нові та ефективні методи для швидкого кількісного визначення розбіжних видів бактерій та грибків і підвищення швидкості, чутливості та точності рутинних підрахунків життєздатності чистих культур та контрольованих мікробіомів, таких як покриття рослинного насіння.

Незважаючи на значний прогрес у діагностичних та терапевтичних підходах, грибові інфекції спричинені *C. albicans*, продовжують залишатися серйозною проблемою у відділеннях інтенсивної терапії у всьому світі. Економічна вартість грибових інфекцій крові та пов'язана з ними смертність, особливо у виснажених хворих, залишається високою. *C. albicans* – дуже адаптований мікроорганізм, здатний розвивати резистентність після тривалого впливу протигрибових препаратів. Формування біоплівки, що зменшує доступність протигрибового препарату, виділення спонтанних мутацій, що підвищують експресію або знижують сприйнятливість мішені, змінені хромосомні порушення, надекспресія відходів від декількох препаратів та здатність уникати імунного захисту організму – це деякі фактори, які можуть сприяти протигрибовій толерантності та стійкості. Знання механізмів протигрибової резистентності може дозволити розробити альтернативні терапевтичні варіанти з метою модулювання або повернення резистентності. Огляд [29] зосереджений на чинниках, що беруть участь у протигрибовій резистентності та толерантності у пацієнтів із *C. albicans* інфекціями крові.

У дослідженні [30] вивчали дію флуконазолу, каспофунгіну, анідулафунгіну та амфотерицину В проти видів *Candida* у планктонній формі та біоплівках, використовуючи ІМК, що вимірює зростання виробництва тепла. Був використаний ізотермічний мікрокалориметр, оснащений 48 калориметрами та порогом чутливості 0,2 мкВт. Тепловий потік фіксували впродовж 48 год. Дослідження продемонструвало потенціал мікрокалориметрії для тестування протигрибової чутливості в режимі реального часу та оцінки протигрибової активності проти планктонної плівки та біоплівки *Candida*.

Зловживання антибіотиками спричинило підвищення бактеріальної стійкості, що суттєво обмежує застосування антибіотиків для лікування бактеріальних інфекцій. Тому виникла необхідність розробляти нові антибактеріальні препарати. Робота [31] дає уявлення



про вплив традиційної китайської медицини на стійкі до ліків бактерії. Дракотомелон дао - традиційний лікарський матеріал, отриманий з Anacardiaceae з багаторічною історією лікування різних інфекційних захворювань, таких як декубітус та шкірні виразки. Останні дослідження показали, що різні екстракти з листя Д. дао, що містить флавоноїди та фенольні кислоти, виявляють потужну антибактеріальну дію. У цьому дослідженні вивчалися комбіновані протирезистентні до бактерій дії цих активних інгредієнтів. На зразках з листя Д. дао *in vitro* проводили мікрокалориметричні вимірювання та аналіз основних компонентів. Результати показали, що всі шість зразків мали помітну антибактеріальну активність, тому препарат з листя Д. дао може бути використаний як потенційний антимікробний ресурс при лікуванні інфекційних захворювань.

За допомогою додатково оснащеного ІМК, що зробило його особливо цінним для біомедичних та фармацевтичних застосувань, було виявлено зростання *P. mirabilis* у середовищі відвару *Lugia* між 2 та 9 год. дослідження. Культура виділила 2.1 Дж з максимальною тепловою потужністю 76 мкВт. Швидкість росту, обчислена за допомогою калориметричних та спектрофотометричних даних, становила відповідно 0.60 та 0.57 год<sup>-1</sup>. Зібрані додаткові відомості про протеазну діяльність *P. mirabilis*, що відповідає останньому піку виробництва тепла. Також відстежували ріст мікротканин пухлини, які виявляють максимальну теплову потужність 2.1 мкВт, що відповідає збільшенню діаметра мікротканини приблизно від 100 до 428 мкм. Це відкрило нові напрямки досліджень у онкології, діагностиці та розробці нових протипухлинних препаратів. Для паразитичних червів методика дозволяє оцінити виживання паразитів, використовуючи рухову та метаболічну діяльність навіть однієї особини [32].

## 2. Ізотермічна титруюча калориметрія

Ізотермічна титруюча калориметрія (ІТК) є однією з найпотужніших методик отримання точної інформації про енергетику біомолекул, що зв'язуються з іншими біологічними макромолекулами. ІТК – термодинамічна техніка, що прямо вимірює вивільнення або поглинання тепла в міжмолекулярних взаємодіях, таких як взаємодія ліганд-протеїн, протеїн-протеїн [8]. Експеримент ІТК складається з калориметричного титрування конкретного об'єму одного з реагентів, зазвичай макромолекули, з контрольованою кількістю іншого реагента, зазвичай ліганди, при постійній температурі та тиску. Таким чином, вимірювана теплота впродовж титрування відповідає ентальпії таких взаємодій [10]. Цей відносно простий експеримент дозволяє здійснювати повну і точну термодинамічну характеристику події зв'язування (константа зв'язування, зміна ентальпії, стехіометрія реакції, зміна теплоємності процесу), що є важливими для розуміння та оптимізації молекулярних взаємодій [33].

Більшість біологічних явищ впливають на міжмолекулярне розпізнавання та взаємодію. Вона є основним інструментом розробки і вивчення лікарських препаратів і регулювання взаємодії білків.

За останні тридцять років ІТК стала потужним інструментом для вивчення великої кількості різноманітних молекулярних взаємодій. Ця методика здатна забезпечити повний термодинамічний профіль процесу взаємодії в одному експерименті, маючи ряд переваг порівняно з іншими порівнянними методами, такими як менша кількість зразка або відсутність необхідності хімічної модифікації чи маркування. Отже, не дивно, що ІТК застосовується для вивчення різноманітних типів взаємодій природних продуктів, щоб отримати нові уявлення про ключові молекулярні чинники, що мають на увазі в процесі

комплексоутворення цього типу сполук. У оглядовій статті [34] описується методика ІТК та розглядаються деякі застосування ІТК для вивчення взаємодій білок-ліганд, взаємодії білок-білок, самоасоціації та процеси розробки ліків. Обговорюється застосування ІТК для визначення кінетичних параметрів реакцій, каталізованих ферментами, а також термодинамічних параметрів. Огляд [35] підтверджує застосування ІТК як потужного інструменту для дослідження взаємодії природних продуктів з білками, нуклеїновими кислотами, олігосахаридами та іншими типами рецепторів.

Ентальпія і ентропія зв'язування при створенні комплексів, які забезпечують вивільнення лікувальних речовин досліджувалася в роботі [36] методом ІТК. Отримана інформація дуже важлива для розробників ліків, оскільки попереджає про врахування особливостей поведінки лікарських засобів у різних середовищах.

Калориметрія ізотермічного титрування - інструмент, здатний визначати термодинамічні, а також кінетичні параметри, пов'язані з розпізнаванням білка-ліганду та відіграє важливу роль у розробці ліків. Подальші зусилля щодо вивчення характеристики зв'язування білок-ліганд на основі ІТК з великою кількістю термодинамічних та кінетичних даних призведе до нових відкриттів, які розширять нашу здатність розуміти весь спектр розпізнавання білка-ліганду та лікувального засобу та належним чином використовувати ці результати для медичних застосувань [37].

### 3. Диференціальна скануюча калориметрія

Диференціальна скануюча калориметрія (ДСК) є термоаналітичною методикою, при якій різниця у кількості теплоти, необхідної для підвищення температури зразка та еталону, вимірюється як функція температури. І зразки, і еталон підтримуються при майже однаковій температурі впродовж всього експерименту. Як правило, температурна програма для аналізу ДСК розроблена таким чином, що температура утримувача зразка лінійно збільшується як функція часу. Контрольний зразок повинен мати чітко визначену теплоємність у діапазоні температур, що підлягають скануванню.

В основі ДСК лежить принцип, який полягає в тому, що при фізичній трансформації зразка такої як фазові переходи, до нього буде надходити більше або менше тепла, ніж еталонного, щоб підтримувати обидва зразки при одній і тій же температурі. Менша чи більша кількість теплоти надходитиме до зразка, залежатиме від того, є процес екзотермічним чи ендотермічним. Наприклад, якщо твердий зразок розплавити до рідкого стану, йому буде потрібно більше тепла, що надходить до зразка, щоб підвищити його температуру з тією ж швидкістю, що і у еталону. Це пов'язано з поглинанням тепла зразком, оскільки він переживає ендотермічний фазовий перехід від твердого до рідкого стану. Якщо зразок піддається екзотермічним процесам (таким як кристалізація), для підвищення температури зразка потрібно менше тепла. Контролюючи різницю теплового потоку між зразком і еталоном, ДСК здатна вимірювати кількість теплоти, що поглинається або виділяється під час таких переходів. ДСК може також використовуватися для спостереження за тоншими фізичними змінами, такими як склування.

Результатом експерименту ДСК є крива теплового потоку залежно від температури або від часу. Ця крива може бути використана для обчислення ентальпії переходів:

$$\Delta H = K S,$$

де  $\Delta H$  – ентальпія переходу,  $K$  – калориметрична константа, а  $S$  – площа під кривою. Калориметрична константа змінюється залежно від приладу, тому її визначають, використовуючи зразки з відомими ентальпіями переходу.

ДСК може бути використана для термодинамічного аналізу білків, а саме дозволяє виявити важливу інформацію про глобальну структуру білків та взаємодію між білками і лігандами. Зокрема, мутації знижують стійкість білків, тоді як зв'язування ліганду зазвичай підвищує стабільність білка [38]. За допомогою ДСК стабільність можна виміряти отриманням значення вільної енергії Гіббса при будь-якій заданій температурі. Це дозволяє дослідникам порівнювати вільну енергію розгортання між білком без ліганду та комплексом білка-ліганду, або між білками дикого типу та мутантами. ДСК також може бути використана при вивченні взаємодії між білками і ліпідами, нуклеотидами, між ліками і ліпідами [39].

ДСК забезпечує повний термодинамічний профіль для розгортання енергії системи. Визначення енергії зв'язування опісля визначається з урахуванням розгортання енергії біомолекул у присутності та відсутності зв'язуючого компоненту. Метод ДСК широко застосовується у фармацевтичній промисловості для визначення параметрів обробки лікарських засобів. Тому, якщо лікарський засіб необхідно доставити в аморфній формі, рекомендовано обробляти препарат при температурі нижче температури кристалізації.

Методом ДСК досліджували розчинність гемфіброзилу – препарату, що знижує рівень холестерину і погано розчиняється у воді. Випробовували розчинники, що використовуються у фармації: воду, метанол, етанол, ізопропанол, 1-бутанол, 2-бутанол, етиленгліколь, пропіленгліколь, поліетиленгліколь-400, етилацетат, диметилсульфоксид і транскутол у діапазоні температур від 298.2 К до 318.2 К при атмосферному тиску  $P = 0.1$  МПа. Встановлено, що максимальна розчинність характерна для транскутолу, мінімальна для води. Термодинамічний аналіз на експериментальних розчинах, показав ендотермічне та ентропійне розчинення гемфіброзилу у кожному фармацевтично використаному розчиннику [40].

Мікро ДСК здатна здійснювати як ізотермічні, так і неізотермічні калориметричні дослідження. Через збільшення розміру комірки та вимог до чутливості швидкість сканування, як правило, невелика (до приблизно  $1^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ ). Діапазони температур приблизно від  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ . Прилад дозволяє контролювати дуже повільну швидкість сканування, наприклад  $0.001^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ .

Мікро ДСК у поєднанні з дифракцією рентгенівського випромінювання використовується також для вивчення фазових переходів у біологічних зразках, деградації медичних препаратів, дослідження антивірусних препаратів, для визначення їх термодинамічно стабільних форм [41 – 43].

## Висновки

Аналіз практичного застосування ізотермічної калориметрії, ізотермічної титруючої калориметрії і диференціальної скануючої калориметрії у біології, медицині і фармації показує, що дані методики знайшли широке застосування для визначення термодинамічних параметрів системи, зокрема вільної енергії Гіббса, ентальпії, ентропії, які є важливими для розуміння та оптимізації молекулярних взаємодій, фазових переходів у твердому і рідкому стані, вивчення процесів розчинності та кристалізації, що важливо для кращого використання фармацевтичних засобів. Методи мікрокалориметрії застосовуються для вивчення процесів обміну речовин, у тканинній інженерії та токсикології і для практичних потреб мікробіології: дослідження вірусів, бактерій, грибків, головною метою є усунення їх

резистентності до дії медичних препаратів. Результати мікрокалориметричних досліджень використовуються для створення нових лікарських засобів, в тому числі і для протипухлинної терапії.

## Література

1. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. Киев: Наукова думка, 1979. 768 с.
2. Анатычук Л.И., Лусте О.Я. Микрокалориметрия. Л.: Вища школа, 1981. 160 с.
3. Zimmerman J., A. "Laws of Thermodynamics" Feb. 11, 2020. ThoughtCo: веб-сайт. URL: [thoughtco.com/laws-of-thermodynamics-p3-2699420](http://thoughtco.com/laws-of-thermodynamics-p3-2699420) (дата звернення: 29.03. 2020).
4. Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science/ Ed. by T. Mizutani. Published by InTech. 2011. 640 p.
5. Григор'єва Л. І., Томілін Ю. А. Основи біофізики і біомеханіки [Текст]: навч. посіб. Миколаїв: ЧДУ ім. Петра Могили, 2011. 297 с.
6. Антонюк В.С., Бондаренко М.О., Ващенко В.А., Канашевич Г.В., Тимчук Г.С., Яценко І.В. Біофізика і біомеханіка: підручник. К.: НТУУ «КПІ», 2012. 344с.
7. Анатичук Л.І., Лусте О.Я., Кобилянський Р.Р. Інформаційно-енергетична теорія термоелектричних сенсорів температури і теплового потоку медичного призначення. *Термоелектрика*. 2017. № 3. С. 5-20
8. Garbett N. C., Chaires J. B. Thermodynamic Studies for Drug Design and Screening. *Expert Opin Drug Discov.* 2012. 7(4). P. 299–314.
9. Udgaonkar J. Entropy in biology, *Resonance*. 2001.6(9). P.61-66.
10. Sacchetti M., Thermodynamics of Water–Solid Interactions in Crystalline and Amorphous Pharmaceutical Materials. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2014. 103( 9). P. 2772-2783.
11. Zolkiflee N.F., Meor Mohd Affandi M.M.R, Majeed A.B.A. Thermodynamics and solute-solvent interactions of lovastatin in an aqueous arginine solution. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2020. 141(1). 105111.
12. Maksay G. Allostery in pharmacology: thermodynamics, evolution and design. *Prog Biophys Mol Biol*. 2011. 106(3). P. 463-73.
13. Mitra S. P. Drug-Receptor Interaction: Pharmacology, Binding and Thermodynamics – A Review. *Journal of Surface Science and Technology*. 2009. 25(3-4). P.103-152.
14. Chimal J. C., Sanchez N., Ramirez P.R. Thermodynamic Optimality criteria for biological systems in linear irreversible thermodynamics. *J. Phys.* 2017. *Conf. Ser.* 792. 012082.
15. West G.B. Woodruff W.H. Brown J.H. Allometric scaling of metabolic rate from molecules and mitochondria to cells and mammals. *PNAS*. 2002. 99. P. 2473–2478.
16. Monti M. Application of microcalorimetry to the study of living cells in the medical field. *Thermochimica Acta*. 1990. 172. P. 53–60.
17. Murigande C., Regenass S., Wirz D., Daniels A.U., Tyndall A..A Comparison Between (3H)-thymidine Incorporation and Isothermal Microcalorimetry for the Assessment of Antigen-induced Lymphocyte Proliferation. *Immunological Investigations*. 2009. 38 (1). P. 67–75.
18. Santoro R., Braissant O., Müller B., Wirz D., Daniels A.U., Martin I., Wendt D. Real-time

- measurements of human chondrocyte heat production during in vitro proliferation. *Biotechnology and Bioengineering*. 2011. 108 (12). P. 3019–3024.
19. Doostmohammadi A., Monshi A., Fathi M.H., Karbasi S., Braissant O., Daniels A.U. Direct cytotoxicity evaluation of 63S bioactive glass and bone-derived hydroxyapatite particles using yeast model and human chondrocyte cells by microcalorimetry. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2011. 22 (10). P. 2293–2300.
  20. Heng Z., Congyi Z., Cunxin W., Jibin W., Chaojiang G., Jie L., Yuwen L. Microcalorimetric study of virus infection; The effects of hyperthermia and 1b recombinant homo interferon on the infection process of BHK-21 cells by foot and mouth disease virus. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005. 79 (1). P. 45–50.
  21. Antoce O-A., Antocie V., Takahashi K., Pomohaci N., Namolosanu I. Calorimetric determination of the inhibitory effect of C1-C4 n-alcohols on growth of some yeast species. *Thermochimica Acta*. 1997. 297 (1–2). P. 33–42.
  22. Braissant O., Wirz D., Gopfert B., Daniels A. U. Use of isothermal microcalorimetry to monitor microbial activities. *FEMS Microbiol. Lett.* 2010. 303 (1). P. 1–8.
  23. Shi Y., Liu L., Shao W., Wei T., Lin G. Microcalorimetry studies of the antimicrobial actions of Aconitum alkaloids *J. Zhejiang Univ Sci B*. 2015. 16(8). P. 690–695.
  24. Fricke C., Harms H., Maskow T. Rapid Calorimetric Detection of Bacterial Contamination: Influence of the Cultivation Technique. *Front Microbiol.* 2019. 10. P. 2530.
  25. Braissant O., Theron G., Friedrich S.O., Diacon A.H., Bonkat G. Comparison of isothermal microcalorimetry and BACTEC MGIT960 for the detection of the metabolic activity of Mycobacterium tuberculosis in sputum samples. *J Appl Microbiol.* 2020. doi:10.1111/jam.14549.
  26. Butini M., Abbandonato G., Di\_rienza C., Trampuz A., Di\_luca M. Isothermal microcalorimetry detects the presence of persister cells in a Staphylococcus aureus biofilm after vancomycin treatment. *Front. Microbiol.* 2019. Feb. 25; 10. 32 p.
  27. Di Luca M., Koliszak A., Karbysheva S., A. Chowdhary, Meis J. F., Trampuz A. Thermogenic Characterization and Antifungal Susceptibility of Candida auris by Microcalorimetry. *J. Fungi* 2019. 5(4). 103. 14 p.
  28. Nykyri J., Herrmann A.M., Håkansson S. Isothermal microcalorimetry for thermal viable count of microorganisms in pure cultures and stabilized formulations. *BMC Microbiol.* 2019. 19:65. 10 p.
  29. Costa-de-Oliveira S., Rodrigues A.G. Candida albicans Antifungal Resistance and Tolerance in Bloodstream Infections: The Triad Yeast-Host-Antifungal. *Microorganisms*. 2020, 8(2), 154.
  30. Maiolo E. M., Tabin U. F., Borens O., Trampuz A. Activities of Fluconazole, Caspofungin, Anidulafungin, and Amphotericin B on Planktonic and Biofilm Candida Species Determined by Microcalorimetry. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 2014, 58(5). P. 2709–2717.
  31. Xu Z., Li H., Qin X., Wang T., Hao J., Zhao J., Wang J., Wang R., Wang D., Wei S., Cai H., Zhao Y. Antibacterial evaluation of plants extracts against ampicillin-resistant Escherichia coli (E. coli) by microcalorimetry and principal component analysis. *AMB Expr.* 2019. 9:101. 10 p.
  32. Braissant O., Keiser J., Meister I., Bachmann A., Wirz D., Göpfert B., Bonkat G., Wadsö I.

- Isothermal microcalorimetry accurately detects bacteria, tumorous microtissues, and parasitic worms in a label-free well-plate assay. *Biotechnol J.* 2015. 10(3). P. 460–468.
33. Applications of Calorimetry in a Wide Context – Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry / Ed. by Amal Ali Elkordy. Published by InTech. 2013. веб-сайт. URL: <https://www.intechopen.com/books/applications-of-calorimetry-in-a-wide-context-differential-scanning-calorimetry-isothermal-titration-calorimetry-and-microcalorimetry> (дата звернення: 29.03. 2020)
  34. Atria M.S., Sabouryb A.A., Ahmad F. Biological Applications of Isothermal Titration Calorimetry. *Phys. Chem. Res.*, 2015. 3(4). P. 319-330.
  35. Callies O., Hernández Daranas A. Application of isothermal titration calorimetry as a tool to study natural product interactions. *Nat. Prod. Rep.*. 2016. 33. P. 881-904.
  36. Totea A-M., Sabin J., Dorin I., Hemming K., Laity P., Conway B., Waters L., Asare-Addo K.. Thermodynamics of clay – Drug complex dispersions: Isothermal titration calorimetry and high-performance liquid chromatography. *Journal of Pharmaceutical Analysis.* 2019. 33 p.
  37. Su H., Xu Y. Application of ITC-Based Characterization of Thermodynamic and Kinetic Association of Ligands With Proteins in Drug Design. *Front. Pharmacol.*, 2018. 9. P.1133.
  38. Schön A, Brown R.K., Hutchins B.M., Freire E. Ligand binding analysis and screening by chemical denaturation shift *Analytical Biochemistry.* 2013. 443 (1). P. 52–7.
  39. Chiu M.H., Prenner E.J. Differential scanning calorimetry: An invaluable tool for a detailed thermodynamic characterization of macromolecules and their interactions *Journal of Pharmacy & Bioallied Sciences.* 2011. 3 (1). P. 39–59.
  40. Kalam M.A., Alshehri S., Alshamsan A., Alkholief M., Ali R., Shakeel F. Solubility measurement, Hansen solubility parameters and solution thermodynamics of gemfibrozil in different pharmaceutically used solvents. *Drug Dev Ind Pharm.* 2019. 45(8). P. 1258-1264.
  41. Lohner K., Prenner E. J. Differential scanning calorimetry and X-ray diffraction studies of the specificity of the interaction of antimicrobial peptides with membrane-mimetic systems *Biochimica et Biophysica Acta (BBA).* 2000. 1462 (1–2). P. 141-56.
  42. Pang Y., Buanz A., Telford R., Magdysyuk O. V., Gaisforda S., Williamsa Ga. R. A simultaneous X-ray diffraction–differential scanning calorimetry study into the phase transitions of mefenamic acid, *Journal of Applied Crystallography.* 2019. 52(6). P. 1264-1270.
  43. Roque-Flores R.L., Matos J.R. Simultaneous measurements of X-ray diffraction–differential scanning calorimetry. *J Therm Anal Calorim.* 2019. 137. P. 1347–1358.

Надійшла до редакції 29.01.2020

**Федив В.И.**, *док. физ.-мат. наук, профессор*  
**Микитюк О.Ю.**, *канд. физ.-мат. наук, доцент*  
**Олар Е.И.**, *канд. физ.-мат. наук, доцент*  
**Кульчинский В.В.**, *канд. физ.-мат. наук,*  
**Бірюкова Т.В.**, *канд. техн. наук, доцент*  
**Микитюк О.П.**, *канд. мед. наук, доцент*

Высшее государственное учебное заведение Украины  
«Буковинский государственный медицинский университет»  
Театральная площадь, 2, Черновцы, 58002, Украина  
*e-mail: fediv.volodymyr@bsmu.edu.ua*

## **РОЛЬ МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В МЕДИЦИНЕ И ФАРМАЦИИ**

*Статья посвящена обзору некоторых практических применений микрокалориметричных методов исследования для нужд медицинской и фармацевтической науки и практики. Основным регулятором химических процессов - процессов обмена веществ в биологических системах - есть законы термодинамики. Количественным изучением энергетических преобразований, происходящих в живых организмах, структурах и клетках, или природы и функции химических процессов, лежащих в основе этих преобразований, занимается биологическая термодинамика. Микрокалориметрия является незаменимым инструментом для определения термодинамических параметров системы, что необходимо как при исследовании структуры биологической системы, так и процессов, которые происходят в системе. Действие лекарств на биологическую систему и процессы создания новых лекарственных средств также характеризуются изменением термодинамических показателей. Библ. 43.*

**Ключевые слова:** микрокалориметрия, термодинамика, фазовые переходы, медицина, фармация

**V.I. Fediv**, *Doc.r phys.-math. sciences, professor*  
**O.Yu. Mykytiuk**, *Cand. phys.-math. sciences, Assoc. Professor*  
**O.I. Olar**, *Cand. phys.-math. sciences, Assoc. Professor*  
**V. V. Kulchynskyj**, *Cand. phys.-math. sciences, Assist. Professor*  
**T.V. Biryukova**, *Cand. techn. sciences, Assoc. Professor*  
**O.P. Mykytiuk**, *Cand.med. sciences, assoc. professor*

Higher state educational establishment of Ukraine  
"Bukovinian State Medical University"  
Teatralnaya Square, 2 , Chernivtsi, 58002, Ukraine  
*e-mail: fediv.volodymyr@bsmu.edu.ua*

The article is devoted to an overview of some practical applications of microcalorimetric research methods for medical and pharmaceutical science and practice. Laws of thermodynamics are the main regulator of chemical processes and processes of metabolism in biological systems. The quantitative study of the energy transformations occurring in living organisms, structures, and cells, or the nature and function of the chemical processes underlying these transformations, deals with biological thermodynamics. Microcalorimetry is an indispensable tool for determining the thermodynamic parameters of a system, which is necessary for studying of the structure of the biological system and the processes that occur in the system. The effect of drugs on the biological system and the processes of new drugs creating are also characterized by changes in thermodynamic parameters. *Bibl. 43.*

**Keywords:** microcalorimetry, thermodynamics, phase transitions, medicine, pharmacy

## References

1. Anatyshuk L.I. (1979). Termoelementy i termoelektricheskiie ustroystva [*Thermoelements and thermoelectric devices*]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Anatyshuk L.I., Luste O.J. (1981). Mikrokolorimetriia [*Microcalorimetry*]. Lviv, Vyscha shkola [in Russian].
3. Zimmerman J., A. (2020) "Laws of Thermodynamics." *ThoughtCo*, [thoughtco.com/laws-of-thermodynamics-p3-2699420](https://www.thoughtco.com/laws-of-thermodynamics-p3-2699420).
4. Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science (2011) Ed. by T. Mizutani. Published by InTech.
5. Hryhorieva L. I., Tomilin Yu. A. (2011) Osnovy biofizyky i biomekhaniky [*Fundamentals of biophysics and biomechanics*]. Mykolaiv: ChDU im. Petra Mohyly [in Ukrainian].
6. Antoniuk V.S., Bondarenko M.O., Vashchenko V.A., Kanashevych H.V., Tymchuk H.S., Yatsenko I.V. (2012) Biofizyka i biomekhanika: pidruchnyk [*Biophysics and biomechanics*]. Kyiv: NTUU «KPI» [in Ukrainian].
7. Anatyshuk L.I., Kobylanskyi R.R., Konstantynovich I.A. (2017) Informatsiino-enerhetychna teoriia termoelektrychnykh sensoriv temperatury i teplovoho potoku medychnoho pryznachennia [Information-energy theory of medical purpose thermoelectric temperature and heat flux sensors] *Termoelektryka – J.Thermoelectricity*. 3: 5-20 [in Ukrainian].
8. Garbett N. C., Chaires J. B. (2012) Thermodynamic Studies for Drug Design and Screening. *Expert Opin Drug Discov.*, 7(4): 299–314.
9. Udgaonkar J. (2001) Entropy in biology, *Resonance*, 6(9): 61-66.
10. Sacchetti M. (2014) Thermodynamics of Water–Solid Interactions in Crystalline and Amorphous Pharmaceutical Materials. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 103(9): 2772-2783.
11. Zolkiflee N.F., Meor Mohd Affandi M.M.R, Majeed A.B.A. (2020) Thermodynamics and solute-solvent interactions of lovastatin in an aqueous arginine solution. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 141(1): 105111.
12. Maksay G. (2011) Allostery in pharmacology: thermodynamics, evolution and design. *Prog Biophys Mol Biol.*, 106(3): 463-73.



13. Mitra S. P. (2009) Drug-Receptor Interaction: Pharmacology, Binding and Thermodynamics – A Review. *Journal of Surface Science and Technology*, 25(3-4):103-152.
14. Chimal J. C., Sanchez N., Ramirez P.R. (2017) Thermodynamic Optimality criteria for biological systems in linear irreversible thermodynamics. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 792: 012082.
15. West G.B. Woodruff W.H. Brown J.H. (2002) Allometric scaling of metabolic rate from molecules and mitochondria to cells and mammals. *PNAS*, 99: 2473–2478.
16. Monti M. (1990) Application of microcalorimetry to the study of living cells in the medical field. *Thermochimica Acta*, 172: 53–60.
17. Murigande C., Regenass S., Wirz D., Daniels A.U., Tyndall A. (2009). A Comparison Between (3H)-thymidine Incorporation and Isothermal Microcalorimetry for the Assessment of Antigen-induced Lymphocyte Proliferation. *Immunological Investigations*, 38 (1): 67–75.
18. Santoro R., Braissant O., Müller B., Wirz D., Daniels A.U., Martin I., Wendt D. (2011) Real-time measurements of human chondrocyte heat production during in vitro proliferation. *Biotechnology and Bioengineering*, 108 (12): 3019–3024.
19. Doostmohammadi A., Monshi A., Fathi M.H., Karbasi S., Braissant O., Daniels A.U. (2011) Direct cytotoxicity evaluation of 63S bioactive glass and bone-derived hydroxyapatite particles using yeast model and human chondrocyte cells by microcalorimetry. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22 (10): 2293–2300.
20. Heng Z., Congyi Z., Cunxin W., Jibin W., Chaojiang G., Jie L., Yuwen L. (2005) Microcalorimetric study of virus infection; The effects of hyperthermia and 1b recombinant homo interferon on the infection process of BHK-21 cells by foot and mouth disease virus. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79 (1): 45–50..
21. Antoce O-A., Antocie V., Takahashi K., Pomohaci N., Namolosanu I. (1997) Calorimetric determination of the inhibitory effect of C1-C4 n-alcohols on growth of some yeast species". *Thermochimica Acta*, 297 (1–2): 33–42.
22. Braissant O., Wirz D., Gopfert B., Daniels A. U. (2010) Use of isothermal microcalorimetry to monitor microbial activities. *FEMS Microbiol. Lett.*, 303 (1): 1–8.
23. Shi Y., Liu L., Shao W., Wei T., Lin G. (2015) Microcalorimetry studies of the antimicrobial actions of Aconitum alkaloids *J. Zhejiang Univ Sci B.*, 16(8): 690–695.
24. Fricke C., Harms H., Maskow T. (2019) Rapid Calorimetric Detection of Bacterial Contamination: Influence of the Cultivation Technique. *Front Microbiol.*, 10: 2530.
25. Braissant O., Theron G., Friedrich S.O., Diacon A.H., Bonkat G. (2020) Comparison of isothermal microcalorimetry and BACTEC MGIT960 for the detection of the metabolic activity of Mycobacterium tuberculosis in sputum samples. *J Appl Microbiol.* doi:10.1111/jam.14549.
26. Butini M., Abbandonato G., Di Rienzo C., Trampuz A., Di\_luca M. (2019) Isothermal microcalorimetry detects the presence of persister cells in a Staphylococcus aureus biofilm after vancomycin treatment. *Front. Microbiol.* 10: 332.
27. Di Luca M., Koliszak A., Karbysheva S., A. Chowdhary, Meis J. F., Trampuz A. (2019) Thermogenic Characterization and Antifungal Susceptibility of Candida auris by Microcalorimetry. *J. Fungi.* 5(4):103.
28. Nykyri J., Herrmann A.M., Håkansson S. (2019) Isothermal microcalorimetry for thermal viable count of microorganisms in pure cultures and stabilized formulations. *BMC Microbiol.* 19:65. 10 p.
29. Costa-de-Oliveira S., Rodrigues A.G. (2020) Candida albicans Antifungal Resistance and

- Tolerance in Bloodstream Infections: The Triad Yeast-Host-Antifungal. *Microorganisms.*, 8(2), 154.
30. Maiolo E. M., Tabin U. F., Borens O., Trampuz A. (2014) Activities of Fluconazole, Caspofungin, Anidulafungin, and Amphotericin B on Planktonic and Biofilm Candida Species Determined by Microcalorimetry. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 58(5):2709–2717.
  31. Xu Z., Li H., Qin X., Wang T., Hao J., Zhao J., Wang J., Wang R., Wang D., Wei S., Cai H., Zhao Y. (2019) Antibacterial evaluation of plants extracts against ampicillin-resistant Escherichia coli (E. coli) by microcalorimetry and principal component analysis. *AMB Expr.*, 9:101.
  32. Braissant O., Keiser J., Meister I., Bachmann A., Wirz D., Göpfert B., Bonkat G., Wadsö I. (2015) Isothermal microcalorimetry accurately detects bacteria, tumorous microtissues, and parasitic worms in a label-free well-plate assay. *Biotechnol J.*, 10(3):460–468.
  33. Applications of Calorimetry in a Wide Context – Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry (2013). Ed. by Amal Ali Elkordy. InTech.
  34. Atria M.S., Sabouryb A.A., Ahmad F. (2015) Biological Applications of Isothermal Titration Calorimetry. *Phys. Chem. Res.*, 3(4): 319-330.
  35. Callies O., Hernández Daranas A. (2016) Application of isothermal titration calorimetry as a tool to study natural product interactions. *Nat. Prod. Rep.*, 33: 881-904.
  36. Totea A-M., Sabin J., Dorin I., Hemming K., Laity P., Conway B., Waters L., Asare-Addo K. (2019). Thermodynamics of clay – Drug complex dispersions: Isothermal titration calorimetry and high-performance liquid chromatography. *Journal of Pharmaceutical Analysis*. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2019.12.001>
  37. Su H., Xu Y. (2018) Application of ITC-Based Characterization of Thermodynamic and Kinetic Association of Ligands With Proteins in Drug Design. *Front. Pharmacol.*, 9:1133.
  38. Schön A., Brown R.K., Hutchins B.M., Freire E. (2013) Ligand binding analysis and screening by chemical denaturation shift *Analytical Biochemistry*, 443 (1): 52–7.
  39. Chiu M.H., Prenner E.J. (2011) Differential scanning calorimetry: An invaluable tool for a detailed thermodynamic characterization of macromolecules and their interactions *Journal of Pharmacy & Bioallied Sciences*. 3 (1): 39–59.
  40. Kalam M.A., Alshehri S., Alshamsan A., Alkholief M., Ali R., Shakeel F. (2019) Solubility measurement, Hansen solubility parameters and solution thermodynamics of gemfibrozil in different pharmaceutically used solvents. *Drug Dev Ind Pharm.*, 45(8):1258-1264.
  41. Lohner K., Prenner E. J. (2000) Differential scanning calorimetry and X-ray diffraction studies of the specificity of the interaction of antimicrobial peptides with membrane-mimetic systems *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)*, 1462 (1–2):141-56.
  42. Pang Y., Buanz A., Telford R., Magdysyuk O. V., Gaisforda S., Williamsa Ga. R. (2019) A simultaneous X-ray diffraction–differential scanning calorimetry study into the phase transitions of mefenamic acid, *Journal of Applied Crystallography.* 52(6): 1264-1270.
  43. Roque-Flores R.L., Matos J.R. (2019) Simultaneous measurements of X-ray diffraction–differential scanning calorimetry. *J Therm Anal Calorim.*, 137:1347–1358.

Submitted 29.01.2020

УДК 537.32

Горський П.В. док. фіз.-мат. наук<sup>1,2</sup>



Горський П.В.

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,  
Чернівці, 58029, Україна; e-mail: anatysh@gmail.com;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,  
Чернівці, 58000, Україна

## ПРО ПРИНЦИПОВУ ВІДМІННІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ КОМПОЗИТІВ ВІД ЛЕГОВАНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА НАСЛІДКИ З НЕЇ

*Показано, що якщо вплив легуючих домішок на термоелектричний матеріал зводиться лише до зміни концентрації вільних носіїв заряду у ньому, то, наприклад, для матеріалу на основі телуриду вісмуту навіть за температури 400 К неможливо отримати значення безрозмірної термоелектричної ефективності, яке б істотно перевищувало 1. З іншого боку безрозмірна термоелектрична ефективність термоелектричних композитів на основі напівпровідникових матеріалів з металевими нанокластерами або наночастинками може істотно перевищувати 1, якщо вони справді є композитами, тобто матеріалами, кожна складова яких, увійшовши до складу композиту, зберігає притаманні їй макроскопічні значення кінетичних коефіцієнтів та їх температурні залежності. В цьому разі підвищення добротності такого термоелектричного композиту зводиться до оптимізації його складу і вирішення питання про технологічні можливості виготовлення саме цього композиту. Однак слід мати на увазі, що відповідь на питання про практичне застосування таких композитів, якщо вони навіть будуть створені і їх параметри будуть стабільно відтворюваними, залежить від можливості створення з їх застосуванням пристроїв, які б мали не лише високі споживчі характеристики, а й відповідну стабільність, надійність, довговічність та ресурсну стійкість. Бібл. 6, рис. 6.*

**Ключові слова:** термоелектричний матеріал, легування, безрозмірна термоелектрична ефективність, поріг перколяції, композит, наночастинки, оптимальний склад композиту.

### Вступ

Сьогодні значні зусилля фахівців у сфері термоелектричного матеріалознавства спрямовані на розв'язання як теоретичних так і практичних завдань, пов'язаних з пошуком шляхів підвищення безрозмірної термоелектричної ефективності як легованих термоелектричних матеріалів, так і композитів. Однак попри ці зусилля істотного прогресу у даному напрямку або не досягнуто, або окремі високі результати не є стабільно відтворюваними. З цієї точки зору зусилля, спрямовані, наприклад, на створення надграток або матеріалів із квантовими ямами, заслуговують на окремий аналіз. Але метою даної статті є неупереджений аналіз ситуації у царині створення і застосування ТЕМ на основі «традиційних» сплавів системи  $Bi (Sb) - Te (Se)$ .

### Про обмеженість можливостей легованих ТЕМ

Для доведення цієї обмеженості розрахунковим шляхом дослідимо вплив концентрації легуючих домішок на безрозмірну термоелектричну ефективність ТЕМ за наступних модельних припущень:

- 1) зонний спектр носіїв заряду у ТЕМ є параболічним та ізотропним з незалежною від температури ефективною масою;
- 2) квазіпружне розсіювання носіїв заряду в актуальній температурній області відбувається на деформаційному потенціалі акустичних фононів з незалежним від енергії перерізом і довжиною вільного пробігу, обернено пропорційною до температури;
- 3) ґраткова частина теплопровідності напівпровідника визначається розсіюванням фононів одного на одному з перекиданням і є обернено пропорційною до температури, підлягаючи законові Лейбфріда-Шлемана [1, 2];
- 4) легуючі домішки не впливають ні на що окрім концентрації вільних носіїв заряду у матеріалі.

За умови справедливості цих припущень показник розсіювання носіїв заряду  $r = -0.5$ .

Для подальших розрахунків припустимо, що за деякої температури  $T_0$  нам відомі термоелектричні параметри нелегованого ТЕМ, а саме його термоЕРС  $\alpha_{s0}$ , електропровідність  $\sigma_{s0}$  та теплопровідність  $\kappa_{s0}$ . Припустимо також, що відносне збільшення концентрації вільних носіїв заряду у ТЕМ після введення у нього легуючої домішки дорівнює  $x$ .

Побудова необхідних температурних залежностей та концентраційних залежностей характеристик легованого ТЕМ на основі відомих загальних співвідношень [1] здійснюється у наступному порядку.

Зі співвідношення для термоЕРС

$$\alpha_{s0} = \frac{k}{e} \left[ \frac{2F_1(\eta_0)}{F_0(\eta_0)} - \eta_0 \right] \quad (1)$$

знаходимо зведений хімічний потенціал  $\eta_0$  газу носіїв заряду у нелегованому матеріалі за температури  $T_0$ .

Тоді з рівняння

$$\frac{T^{1.5} F_{0.5}(\eta)}{(1+x) T_0^{1.5} F_{0.5}(\eta_0)} = 1 \quad (2)$$

визначаємо температурну залежність зведеного хімічного потенціалу  $\eta$  газу носіїв заряду від температури  $T$  у заданому інтервалі температур за довільної концентрації легуючих домішок.

Зі співвідношення

$$\alpha_s = \frac{k}{e} \left[ \frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right] \quad (3)$$

визначаємо температурну залежність термоЕРС легованого ТЕМ.

Зі співвідношення

$$L_s(\eta) = \left( \frac{k}{e} \right)^2 \left[ \frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - \frac{4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)} \right] \quad (4)$$

визначаємо температурну залежність числа Лоренца легованого ТЕМ.

Температурна залежність електропровідності легованого ТЕМ за зазначених вище модельних припущень визначається так:

$$\sigma_s = \sigma_{s0} \cdot (1+x) \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1.5} \frac{F_0(\eta) F_{0.5}(\eta_0)}{F_{0.5}(\eta) F_0(\eta_0)}. \quad (5)$$

Температурна залежність теплопровідності легованого ТЕМ з врахуванням усього, сказаного вище, визначається так:

$$\kappa_s = \sigma_s L_s(\eta) T + [\kappa_{s0} - \sigma_{s0} L_s(\eta_0) T_0] \frac{T_0}{T}. \quad (6)$$

У формулах (1) – (5) через  $F_m(\eta)$  позначено інтеграли Фермі, які визначаються наступним співвідношенням:

$$F_m(\eta) = \int_0^{\infty} x^m [\exp(x - \eta) + 1]^{-1} dx. \quad (7)$$

Співвідношення (1) – (7) повністю визначають температурні залежності термоЕРС, електропровідності та теплопровідності легованого ТЕМ.

Розрахункові концентраційні залежності безрозмірної термоелектричної ефективності легованого ТЕМ за температур 200 та 400 К наведено на рис. 1.

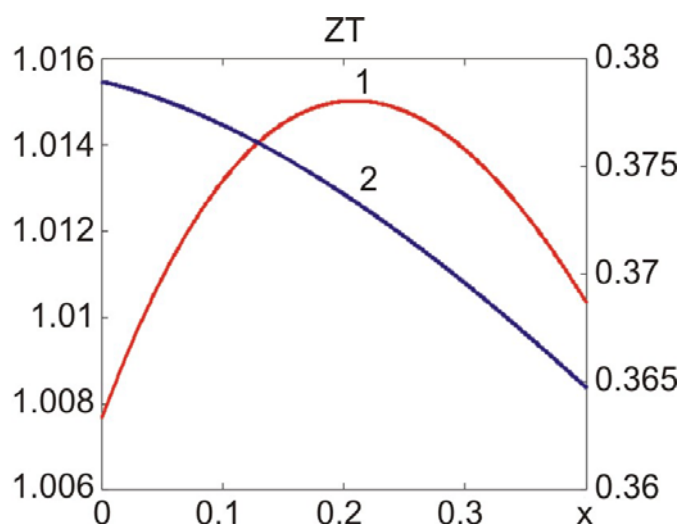


Рис. 1. Концентраційні залежності безрозмірної термоелектричної ефективності легованого ТЕМ за температур:  
1 – 400 К (вісь зліва), 2 – 200 К (вісь справа)

При побудові графіків взято такі параметри ТЕМ:  $\alpha_{s0} = 200$  мкВ/К,  $\sigma_{s0} = 800$  См/см,  $\kappa_{s0} = 1.4$  Вт/(м·К) [1].

З графіків видно, що за температури 400 К навіть найвище значення безрозмірної термоелектричної ефективності легованого матеріалу, яке відповідає його «оптимальному» складу поблизу  $x = 0.2$ , лише приблизно на 0.01, тобто менш ніж на 1 % перевищує значення термоелектричної ефективності вихідного матеріалу. Існування оптимуму у даному випадку пояснюється двома конкуруючими чинниками: збільшенням електропровідності та зменшенням термоЕРС зі зростанням концентрації носіїв заряду. За нижчої температури, коли газ вільних носіїв заряду є досить сильно виродженим, концентраційна залежність безрозмірної термоелектричної ефективності теж є слабкою (найбільше значення відрізняється від найменшого у розглянутому інтервалі концентрацій носіїв заряду приблизно на 5.5%), але ця залежність цілком визначається зниженням термоЕРС.

Отже, ми наочно бачимо обмеженість можливостей легованих ТЕМ. Кращі результати досягаються, коли легування одночасно зменшує граткову складову теплопровідності. Більше того, ефективним є легування ТЕМ ізовалентними домішками, тому що в цьому разі електропровідність, електронна (діркова) частина теплопровідності та термоЕРС матеріалу змінюються відносно мало, а граткова складову теплопровідності змінюється більшою мірою, причому доволі часто у бік зменшення.

### Про принципову відмінність термоелектричних композитів від легованих ТЕМ та їх потенційні можливості.

Отже ми бачили, що принципова роль легуючих домішок у традиційному розумінні цього поняття полягає в тому, що вони, змінюючи свій стан, або «постачають» вільні носії заряду того чи іншого знаку, або не постачають носіїв, але впливають на розсіювання або й спектр фононів у ТЕМ, змінюючи у той чи інший бік теплопровідність гратки і навіть характер її температурної залежності, на чому ми також згодом зупинимось. Ясно, що у такому разі характеристики легованого матеріалу жодним чином не можна описати через макроскопічні характеристики його компонентів. Принциповою особливістю композиту, на відміну від легованого матеріалу, вважається якраз можливість визначення принаймні його кінетичних коефіцієнтів, а саме електропровідності, теплопровідності та термоЕРС через відповідні характеристики окремих компонентів (фаз) та склад композиту без заглиблення у мікроскопічні механізми формування цих характеристик. Саме тому теорію композитів досить часто ототожнюють з теорією «ефективного середовища», яке розуміють як суто макроскопічний об'єкт. Ясно, що тоді композитом може називатись лише такий матеріал, компоненти (фази) якого при входженні в композит, незалежно від його складу, зберігають притаманні їм макроскопічні властивості та їх температурні залежності. «Правила змішування» макроскопічних характеристик, у відповідності з якими визначаються характеристики композиту в цілому, залежать від того, якої концепції «ефективного середовища» притримується дослідник. Наприклад, якщо притримуватись концепції, у відповідності з якою явище перколяції неістотне, то для двофазної системи ТЕМ – метал кінетичні коефіцієнти  $\sigma_c$ ,  $\kappa_c$  визначаються так [2]:

$$\sigma_c = \sigma_m v_m + \sigma_s (1 - v_m), \quad (8)$$

$$\kappa_c = \kappa_m v_m + \kappa_s (1 - v_m). \quad (9)$$

Індекси «s» та «m» стосуються ТЕМ та металу відповідно,  $v_m$  – об'ємна частка металу. ТермоЕРС композиту визначається так [3]:

$$\alpha_c = \frac{(\alpha_m/\kappa_m)v_m + (\alpha_s/\kappa_s)(1-v_m)}{\kappa_m^{-1}v_m + \kappa_s^{-1}(1-v_m)}. \quad (10)$$

Якщо ж явище перколяції істотне, то формули (8) та (9) відповідно набувають вигляду [3,4]:

$$\sigma_c = 0.25 \left\{ \sigma_s(2-3v_m) + \sigma_m(3v_m-1) + \sqrt{[\sigma_s(2-3v_m) + \sigma_m(3v_m-1)]^2 + 8\sigma_m\sigma_s} \right\}, \quad (11)$$

$$\kappa_c = 0.25 \left\{ \kappa_s(2-3v_m) + \kappa_m(3v_m-1) + \sqrt{[\kappa_s(2-3v_m) + \kappa_m(3v_m-1)]^2 + 8\kappa_m\kappa_s} \right\}, \quad (12)$$

а формула (10) залишається без змін.

Розглянемо відмінність між цими двома концепціями на прикладі, нехай гіпотетичного, композиту, який складається з телуриду вісмуту та нікелю. Графік електропровідності композиту в залежності від об'ємної частки металу  $v_m \equiv v$  у відповідності з формулами (8) та (11) наведено на рис. 2. При цьому електропровідність нікелю прийнято рівною  $1.3 \cdot 10^5$  См/см.

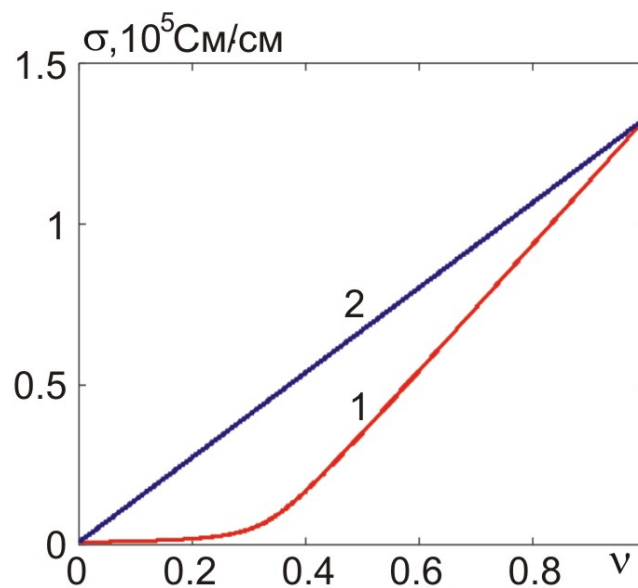


Рис. 2. Залежність електропровідності композиту «телурид вісмуту – нікель» від об'ємної частки нікелю: 1 – за наявності перколяції; 2 – за відсутності перколяції

З рисунка видно, за наявності перколяції у міру зростання вмісту часток нікелю у композиті електропровідність композиту зростає спочатку повільніше, а потім – швидше, ніж за її відсутності.

Розглянемо питання про те, якого розміру частки нікелю можна вважати макроскопічними. Якщо ми розглянемо, наприклад, кластер радіусом 35 нм, то враховуючи, що стала ґратки нікелю дорівнює 0.5 нм [5] і ця ґратка об'ємно-центрована, отримаємо, що в такому кластері вміщується приблизно  $2.9 \cdot 10^6$  атомів, а це означає, що відносне відхилення макроскопічних параметрів кластера від їх середніх значень складає менше від 0.1%, тобто цей або більші кластери можна вважати макроскопічними і приписати їм провідність нікелю. Виходячи з провідності нікелю та концентрації електронів у ньому [5] можна знайти, що довжина вільного пробігу електронів у нікелі за 300 К складає 4.18 нм. Тоді за довільної температури  $T$  електропровідність металевого кластера наближено дорівнює:

$$\sigma_{cl} = \sigma_0 (T_0/T) \frac{r_c}{r_c + l_0 (T_0/T)}. \quad (13)$$

У цій формулі  $\sigma_0$  – електропровідність масивного зразка нікелю за температури  $T_0$ ,  $r_0$  – радіус кластера,  $l_0$  – довжина вільного пробігу електрона у масивному зразку нікелю за 300 К.

На рис.3 зображено залежності термоелектричної ефективності композиту ТЕМ –кластери нікелю від його складу з урахуванням явища перколяції за температур 200 та 400 К.

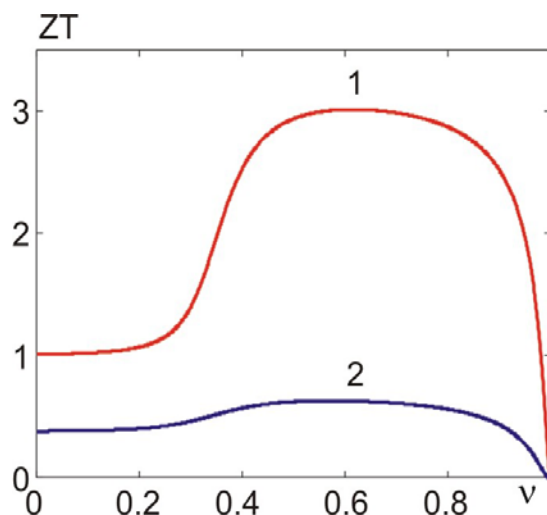


Рис. 3. Термоелектрична ефективність композиту з урахуванням явища перколяції за температур: 1 – 400 К, 2 – 200 К.

При цьому вважалось, що теплопровідність нікелю складає 90 Вт/(м·К) і у силу закону Відемана – Франца не залежить від температури. ТермоЕРС нікелю вважалась рівною – 23 мкВ/К і незалежною від температури.

З рисунка видно, що до вмісту нікелю майже 30 % за об'ємом, тобто в межах порогу перколяції термоелектрична ефективність композиту за 400 К зберігає значення, яке дорівнює 1, але після цього порогу стрімко зростає, досягаючи значення рівного майже 3 приблизно за 60 об.% нікелю, виходить на «плато», а потім стрімко спадає до значення, притаманного чистому нікелю.

На рис.4 зображено ті ж залежності, що на рис. 3, але без врахування явища перколяції.



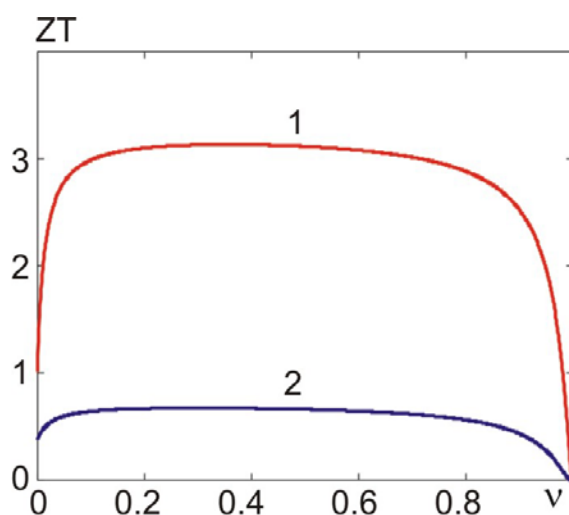


Рис. 4. Термоелектрична ефективність композиту без урахування явища перколяції за температур: 1 – 400 К, 2 – 200 К.:

З рисунка видно, що нехтування перколяцією мало впливає на максимальну термоелектричну ефективність композиту, хоча й істотно впливає на швидкість досягнення цього максимуму, протяжність «плато» та швидкість подальшого спаду до малого значення, притаманного чистому нікелю. Зауважимо, що рис.3 і 4 коректно відображають фізичну ситуацію, якщо температурна залежність ґраткової теплопровідності ТЕМ підлягає формулі Лейбфрида – Шлемана. Натомість наступні графіки на рис.5 та 6 побудовано для випадку, коли ця формула порушується таким чином, що ґраткова теплопровідність приблизно лінійно зростає з температурою [6].

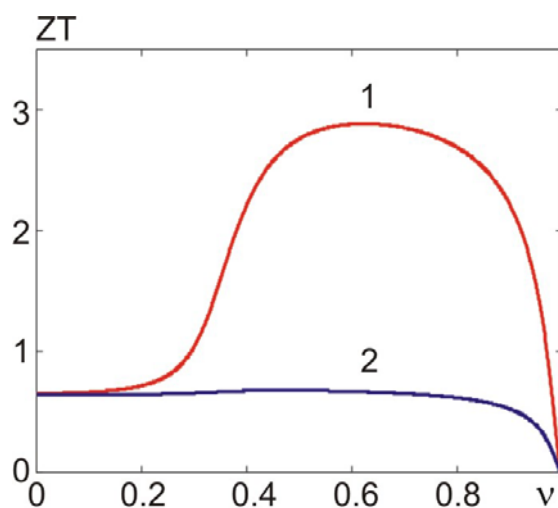


Рис. 5. Термоелектрична ефективність композиту з урахуванням явища перколяції та відхилення ґраткової теплопровідності ТЕМ від формули Лейбфрида – Шлемана за температур: 1 – 400 К, 2 – 400 К.

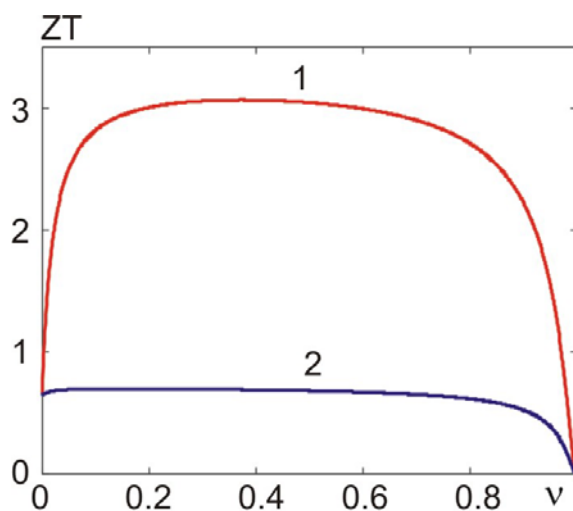


Рис. 6. Термоелектрична ефективність композиту без урахування явища перколяції але з врахуванням відхилення граткової теплопровідності ТЕМ від формули Лейбфрида – Шлемана за температур: 1 – 400 К, 2 – 200 К.

З рисунків видно, що навіть лінійне зростання граткової теплопровідності ТЕМ з температурою не впливає на максимальне значення термоелектричної ефективності композиту. Звідси приходимо до висновку, що така істотна перевага композитів над легованими матеріалами, принаймні в принципі, досяжна саме тому, що компоненти, з яких складаються композити, зберігають свої макроскопічні характеристики. Якщо ж цього не відбувається, то такої переваги отримано не буде. Отже ті матеріали, які мають порівняно низьку термоелектричну ефективність, слід вважати скоріше особливим чином легованими матеріалами, ніж композитами, попри те, що автори праць про них вважають їх композитами. Розглянемо з цієї точки зору, наприклад, результати праці [6]. Її автори повідомляють, що вони отримали для композиту графіт/ $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  підвищення термоелектричної ефективності до 1.05 або на 35 % у порівнянні з «чистим» ТЕМ за вмісту графіту, рівного 0.05 мол.%. А таке підвищення у композиті неможливе, якщо явище перколяції має місце (рис. 5), але можливе, якщо явище перколяції відсутнє (рис. 6). Однак, оскільки це явище має місце, а за даними [6] електропровідність матеріалу при доданні графіту в цілому знижується, хоч і неістотно, термоЕРС незначно зростає, а граткова теплопровідність знижується більш ніж у 1.5 рази, то слід вважати, що ми маємо справу не з композитом, а з особливим чином легованим матеріалом, основна роль графіту у якому полягає у такій перебудові фонованого спектру ТЕМ та механізмів розсіювання фононів у ньому, яка веде до істотного зниження граткової теплопровідності і зміни характеру її температурної залежності.

Слід однак зазначити, що ми не розглядаємо у даній статті ні технологічних аспектів виготовлення композитних термоелектричних матеріалів з урахуванням зазначених вище вимог до них, ні їх міцнісних характеристик та ресурсної стійкості. А ці аспекти не менш, а то й більш важливі, ніж власне термоелектрична ефективність. Тому тренд розробок термоелектричних матеріалів та пристроїв, хоча й дуже повільно, але зміщується у бік розробки свого роду «компромісних» матеріалів та конструкцій, в яких би за даних споживчих характеристик

досягались, наприклад, мінімальні механічні напруги, і, отже, максимальна надійність, довговічність та ресурсна стійкість як матеріалів так і пристроїв.

## Висновки

1. Показано, що безрозмірна термоелектрична ефективність матеріалів на основі телуриду вісмуту не може зрости більше, ніж на 1 %, якщо роль легуючої домішки полягає лише у зростанні концентрації носіїв заряду.
2. На відміну від легованих термоелектричних матеріалів композити, які містять високоелектропровідні, наприклад металеві, кластери діаметром 70 нм або більше, володіють істотно більшими термоелектричними можливостями, дозволяючи отримати за 400 К безрозмірну термоелектричну ефективність близько 3. На це значення не впливає ні наявність перколяції, ні можливе зростання ґраткової теплопровідності ТЕМ з температурою. Це можливо перш за все тому, що у композитах, на відміну від легованих матеріалів, їх компоненти зберігають ті термоелектричні характеристики, включно з їх температурними залежностями, які були притаманні цим компонентам до входження в композит. Ця особливість для композиту є принциповою. Якщо збереження характеристик компонентів не має місця, то ми маємо справу не з композитом, а з особливим чином легованим матеріалом, який таких істотних переваг мати не може.
3. З цієї точки зору має зміст легування ТЕМ перш за все такими домішками і в таких кількостях, які мало змінюють електропровідність та термоЕРС ТЕМ, але істотно зменшують ґраткову складову його теплопровідності, навіть якщо при цьому змінюється характер її температурної залежності.

## Література

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$  / Б.М. Гольцман, И.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – М.: Наука – 1972. – 322с.
2. Klemens P.D. Lattice thermal conductivity / P.D. Klemens – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1-98. Academic Press. Inc. Publishers, New York – 1958, 526 p.
3. Снарский А.А. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, В.Н. Лагарьков // ФТП. – 2012. – Т.46. – С. 677-683.
4. Горський П.В. Про температурні залежності термоелектричних характеристик перехідного шару термоелектричний матеріал-метал з урахуванням явища перколяції / Горський П.В., Мицканюк Н.В. // Термоелектрика. – 2019, №3 – С.5-22.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. / Ч. Киттель. – М.: Наука. – 1978. – 792с.
6. Hu W. Preparation and thermoelectric properties of graphite/ $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te$  composites. / W. Hu, H. Zhou, X. Mu, et al. // Journal of electronic materials – 2017. – DOI: 10.1007/s11664-017-5908-8.

Надійшла до редакції 13.02.2020

**Горский П.В.<sup>1,2</sup>, док. физ.-мат. наук<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины  
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина;  
e - mail: anatyach@gmail.com;

<sup>2</sup>Черновицкий национальный университет  
имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинського 2  
Черновцы, 58012, Украина

## **О ПРИНЦИПИАЛЬНОМ ОТЛИЧИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ОТ ЛЕГИРОВАННЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И СЛЕДСТВИЯХ ИЗ НЕГО**

*Показано, что если влияние легирующих примесей на термоэлектрический материал сводится только к изменению концентрации свободных носителей заряда в нем, то, например, для материала на основе теллурида висмута даже при температуре 400 К невозможно получить значение безразмерной термоэлектрической эффективности, которое бы существенно превышало 1. С другой стороны безразмерная термоэлектрическая эффективность термоэлектрических композитов на основе полупроводниковых материалов с металлическими нанокластерами либо наночастицами может существенно превышать 1, если они действительно являются композитами, т.е. материалами, каждая составляющая которых, войдя в состав композита, сохраняет присущие ей макроскопические значения кинетических коэффициентов и их температурные зависимости. В этом случае повышение добротности такого термоэлектрического композита сводится к оптимизации его состава и решению вопроса о технологических возможностях изготовления именно этого композита. Однако следует иметь в виду, что ответ на вопрос о практическом применении таких композитов, если они даже будут созданы и их параметры будут стабильно воспроизводимыми, зависит от возможности создания с их применением устройств, которые должны иметь не только высокие потребительские характеристики, но и соответствующую стабильность, надежность, долговечность и ресурсную устойчивость. Библ. 6, рис. 6.*

**Ключевые слова:** термоэлектрический материал, легирования, безразмерная термоэлектрическая эффективность, порог перколяции, композит, наночастицы, оптимальный состав композита.

**Gorskyi P.V. dok. phys.-mat. sciences<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;

<sup>2</sup>Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

## ON THE PRINCIPAL DIFFERENCE OF THERMOELECTRIC COMPOSITES FROM ALLOY THERMOELECTRIC MATERIALS AND CONSEQUENCES FROM IT

*It is shown that if the effect of doping impurities on a thermoelectric material is reduced only to a change in the concentration of free charge carriers in it, then, for example, for a material based on bismuth telluride even at a temperature of 400 K it is impossible to obtain a dimensionless thermoelectric efficiency on the other hand, the dimensionless thermoelectric efficiency of thermoelectric composites based on semiconductor materials with metal nanoclusters or nanoparticles can significantly exceed 1, if they are really composites, ie. materials, each component of which, entering the composition of the composite, retains its inherent macroscopic values of kinetic coefficients and their temperature dependences. In this case, increasing the quality factor of such a thermoelectric composite is reduced to optimizing its composition and solving the question of the technological possibilities of manufacturing this particular composite. However, it should be borne in mind that the answer to the question of the practical application of such composites, even if they are created and their parameters will be stably reproducible, depends on the possibility of creating devices using them, which must have not only high consumer characteristics but also appropriate stability, reliability, durability and resource stability. Bibl. 6, Fig. 6.*

**Key words:** thermoelectric material, alloying, dimensionless thermoelectric efficiency, percolation threshold, composite, nanoparticles, optimal composite composition.

### References

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$  / Б.М. Гольцман, И.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – М.: Наука – 1972. – 322с.
2. Klemens P.D. Lattice thermal conductivity / P.D. Klemens – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1-98. Academic Press. Inc. Publishers, New York – 1958, 526 p.
3. Снарский А.А. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, В.Н. Лагарьков // ФТП. – 2012. – Т.46. – С. 677-683.
4. Горський П.В. Про температурні залежності термоелектричних характеристик перехідного шару термоелектричний матеріал-метал з урахуванням явища перколяції / Горський П.В., Мицканюк Н.В.// Термоелектрика. – 2019, №3 – С.5-22.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. / Ч. Киттель. – М.: Наука. – 1978. – 792с.
6. Hu W. Preparation and thermoelectric properties of graphite/ $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te$  composites. / W. Hu, H. Zhou, X. Mu, et al. // Journal of electronic materials – 2017. – DOI: 10.1007/s11664-017-5908-8.

Submitted 13.02.2020

УДК 537

**Колобродов В.Г.**, докт. техн. наук, професор

**Микитенко В.І.**, докт. техн. наук, доцент

**Тимчик Г.С.** докт. техн. наук, професор

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
проспект Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна  
e-mail: deanpb@kpi.ua

## ПОЛЯРИЗАЦІЙНА МОДЕЛЬ ТЕПЛОКОНТРАСТНИХ ОБ'ЄКТІВ СПОСТЕРЕЖЕННЯ

---

У статті запропоновано поляризаційну модель тепловізора з метою його застосування при дослідженні термоелектричних явищ і пристроїв, що дозволяє підвищити ефективність роботи таких пристроїв. Для дослідження і проектування таких тепловізорів розглянута фізико-математична модель поляризації випромінювання від об'єктів спостереження, яка враховує поляризаційні властивості власного теплового випромінювання і відбитого зовнішнього випромінювання. Розроблена модель була застосована для визначення поляризаційних властивостей випромінювання плоскої залізної пластини. Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що для теплового випромінювання при кутах спостереження  $\psi < 40^\circ$  складові коефіцієнта випромінювання  $\epsilon$  майже однаковими  $\epsilon_{\parallel} \approx \epsilon_{\perp} \approx 0.16$ , але  $\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp}$ . Із збільшенням кута спостереження  $\psi < 40^\circ$  перпендикулярна поляризаційна компонента  $\epsilon_{\perp}$  монотонно зменшується до нуля, а паралельна компонента  $\epsilon_{\parallel}$  збільшується і досягає максимального значення при куті  $\psi = 84^\circ$ , а потім зменшується до нуля. Ступінь поляризації випромінювання зростає із збільшенням кута  $\psi$  і при куті  $\psi = 84^\circ$  дорівнює 0.96. Отримані результати досліджень доцільно використовувати при розробці моделі термоелектриків, яка може використовуватись при проектуванні поляризаційного тепловізора. Бібл. 8, рис. 7, табл. 1.

**Ключові слова:** поляризаційний тепловізор, температурне розділення, частково поляризоване випромінювання, ступінь поляризації.

### Вступ

Тепловізори широко використовуються в різних галузях науки, техніки і військовій справі, а також при дослідженні термоелектричних явищ і пристроїв [1 – 3]. Тепловізори спостерігають контраст яскравості (інтенсивності) об'єкта спостереження, що розташований на фоні, і дають можливість вимірювати розподіл температури на поверхні термоелектричного сенсора в статичному або динамічному режимах. Для підвищення температурного і просторового розділення перспективні тепловізори використовують поляризаційні характеристики випромінювання об'єкту спостереження і фону.

Інфрачервоне (ІЧ) випромінювання, що утворюються об'єктами спостереження, містить інформацію про об'єкти і їх розташування. Сприйняття цієї інформації за допомогою тепловізора і відповідна її обробка дозволяють визначати і контролювати багато параметрів, які важко або неможливо виміряти безпосередньо.

Об'єктом дослідження в цієї статті є поляризаційні характеристики теплового випромінювання об'єктів і можливість їх використання для побудови поляризаційного тепловізора.

### Моделювання поляризації теплового випромінювання

В даний час практично в усіх галузях науки і техніки широко розповсюджені методи моделювання. Це пояснюється тим, що моделювання спрощує і прискорює пошук правильних рішень, є вигідним економічно і зручним в використанні. В галузі визначення приналежності об'єкта до вузького класу (наприклад, автомобіль чи танк), можна виділити два напрямки в методах моделювання:

1. Математичне – застосовується для обробки готових зображень за допомогою складного математичного апарату (наприклад, просторового спектрального аналізу) з метою покращення якості зображення і подальшої його обробки для вирішення конкретної задачі.
2. Фізико-математичне – застосовується для обробки зображень безпосередньо в процесі їх отримання, результатом якої є алгоритм розв'язання поставленої задачі (виявлення, розпізнавання, класифікація, ідентифікація).

В загальному випадку поляризація власного випромінювання матеріалів виникає із-за явищ відбивання і заломлення на межі «середовище – повітря», які описуються теорією відбивання для металів і діелектриків [4]. При цьому ступінь поляризації власного випромінювання поверхні підвищується по мірі збільшення кута між напрямком випромінювання і нормаллю до поверхні випромінювання.

Об'єкти з температурою більшою за абсолютний нуль Кельвіна випромінюють світлову енергію за рахунок зміни енергетичного стану електронних, коливних і обертальних переходів атомів і молекул. В основі теплового випромінювання об'єктів лежить формула Планка, яка визначає спектральну світність поверхні абсолютно чорного тіла (АЧТ) [5, 6]

$$M_{bb}(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5 \left[ \exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]}, \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2 \cdot \text{мкм}} \quad (1)$$

де  $c_1 = 37415 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мкм}^4$ ,  $c_2 = 14388 \text{ мкм} \cdot \text{К}$  – постійні коефіцієнти;  $\lambda$  – довжина хвилі, мкм.

Спектральна світність поверхні не АЧТ визначається як

$$M(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) M_{bb}(\lambda, T), \quad (2)$$

де  $\varepsilon(\lambda, T)$  – спектральний коефіцієнт випромінювання, величина якого менша за одиницю.

Якщо поверхня об'єкта випромінює за законом Ламберта, то спектральна енергетична яскравість визначається за формулою

$$L(\lambda, T) = \frac{1}{\pi} \varepsilon(\lambda, T) M_{bb}(\lambda, T) \cos \psi, \quad (3)$$

де  $\psi = \theta_v = \theta_t$  – кут спостереження елемента поверхні об'єкта (рис. 1).

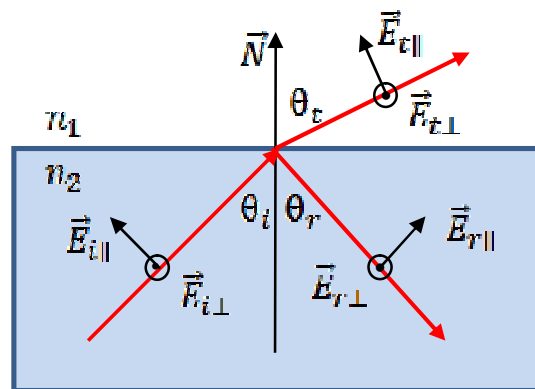


Рис. 1. Схема пояснення поляризації власного теплового випромінювання об'єкта:  $n_1$  і  $n_2$  – показники заломлення повітря і метала відповідно;

$\vec{N}$  – нормаль до поверхні елемента поверхні;  $\theta_i$ ,  $\theta_r$ , і  $\theta_t$  – кути падіння, відбивання і заломлення (кут спостереження  $\theta$ ) відповідно

Згідно формули (3), яскравість власного випромінювання об'єкта спостереження формується двома процесами:

1. Безпосереднє випромінювання об'ємом об'єкта, яке описується функцією Планка, і залежить від температури об'єкта.

2. Внесок поверхні об'єкта, який визначається коефіцієнтом випромінювання поверхні і станом її шорсткості. При цьому коефіцієнт випромінювання  $\varepsilon(\lambda, T)$  залежить від комплексного показника заломлення  $n_c = n + j\kappa$  середовища.

За умови термодинамічної стабільності для непрозорих середовищ коефіцієнт поглинання  $\alpha(\lambda, T)$  дорівнює коефіцієнту випромінювання  $\varepsilon(\lambda, T)$  [7, 8], а спектральні енергетичні коефіцієнти відбивання  $R(\lambda, T)$  і випромінювання  $\varepsilon(\lambda, T)$  пов'язані між собою співвідношенням

$$\varepsilon(\lambda, T) = 1 - R(\lambda, T). \quad (4)$$

Ступінь поляризації власного випромінювання визначається у відмінності коефіцієнтів випромінювання поверхні об'єкта  $\varepsilon_{\parallel}$  і  $\varepsilon_{\perp}$  для компонентів цього випромінювання, поляризованих в площині заломлення і перпендикулярній площині відповідно. Величина ступеня поляризації власного випромінювання поверхні об'єкта визначається за формулою

$$P(\psi) = \frac{L_{\parallel}(\lambda, T; x, y) - L_{\perp}(\lambda, T; x, y)}{L_{\parallel}(\lambda, T; x, y) + L_{\perp}(\lambda, T; x, y)} = \frac{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}}. \quad (5)$$

Значення  $\varepsilon_{\parallel}$  і  $\varepsilon_{\perp}$  для непрозорих середовищ визначається за формулами Френеля [6,9], які характеризують залежність поляризаційних складових коефіцієнта випромінювання від дійсної і уявної частини комплексного показника заломлення  $n_c = n + j\kappa$ :

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{4n \cos \psi}{(n \cos \psi + 1)^2 + \kappa^2 \cos^2 \psi}; \quad (6)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{4n \cos \psi}{(n \cos \psi)^2 + \kappa^2}. \quad (7)$$



Загальний коефіцієнт випромінювання є середня величина паралельної і перпендикулярної компонентів:

$$\varepsilon(\psi) = \frac{\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}}{2}. \quad (8)$$

Ступень поляризації власного випромінювання поверхні об'єкта отримаємо шляхом підстановки (6) і (7) до формули (5):

$$P(\psi) = DOP(\psi) = \frac{(n^2 + \kappa^2 - 1) \sin \psi}{(n^2 + \kappa^2 + 1)(1 + \cos^2 \psi) + 4n \cos \psi}. \quad (9)$$

Ступінь поляризації власного випромінювання матеріалів визначається станом поверхні, а також дійсною і уявною складовими комплексного показника заломлення. Наприклад, для скла ( $1 < n < 2$ ,  $\kappa \ll 1$ ) випромінювання поляризовано менше, ніж для металів ( $\sqrt{n^2 + \kappa^2} > 3.3$ )

Поряд з власним випромінюванням на поверхню об'єкта падає зовнішнє ІЧ

випромінювання, яке відбивається і заломлюється. Розглянемо особливості відбитого випромінювання, яке сприймається тепловізором. Оскільки при відбиванні і заломленні відбувається часткова поляризація світла, то вирішити поставлену задачу безпосередньо для природнього світла досить складно. Для спрощення розв'язання цієї задачі розглянемо модель природнього світла, в якій його вектор  $\vec{E}_n$  представимо у вигляді суми двох хвиль, що лінійно поляризовані в двох взаємно перпендикулярних площинах, мають однакову інтенсивність і розповсюджуються в напрямку природнього світла (рис. 2). Математично це можна представити у вигляді співвідношень

$$\vec{E}_n = \vec{E}_{\parallel} + \vec{E}_{\perp}; \quad I_n = I_{\parallel} + I_{\perp}; \quad I_{\parallel} = I_{\perp} = 0.5 I_n, \quad (10)$$

де  $\vec{E}_{\parallel} = \vec{E}_p$  – вектор лінійно поляризованої хвилі, площина поляризації якої паралельний площині падіння променя;  $\vec{E}_{\perp} = \vec{E}_s$  – вектор лінійно поляризованої хвилі, площина поляризації якої перпендикулярна до площині падіння променя;  $I_n, I_{\parallel}, I_{\perp}$  – інтенсивності світлових хвиль  $\vec{E}_n, \vec{E}_{\parallel}, \vec{E}_{\perp}$  відповідно.

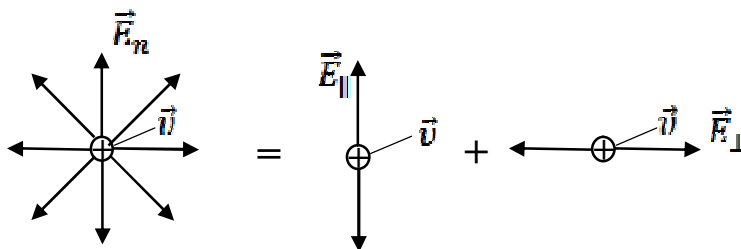


Рис. 2. Модель природнього світла

Нехай на межу «повітря – метал» падає під кутом  $\theta_i$  природне випромінювання, яке відбивається і заломлюється в метал (рис. 3). Визначимо параметри відбитого випромінювання, використовуючи модель природнього світла у вигляді двох лінійно поляризованих у взаємно перпендикулярних площинах складових  $E_{\parallel} \perp E_{\perp}$ .

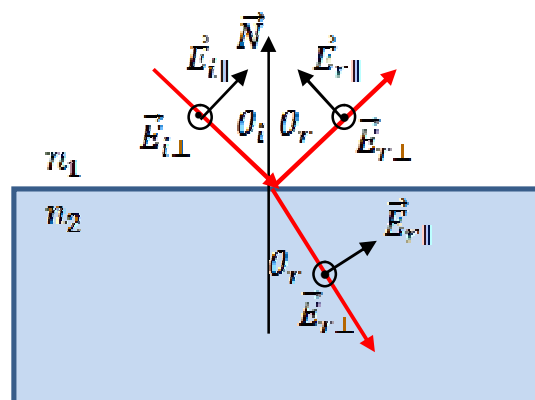


Рис. 3. Схема пояснення поляризації відбитого випромінювання

Енергетичні коефіцієнти відбивання для паралельної  $R_{\parallel}$  і перпендикулярної  $R_{\perp}$  складових визначаються за формулами Френеля [4]

$$R_{\parallel} = \frac{|E_{R0\parallel}|^2}{|E_{n0\parallel}|^2} = \frac{|n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_r|^2}{|n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_r|^2}, \quad (11)$$

$$R_{\perp} = \frac{|E_{R0\perp}|^2}{|E_{n0\perp}|^2} = \frac{|n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_r|^2}{|n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_r|^2}. \quad (12)$$

Кут падіння  $\theta_i$  і кут заломлення  $\theta_r$  пов'язані між собою законом Снелла (Snell's law).

$$n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_r. \quad (13)$$

При нормальному падінні випромінювання на поверхню метала коли  $\theta_i = 0^\circ$ , формули (11) і (12) мають вигляд

$$R_{\parallel} = R_{\perp} = \frac{(n_2 - 1)^2 + \kappa^2}{(n_2 + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (14)$$

Часткові енергетичні коефіцієнти відбивання можна розрахувати на підставі співвідношення (4) як

$$R_{\parallel} = 1 - \varepsilon_{\parallel} \text{ и } R_{\perp} = 1 - \varepsilon_{\perp}. \quad (15)$$

Ступінь поляризації відбитого випромінювання визначається як

$$P(\theta_r) = \frac{R_{\parallel}(\theta_r) - R_{\perp}(\theta_r)}{R_{\parallel}(\theta_r) + R_{\perp}(\theta_r)}. \quad (16)$$

Величина відбитого від об'єкта випромінювання залежить від інтенсивності зовнішнього випромінювання, і, як правило, в більшості випадків вона буде меншою за власне випромінювання. В такому випадку її впливом на поляризаційну модель можна знехтувати. В деяких випадках при наявності близько розташованих біля об'єкта завод з високою температурою необхідно враховувати відбите випромінювання.

## Поляризаційний еліпс

Розглянемо розповсюдження плоскої електромагнітної хвилі уздовж осі  $z$  (рис. 4). В загальному випадку монохроматична хвиля описується рівнянням

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}) \cos(\vec{k}\vec{r} + \delta), \quad (17)$$

де  $\vec{E}_0(\vec{r})$  – постійна амплітуда в точці  $P(x, y, z)$ ;  $\omega$  і  $\delta$  – частота і початкова фаза хвилі відповідно;  $\vec{k}$  – хвильовий вектор, який направлений уздовж розповсюдження хвилі;  $\vec{r}$  – радіус-вектор, що визначає координати точки  $P(x, y, z)$ . Причому скалярний добуток двох векторів  $\vec{k}$  і  $\vec{r}$  визначається рівнянням

$$\vec{k}\vec{r} = \frac{2\pi}{\lambda}(x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma), \quad (18)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі;  $\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma$  – направляючі косинуси, які визначають напрямок розповсюдження хвилі. У світловій хвилі вектор напруженості електричного поля  $\vec{E}$  завжди перпендикулярний до напрямку розповсюдження хвилі, тобто  $\vec{E} \perp \vec{k}$ .

Розглянемо компоненти вектору  $\vec{E}$  в площині  $xy$  (рис. 4):

$$E_x(x, y, t) = E_{0x}(x, y) \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r} + \delta_x), \quad (19)$$

$$E_y(x, y, t) = E_{0y}(x, y) \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r} + \delta_y), \quad (20)$$

$$E_z(x, y, t) = 0. \quad (21)$$

Встановимо взаємозв'язок між компонентами  $E_x$  і  $E_y$  шляхом вилучення із рівнянь (19) і (20) змінну часу  $t$ :

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_{0y}}\right)^2 - 2\frac{E_x}{E_{0x}}\frac{E_y}{E_{0y}}\cos\delta = \sin^2\delta, \quad (22)$$

де  $\delta = \delta_x - \delta_y$ .

Рівняння (22) називається рівнянням поляризаційного еліпса з кутом поляризації (орієнтації)  $\theta$ , який визначається рівнянням (рис. 5)

$$\operatorname{tg}2\theta = \frac{2E_{0x}E_{0y}}{E_{0x}^2 - E_{0y}^2}\cos\delta. \quad (23)$$

Форма еліпса визначається кутом еліптичності  $\chi$  як відношення меншої осі еліпса  $a$  до більшої осі  $b$ :

$$\operatorname{tg}\chi = \pm \frac{b}{a}. \quad (24)$$

Через компоненти електричного поля  $E_{0x}$  і  $E_{0y}$ , кут еліптичності можна виразити як

$$\sin 2\chi = \frac{2E_{0x}E_{0y} \sin \delta}{E_{0x}^2 + E_{0y}^2}. \quad (25)$$

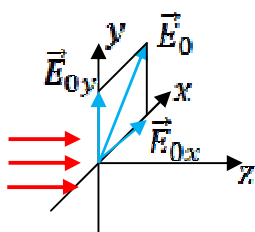


Рис. 4. Векторна модель природнього світла

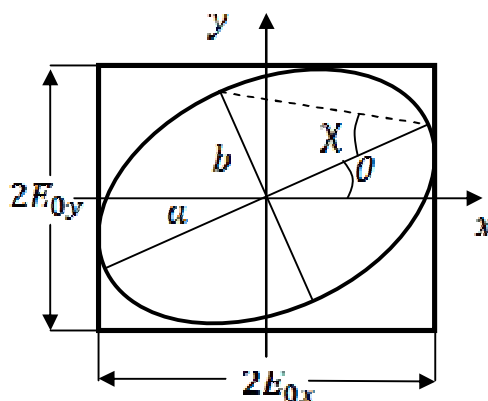


Рис. 5. Поляризаційний еліпс

В загальному випадку еліпс (22) розташований всередині прямокутника розміром  $2E_{0x} \times 2E_{0y}$ , і дотикається його контуру в чотирьох точках (рис. 5). Якщо третій доданок в рівнянні (22) дорівнює нулю, то осі еліпса паралельні осям  $x$  і  $y$ .

Форму еліпса можна представити у вигляді лінійної і циркулярної поляризації. Лінійна поляризація виникає у випадку, коли різниця фаз  $\delta$  дорівнює  $0^\circ$  або  $180^\circ$

Якщо  $\theta = \pi$ , то рівняння (22) трансформується в рівняння прямої

$$E_y = \pm \frac{E_{0y}}{E_{0x}} E_x. \quad (26)$$

Рівняння (26) характеризує лінійно поляризоване світло, для якого кут поляризації  $\theta$  визначається за формулою  $\operatorname{tg}\theta = \frac{E_{0y}}{E_{0x}}$ . Кут еліптичності  $\chi$  для еліптичності для лінійно поляризованого світла дорівнює нулю.

Результуючий вектор  $\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y$  обертається за годинниковою стрілкою, коли  $\sin \delta > 0$  ( $R$ -поляризація). Якщо  $\sin \delta < 0$ , то вектор  $\vec{E}$  обертається проти годинникової стрілки ( $L$ -поляризація). Стан поляризації визначається відношенням осей еліпса, кутом орієнтації  $\theta$  і  $R$ - $L$ -поляризаціями.

Якщо  $E_{0x} = E_{0y} = E_{0c}$ , а  $\delta = 2\pi$ , то рівняння (22) має вигляд

$$E_x^2 + E_y^2 = E_{0c}^2. \quad (27)$$

Рівняння (27) характеризує циркулярно поляризоване світло.

### Вектор Стокса

Стан поляризації відбитого або випроміненого ІЧ світла (енергетичної яскравості, світності, освітленості), який визначає фонову-цільову обстановку (ФЦО), розраховується за допомогою параметрів Стокса. Поляризаційна модель ФЦО характеризується інтенсивністю зображення, ступенем поляризації і поляризаційним кутом, які визначаються параметрами Стокса. Параметри  $S_0, S_1, S_2, S_3$  можна записати у вигляді вектору або матриці із одного стовпця.

Вектор Стокса – вектор-стовпчик, складений з чотирьох параметрів Стокса, що описують стан поляризації світла. Параметри Стокса було введено в 1852 році Габрієлом Стоксом як математично зручну альтернативу для опису стану частково поляризованого світла в термінах повної інтенсивності  $S_0$ , ступеня поляризації  $P$  та параметрів – азимуту  $\theta$  і еліптичності  $\chi$ .

В табл. 1 наведені параметри Стокса, що розраховані для декількох станів поляризації. Інтенсивність світла при цьому нормувалась до  $S_0 = 1$ . Результати наочно показують сенс параметрів Стокса: для  $S_1$  крайні значення  $\pm 1$  досягаються при горизонтальній і вертикальній лінійній поляризації; для  $S_2$  – при лінійній поляризації з орієнтацією площини поляризації під кутом  $\pm 45^\circ$ ; для  $S_3$  – при циркулярній поляризації. Параметр  $S_0 = I$  визначає інтенсивність світла, а інші параметри – стан поляризації електромагнітної хвилі. Для випадку неполяризованого світла  $a = b$ ,  $S_0 = 1$ , а  $S_1 = 0$ . Так як  $\delta$  має довільні значення, то в середньому  $\sin \delta = \cos \delta = 0$ . При цьому також  $S_2 = S_3 = 0$ .

Параметри Стокса можна визначити через компоненти електричного поля  $E_{0x}$  і  $E_{0y}$  та різницю фаз  $\delta$  між двома ортогональними напруженостями електричного поля  $\vec{E}_x \perp \vec{E}_y$ :

$$S_0 = I_{0x} + I_{0y}; \quad (28)$$

$$S_1 = I_{0x} - I_{0y} \quad (29)$$

$$S_2 = 2\sqrt{I_{0x}I_{0y}} \cos \delta; \quad (30)$$

$$S_3 = 2\sqrt{I_{0x}I_{0y}} \sin \delta. \quad (31)$$

Перші три параметра Стокса можна визначити із інтенсивності випромінювання, поляризованого в площині, орієнтованій під кутами  $0^\circ, 90^\circ$  і  $45^\circ$  відносно горизонту

$$S_0 = I_{0^\circ} + I_{90^\circ}; \quad (28')$$

$$S_1 = I_{0^\circ} - I_{90^\circ}; \quad (29')$$

$$S_2 = 2I_{45^\circ} - I_{0^\circ} - I_{90^\circ}. \quad (30')$$

Таблиця 1

**Вектори Стокса для деяких станів поляризації**

	Лінійна поляризація				Циркулярна поляризація	
	горизонтальна	вертикальна	+45°	-45°	права	ліва
$\theta$	0	+90°	+45°	-45°	-	-
$\cos 2\theta$	1	-1	0	0	-	-
$\sin 2\theta$	0	0	1	-1	-	-
$\chi$	0	0	0	0	+45°	-45°
$\cos 2\chi$	1	1	1	1	0	0
$\sin 2\chi$	0	0	0	0	1	-1
$S_0$ $S_1$ $S_2$ $S_3$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$

Для поляриметричного тепловізора параметри Стокса розраховуються для кожного пікселя. Інтенсивність зображення  $I$ , ступінь поляризації  $P$  і кут поляризації  $\theta$  визначаються із параметрів Стокса за формулами:

$$I = S_0; P = DOP = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}}{S_0}; \theta = \frac{1}{2} \arctg\left(\frac{S_2}{S_1}\right). \quad (30)$$

**Приклади розрахунку поляризаційних характеристик випромінювання теплових об'єктів**

На рис. 6 наведені залежності часткових коефіцієнтів випромінювання  $\epsilon_{\parallel}$  і  $\epsilon_{\perp}$  і ступеню поляризації власного випромінювання від кута спостереження  $\psi$  для пластинки із заліза, що має комплексний показник заломлення  $n_c = 5.81 - j30.4$  для довжини хвилі 10 мкм [6]. Для теплового випромінювання при кутах спостереження  $\psi < 40^\circ$  складові коефіцієнта

випромінювання майже однакові  $\epsilon_{\parallel} \approx \epsilon_{\perp} \approx 0.16$ , але  $\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp}$ . При куті  $\psi = 33^{\circ}$   $\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{\perp} = 0.175$ .  
 Із збільшенням кута  $\psi > 40^{\circ}$  перпендикулярна поляризаційна компонента  $\epsilon_{\perp}$  монотонно зменшується до нуля, а паралельна компонента  $\epsilon_{\parallel}$  збільшується і досягає максимального значення при куті  $84^{\circ}$ , а потім зменшується до нуля. Ступінь поляризації випромінювання зростає із збільшенням кута  $\psi$ , але при куті  $\psi = 33^{\circ}$  вона дорівнює нулю, а при куті  $\psi = 84^{\circ}$  дорівнює 0.96.

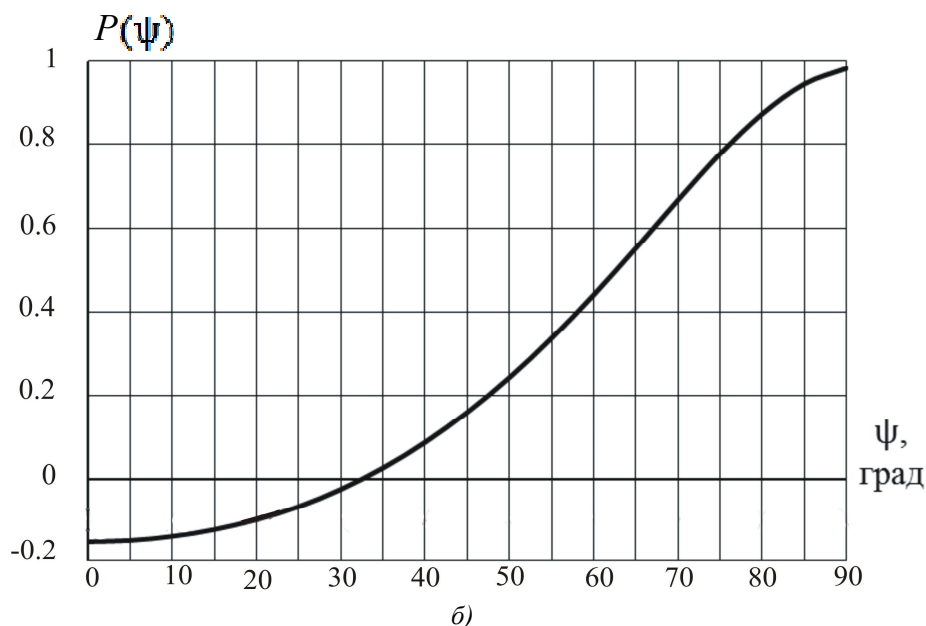
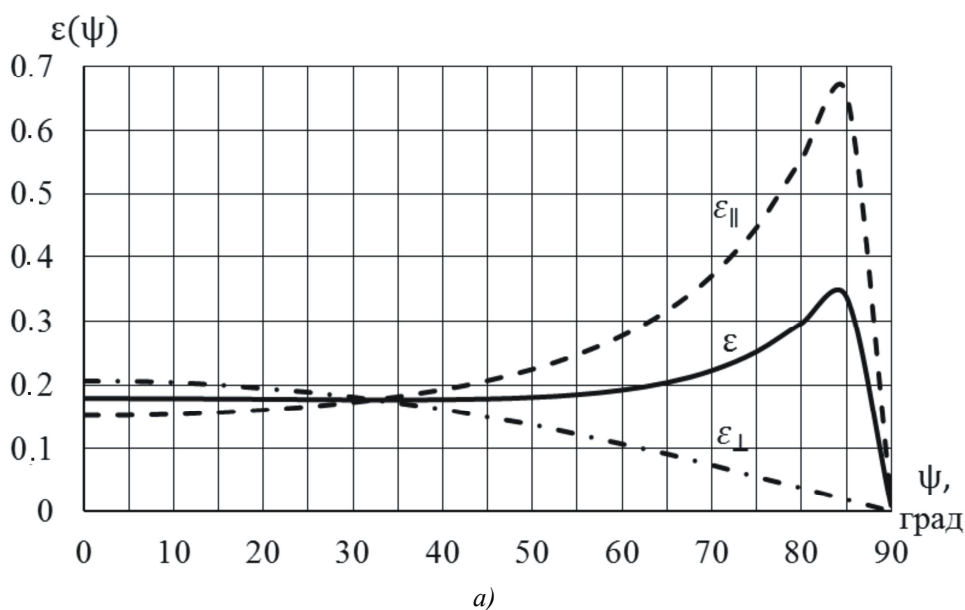


Рис. 6. Залежність складових коефіцієнтів випромінювання  $\epsilon_{\parallel}$  і  $\epsilon_{\perp}$  (а) і ступеню поляризації  $P$  (б) власного випромінювання поверхні заліза з комплексним показником заломлення  $n_c = 5.81 - j30.4$  від кута спостереження  $\psi$

На рис. 7 наведені залежності часткових енергетичних коефіцієнтів відбивання  $R_{\parallel}$  і  $R_{\perp}$  і ступеня поляризації  $P$  відбитого випромінювання на межі «повітря – залізо» від кута падіння  $\theta_i$ .

Коефіцієнт відбивання при нормальному падінні згідно формули (14) складає біля 0,848. Для любых кутів перпендикулярно поляризована компонента є більшою, ніж паралельна компонента. Паралельна компонента має мінімум, який дорівнює 0.32, при куті падіння біля 84°. Для цього кута ступінь поляризації відбитого випромінювання дорівнює 0.49.

Для межі «повітря – діелектрик» коефіцієнт відбивання для паралельної компоненти дорівнює нулю при куті падання Брюстера (Brewster angle), а перпендикулярна компонента дорівнює одиниці.

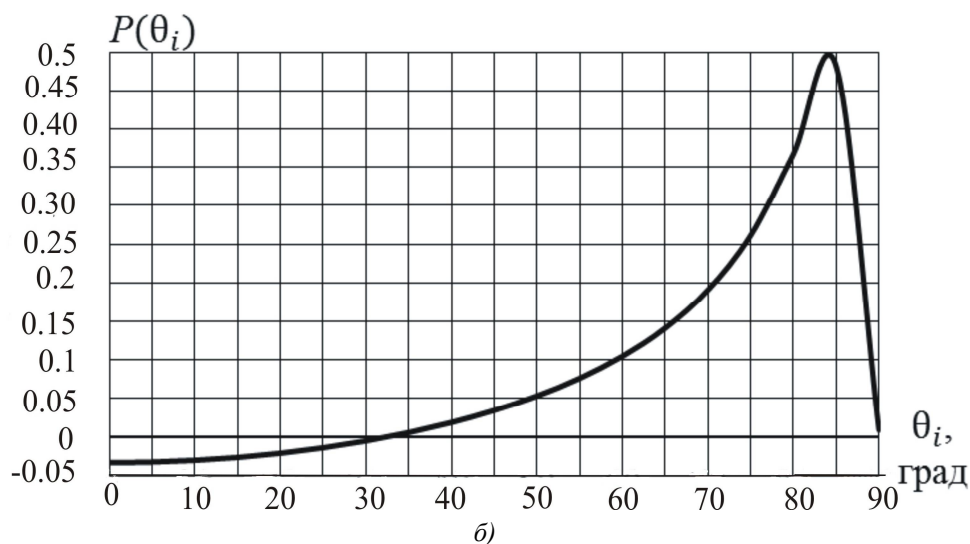
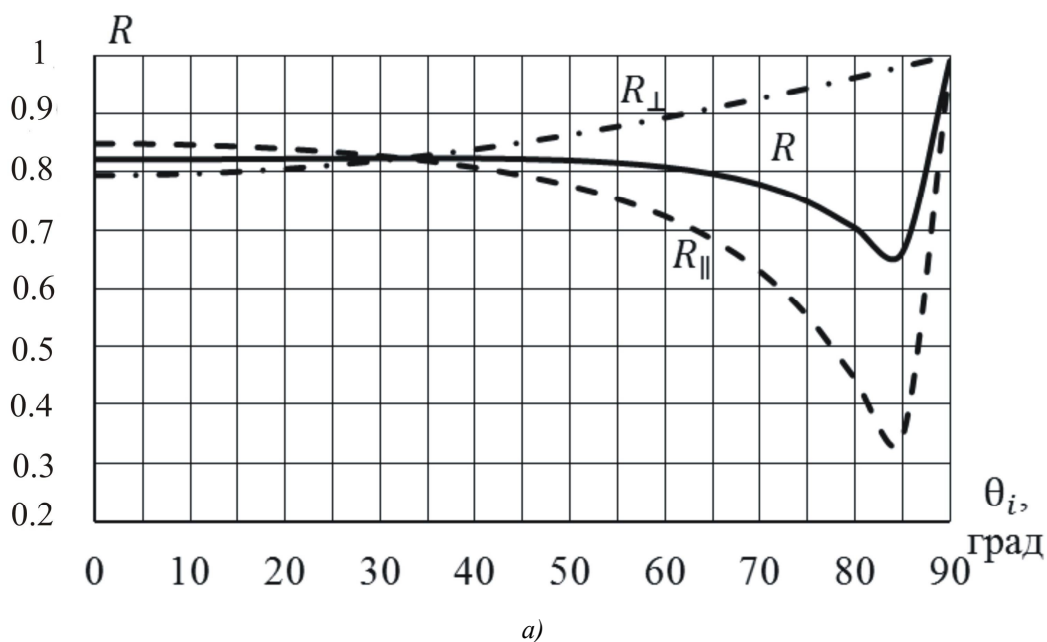


Рис. 7. Залежність складових коефіцієнта відбивання  $R_{\parallel}$  і  $R_{\perp}$  на межі «повітря – залізо» і ступеня поляризації  $P$  відбитого випромінювання від кута падіння  $\theta_i$

## Висновки

Застосування тепловізорів для дослідження термоелектричних явищ і пристроїв дозволяє підвищити ефективність роботи таких пристроїв. Використання поляризаційних властивостей



ІЧ випромінювання для візуалізації теплоконтрастних об'єктів дозволяє створити новий клас високоточних оптико-електронних приладів – поляризаційних тепловізорів. Для дослідження і проектування таких тепловізорів розглянута фізико-математична модель поляризації випромінювання від об'єктів спостереження, яка враховує поляризаційні властивості власного теплового випромінювання і відбитого зовнішнього випромінювання. В результаті дослідження цієї моделі встановлено, що

1. Власне випромінювання є частково поляризованим внаслідок відмінності в коефіцієнтах випромінювання поверхні об'єкта для двох лінійно поляризованих у взаємно перпендикулярних площинах хвиль. Дослідження складових коефіцієнтів випромінювання показало, що складова для хвилі, що поляризована в площині падіння, більша за складову, що поляризована в перпендикулярній площині.
2. Відбите зовнішнє випромінювання також є частково поляризованим внаслідок відмінності в коефіцієнтах відбивання поверхні об'єкта для двох лінійно поляризованих у взаємно перпендикулярних площинах хвиль. Причому складова, що поляризована в площині падіння завжди менша за складову, що поляризована в перпендикулярній площині.
3. Для моделювання поляризаційного стану випромінювання об'єкта спостереження доцільно обирати інтенсивність зображення, ступінь поляризації і поляризаційний кут, які визначаються параметрами Стокса.
4. Розроблена модель була застосована для дослідження поляризаційних властивостей випромінювання плоскої залізної пластини, яка мала комплексний показник заломлення  $n_c = 5.81 - j30.4$ . Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що
  - 4.1. Для теплового випромінювання при кутах спостереження  $\psi < 40^\circ$  складові коефіцієнта випромінювання майже однакові  $\varepsilon_{\parallel} \approx \varepsilon_{\perp} \approx 0.16$ , але  $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$ . Із збільшенням кута спостереження  $\psi < 40^\circ$  перпендикулярна поляризаційна компонента  $\varepsilon_{\perp}$  монотонно зменшується до нуля, а паралельна компонента  $\varepsilon_{\parallel}$  збільшується і досягає максимального значення при куті  $84^\circ$ , а потім зменшується до нуля. Ступінь поляризації випромінювання зростає із збільшенням кута  $\psi$  і при куті  $\psi = 84^\circ$  вона дорівнює 0.49;
  - 4.2. Коефіцієнт відбивання при нормальному падінні дорівнює 0.85. Для любых кутів перпендикулярно поляризована компонента є більшою, ніж паралельна компонента. Паралельна компонента має мінімум, який дорівнює 0.32 при куті падіння  $84^\circ$ . Для цього кута ступінь поляризації відбитого випромінювання дорівнює 0.49.
5. Отримані результати досліджень доцільно використовувати при розробці моделі термоелектриків, яка необхідна при проектуванні поляризаційного тепловізора.

## Література

1. Zhao Yonqiang. Multi-band Polarization Imaging and Applications / Yonqiang Zhao, Chen Yi, Seong G. Kog, Quan Pan, Yongmei Cheng. – National Defense Industry Press, Beijing and Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2016. – 200 p.
2. Polarization Bin Yang, Taixia Wu, Wei Chen, Yanfei LI, Yuri Knjazihhin and other. Polarization Remote Sensing Physical Mechanism, Key Methods and Application. – The Internation Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences. – Wuhan, China. – 2017. – Vol XLII-2/W7. – pp 956-960.
3. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Коцур М.П., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Оптимальне

- керування часовою залежністю температури охолодження в термоелектричних пристроях // Термоелектрика. – № 5. – 2016. – С.5-11.
4. Born M., Wolf E. *Principles of optics*, Cambridge University Press, 7th edition, 2002.
  5. Vollmer Michael. *Infrared Thermal Imaging. Fundamentals, Research and Applications.* / Michael Vollmer and Klaus-Peter Mollman. Second Edition. – Wiley – VCH, Weinheim, Germany. – 2018. – pp. 788.
  6. Колобродов В.Г. Проектування тепловізійних і телевізійних систем спостереження / В.Г. Колобродов В.Г., М.І. Лихоліт. – К.: НТУУ «КПІ», 2007. – 364 с.
  7. Siegel, R., Howell, J.R., *Thermal Radiation Heat Transfer*, 2nd edition, Hemisphere Publishing Corp., 1981.
  8. Vollmer M. Identification and Suppression of Thermal Imaging // M. Vollmer, S. Karstadt, K.-P. Mollmann, F. Pinno // *InfraMation Proceedings.* – University of Applied Sciences, Brandenbueg (Germany). – 2001. – ITC 104 A.

Надійшла до редакції 26.02.20

**Колобродов В.Г.,** докт. техн. наук, професор  
**Микитенко В.І.,** докт. техн. наук, доцент  
**Тимчик Г.С.,** докт. техн. наук, професор

Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», проспект Победы, 37,  
Киев, 03056, Украина, e-mail: deanpb@kpi.ua

## ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛОКОНТРАСТНЫХ ОБЪЕКТОВ НАБЛЮДЕНИЯ

*В статье предложена поляризационная модель тепловизора с целью его применения при исследовании термоэлектрических явлений и устройств, позволяет повысить эффективность работы таких устройств. Для исследования и проектирования таких тепловизоров рассмотрена физико-математическая модель поляризации излучения от объектов наблюдения, которая учитывает поляризационные свойства собственного теплового излучения и отраженного внешнего излучения. Разработанная модель была применена для определения поляризационных свойств излучения плоской железной пластины. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что для теплового излучения при углах наблюдения,  $\psi < 40^\circ$  составляющие коэффициента излучения почти одинаковы  $\varepsilon_{\parallel} \approx \varepsilon_{\perp} \approx 0.16$ , но  $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$ . С увеличением угла наблюдения  $\psi > 40^\circ$  перпендикулярная поляризационная компонента  $\varepsilon_{\perp}$  монотонно уменьшается до нуля, а параллельная компонента  $\varepsilon_{\parallel}$  увеличивается и достигает максимального значения при угле  $\psi = 84^\circ$ , а затем уменьшается до нуля. Степень поляризации излучения возрастает с увеличением*

угла  $\psi$  и при угле  $\psi = 84^\circ$  равен 0.96. Полученные результаты исследований целесообразно использовать при разработке модели термоэлектриков, которая может использоваться при проектировании поляризационного тепловизора. Библи. 8, рис. 7, табл. 1.

**Ключевые слова:** Поляризационный тепловизор, температурное разделение, частично поляризованное излучение, степень поляризации.

**V.G. Kolobrodov, doc. techn. sciens, professor**  
**V.I. Mykytenko, doc. techn. sciences, assist professor**  
**G.S. Tymchuk, doc. techn. sciens, professor**

National Technical University of Ukraine  
"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"  
37 Peremohy Ave., Kyiv, 03056, Ukraine  
e-mail: deanpb@kpi.ua

## **POLARIZATION MODEL OF THERMAL CONTRAST OBSERVATION OBJECTS**

*This paper proposes a polarization model of a thermal imager for the purpose of its application in the study of thermoelectric phenomena and devices, which allows increasing the efficiency of such devices. To study and design such thermal imagers, a physico-mathematical model of polarization of radiation from observation objects is considered, which takes into account the polarization properties of the intrinsic thermal radiation and the reflected external radiation. The developed model was used to determine the polarization properties of the radiation from a flat iron plate. The analysis of the obtained results shows that for thermal radiation at observation angles  $\psi < 40^\circ$  the components of the radiation coefficient are almost identical  $\varepsilon_{\parallel} \approx \varepsilon_{\perp} \approx 0.16$ , but  $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$ . As the observation angle  $\psi < 40^\circ$  increases, the perpendicular polarization component  $\varepsilon_{\perp}$  decreases monotonically to zero, and the parallel component  $\varepsilon_{\parallel}$  increases and reaches its maximum value at an angle  $\psi = 84^\circ$ , and then decreases to zero. The degree of polarization of radiation increases with increasing angle  $\psi$  and at an angle  $\psi = 84^\circ$  is equal to 0.96. The obtained research results are worthwhile to be used in the development of a model of thermoelectrics which can be employed in the design of a polarization thermal imager. Bibl. 43, Tabl. 1, Fig. 7.*

**Key words:** polarization thermal imager, temperature distribution, partially polarized radiation, degree of polarization.

### **References**

1. Zhao Yonqiang, Yi Chen, Kog Seong G., Pan Quan, Cheng Yongmei (2016). *Multi-band polarization imaging and applications*. Berlin Heidelberg: National Defense Industry Press, Beijing and Springer-Verlag.
2. Yang Bin, Wu Taixia, Chen Wei, Li Yanfei, Knjazhikhin Yuri, et.al. (2017). Polarization remote sensing physical mechanism, key methods and application. *The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, XLII-2/W7, 956-960.

3. Anatyчук L.I., Vikhor L.M., Kotsur M.P., Kobylianskyi R.R., Kadaniuk T.Ya. (2016). Optimal control of time dependence of cooling temperature in thermoelectric devices. *J. Thermoelectricity*, 5, 5-11.
4. Born M., Wolf E. (2002). *Principles of optics*, 7<sup>th</sup> ed., Cambridge University Press.
5. Vollmer Michael and Mollman Klaus-Peter (2018). *Infrared thermal imaging. Fundamentals, research and applications*. 2<sup>nd</sup> ed. Weinheim: Wiley – VCH.
6. Kolobrodov V.G., Lykholit M.I. (2007). *Design of thermal imaging and television surveillance systems*. Kyiv: NTUU “ KPI” [in Ukrainian].
7. Siegel R., Howell J.R. (1981). *Thermal radiation heat transfer*, 2<sup>nd</sup> ed. Hemisphere Publishing Corp.
8. Vollmer M., Karstadt S., Mollman K-P., Pinno F. (2001). Identification and suppression of thermal imaging. *InfraMation Proceedings*. University of Applied Sciences: Brandenburg (Germany).

Submitted 26.02.2020

УДК 537.32



Черкез Р.Г.

**Черкез Р.Г.** док. фіз.-мат. наук, в.о. професора<sup>1,2</sup>  
**Константинович І.А.**, кандидат фіз.-мат. наук,  
 доцент<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул.  
 Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна, e-mail:  
 anatysh@gmail.com;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет  
 ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,  
 Чернівці, 58012, Україна



Константинович І.А.

## УЗАГАЛЬНЕНА ТЕОРІЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕНЕРГІЇ ДЛЯ ПРОНИКНИХ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ

*Представлено узагальнену теорію розрахунку проникних термоелементів з врахуванням залежностей параметрів матеріалу віток від температури і концентрації носіїв струму та зміни умов теплообміну вздовж висоти вітки. Описано методи моделювання розподілів температур та теплових потоків у 1-D та 3-D вимірній моделі проникного термоелемента. Вдосконалено теорію розрахунку проникних термоелементів на випадок розв'язку багатofакторної оптимізаційної задачі з метою досягнення максимальної енергетичної ефективності термоелектричного перетворення енергії.*

**Ключові слова:** узагальнена теорія проникних термоелементів, методи проектування проникного термоелемента.

### Вступ

Проникні термоелементи представляють собою термопарні елементи в яких теплообмін з джерелом (стоком) тепла відбувається не тільки на поверхнях спаїв а і всередині віток термоелемента (рис. 1). В цьому випадку матеріал віток робиться проникним (має канали або пори) для прокачування крізь нього теплоносія (рідини або газу).

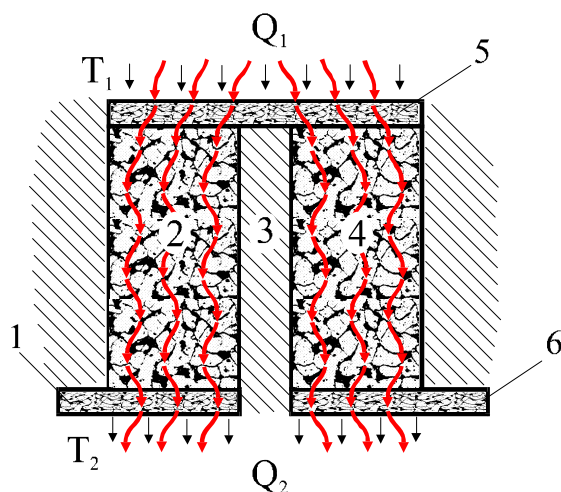


Рис. 1. Модель проникного термоелемента, в якому теплоносії пропускається від гарячих до холодних спаїв ( $T_1 > T_2$ ). 1, 5, 6 – комутаційні пластини, 3 – адіабатична ізоляція, 2, 4 – вітки, що мають канали (пори),

↓ – потоки тепла; ↯ – потоки теплоносія.

Оскільки, завдяки використанню матеріалів великої проникності, внутрішня поверхня теплообміну може бути досить розвинута, то інтенсивність теплообміну зростає, а перепад температури між середовищами, що обмінюються теплом, зменшується. Це приводить до збільшення корисного перепаду температури на термоелементі, що дає можливість підвищити ефективності перетворення енергії [1 – 3].

Змінюючи умови теплообміну вздовж висоти вітки можна впливати і на об'ємний розподіл джерел (стоків) тепла в вітках проникного термоелемента. Отже відкривається можливість впливати на енергетичні характеристики термоелемента – ККД чи потужність генератора або холодильний коефіцієнт охолоджувачів чи кондиціонерів.

Параметри пористих структур також досліджувались в роботах [4 – 6]. Оцінка вихідної потужності пористого кільцевого термоелектричного генератора для збору відпрацьованого тепла проведена в роботі [4]. Ця стаття вказує на той факт, що пористі ТЕГ мають кращі характеристики, ніж об'ємні ТЕГ. Однак, в даних роботах не проводилась багато параметрична оптимізація проникних термоелементів з урахуванням зміни умов теплообміну вздовж висоти вітки, впливу контактних опорів та комутаційних теплопереходів.

Для цього необхідним є узагальнення теорії розрахунку проникних термоелементів з врахуванням зміни умов теплообміну для 1D та 3D моделі проникного термоелемента, що є метою даної роботи.

#### Фізична модель та її математичний опис

Наявність теплообміну термоелектричного матеріалу з теплоносієм (рис. 2) обумовлює необхідність розв'язувати задачу по знаходженню розподілів температур, електричного потенціалу та теплових потоків в матеріалі спряжено з рівняннями руху та теплопередачі для теплоносія.

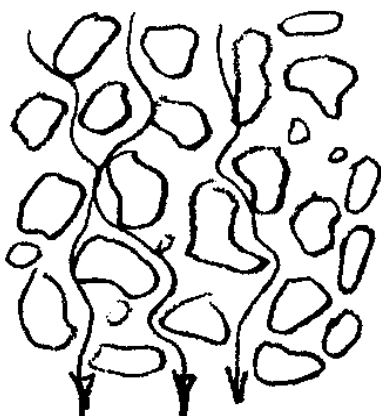


Рис. 2. Характер потоку теплоносія в проникному матеріалі.

Для опису руху теплоносія в каналі використовується система рівнянь Нев'є-Стокса та рівняння неперервності, а для розподілу температури в теплоносії – рівняння теплопровідності.

Рівняння Нев'є-Стокса та рівняння неперервності можна записати у вигляді [7]

$$\left. \begin{aligned} \rho \frac{d\vec{\mathfrak{G}}}{dt} &= \rho \vec{F} - \vec{\nabla} P + \mu \vec{\nabla}^2 \vec{\mathfrak{G}} + \frac{1}{3} \mu \vec{\nabla} (\text{div} \vec{\mathfrak{G}}), \\ \text{div} \rho \vec{\mathfrak{G}} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Ліва частина першого рівняння (1) являє собою силу інерції. Перший доданок у правій частині даного рівняння – масову силу, другий – дію поверхневих сил тиску (нормальних напружень), а останні два доданки – дію дотичних складових поверхневих сил (сил внутрішнього тертя).

Теплообмін в рідині описується рівнянням теплопровідності

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{g}\vec{\nabla})T \right) = -(\vec{\nabla}\vec{q}) + \sum_{i,j} \tau_{ij} S_{ij} - \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + (\vec{g}\vec{\nabla})P \right) + Q \quad (2)$$

де  $\rho$  – густина,  $C_p$  – теплоємність,  $T$  – температура,  $\vec{g}$  – вектор швидкості рідини,  $q$  – густина потоку тепла,  $P$  – тиск,  $\tau_{ij}$  – тензор в'язкого напруження,  $\vec{S}_{ij}$  – тензор швидкості деформації,  $Q$  – внутрішні джерела тепла.

Узагальнена математична модель для термоелектричного середовища будується на рівняннях балансу тепла в твердій фазі, переносу маси газових компонентів, рівняннях неперервності, фільтраційної гідродинаміки та рівняннях стану. Крім того необхідно сформулювати відповідні граничні умови. Розв'язок такої задачі доцільно проводити комп'ютерними засобами з використанням спеціально розроблених прикладних програм типу COMSOL Multiphysics.

Результати таких досліджень, проведені для проникного термоелемента в 3D моделі, отримано вперше в роботі [8] для охолодження потоків рідини та повітря. Досліджено вплив швидкості прокачки теплоносія та напруги живлення термоелемента на перепад температур й характеристики перетворення енергії. В роботі визначені оптимальні значення швидкості подачі води (повітря) на вході в канали та різницю потенціалів на термоелементі, за яких реалізується максимальна холодопродуктивність під час охолодження. Проведення оптимізації по іншим параметрам в 3D моделі склало суттєві труднощі.

Тому, для проведення багатопараметричної оптимізації проникного термоелемента використовують 1D вимірну модель та математичну теорію оптимального керування [9,10]. В цьому випадку, стаціонарне одновимірне рівняння теплопровідності для матеріалу вітки термоелемента має вид

$$\frac{d}{dx} \left( \kappa(T, \xi(x)) \frac{dT}{dx} \right) + i^2 \rho(T, \xi(x)) - Ti \frac{d\alpha(T, \xi(x))}{dx} - \frac{\alpha_T P_K^1 N_K}{(S - S_K)} (T - t) = 0 \quad (3)$$

де  $P_K^1$  – периметр каналу;  $N_K$  - число каналів;  $S_K$  – площа перерізу всіх каналів;  $S$  – переріз вітки разом з каналами;  $t$  – температура теплоносія в точці  $x$ ;  $T$  – температура вітки в точці  $x$ ;  $\alpha_T$  – коефіцієнт тепловіддачі;  $i$  – густина струму ( $i = \frac{I}{S - S_K}$ );  $\alpha(T, \xi(x))$ ,  $\kappa(T, \xi(x))$ ,  $\rho(T, \xi(x))$  –

коефіцієнти термоЕРС, теплопровідності та електричного опору матеріалу вітки є функціями температури  $T$  та параметру неоднорідності матеріалу  $\xi(x)$ . В якості  $\xi(x)$ , може виступати концентрація носіїв струму в напівпровіднику, легуючих домішок, або інша величина, що характеризує неоднорідність термоелектричної структури вздовж висоти віток термоелемента. Слід зазначити, що параметри термоелектричного середовища  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$  взаємозалежні. Система цих

зв'язків задає певну множину  $G_\xi$  для можливих значень параметру неоднорідності  $\xi$ . Конкретизуючи фізичну модель, необхідно задати такі зв'язки, наприклад у виді теоретичних або експериментальних залежностей  $\alpha$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$  від  $\xi$  та  $T$ , тим самим визначити множину  $G_\xi$ .

В одномірному стаціонарному випадку на ділянці вітки  $dx$  зміна температури теплоносія  $dt$  визначається за законом збереження енергії, що дається виразом

$$Gc_p dt = \alpha_T P_K^1 N_K (t - T) dx, \quad (4)$$

де  $G$  – масова витрата теплоносія через вітку термоелемента;  $c_p$  – теплоємність теплоносія.

Враховуючи співвідношення (4), рівняння для розподілу температури теплоносія  $t$  можна представити у виді

$$\frac{dt}{dx} = \frac{\alpha_T P_K^1 N_K}{Gc_p} (t - T). \quad (5)$$

Розв'язком системи диференціальних рівнянь (3) та (5) є розподіл температур у матеріалах віток і теплоносії.

Перетворимо цю систему рівнянь до вигляду, зручного для розв'язку задачі. Для цього введемо нові позначення

$$j = il, \quad q = \frac{1}{j} \left( \alpha j T - \kappa \frac{dT}{dx} \right), \quad x = \frac{x}{l}, \quad \alpha_e = \alpha_T P_K^1 N_K l, \quad (6)$$

де  $\alpha_e$  – ефективний коефіцієнт тепловіддачі,  $l$  – висота віток термоелемента,  $q$  – питомий тепловий потік.

Спрямуємо вісь  $x$  від холодних спаїв до гарячих. Зміна типу провідності здійснюється одночасно зі зміною напрямку струму, так що умова  $\alpha j < 0$  виконується в  $n$ - і  $p$ - вітках термоелемента. Тоді можливо здійснити заміну  $\alpha j = -|\alpha j|$  і далі користуватися абсолютними значеннями параметрів  $\alpha$  і  $j$  для віток обох типів провідності.

Із врахуванням (6) система диференціальних рівнянь прийме вид :

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= -\frac{\alpha j}{\kappa} T - \frac{j}{\kappa} q, \\ \frac{dq}{dx} &= \frac{\alpha^2 j}{\kappa} T + \frac{\alpha j}{\kappa} q + j\rho + \frac{\alpha_e l}{(S - S_K)j} (t - T), \\ \frac{dt}{dx} &= \frac{\alpha_e}{Gc_p} (t - T). \end{aligned} \right\}_{n,p} \quad (7)$$

Система диференціальних рівнянь (7) записана для віток  $n$ - та  $p$ -типів провідності (позначено індексами  $n$  та  $p$  відповідно) дає можливість знайти розподіли температур в матеріалі віток і теплоносії, визначити теплові потоки. На основі даної системи диференціальних рівнянь можна знайти оптимальні параметри та режими роботи проникних термоелементів, дослідити їх



енергетичні характеристики

Величини питомих потоків тепла на холодних та гарячих спаях термоелемента  $q(1)$  і  $q(0)$  визначимо з урахуванням виділення тепла Джоуля на контактних  $r_c$  і комутаційних опорах у такий спосіб [10]:

$$\left. \begin{aligned} q(1) &= \sum_{n,p} \left[ q^{n,p}(1) + \frac{j^{n,p}}{l} r_c^{n,p} \right] + \frac{2 r_{com} I}{h_{com}} \left( K_{com} - \frac{2}{3} \right) \\ q(0) &= \sum_{n,p} \left[ q^{n,p}(0) - \frac{j^{n,p}}{l} r_c^{n,p} \right] - \frac{2 r_{com} I}{h_{com}} \left( K_{com} - \frac{2}{3} \right) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Розглянемо задачу про максимальну енергетичну ефективність термоелектричного охолодження за фіксованих температур джерел тепла  $T_h$  і  $T_c$ .

Задача зводиться до пошуку максимуму холодильного коефіцієнта  $\varepsilon$  та ККД  $\eta$

$$\varepsilon = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} \quad (9)$$

ККД визначимо через відношення потужності термоелемента до зміни ентальпії теплоносія таким чином:

$$\eta = \frac{W}{\sum_{n,p} G c_p (T_m - T_c)} \quad (9^*)$$

у випадку диференціальних зв'язків (7) і граничних умов

$$T_{n,p}(0) = T_h, \quad T_{n,p}(1) = T_c, \quad t_{n,p}(0) = T_s, \quad (10)$$

де  $T_h$  – температура гарячої поверхні спаїв,  $T_c$  – температура холодної поверхні спаїв,  $T_s$  – початкова температура теплоносія,  $Q_h$ ,  $Q_c$  – теплові потоки, якими термоелемент обмінюється з зовнішніми джерелами тепла

$$Q_h = Q_n(0) + Q_p(0),$$

$$Q_c = Q_n(1) + Q_p(1) + Q_L;$$

тут  $Q_L$  – тепло, що підводиться за рахунок внутрішньої тепловіддачі від охолоджуваного теплоносія  $Q_L = \sum_{n,p} V c_p S_R (t(0) - t(1))$ .

Надалі замість максимуму  $\varepsilon$  зручно розглядати мінімум функціонала  $\mathfrak{Z}$ :

$$\mathfrak{S} = \ln q(0) - \ln q(1), \quad (11)$$

де

$$q(0) = \frac{Q_h}{I} = q_n(0) + q_p(0),$$

$$q(1) = \frac{Q_c}{I} = q_n(1) + q_p(1) + \frac{Q_L}{j(S - S_K)} l,$$

тут  $q_n(1)$ ,  $q_p(1)$ ,  $q_n(0)$ ,  $q_p(0)$  – величини питомих потоків тепла на холодних та гарячих спаях термоелемента для віток  $n$ - і  $p$ -типів, що визначаються із розв'язку системи диференціальних рівнянь (7) з врахуванням (8).

Оптимізаційна задача полягає в тому, що з безлічі допустимих керувань  $\xi \in G_\xi$  треба вибрати такі функції концентрації  $\xi^{n,p}(x)$  і одночасно призначити таку питому масову швидкість теплоносія в каналах  $V=V_0$ , які у випадку обмежень (7) – (11) та за умови

$$q_n(1) + q_p(1) = 0 \quad (12)$$

функціонал  $\mathfrak{S}$  прийматиме найменше значення, при цьому холодильний коефіцієнт  $\varepsilon$  буде максимальним [10, 11].

Знаходження максимуму ККД зводиться до пошуку мінімуму функціонала

$$\mathfrak{S} = \ln \left[ \sum_{n,p} \{Gc_p (T_m - T_c)\} \right] - \ln \left[ \sum_{n,p} \left\{ Gc_p (T_m - t(0)) + q(0) \frac{j(S - S_K)}{l} - I \left( \frac{r_0}{S_n} + \frac{r_0}{S_p} \right) \right\} \right]. \quad (13)$$

Для подальшого розв'язку зазвичай використовують математичну теорію оптимального керування, розроблену під керівництвом Л.С. Понтрягіна [12].

### Метод розв'язку поставленої задачі

Далі задача зводиться до знаходження керування  $\xi(x)$ , векторів-параметрів  $\omega$  і відповідного їм розв'язку  $X(x)$  системи (7), (10) таких, щоб функціонал  $\mathfrak{S}$  набував мінімального значення. Поставлену таким чином задачу називають оптимізаційною. Її розв'язок у найзагальнішій формі вперше було сформульовано Понтрягіним у вигляді принципу максимуму, що дає необхідну умову оптимальності в задачах оптимального керування.

Принцип максимуму формулюється наступною теоремою.

Нехай  $\xi^*(x)$  – оптимальне керування,  $\omega^*$  – оптимальний вектор-параметр,  $X^*(x)$  оптимальна траєкторія. Тоді наявний такий вектор імпульсів  $\psi^*(x)$ , що для кожного  $x$  виконуються такі умови:

1. Функція Гамільтона, що записується у вигляді рівняння

$$H(X_*(x), \xi_*(x), \psi_*(x), \omega_*, x) = (\psi, f) \quad (14)$$

(у нашому випадку  $f_1, f_2, f_3$  – праві частини системи рівнянь (7)), по змінній  $\xi$  досягає максимуму:

$$H(X^*(x), \xi^*(x), \psi^*(x), \omega^*, x) = \max_{\xi \in G_\xi} H(X^*(x), \xi, \psi^*(x), \omega^*, x). \quad (14^*)$$

2. Вектор-параметр  $\omega$  має задовольняти системі інтегрально-диференціальних рівнянь

$$-\frac{\partial \mathfrak{L}(x(x), \omega)}{\partial \omega_i} + \int \sum_{j=1}^n \psi_j \cdot \frac{\partial f_j^k(x, \xi, \omega)}{\partial \omega_i} dt = 0, \quad i = 1, \dots, r. \quad (15)$$

Вектор імпульсів  $\psi(x)$  задовольняє системі диференціальних рівнянь виду

$$\frac{d\psi}{dx} = -\frac{\partial H}{\partial X}, \quad (16)$$

канонічно спряженій системі (7), де  $X(X_1, X_2, X_3)$  – вектор-функція фазових змінних (у нашому випадку з компонентами  $X_1 = T, X_2 = q, X_3 = t$ ), з умовами на границі

$$\psi(x) = -\frac{\partial J}{\partial X}. \quad (17)$$

Розв'язок оптимальних задач, що заснований на використанні принципу максимуму, можна реалізувати числовими методами з розробкою відповідних комп'ютерних програм.

Сформульований вище принцип максимуму є основним результатом теорії оптимальних процесів. З її допомогою можна дослідити різноманітні задачі оптимального керування, що відрізняються способом задання функціонала (задачі Лагранжа, Майєра, Больца), обмежень і т.д.

Конкретизуємо викладений раніше формалізм математичної теорії оптимального керування стосовно нашої задачі.

Введемо функцію Гамільтона

$$H = \psi_1 f_1 + \psi_2 f_2 + \psi_3 f_3, \quad (18)$$

тут  $f_1, f_2, f_3$  – праві частини системи рівнянь (7):

$$f_1 = -\frac{\alpha j T}{\kappa} - \frac{q}{\kappa}, \quad f_2 = \frac{\alpha^2 j}{dx} T + \frac{\alpha j}{\kappa} q + i^2 \rho - \frac{\alpha_T P_K^1 N_K l^2}{(S - S_K) j} (T - t),$$

$$f_3 = \frac{\alpha_T P_K^1 N_K l}{V C_p S_R} (T - t).$$

Функції  $\psi(x)$  (імпульси) мають задовольняти системі рівнянь (з урахуванням (7) і (17)):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\psi_1}{dx} = \frac{\alpha j}{\kappa} R_1 \psi_1 - \left( \frac{\alpha j}{\kappa} R_2 - \frac{\alpha_T P_K^1 N_K l^2}{(S - S_K) j} \right) \psi_2 - \frac{\alpha_T P_K^1 N_K l}{V c_p S_R} \psi_3, \\ \frac{d\psi_2}{dx} = \frac{j}{\kappa} \psi_1 - \frac{\alpha j}{\kappa} \psi_2, \\ \frac{dt}{dx} = - \frac{\alpha_T P_K^1 N_K l^2}{(S - S_K) j} \psi_2 + \frac{\alpha_T P_K^1 N_K l}{V c_p S_R} \psi_3, \end{array} \right. \quad (19)$$

де

$$\left\{ \begin{array}{l} R_1 = 1 + \frac{d \ln \alpha}{dT} T - \frac{d \ln \kappa}{dT} \left( T + \frac{q}{\alpha} \right) \\ R_2 = R_1 + \frac{1}{Z_K} \frac{d \ln \sigma}{dT} + \frac{d \ln \kappa}{dT} \left( T + \frac{q}{\alpha} \right) \end{array} \right.$$

канонічно спряжені системі (7).

З наступними граничними умовами (умови трансверсальності)

$$\psi(0) = \frac{\partial \bar{J}}{\partial y} \Big|_{x=0}, \quad \psi(1) = - \frac{\partial \bar{J}}{\partial y} \Big|_{x=1}, \quad (20)$$

де  $\bar{J} = J + \sum(v, g)$  – розширений функціонал;  $v, g$  – вектори невизначених постійних множників

Лагранжа і граничні умови (10).

Тоді граничні умови для спряженої системи набудуть вигляду

$$\begin{aligned} \psi_2^{n,p}(0) &= \frac{1}{q_n(0) + q_p(0)}, \\ \psi_2^{n,p}(1) &= - \frac{(S - S_K) j}{V c_p S_R (2t(0) - t_n(1) - t_p(1))}, \\ \psi_3^{n,p}(1) &= - \frac{1}{2t(0) - t_n(1) - t_p(1)}. \end{aligned}$$

Використовуючи системи диференціальних рівнянь (7),(19) з урахуванням зв'язків (10), (20) та методів числового розв'язку, можна створити програму комп'ютерного проектування оптимальних функцій неоднорідності термоелектричного матеріалу  $\xi(x)$  (або оптимально однорідний матеріал для віток термоелементів із (15)), оптимальної швидкості теплоносія  $V_0$ , параметру густини електричного стуму  $j$  та інші, з метою досягнення максимальної енергетичної ефективності проникних термоелементів охолодження та генерування електричної енергії.

## Висновки

1. Узагальнено теорію термоелектричного перетворення енергії на випадок джерел та витоків тепла в проникному термоелектричному середовищі. Описано методи моделювання таких термоелементів у 3-D та 1-D просторі. Враховано вплив комутаційних пластин та контактних опорів в місцях з'єднання віток.
2. Вдосконалено теорію розрахунку проникних термоелементів на випадок розв'язку багатofакторної оптимізаційної задачі (оптимальних функцій неоднорідності термоелектричного матеріалу  $\xi(x)$ , оптимальної витрати теплоносія  $G$ , оптимальної швидкості теплоносія  $V_0$ , параметру густини електричного струму  $j$  та інші) з метою досягнення максимальної енергетичної ефективності термоелектричного перетворення енергії.

## Література

1. Козлюк В.Н., Щеголев Г.М. Термодинамический анализ проникаемых термоэлектрических холодильников // Теплофизика и теплотехника.– 1973. - Вып. 25. – С. 96-100.
2. Котырло Г.К., Козлюк В.Н., Лобунец Ю.Н. Термоэлектрический генератор с развитой поверхностью теплообмена // Теплот. проблемы прямого преобр. энергии.– 1975. -Вып.7. – С.85-95.
3. Лобунец Ю.Н. Методы расчета и проектирования термоэлектрических преобразователей энергии. – К.: Наукова думка, 1989. - 176с.
4. Y.J. Cui, B.L. Wang, K.F. Wang, L. Zheng Power output evaluation of a porous annular thermoelectric generator for waste heat harvesting International Journal of Heat and Mass Transfer 137 (2019) 979–989.
5. E.S. Reddy, J.G. Noudem, C. Goupil, Open porous foam oxide thermoelectric elements for hot gases and liquid environments, Energy Convers. Manage. 48 (2007) 1251–1254.
6. Y.J. Cui, B.L. Wang, K.F. Wang, et al., Fracture mechanics analysis of delamination buckling of a porous ceramic foam coating from elastic substrates, Ceram. Int. 44 (2018) 17986–17991.
7. Каденко І.М. Основи тепло гідравліки ядерних енергетичних установк. / І.М. Каденко, О.М Харитонов, Р.В. Єрмоленко // – К.: ВПЦ «Київський університет», 2010. – 320 с.
8. Черкез Р.Г., Феняк П.П., Дем'янюк Д.Д. Комп'ютерне моделювання проникного термоелемента охолодження // Термоелектрика. –2013.– №5. – С.64-74.
9. Anatyshuk L.I., Cherkez R.G. On the Properties of Permeable Thermoelements // Proc. of XXII Intern. Conf. on thermoelectrics(France).–2003.–С.480-483.
10. Анатычук Л.И., Вихор Л.Н. Компьютерное проектирование каскадных модулей для генераторов // Термоэлектричество. – 2002. – N4. – С.19-27.
11. Cherkez R.G. Energy Characteristics of Permeable Thermoelements // Journal of Electronic Materials, Volume 42, Number 7, 2013, Pages 1558-1563.
12. Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф. Математическая теория оптимальных процессов. – М.:Наука, 1976. –392 с.

Надійшла до редакції 03.03.2020

**Черкез Р.Г.** док. фіз.– мат. наук, в.о. професора<sup>1,2</sup>  
**Константинович І.А.**, канд. фіз.– мат. наук, доцент<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН України та МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,  
e-mail: anatysh@gmail.com;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна

## **ОБОБЩЕННАЯ ТЕОРИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ПРОНИЦАЕМЫХ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ**

*Представлена обобщенная теория расчета проникаемых термоэлементов с учетом зависимостей параметров материала ветвей от температуры и концентрации носителей тока и изменения условий теплообмена вдоль высоты ветви. Описаны методы моделирования распределений температур и тепловых потоков в 1-D и 3-D мерной модели проникаемого термоэлемента. Усовершенствована теория расчета проникаемых термоэлементов в случае решения многофакторной оптимизационной задачи с целью достижения максимальной энергетической эффективности термоэлектрического преобразования энергии. Бібл. 12, рис. 2.*

**Ключевые слова:** обобщенная теория проникаемых термоэлементов, методы проектирования пропнищаемого термоэлемента.

**R.G. Cherkez**, dok. phys.– mat. sciences, acting professor<sup>1,2</sup>  
**I.A. Konstantynovych**, cand. phys.– mat. sciences, assistant professor<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine

<sup>2</sup>Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

## **GENERALIZED THEORY OF THERMOELECTRIC ENERGY CONVERSION FOR PERMEABLE THERMOELEMENTS**

*A generalized theory of calculation of permeable thermoelements is presented, taking into account the dependences of the parameters of legs material on the temperature and current carrier concentration and changes in the conditions of heat transfer along the height of the leg. Methods for simulating the distributions of temperatures and heat flows in 1-D and 3-D dimensional models of a permeable thermoelement are described. The theory of calculating permeable thermoelements has been improved for the case of solving a multifactor optimization problem in order to achieve the maximum energy efficiency of thermoelectric energy conversion. Bibl. 12, Fig. 2.*

**Key words:** generalized theory of permeable thermoelements, methods of designing a permeable thermoelement.

## References

1. V.N. Kozliuk, G.M. Shchegolev (1973). Termodinamicheskii analiz pronitsayemykh termoelektricheskikh kholodilnikov [Thermodynamic analysis of permeable thermoelectric coolers]. *Teplofizika i teplotekhnika*, 25, 96-100 [in Russian].
2. G.K. Kotyrlo, V.N. Kozliuk, Lobunets Yu.N. (1975). Termoelektricheskii generator s razvitoi poverkhnosti teploobmena [Thermoelectric generator with a developed surface of heat exchange]. *Teplotekhnicheskie problemy priamogo preobrazovaniia energii*, 7, 85-95 [in Russian].
3. Yu.N. Lobunets (1989). *Metody rascheta i proektirovaniia termoelektricheskikh preobrazovatelei energii [Methods for calculation and design of thermoelectric power converters]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
4. Y.J. Cui, B.L. Wang, K.F. Wang, L. Zheng (2019). Power output evaluation of a porous annular thermoelectric generator for waste heat harvesting. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 137, 979–989.
5. E.S. Reddy, J.G. Noudem, C. Goupil (2007). Open porous foam oxide thermoelectric elements for hot gases and liquid environments. *Energy Convers. Manage.*, 48, 1251–1254 .
6. Y.J. Cui, B.L. Wang, K.F. Wang., et al. (2018). Fracture mechanics analysis of delamination buckling of a porous ceramic foam coating from elastic substrates. *Ceram. Int.* 44, 17986–17991.
7. I.M. Kadenko, O.M. Kharitonov, R.V. Yermolemko (2010). *Osnovy teplohydrauliky yadernykh enerhetychnykh ustanovok [Fundamentals of heat hydraulics of nuclear power plants]*. Kyiv: “Kyiv University” Publishing Centre [in Ukrainian].
8. R.G. Cherkez, P.P. Fenyak, D.D. Demyanyuk (2013). Computer simulation of permeable cooling thermoelement. *J. Thermoelectricity*, 5, 64-74.
9. L.I. Anatyshuk, R.G. Cherkez (2003). On the properties of permeable thermoelements. *Proc. of XXII Intern. Conf. on Thermoelectrics (France)*, 480-483.
10. L.I. Anatyshuk, L.N. Vikhor (2002). Computer design of cascade modules for generators. *J. Thermoelectricity*, 4, 19-27.
11. R.G. Cherkez (2013). Energy characteristics of permeable thermoelements. *Journal of Electronic Materials*, 42(7), 1558-1563.
12. L.S. Pontryagin, V.G. Boltyanskii, R.V. Gamkrelidze, E.F. Mishchenko (1976). *Matematicheskaiia teoriia optimalnykh processov [Mathematical theory of optimal processes]*. Moscow: Nauka [in Russian].

Submitted 03.03.2020

**Анатичук Л.І.** *акад. НАН України*<sup>1,2</sup>,  
**Вихор Л.М.** *док. фіз.-мат. наук*<sup>1</sup>  
**Коцур М.П.**, <sup>1,2</sup> **Романюк І.Ф.**, <sup>2</sup> **Сорока А.В.**<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;  
*e-mail: anatyck@gmail.com*

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,  
Чернівці, 58000, Україна,

## **ОПТИМАЛЬНЕ КЕРУВАННЯ НЕСТАЦІОНАРНИМ ПРОЦЕСОМ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ОХОЛОДЖЕННЯ В РЕЖИМІ МІНІМАЛЬНОГО ЕНЕРГОСПОЖИВАННЯ**

*Сформульовано задачу оптимального керування нестационарним процесом термоелектричного охолодження в режимі мінімального енергоспоживання та запропоновано метод її вирішення. Розроблено алгоритм і комп'ютерний засіб, які застосовані для розрахунку оптимальних часових залежностей струму живлення термоелемента, за яких задана температура охолодження досягається за заданий час з мінімальними витратами електричної енергії. Наведено приклади комп'ютерного моделювання таких оптимальних функцій керування процесом нестационарного охолодження. Встановлено, що економія електроенергії за умови живлення термоелементів оптимально залежним від часу струмом досягає 25 – 50 % порівняно із варіантом живлення постійним струмом. Бібл.29, рис. 5, табл. 1.*

**Ключові слова:** нестационарне термоелектричне охолодження, оптимальне керування, оптимальні часові залежності струму живлення термоелемента.

### **Вступ**

Термоелектричне охолодження використовується в різних сферах життєдіяльності людини. Але процес термоелектричного охолодження детально вивчений та оптимізований переважно для стаціонарних режимів роботи термоелектричного перетворювача. Водночас ще в 50-х роках 20-го сторіччя в теоретичній роботі Л.С. Стільбанса і Н.А. Федоровича [1] було показано, що в нестационарних режимах можна досягти більш глибокого охолодження, ніж в стаціонарних. Цей факт в подальшому був підтверджений багатьма теоретичними та експериментальними дослідженнями [2 – 9] і продовжує інтенсивно вивчатися сучасними дослідниками [10 – 18].

Сфера практичного застосування нестационарних режимів термоелектричних охолоджувачів стосується випадків, коли важливу роль відіграє час охолодження об'єкта. Це, наприклад, можуть бути охолоджувачі для лазерних пристроїв, для покращення якості зображення в приладах нічного бачення, тепловізорах та інших пристроях військового



призначення, а також для швидкого відводу теплових імпульсів, які виділяються під час роботи електронних компонентів [19, 20].

Досягти переваг нестационарних режимів охолодження над стаціонарними можливо за умов оптимізації цих режимів. Найбільш раціональні задачі оптимізації процесу нестационарного термоелектричного охолодження (ПНТО) пов'язані з пошуком оптимальних функцій керування цим процесом, зокрема оптимальних часових залежностей струму живлення термоелементів. Вперше такі теоретичні задачі розглядалися в роботах [6, 7, 21, 22] для найпростіших моделей термоелектричного перетворювача, які не враховували такі важливі фактори, як вплив ефекту Томсона, контактного опору на спаях термоелемента, тепловиділення і теплоємності охолоджуваного об'єкта, тощо. Були запропоновані наближені аналітичні методи розв'язування таких задач і отримані, відповідно, наближені результати.

Сучасні комп'ютерні способи пошуку оптимальних часових функцій струму для термоелектричних охолоджувачів в нестационарних режимах переважно полягають не в розв'язуванні оптимізаційних задач, а у виборі найкращої функції з обмеженого набору заданих часових залежностей [23, 24].

Задачі оптимізації ПНТО відносяться до задач оптимального керування об'єктами з розподіленими параметрами [25]. Це складні задачі, для яких не існує узагальнених методів їх вирішення. Тому розробка способів розв'язування задач оптимального керування динамічними режимами термоелектричних охолоджувачів є актуальним завданням.

У роботах [26 – 28] були запропоновані підходи до розв'язування задачі пошуку оптимальної часової залежності струму для досягнення найнижчої температури охолодження за заданий час. Мета цієї роботи – на основі теорії оптимального керування розробити методи і алгоритм для оптимізації процесу нестационарного термоелектричного охолодження в режимі мінімального енергоспоживання, розрахувати оптимальні часові залежності струму живлення термоелемента, за яких задана температура охолодження досягається з мінімальними витратами електричної енергії та проаналізувати ефективність використання таких функцій струму.

## Постановка задачі оптимального керування процесом нестационарного охолодження в режимі мінімального енергоспоживання

Модель термоелемента, яка використовується для оптимізації ПНТО, показана на рис. 1. У математичному описі моделі враховуються наступні важливі фізичні фактори та раціональні наближення.

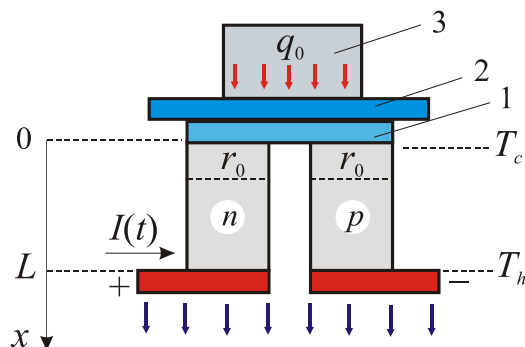


Рис. 1. Модель термоелемента для оптимізації процесу нестационарного охолодження.  
1 – комутаційна пластина, 2 – ізоляційна пластина, 3 – об'єкт охолодження.

1. Розподіл температури у вітках n- та p-типу провідності вважається одномірним, температура залежить від координати  $x$  вздовж висоти віток і змінюється з часом.

2. Матеріал віток є однорідним, термоелектричні властивості коефіцієнти теплоємності  $c$ , питомого опору  $\rho$ , термоЕРС  $\alpha$ , теплопровідності  $\kappa$  наближено можна вважати незалежними від температури і однаковими для віток обох типів провідності.

3. В об'ємі віток враховується поглинання тепла Томсона. Коефіцієнт Томсона  $\beta$  наближено можна вважати постійною величиною.

4. Враховується виділення тепла Джоуля на контактному опорі, яке має місце в зоні контакту віток з комутаційними пластинами на холодному спаї віток термоелемента.

5. На процес нестационарного охолодження суттєво впливають теплоємність та тепловиділення об'єкту, який охолоджується, теплоємність ізоляційної та комутаційної пластин, а також теплообмін холодної поверхні модуля з оточуючим середовищем. Об'єкт охолодження разом з ізоляційною і комутаційною пластиною вважається сукупним об'єктом із зосередженою теплоємністю, температура якого дорівнює температурі холодного спаю термоелемента і залежить від часу. Теплообмін холодної поверхні модуля з оточуючим середовищем постійної температури відбувається за законом Ньютона.

6. Температура гарячої поверхні модуля вважається фіксованою.

За цих припущень теплові процеси в обох вітках термоелемента подібні й описуються рівнянням нестационарної теплопровідності у вигляді

$$c \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho \frac{I^2(t)}{s^2} - \beta \frac{I(t)}{s} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (1)$$

де  $T(t, x)$  – температура,  $I(t)$  – струм у вітці, який в загальному випадку є функцією часу. Час  $t$  змінюється на проміжку  $t \in [0, t_1]$ , а координата  $x$  направлена вздовж вітки від холодного спаю до гарячого (рис.1) і змінюється на відрізку  $x \in [0, L]$ ,  $L$  – висота,  $s$  – переріз вітки.

У цьому рівнянні перший доданок в правій частині враховує теплопровідність у вітці термоелемента, другий – виділення тепла Джоуля, третій – тепло Томсона.

Початкова умова задачі нестационарного термоелектричного охолодження зазвичай має вигляд

$$T(x, 0) = T_a, \quad (2)$$

де  $T_a$  – температура оточуючого середовища.

Крайові умови враховують тепловий баланс на теплопоглинальній поверхні та стабілізацію температури тепловиділяючої поверхні термоелемента і записуються наступним чином:

$$g \frac{\partial T(0, t)}{\partial t} = \left[ q_0 + Ks(T_a - T) - \alpha I(t)T + I^2(t) \frac{r_0}{s} + \kappa S \frac{\partial T}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (3)$$

$$T(L, t) = T_h, \quad (4)$$

В умові (3)  $g$  – сумарна об’ємна теплоємність охолоджувального об’єкта, ізоляційної та комутаційної пластин, розрахована на одну вітку термоелемента. Перший член в правій частині (3) враховує тепловиділення  $q_0$  охолоджувального об’єкта, другий – теплообмін поверхні з оточуючим середовищем,  $K$  – коефіцієнт теплообміну, третій – тепло Пельтьє, четвертий – виділення тепла Джоуля внаслідок опору контакту, величина якого  $r_0$ .

Процесом нестационарного термоелектричного охолодження можна керувати, якщо змінювати величину струму  $I$  з часом в межах  $I \in G_I$ ,  $G_I = \{I_{\min}, I_{\max}\}$ . Одна з раціональних оптимізаційних задач полягає у визначенні оптимальної функції струму  $I(t)$  такої, що за певний проміжок часу  $t_1$  забезпечить задану температуру охолодження об’єкта  $T_c$  за умови максимального холодильного коефіцієнта (COP) нестационарного процесу.

За означенням COP визначається співвідношенням:  $COP = \frac{Q_L}{J}$ , де  $Q_L$  – теплове навантаження  $Q_L = g(T_a - T_c) \equiv \text{const}$ , яке для сформульованої задачі є заданою величиною,  $J$  – енергоспоживання. Отже максимуму COP відповідає мінімум енергоспоживання.

Таким чином, необхідно знайти оптимальну функцію керування  $I(t)$  таку, що задовольняє умову досягнення в кінцевий момент часу  $t_1$  заданої температури  $T_c$ :

$$T(0, t_1) = T_c, \quad (5)$$

і забезпечує мінімум енергоспоживання, яке визначається функціоналом

$$J = \int_0^{t_1} \left[ \alpha I(t)(T_h - T(0, t)) + \left( \rho + \frac{r_0}{L} \right) \frac{L}{s} I^2(t) \right] dt. \quad (6)$$

Така задача відноситься до задач оптимізації об’єкта з розподіленими параметрами [25], поведінка якого описується крайовою задачею в параболічних рівняннях (1) - (3).

Ефективним шляхом для розв’язування задач оптимізації об’єкта з розподіленими параметрами є його дискретизація за координатою і отримання таким чином об’єкта із зосередженими параметрами, що описується системою звичайних диференціальних рівнянь [26]. Це дозволяє використати для оптимізації принцип максимуму Понтрягіна [29].

### Спосіб розв’язування задачі. Умови оптимальності

Для розв’язування сформульованої задачі оптимального керування вводимо нову змінну  $T_0(t)$ :

$$T_0(t) = \int_0^t \left[ \alpha I(t)(T_h - T(0, t)) + \left( \rho + \frac{r_0}{L} \right) \frac{L}{s} I^2(t) \right] dt. \quad (7)$$

Переходимо в рівняннях (1) – (4) до безрозмірної координати  $x = x/L$ ,  $x \in [0, 1]$  та дискретизуємо їх за координатою. Така процедура дозволяє записати рівняння (1), (3) як систему звичайних диференціальних рівнянь, і крайова задача (1) – (4) записується наступним чином:

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = f_i(T(t), I(t)), \quad i = 0, 1, \dots, N, \quad (8)$$

$$T_{N+1}(t) = T_h, \quad (9)$$

де  $N = 1/h$  – кількість вузлів по координаті,  $h$  – крок по координаті, а функції  $f_i$  мають вигляд:

$$f_0(t) = \alpha I(t)(T_h - T_1(t)) + \left(\rho + \frac{r_0}{L}\right) \frac{L}{s} I^2(t),$$

$$f_1(t) = \frac{1}{g} \left[ q_0 + Ks(T_a - T_1(t)) - \alpha I(t)T_1(t) + I^2(t) \frac{r_0}{s} + \kappa \frac{s}{L} \frac{T_2(t) - T_1(t)}{h} \right], \quad (10)$$

$$f_i(t) = \frac{\kappa}{cL^2h^2} (T_{i+1}(t) - 2T_i(t) + T_{i-1}(t)) + \rho \frac{I^2(t)}{cs^2}, \quad i = 2, \dots, N.$$

Початкові умови для дискретизованої системи (8) наступні:

$$T_0(0) = 0, \quad T_i(0) = T_a, \quad i = 1, \dots, N, \quad (11)$$

Умова (5) і функціонал  $J$  (6) набувають вигляду

$$T_1(t_1) = T_c, \quad (12)$$

$$J = T_0(t_1). \quad (13)$$

Задача полягає у знаходженні такої функції  $I(t)$  і відповідного розв'язку  $T_i(t)$   $i=0, 1, \dots, N$  системи рівнянь (8) з початковими умовами (11), за яких для деякого моменту часу  $t_1$  виконується умова (12) і при цьому функціонал (13) набуває мінімального значення.

Така задача відноситься до задач оптимального керування об'єктами, які описуються рівняннями руху для фазових змінних  $T$  за умови заданих значень деяких функцій від фазових змінних в кінцевий момент часу  $t_1$ .

Такою заданою функцією є умова (12), яку запишемо у вигляді

$$F(T_1(t_1)) \equiv T_c - T_1(t_1) = 0, \quad (14)$$

а замість функціоналу  $J$  (13) розглядається розширений функціонал

$$\Phi = J + \nu F, \quad (15)$$

де  $\nu$  – невідомий параметр, який потрібно вибрати так, щоб задовольнялася умова (12).

Тоді сформульована оптимізаційна задача переходить в задачу для фазових змінних з вільним правим кінцем і фіксованим часом, розв’язок якої задається принципом максимуму Понтрягіна [29].

Для розв’язування задачі записується функція Гамільтона згідно правила

$$H = \sum_{i=0}^N \psi_i f_i(T, I, t), \quad (16)$$

де невідомі функції (імпульси)  $\psi_i$  є розв’язками допоміжної системи рівнянь

$$\frac{d\psi_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial T_i}, \quad i = 0, \dots, N \quad (17)$$

з умовами в точці  $t=t_1$  (умови трансверсальності) у вигляді

$$\psi_i(t_1) = -\frac{\partial \Phi(T(t_1))}{\partial T_i}, \quad i = 0, \dots, N. \quad (18)$$

Оптимальна функція керування  $I_{opt}(t)$  знаходиться з умови максимуму Понтрягіна

$$H(T(t), I_{opt}(t), \psi(t), t) = \max_{I \in G_I} H(T(t), I, \psi(t), t), \quad (19)$$

тобто функція  $H(T(t), I(t), \psi(t), t)$  змінної  $I$  при кожному  $t \in [0, t_1]$  досягає в точці  $I = I_{opt}(t)$  максимуму по всім  $I \in G_I$ .

Для нашої сформульованої задачі функція Гамільтона(16) приймає вигляд

$$H = -f_0(T_1, I, t) + \sum_{i=1}^N \psi_i f_i(T, I, t), \quad (20)$$

а система рівнянь (17) з умовами трансверсальності (18) для імпульсів  $\psi$  записуються як

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_1}{dt} &= -\psi_0 \frac{\partial f_0}{\partial T_1} - \psi_1 \frac{\partial f_1}{\partial T_1} - \psi_2 \frac{\partial f_2}{\partial T_1}, \\ \frac{d\psi_2}{dt} &= -\psi_1 \frac{\partial f_1}{\partial T_2} - \psi_2 \frac{\partial f_2}{\partial T_2} - \psi_3 \frac{\partial f_3}{\partial T_2}, \\ \frac{d\psi_i}{dt} &= -\psi_{i-1} \frac{\partial f_{i-1}}{\partial T_i} - \psi_i \frac{\partial f_i}{\partial T_i} - \psi_{i+1} \frac{\partial f_{i+1}}{\partial T_i}, \quad i = 3, \dots, N-1, \\ \frac{d\psi_N}{dt} &= -\psi_{N-1} \frac{\partial f_{N-1}}{\partial T_N} - \psi_N \frac{\partial f_N}{\partial T_N}. \end{aligned} \quad (21)$$

$$\psi_1(t_1) = \nu, \quad \psi_i(t) = 0, \quad i = 2, \dots, N. \quad (22)$$

Таким чином, умова максимуму (19) функції Гамільтона  $H$  (20) у сукупності з основною системою звичайних диференціальних рівнянь (8) з початковими умовами (11) і спряженою до неї допоміжною системою (21) з умовами в кінцевий момент часу (22), які залежать від параметра  $\nu$ , і яким повинна забезпечуватись задана температура охолодження  $T_c$  в кінцевий

момент часу  $t_1$ , задають розв'язок поставленої задачі оптимізації процесу нестационарного термоелектричного охолодження в режимі мінімального енергоспоживання. Умови оптимальності (19) – (22) дозволяють визначити оптимальну функцію струму  $I_{opt}(t)$  для такого режиму.

Очевидно, що складність такої оптимізаційної задачі уможлиблюють її розв'язування тільки комп'ютерними методами. Для її вирішення на основі метода послідовних наближень був розроблений алгоритм і створено програмний засіб в середовищі MathLab.

### Результати оптимізації процесу нестационарного охолодження

Розрахунки оптимальних функцій струму  $I_{opt}(t)$  і характеристик ПНТО проводились на прикладі термоелемента, вітки якого виконані з матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$ . Використані для цього значення параметрів матеріалів та інших величин, які характеризують ПНТО, наведені в таблиці.

*Таблиця*

*Значення параметрів, використані для розрахунків*

Параметр	Значення
Питома теплоємність $c$ , Дж/см <sup>3</sup> ·К	1.4
Коефіцієнт термоЕРС $\alpha$ , мкВ/К	200
Питомий опір $\rho$ , Ом·см	$10^{-3}$
Коефіцієнт теплопровідності $\kappa$ , Вт/см·К	0.015
Коефіцієнт Томсона $\beta$ , мкВ/К	75
Контактний опір $r_0$ , Ом·см <sup>2</sup>	$5 \cdot 10^{-6}$
Сумарна об'ємна теплоємність $g$ , Дж/К	$1.25 \cdot 10^{-3}$
Тепловиділення $q_0$ , Вт	0.001
Коефіцієнт теплообміну $K$ , Вт/см <sup>2</sup> ·К	0.001
Температура оточуючого середовища $T_a$ , К	300
Висота вітки $L$ , см	0.14
Переріз вітки $s$ , см <sup>2</sup>	0.01

Оптимальні функції  $I_{opt}(t)$  розраховувалися для різних інтервалів часу досягнення заданої температури охолодження за умови мінімального енергоспоживання. Приклади таких функцій, розраховані для пониження температур від 300 К до 260 К за 1 с і за 2.5 с наведені на рис. 2. Очевидно, що для різних інтервалів часу ці функції різні. На рис. 2 також показано, як знижується температура з часом до досягнення її заданого значення за умови використання цих оптимальних залежностей струму.

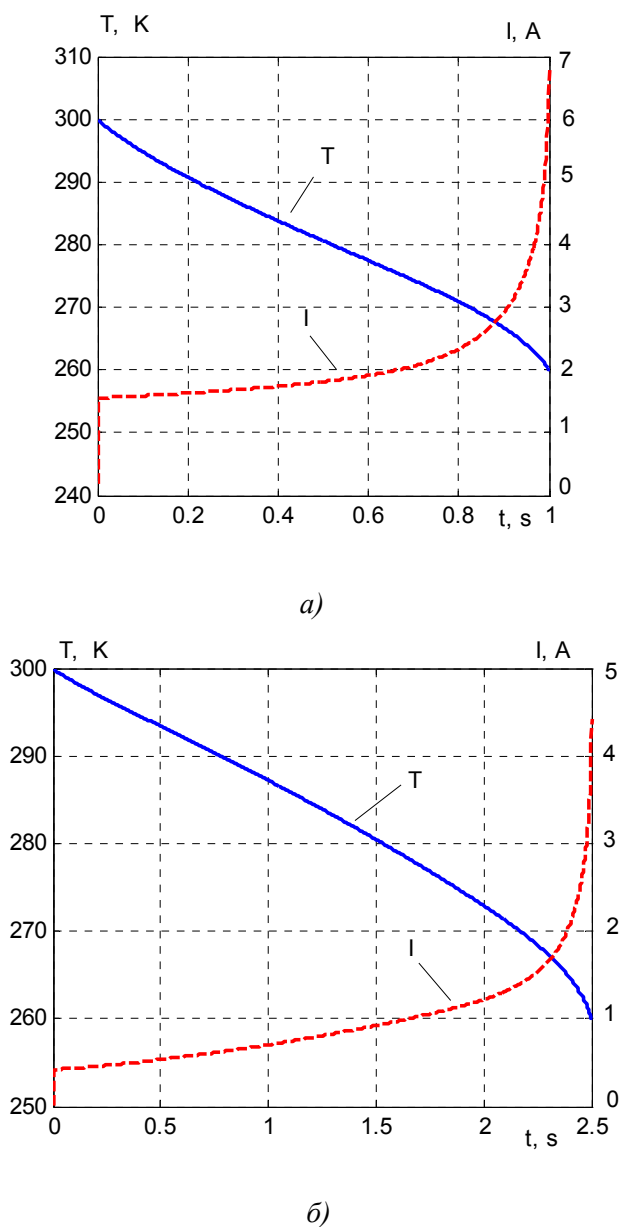


Рис. 2. Оптимальні функції струму і відповідні їм функції пониження температури від 300 К до 260 К за час 1 с (а) і 2.5 с (б).

Рис. 3 ілюструє розподіл температури, який встановлюється у вітках термоелемента за час 1 с і за 2.5 с.

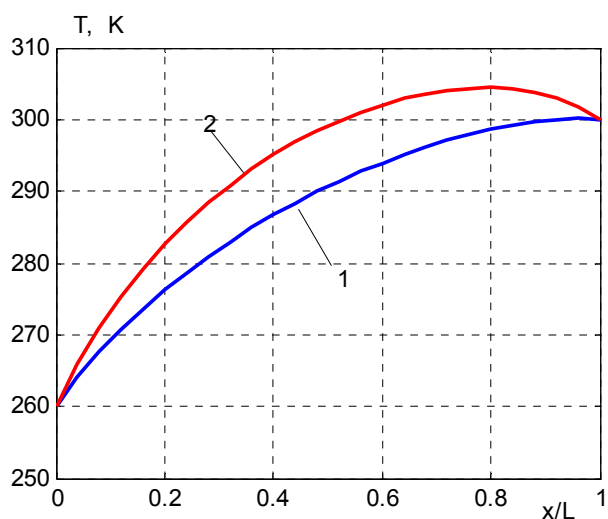


Рис. 3. Розподіл температури у вітках термоелемента за час 1 с (2) і 2.5 с (1).

Результати розрахунку залежності спожитої термоелементом енергії від часу досягнення температури охолодження 260 К за умов застосування оптимальних функцій струму показані на рис. 4. Енергоспоживання суттєво залежить від інтервалу часу, на протязі якого повинна досягатися задана температура. Збільшення інтервалу часу веде до зменшення енергоспоживання. Існує оптимальний інтервал часу, за який охолодження до заданої температури досягається з найменшою витратою електричної енергії. Наведені на рис. 4 результати показують, що задана температура охолодження за умов живлення термоелемента струмом, який змінюється в часі за оптимальною залежністю, може досягатися як за малий проміжок часу з певними затратами електричної енергії, так і за більш довгий час, але з суттєво меншими, а саме в 2 – 2.5 рази, енерговитратами.

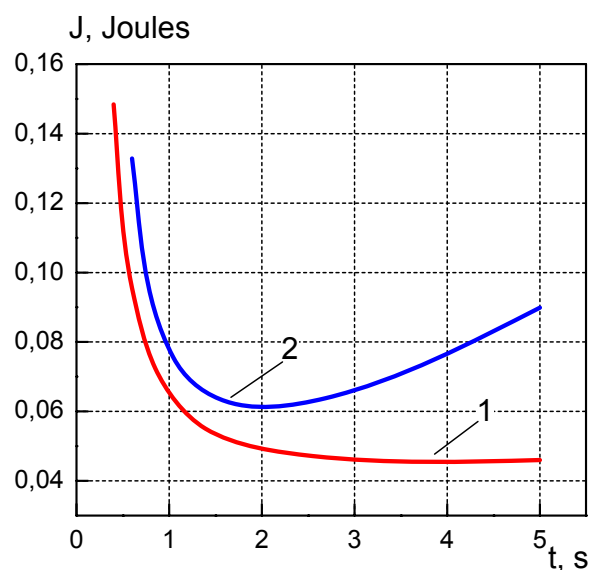


Рис. 4. Залежності спожитої термоелементом енергії від часу за умов застосування оптимальних функцій струму (1) і постійного струму (2).

Також були проведені розрахунки енергоспоживання за умови живлення термоелемента постійним струмом. Для різних інтервалів часу розраховувалися величина струму, за якої



досягається температура охолодження 260 К, і відповідно, спожита енергія. Результати наведені на рис. 4. Для постійного струму живлення термоелемента теж існує інтервал часу і відповідна йому величина струму, за яких задана температура досягається з найменшими витратами енергії. Порівняння наведених на рис 4 результатів показує, що за умови використання оптимальних часових функцій струму охолодження до заданої температури за заданий час відбувається з суттєвою економією електричної енергії. Залежно від інтервалу часу, економія енергоспоживання становить від 50 до 25% порівняно із варіантом живленням термоелемента постійним струмом.

Одним із способів розрахунку часової залежності струму, яка забезпечує охолодження до заданої температури за умови максимального холодильного коефіцієнта COP, є використання квазістационарного наближення [22]. Це наближення використовується, якщо об'ємна теплоємність матеріалу термоелемента є малою величиною, якою можна знехтувати, порівняно з теплоємністю об'єкта, що охолоджується. Якщо ці теплоємності є співставними величинами, то в розрахунках до теплоємності об'єкта додається теплоємність матеріалу. У квазістационарному наближенні приймається, що температура теплопоглинальної поверхні термоелемента рівномірно покроково знижується до заданої температури. Для кожного значення температури охолодження визначаються струм, який забезпечує для цієї температури максимальне значення COP в стаціонарному режимі, і відповідний час, за який забезпечується тепловий баланс теплопоглинальної поверхні термоелемента з охолоджувальним об'єктом в нестационарному режимі. В результаті отримується часова залежність струму, для якої розраховується значення спожитої енергії.

Приклад такого розрахунку функції струму і відповідної залежності температури охолодження від часу показаний на рис. 5. Час, за який досягається охолодження від 300 К до 260 К в квазістационарному наближенні, становить 11 с, а енергоспоживання 0.093 Joules. Ці значення є суттєво вищими за час 3 с та енергоспоживання 0.046 Joules (рис. 4), отримані в нестационарному режимі за умови оптимального керування струмом живлення термоелемента.

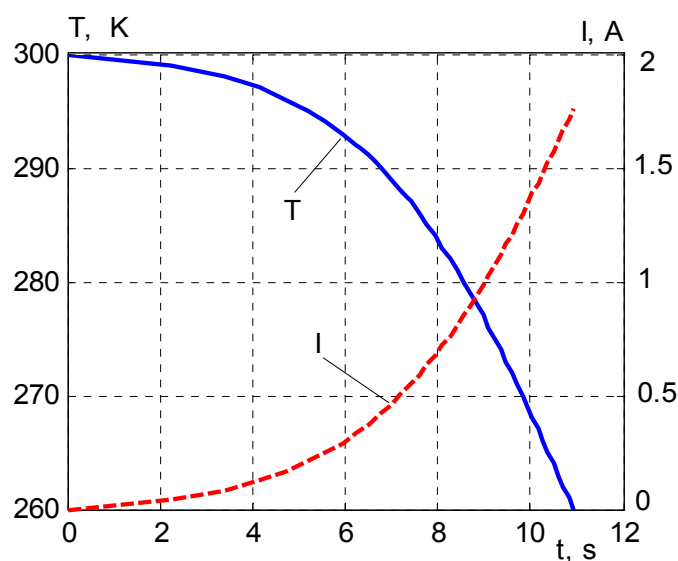


Рис. 5. Функція струму і відповідна функція пониження температури від 300 К до 260 К, розраховані у квазістационарному наближенні.

Отже порівняння результатів свідчить, що квазістационарне наближення є недостатньо коректним для пошуку оптимальної часової залежності струму, якою забезпечується термоелектричне охолодження за умови мінімального енергоспоживання.

Зауважимо, що моделювання оптимальних функцій керування ПНТО має важливе практичне значення. Ці функції використовуються для конструювання і автокалібровки регуляторів, які необхідні для забезпечення роботи систем автоматичного регулювання процесу нестационарного охолодження в термоелектричних пристроях.

## Висновки

У результаті проведених досліджень:

1. Сформульована одна з основних задач оптимального керування ПНТО, яка полягає у визначенні оптимальної залежності струму живлення від часу, що забезпечує досягнення заданої температури охолодження за заданий час за умови мінімального енергоспоживання.
2. Для вирішення сформульованої задачі запропоновано метод, який ґрунтується на дискретизації математичної моделі ПНТО за координатою, що дозволяє застосувати принцип максимуму Понтрягіна для розрахунку оптимальних функцій керування.
3. Розроблена методика комп'ютерного моделювання, яка використовується для розрахунку оптимальних функцій струму живлення термоелементів для охолоджувачів з мінімальним енергоспоживанням.
4. Показано, що економія електроенергії за умови живлення термоелементів оптимально залежним від часу струмом досягає 25 – 50 % порівняно із варіантом живлення постійним струмом.
5. Встановлено, що застосування квазістационарного наближення для розрахунку оптимальних часових залежностей струму живлення термоелектричного охолоджувача є некоректним.

## Література

1. Л. С. Стильбанс, Н. А. Федорович. О работе охлаждающих термоэлементов в нестационарном режиме. Журнал технической физики, 1958. – Т. 28, № 3. – С. 489 – 492.
2. J. E. Parrott. The interpretation of stationary and transient behaviour of refrigerating thermocouples Solid-State Electronics. – 1960. – Vol. 1, № 2. – P. 135–143.
3. В. П. Бабин, Е. К. Иорданишвили. О повышении эффекта термоэлектрического охлаждения при работе термоэлементов в нестационарном режиме. Журнал технической физики. – 1969. – Т. 39, № 2. – С. 399–406.
4. Landecker, K. Study of transient behavior of Peltier junctions / K. Landecker, A. W. Findley // Solid-State Electronics. – 1961. – Vol. 3, № 3-4. – P. 239–260.
5. Hoyos, G. E. Fast transient response of novel Peltier junctions [Text] / G. E. Hoyos, K. R. Rao, D. Jerger // Energy Conversion. – 1977. – Vol. 17, № 1. – P. 45–54.
6. Гринберг, Г. А. О нестационарном режиме работы охлаждающих термоэлементов / Г. А. Гринберг // Журнал технической физики. – 1968. – Т. 38, № 3. – С. 418–424.
7. Ривкин, А. С. Оптимальное управление нестационарным процессом термоэлектрического охлаждения / А. С. Ривкин // Журнал технической физики. – 1973. – Т. 43, № 7. – С. 1563–1570.
8. Idnurm, M. Experiments with Peltier Junctions Pulsed with High Transient Currents / M. Idnurm, K. Landecker // Journal of Applied Physics. – 1973. – Vol. 34, № 6. – P. 1806–1810.

9. Field, R. L. Fast transient behavior of thermoelectric coolers with high current pulse and finite cold junction/ R. L. Field, H. A. Blum // *Energy Conversion*. – 1979. – Vol. 19, № 3. – P. 159–165.
10. Snyder, G. J. Supercooling of Peltier cooler using a current pulse / G. J. Snyder, J.-P. Fleurial, T. Caillat, R. G. Yang, G. J. Chen // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 92, № 3. – P. 1564–1569.
11. Shen, L. M. Numerical and experimental analysis of transient supercooling effect of voltage pulse on thermoelectric element / L. M. Shen, F. Xiao, H. X. Chen, S. W. Wang // *International Journal of Refrigeration*. – 2012. – Vol. 35, № 4. – P. 1156–1165.
12. Ma, M. A numerical study on the temperature overshoot characteristic of a realistic thermoelectric module under a current pulse operation / M. Ma, J. Yu // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2014. – Vol. 72. – P. 234–241.
13. Thonhauser, T. Improved supercooling in transient thermoelectrics / T. Thonhauser, G. D. Mahan, L. Zikatanov, J. Roe // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 85, № 15. – P. 3247–3249.
14. Mao, J. N. The transient behavior of Peltier junctions pulsed with supercooling / J. N. Mao, H. X. Chen, H. Jia, X. L. Qian // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 112, № 1. – P. 014514-1–014514-9.
15. Lv H, Wang X-D, Wang T-H, Meng J-H. Optimal pulse current shape for transient supercooling of thermoelectric cooler. *Energy* 2015;83:788–96.
16. Lv H, Wang X-D, Wang T-H, Cheng C-H. Improvement of transient supercooling of thermoelectric coolers through variable semiconductor cross-section. *Appl Energy* 2016;164:501–8.
17. Lv H, Wang X-D, Meng J-H, Wang T-H, Yan W-M. Enhancement of maximum temperature drop across thermoelectric cooler through two-stage design and transient supercooling effect. *Appl Energy* 2016;175:285–92.
18. Ming Ma, Jianlin Yu. Experimental study on transient cooling characteristics of a realistic thermoelectric module under a current pulse operation. *Energy Conversion and Management* 2016, 126, 210–216.
20. Yang, R. G. Transient cooling of thermoelectric coolers and its applications for microdevices / R. G. Yang, G. J. Chen, A. R. Kumar, G. J. Snyder, J.-P. Fleurial // *Energy Conversion and Management*. – 2005. – Vol. 46, № 9-10. – P. 1407–1421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2004.07.004>
21. Shen, L. M. The step-change cooling performance of miniature thermoelectric module for pulse laser / L. M. Shen, H. X. Chen, F. Xiao, Y. X. Yang, S. W. Wang // *Energy Conversion and Management*. – 2014. – Vol. 80. – P. 39–45.
22. Каганов, М. А. [Термоэлектрические тепловые насосы] / М. А. Каганов, М. Р. Привин. – Л.: Энергия, 1970. – 174 с.
23. Михайленко А.В. Автореферат кандидатской диссертации. Черновцы, 1984.
24. Cheng, C.-H. A three-dimensional theoretical model for predicting transient thermal behavior of thermoelectric coolers / C.-H. Cheng, S.-Y. Huang, T.-C. Cheng // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2010. – Vol. 53, № 9-10. – P. 2001–2011.
25. Hao, L. V. Optimal pulse current shape for transient supercooling of thermoelectric cooler / L. V. Hao, X.-D. Wang, T.-H. Wang, J.-H. Meng // *Energy*. – 2015 – Vol. 83. – P. 788–796.
26. Ahmed, N. U. Distributed Parameter Systems / N. U. Ahmed // *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. – Elsevier BV, 2003. – P. 561–587.

27. Коцур М.П., Наконечный А.Г. Оптимальное управление нестационарным режимом каскадного термоэлектрического охладителя. *Кибернетика и вычисл. техника*. Київ: «Освіта України», 2015. Вып. 180. – С.66-82.
- 28.5. Коцур М.П. Математичне моделювання та оптимізація процесу нестационарного термоелектричного охолодження. *Технологічний аудит та резерви виробництва*. 2016. №1/2(27). С. 29-34.
- 29.6. Kotsur M. Optimal control of distributed parameter systems with application to transient thermoelectric cooling. *Advances in Electrical and Computer Engineering*. 2015 Vol.15, Issue 2. P. 117-122.
30. Понтрягин, Л. С. Математическая теория оптимального управления / Л. С. Понтрягин, В. Г. Болтянский, Р. В. Гамкрелидзе, Е. Ф. Мищенко. – М.: Наука, 1976. – 392 с.

Надійшла до редакції 10.03.2020

**Анатичук Л.І.** *акад. НАН України*<sup>1,2</sup>,  
**Вихор Л.М.** *канд. физ.-мат наук*<sup>1</sup>,  
**Коцур М.П.**, <sup>1,2</sup>**Романюк І.Ф.**, <sup>2</sup>**Сорока А.В.**

<sup>1</sup>Інститут термоелектричності НАН і МОН України,  
ул. Науки, 1, Черновці, 58029, Україна,  
*e-mail: anatyck@gmail.com;*

<sup>2</sup>Черновицький національний університет  
ім. Юрія Федьковича, ул. Коцюбинського, 2,  
Черновці, 58012, Україна

## ОПТИМАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫМ ПРОЦЕССОМ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ В РЕЖИМЕ МИНИМАЛЬНОГО ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЯ

*Сформулирована задача оптимального управления нестационарным процессом термоэлектрического охлаждения в режиме минимального энергопотребления и предложен метод ее решения. Разработан алгоритм и компьютерные средства, примененные для расчета оптимальных временных зависимостей тока питания термоэлемента, при которых заданная температура охлаждения достигается за заданное время с минимальными затратами электроэнергии. Приведены примеры компьютерного моделирования таких оптимальных функций управления процессом нестационарного охлаждения. Установлено, что при питании термоэлементов оптимально зависимым от времени током экономия электроэнергии достигает 25 – 50 % по сравнению с вариантом питания постоянным током. Библ.29, рис. 5, табл. 1.*

**Ключевые слова:** нестационарное термоэлектрическое охлаждение, оптимальное управление, оптимальные временные зависимости тока питания термоэлемента.

**Anatychuk L.I.** acad. National Academy of Sciences of Ukraine<sup>1,2</sup>

**Vikhor L.M.** dok. phys.-mat. sciences<sup>1</sup>,

**Kotsur M.P.**<sup>1,2</sup>, **Romaniuk I.F.**<sup>2</sup>, **Soroka A.V.**<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine, e-mail: anatych@gmail.com;

<sup>2</sup>Yu.Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsiubynskiyi str.,  
Chernivtsi, 58000, Ukraine

## OPTIMAL CONTROL OF TRANSIENT THERMOELECTRIC COOLING PROCESS IN THE MODE OF MINIMUM POWER CONSUMPTION

*The problem of optimal control of transient thermoelectric cooling process in the mode of minimum power consumption is formulated and a method for its solution is proposed. An algorithm and a computer tool have been developed, which are used to calculate the optimal time dependences of the thermoelement supply current, whereby a given cooling temperature is reached within a given time with minimum power consumption. Examples of computer simulation of such optimal control functions for transient cooling process are given. It has been established that energy saving when supplying thermoelements with an optimally time-dependent current reaches 25 – 50 % in comparison with the option of direct current power supply. Bibl. 29, Fig. 5, table 1.*

**Key words:** transient thermoelectric cooling, optimal control, optimal time dependences of thermoelement supply current.

### References

1. Stilbans L.S., Fedorovich N.A. (1958). O rabote okhlazhdaiuschchikh termoelementov v nestatsionarnom rezhime [On the work of cooling thermoelements in transient mode]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Technical Physics*, 28(3), 12–15 [in Russian].
2. Parrott J.E. (1960). The interpretation of stationary and transient behaviour of refrigerating thermocouples. *Solid-State Electronics*, 1 (2), 135–143.
3. Babin V.P., Iordanishvili E.K. (1969). O povyshenii efekta termoelektricheskogo okhlazhdeniia pri rabote termoelementov v nestatsionarnom rezhime [Increasing thermoelectric cooling effect with the work of thermoelements in transient mode]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Technical Physics*, 39(2), 399–406 [in Russian].
4. Landecker K., Findley A.W. (1961). Study of transient behavior of Peltier junctions. *Solid-State Electronics*, 3(3-4), 239–260.
5. Hoyos, G. E., Rao K.R., Jerger D. (1977). Fast transient response of novel Peltier. *Energy Conversion*, 17(1), 45–54.
6. Grinberg G.A. (1968). O nestatsionarnom rezhime raboty okhlazhdaiuschchikh termoelementov [On the transient operating mode of cooling thermoelements]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Technical Physics*, 38(3), 418–424 [in Russian].
7. Rivkin A.S. (1973). Optimalnoie upravleniie nestatsionarnym processom termoelektricheskogo okhlazhdeniia [Optimal control of the transient process of thermoelectric cooling]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Technical Physics*, 43(7), 1563–1570.

8. Idnurm, M., Landecker K. (1973). Experiments with Peltier junctions pulsed with high transient currents. *Journal of Applied Physics*, 34(6), 1806–1810.
9. Field, R. L., Blum H.A. (1979). Fast transient behavior of thermoelectric coolers with high current pulse and finite cold junction. *Energy Conversion*, 19(3), 159–165.
10. Snyder G. J., Fleurial J.-P., Caillat T., Yang R.G., Chen G.J. (2002). Supercooling of Peltier cooler using a current pulse. *Journal of Applied Physics*, 92(3), 1564–1569.
11. Shen L. M., Xiao F., Chen H.X., Wang S.W. (2012). Numerical and experimental analysis of transient supercooling effect of voltage pulse on thermoelectric element. *International Journal of Refrigeration*, 35 (4), 1156–1165.
12. Ma M., Yu.J. (2014). A numerical study on the temperature overshoot characteristic of a realistic thermoelectric module under a current pulse operation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 72, 234–241.
13. Thonhauser T., Mahan G.D., Zikatanov L., Roe J. (2004). Improved supercooling in transient thermoelectrics. *Applied Physics Letters*, 85(15), 3247–3249.
14. Mao J. N., Chen H.X., Jia H., Qian X.L. (2012). The transient behavior of Peltier junctions pulsed with supercooling. *Journal of Applied Physics*, 112(1), 014514-1–014514-9.
15. Lv H, Wang X-D, Wang T-H, Meng J-H. (2015). Optimal pulse current shape for transient supercooling of thermoelectric cooler. *Energy*, 83, 788–796.
16. Lv H, Wang X-D, Wang T-H, Cheng C-H. (2016). Improvement of transient supercooling of thermoelectric coolers through variable semiconductor cross-section. *Appl Energy*, 164, 501–508.
17. Lv H, Wang X-D, Meng J-H, Wang T-H, Yan W-M. (2016). Enhancement of maximum temperature drop across thermoelectric cooler through two-stage design and transient supercooling effect. *Appl Energy*, 175, 285–292.
18. Ming Ma, Jianlin Yu. (2016). Experimental study on transient cooling characteristics of a realistic thermoelectric module under a current pulse operation. *Energy Conversion and Management*, 126, 210–216.
19. Yang, R. G., Chen G.J., Kumar A.R., Snyder G.J., Fleurial J.-P. (2005). Transient cooling of thermoelectric coolers and its applications for microdevices. *Energy Conversion and Management*, 46 (9-10), 1407–1421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2004.07.004>
20. Shen L. M., Chen H.X., Xiao F., Yang Y.X., Wang S.W. (2014). The step-change cooling performance of miniature thermoelectric module for pulse laser. *Energy Conversion and Management*, 80, 39–45.
21. Kaganov M.A., Privin M.R. (1970). *Termoelektricheskie teplovyie nasosy [Thermoelectric heat pumps]*. Leningrad: Energiia [in Russian].
22. Mikhailenko A.V. (1984). *Candidate's Thesis*. Chernivtsi [in Ukrainian].
23. Cheng C.-H., Huang S.-Y., Cheng T.-C (2010). A three-dimensional theoretical model for predicting transient thermal behavior of thermoelectric coolers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53 (9-10), 2001–2011.
24. Hao, L. V., Wang X.-D., Wang T.-H., Meng J.-H. (2015). Optimal pulse current shape for transient supercooling of thermoelectric cooler. *Energy*, 83, 788–796.
25. Ahmed N. U. (2003). Distributed parameter systems. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Elsevier BV.
26. Kotsur M.P., Nakonechnyi A.G. (2015). Optimalnoie upravleniie nestatsionarnym rezhimom kaskadnogo termoelektricheskogo okhkladitelia [Optimal control of transient mode of cascade thermoelectric cooler]. *Kibernetika i vychislitelnaia tekhnika – Cybernetics and Computing*, 180, 66-82 [in Russian].

27. Kotsur M.P. (2016). Matematychnе modeliuвання ta optymizatsiia процесу nestatsionarnого termoelektrychnого okholodzhennia [Mathematical simulation and optimization of transient thermoelectric cooling process]. *Tekhnologichnyi audit ta rezervy vyrobnytstva – Technology Audit and Production Reserves*, 1/2(27), 29-34 [in Ukrainian].
28. Kotsur M. (2015). Optimal control of distributed parameter systems with application to transient thermoelectric cooling. *Advances in Electrical and Computer Engineering*, 15 (2), 117-122.
29. Pontryagin L.S., Boltianskii V.G., Gamkrelidze R.V., Mishchenko E.F. (1976). *Matematicheskaia teoriia optimalnogo upravleniia [Mathematical theory of optimal control]*. Moscow: Nauka [in Russian].

Submitted 10.03.2020

**Анатичук Л.І.,** *акад. НАН України*<sup>1,2</sup>  
**Прибила А.В.,** *канд. физ.-мат. наук*<sup>1,2</sup>



*Анатичук Л.І.*

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;  
*e-mail: anatyuk@gmail.com*

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,  
Чернівці, 58012, Україна



*Прибила А.В.*

## **ВПЛИВ МІНІАТЮРИЗАЦІЇ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ТЕПЛООВОГО НАСОСА КОСМІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

*У роботі наводяться результати розрахунків впливу мініатюризації на граничні можливості термоелектричного теплового насоса рідина-рідина, зокрема для його використання у якості високоефективного нагрівника для приладу очистки води космічного призначення. Бібл. 10, рис. 5.*

**Ключові слова:** термоелектричний тепловий насос, ефективність, дистилятор.

### **Вступ**

*Загальна характеристика проблеми.*

Застосування термоелектричних теплових насосів (ТТН) у системах кондиціонування повітря й рідини, випарниках спеціального призначення пов'язане з їхніми унікальними перевагами [1 – 7], зокрема екологічністю (у такому обладнанні відсутні токсичні холодоагенти); надійністю (стійкість до механічних впливів, тривалий ресурс роботи); незалежністю від орієнтації в просторі (можливість роботи у відсутності гравітації).

Прикладом ефективного використання термоелектричних теплових насосів є прилади для регенерації води з рідких відходів життєдіяльності на борту пілотованих космічних апаратів (урини, конденсату атмосферної вологи, санітарно-гігієнічної води) [5 – 7]. Випробування їх ефективності на стенді NASA показали, що за найважливішими показниками – питомій витраті енергії, габаритах, вазі і якості одержуваного дистиляту прилади для очищення води з термоелектричним тепловим насосом перевершують відомі аналоги космічного призначення [6].

Однак перед такими приладами встановлюються нові, більш високі вимоги, що пов'язані із можливостями їх нових застосувань (пілотовані місії освоєння Марса та інших планет). Це в основному стосується зменшення їх ваги та розмірів при збереженні (або навіть покращенні) досягнутого рівня енергоефективності. В роботах [8, 9] наводяться результати розрахунків впливу мініатюризації термоелектричних модулів у режимі нагріву. Шляхом комп'ютерного моделювання визначено вплив висоти віток термоелектричного матеріалу на опалювальний коефіцієнт термоелектричних модулів та знайдено оптимальну висоту вітки матеріалу, що забезпечує мінімальні втрати ефективності перетворення енергії. Проте комплексну задачу оптимізації термоелектричного теплового насоса, що забезпечує зниження його масогабаритних показників, досі не було вирішено.



Мета нашої роботи – є дослідження енергетичної ефективності термоелектричного теплового насоса космічного призначення в умовах зменшення його габаритних розмірів.

### Фізична модель ТТН

Фізична модель термоелектричного теплового насоса зображено на рис. 1 – 3. Вона складається з теплообмінників 1, що забезпечують проходження теплового потоку  $Q_G$  через гарячу сторону термоелектричних модулів, власне термоелектричних модулів 3, теплообмінників 2, що забезпечують проходження теплового потоку  $Q_X$  через холодну сторону термоелектричних модулів і системи гідравлічно зв'язаних каналів 4, що забезпечують циркуляцію рідини в термоелектричному тепловому насосі.

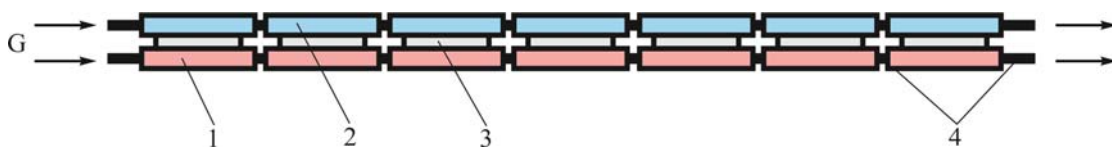


Рис. 1. Найпростіша фізична модель термоелектричного теплового насоса.

У найпростішому випадку така модель являє собою послідовно з'єднані гарячі 1 і холодні теплообмінники 2, між якими знаходяться термоелектричні модулі 3 (рис. 1). Однак практична реалізація такої конструкції не завжди раціональна. Це зумовлено значними розмірами такого пристрою.

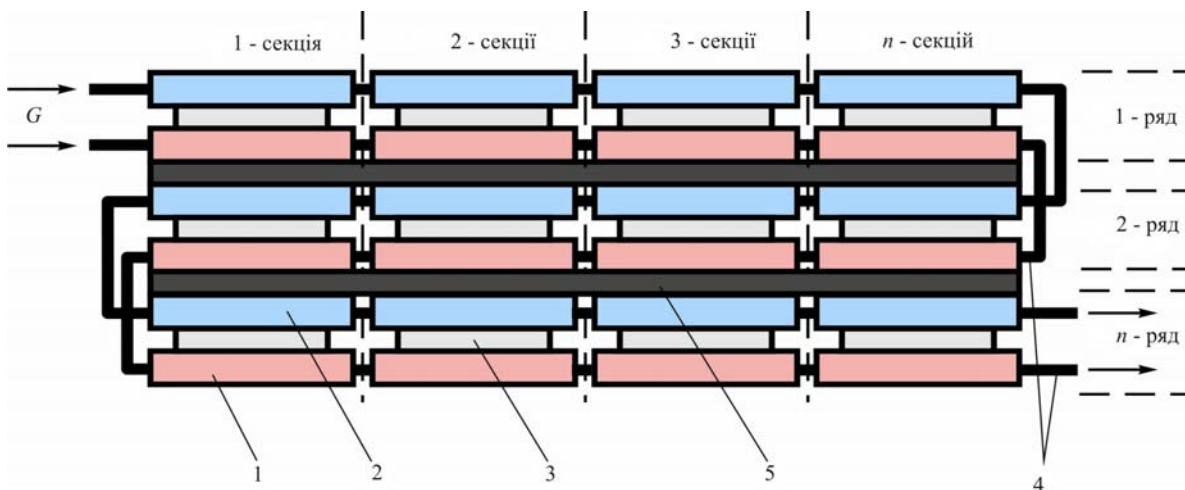


Рис. 2. Фізична модель термоелектричного теплового насоса з тепловою ізоляцією.

На практиці зручніше з'єднувати теплообмінники 1, 2 з термоелектричними модулями 3 у ряди із різною кількістю секцій, між якими знаходиться тепла ізоляція 5.

Однак для зменшення масогабаритів такого обладнання можна спростити конструкцію, запропоновану на рис. 2. У такому випадку ряд теплообмінників буде забезпечувати умови роботи двох рядів термоелектричних модулів (рис. 3). Це дає можливість значно зменшити кількість теплообмінників, а, отже, вагу та розміри такого пристрою.

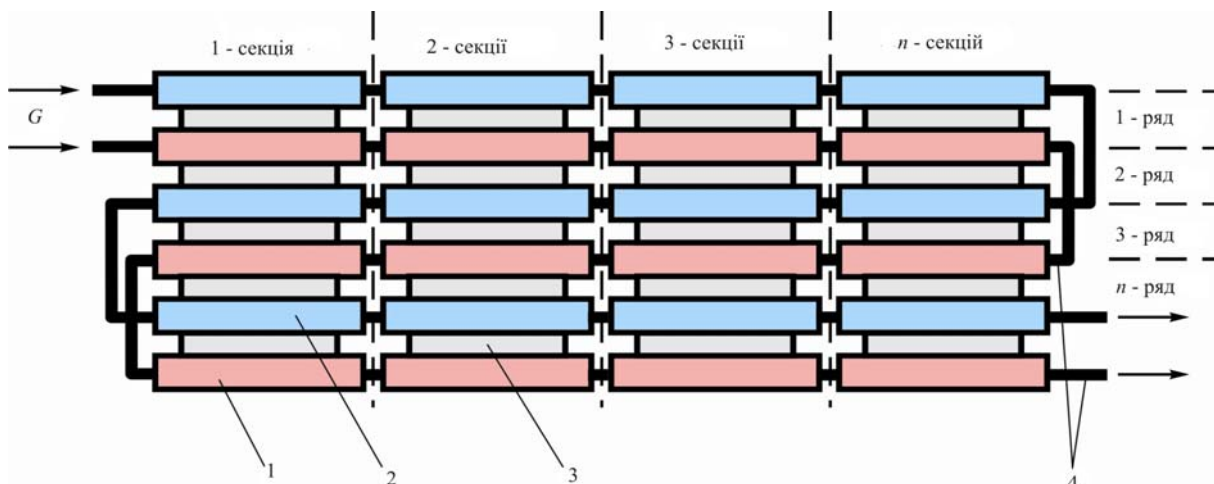


Рис. 3. Фізична модель термоелектричного теплового насоса.

### Математичний та комп'ютерний опис моделі

Для опису потоків тепла й електрики скористаємося законами збереження енергії

$$\operatorname{div} \vec{E} = 0 \quad (1)$$

та електричного заряду

$$\operatorname{div} \vec{j} = 0, \quad (2)$$

де

$$\vec{E} = \vec{q} + U\vec{j}, \quad (3)$$

$$\vec{q} = \kappa \nabla T + \alpha T \vec{j}, \quad (4)$$

$$\vec{j} = -\sigma \nabla U - \sigma \alpha \nabla T. \quad (5)$$

Тут  $\vec{E}$  – густина потоку енергії,  $\vec{q}$  – густина теплового потоку,  $\vec{j}$  – густина електричного струму,  $U$  – електричний потенціал,  $T$  – температура,  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності і теплопровідності.

Враховуючи (3) – (5), можна одержати

$$\vec{E} = -(\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma) \nabla T - (\alpha \sigma T + U \sigma) \nabla U. \quad (6)$$

Тоді закони збереження (1), (2) набувають вигляду:

$$-\nabla [(\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma) \nabla T] - \nabla [(\alpha \sigma T + U \sigma) \nabla U] = 0, \quad (7)$$

$$-\nabla (\sigma \alpha \nabla T) - \nabla (\sigma \nabla U) = 0. \quad (8)$$

Нелінійні диференціальні рівняння другого порядку в частинних похідних (7) і (8) визначають розподіл температури  $T$  та потенціалу  $U$  у термоелементах.

У стаціонарному випадку рівняння, що описує процес переносу тепла в стінках теплообмінників, записується так:

$$\nabla(-k_1 \cdot \nabla T_1) = Q_1, \quad (9)$$

де  $k_1$  – коефіцієнт теплопровідності стінок теплообмінника,  $\nabla T_1$  – градієнт температури,  $Q_1$  – тепловий потік.

Процеси тепло- і масообміну теплоносіїв у каналах теплообмінників у стаціонарному випадку описуються рівняннями [10]

$$-\Delta p - f_D \frac{\rho}{2d_h} v |\vec{v}| + \vec{F} = 0, \quad (10)$$

$$\nabla(A\rho\vec{v}) = 0, \quad (11)$$

$$\rho A C_p \vec{v} \cdot \nabla T_2 = \nabla \cdot A k_2 \nabla T_2 + f_D \frac{\rho A}{d_h} |\vec{v}|^3 + Q_2 + Q_{wall}, \quad (12)$$

де  $p$  – тиск,  $\rho$  – густина теплоносія,  $A$  – поперечний переріз труби,  $\vec{F}$  – сума всіх сил,  $C_p$  – теплоємність теплоносія,  $T_2$  – температура,  $\vec{v}$  – вектор швидкості,  $k_2$  – теплопровідність теплоносія,  $f_D$  – коефіцієнт Дарсі,  $d = \frac{4A}{Z}$  – ефективний діаметр,  $Z$  – периметр стінки труби,  $Q_2$  – тепло, що виділяється внаслідок в'язкого тертя [Вт/м] на одиницю довжини теплообмінника,  $Q_{wall}$  – тепловий потік, що надходить від теплоносія до стінок труби [Вт/м]

$$Q_{wall} = h \cdot Z \cdot (T_1 - T_2), \quad (13)$$

де  $h$  – коефіцієнт тепловіддачі, який визначається з рівняння

$$h = \frac{Nu \cdot k_2}{d}. \quad (14)$$

Тут  $Nu$  – число Нуссельта, що визначається з рівняння

$$Nu = \frac{\left(\frac{f_d}{8}\right)(Re - 1000)Pr}{1 + 12.7\left(\frac{f_d}{8}\right)^{\frac{1}{2}}\left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)}, \quad (15)$$

де  $Pr = \frac{C_p \mu}{k_2}$  – число Прандтля,  $\mu$  – динамічна в'язкість,  $Re = \frac{\rho v d}{\mu}$  – число Рейнольдса,  $3000 < Re < 6 \cdot 10^6$ ,  $0.5 < Pr < 2000$ .

Коефіцієнт Дарсі  $f_D$  визначається використанням рівняння Черчілля для всього спектра значень числа Рейнольдса та усіх значень  $e/d$  ( $e$  – шорсткість поверхні стінки):

$$f_D = 8 \left[ \frac{8}{Re}^{12} + (A + B)^{-1.5} \right]^{1/12}. \quad (16)$$

$$\text{Тут } A = \left[ -2.457 \cdot \ln \left( \left( \frac{7}{Re} \right)^{0.9} + 0.27(e/d) \right) \right]^{16}, \quad B = \left( \frac{37530}{Re} \right)^{16}.$$

З розв'язку рівнянь (7)–(12) ми одержимо розподіли температур, електричного потенціалу (для термоелементів), швидкостей і тиску (для теплоносія).

Для розв'язку розглянутих вище диференціальних рівнянь із відповідними граничними умовами використано пакет прикладних програм COMSOL Multiphysics.

### Результати комп'ютерного моделювання

Нижче наведено результати розрахунків параметрів термоелектричного насосу відповідно до фізичної моделі зображеної на рис.3. Було досліджено вплив затрат енергії  $W_{\text{нас}}$  на прокачування теплоносія через систему теплообміну на опалювальний коефіцієнт  $\mu$  термоелектричного теплового насоса для різних висот термоелектричних перетворювачів енергії ( $h$  від 0.1 до 1 мм) та різних перепадів температур теплоносіїв на вході у теплообмінні контури термоелектричного теплового насоса ( $\Delta T$  від 0 до 10 К) (рис.4).

Таким чином, із аналізу рис.4 видно, що опалювальний коефіцієнт термоелектричного теплового насоса слабо залежить від висоти термоелектричного перетворювача до висоти вітки термоперетворювача 0.5 мм і починає різко зменшувати при його подальшій мініатюризації. Так, при зменшенні висоти вітки термоперетворювача у 2 рази (від 1 до 0.5 мм) – опалювальний коефіцієнт зменшується лише на 5 %, проте наступне його зменшення (до висоти 0.25 мм) – веде до зменшення  $\mu$  вже на ~22 %, а при висоті вітки 0.1 мм –  $\mu$  зменшується на ~45 %. З другого боку, зменшення висоти вітки у два рази призводить до зменшення ваги теплового насоса на 25 %, об'єму – на 28 %, а також його вартості – на 35%.

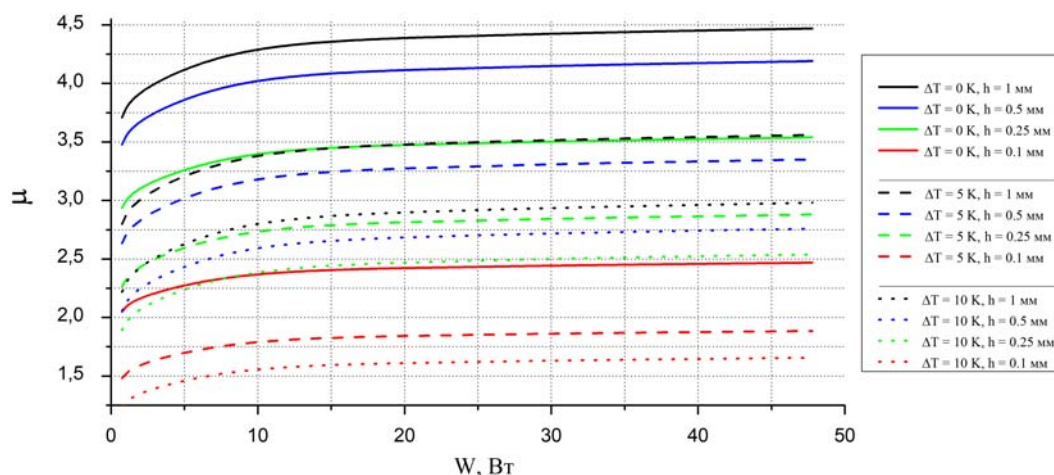


Рис. 4. Залежність опалювального коефіцієнта термоелектричного теплового насоса  $\mu$  від потужності живлення системи теплообміну  $W$  для різних висот термоелектричних перетворювачів енергії  $h$  та різних перепадів температур теплоносіїв на вході у теплообмінні контури термоелектричного теплового насоса  $\Delta T$ .

Крім того, проаналізовано втрати у ефективності теплового насоса, до яких призводить необхідність додаткового живлення системи теплообміну (рис. 5). Аналіз рис. 5 показує, що з ростом потужності живлення рідинного насоса, що забезпечує циркуляцію теплоносія в системі теплообміну, опалювальний коефіцієнт термоелектричного теплового насоса спочатку зростає,

що зумовлено зменшенням втрат перепаду температур у системі теплообміну внаслідок зростання швидкості циркуляції теплоносія. Врахування у виразі для опалювального коефіцієнту термоелектричного теплового насоса (17) витрат енергії на прокачування теплоносія (18) призводить до того, що  $\mu$ , досягнувши максимуму, починає поступово знижуватися внаслідок того, що витрати енергії на перекачування теплоносія починають досягати рівня витрат енергії на функціонування термоелектричних модулів.

$$\mu = \frac{Q_2}{W_{mn}}, \quad (17)$$

$$\mu_{втр} = \frac{Q_2}{W_{mn} + W_{нас}}, \quad (18)$$

де  $Q_2$  – теплопродуктивність теплового насоса,  $W_{mn}$  – потужність живлення термоелектричних модулів,  $W_{нас}$  – потужність живлення рідинних насосів системи теплообміну.

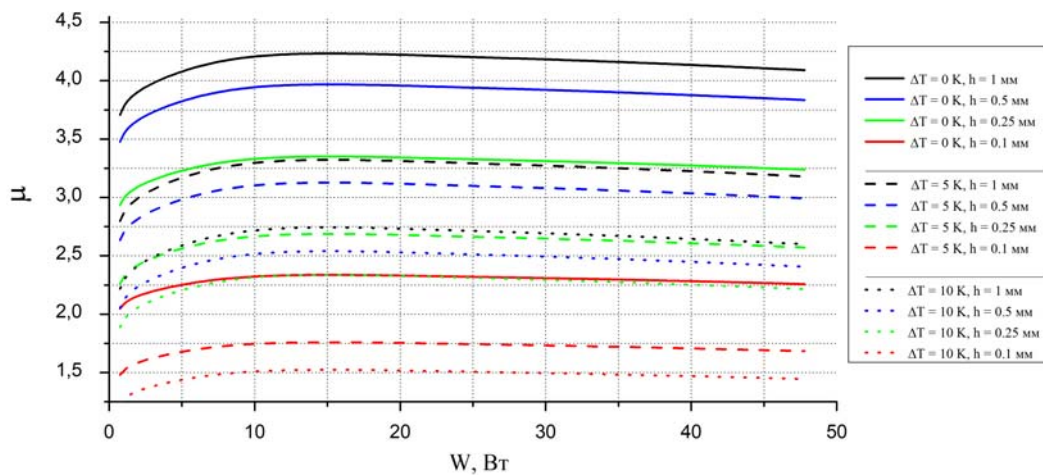


Рис. 5. Залежність опалювального коефіцієнта термоелектричного теплового насоса  $\mu$  (із врахуванням затрат енергії на прокачування теплоносія) від потужності живлення системи теплообміну  $W$  для різних висот термоелектричних перетворювачів енергії  $h$  та різних перепадів температур теплоносіїв на вході у теплообмінні контури термоелектричного теплового насоса  $\Delta T$ .

## Висновки

1. Визначено вплив затрат енергії на прокачування теплоносія через систему теплообміну на опалювальний коефіцієнт  $\mu$  термоелектричного теплового насоса для різних висот термоелектричних перетворювачів енергії ( $h$  від 0.1 до 1 мм) та різних перепадів температур теплоносіїв на вході у теплообмінні контури термоелектричного теплового насоса ( $\Delta T$  від 0 до 10 K) (рис. 4).
2. Визначено, що опалювальний коефіцієнт термоелектричного теплового насоса слабо залежить від висоти термоелектричного перетворювача до висоти вітки термоперетворювача 0.5 мм і починає різко зменшуватися при його подальшій мініатюризації. Так, при зменшенні висоти вітки термоперетворювача у 2 рази (від 1 до 0.5 мм) – опалювальний коефіцієнт

зменшується лише на 5 %, проте наступне його зменшення (до висоти 0.25 мм) – веде до зменшення  $\mu$  вже на ~22 %, а при висоті вітки 0.1 мм –  $\mu$  зменшується на ~45 %. З другого боку, зменшення висоти вітки у два рази призводить до зменшення ваги теплового насосу на 25 %, об'єму – на 28 %, а також його вартості – на 35%.

3. Встановлено, що врахування у виразі для опалювального коефіцієнту термоелектричного теплового насоса витрат енергії на прокачування теплоносія призводить до того, що  $\mu$ , досягнувши максимуму, починає поступово знижуватися внаслідок того, що витрати енергії на перекачування теплоносія починають досягати рівня витрат енергії на функціонування термоелектричних модулів.

## Література

1. Розвер Ю.Ю. Термоелектричний кондиціонер для транспортних засобів // Термоелектрика. – № 2. – 2003. – С. 52 – 56.
2. Анатичук Л.І., Вихор Л.Н., Розвер Ю.Ю. Исследование характеристик термоэлектрического охладителя потоков жидкости или газа // Термоэлектричество. – № 1. – 2004. – С. 73 – 80.
3. Анатичук Л.І., Сузукі Н., Розвер Ю.Ю. Термоелектричний кондиціонер для приміщень // Термоелектрика. – № 3. – 2005. – С. 53 – 56.
4. Анатичук Л.І., Розвер Ю.Ю., Прибила А.В. Експериментальне дослідження термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2017. №3. – С. 47 – 53.  
(<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85059430319&partnerID=MN8TOARS>)
5. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Про граничні можливості термоелектричного теплового насоса рідина-рідина // Термоелектрика. – 2017. №4. – С. 49– 54.  
(<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85059419349&partnerID=MN8TOARS>)
6. Anatyshuk L.I., Barabash P.A., Prybyla A.V., Rifert V.G., Solomakha A.S. Improvement the system of distillation cascade for long-term space flights / 68-th International Astronautical Congress. – 25-29 September 2017. – Adelaide, Australia. (<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85051361510&partnerID=MN8TOARS>).
7. Anatyshuk L.I., Rifert V.G., Solomakha A.S., Barabash P.A., Usenko V., Prybyla A.V., Neymark M., Petrenko V. Upgrade the centrifugal multiple-effect distiller for deep space missions / 70-th International Astronautical Congress. - 21-25 October 2019. - Washington DC, USA. (<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85079143567&partnerID=MN8TOARS>).
8. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Прибила А.В. Вплив мініатюризації на ефективність термоелектричних модулів у режимі нагріву // Термоелектрика №3, С. 44-51. 2018 (<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85072013470&partnerID=MN8TOARS>)
9. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Прибила А.В., Вплив контактів на ефективність термоелектричних модулів у режимі нагріву в умовах мініатюризації // Термоелектрика №4, С. 45-50. 2018.  
(<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85072046106&partnerID=MN8TOARS>)
10. Michael V. Lurie. Modeling of Oil Product and Gas Pipeline Transportation, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008. – P. 214.

Надійшла до редакції 18.03.2020

**Анатичук Л.І.**, *акад. НАН України*<sup>1,2</sup>

**Прибыла А.В.**, *канд. физ.-мат. наук*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектричності НАН і МОН України, ул. Науки, 1,  
Чернівці, 58029, Україна, *e-mail: anatyck@gmail.com*;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,  
ул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна

## **ВЛИЯНИЕ МИНИАТЮРИЗАЦИИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ КОСМИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

*В работе приводятся результаты расчетов влияния миниатюризации на предельные возможности термоэлектрического теплового насоса жидкость-жидкость, в частности для его использования в качестве высокоэффективного отопителя для прибора очистки воды космического назначения. Библ. 10, рис. 5.*

**Ключевые слова:** термоэлектрический тепловой насос, эффективность, дистиллятор.

**Anatyck L.I.**, *acad. National Academy of Sciences of Ukraine*<sup>1,2</sup>

**Prybyla A.V.**, *cand. Phys.- math. Sciences*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;

<sup>2</sup>Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

## **INFLUENCE OF MINIATURIZATION ON THE EFFICIENCY OF A SPACE-PURPOSE THERMOELECTRIC HEAT PUMP**

*The paper presents the results of calculating the influence of miniaturization on the boundary possibilities of a thermoelectric liquid-liquid heat pump, in particular for its use as a high-efficiency heater for a space-purpose water purification device. Bibl. 10, Fig. 5.*

**Key words:** thermoelectric heat pump, efficiency, distiller.

### **References**

1. Rozver Yu.Yu. (2003). Thermoelectric air-conditioner for transport means. *J.Thermoelectricity*, 2, 52 -56.
2. Anatyck L.I., Vikhor L.N., Rozver Yu.Yu. (2004). Study of the characteristics of thermoelectric cooler of liquid or gas flows. *J.Thermoelectricity*, 1, 73 – 80.
3. Anatyck L.I., Suzuki N., Rozver Yu.Yu. (2005). Thermoelectric air-conditioner for rooms.

- J. Thermoelectricity*, 3, 53 – 56.
4. Anatyshuk L.I., Rozver Yu.Yu., Prybyla A.V. (2017). Experimental study of thermoelectric liquid-liquid heat pump. *J. Thermoelectricity*, 3, 47 – 53.  
(<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85059430319&partnerID=MN8TOARS>)
  5. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2017). Limiting possibilities of thermoelectric liquid-liquid heat pump. *J. Thermoelectricity*, 4, 49– 54.  
(<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85059419349&partnerID=MN8TOARS>)
  6. Anatyshuk L.I., Barabash P.A., Prybyla A.V., Rifert V.G., Solomakha A.S. (2017). Improvement of the system of distillation cascade for long-term space flights. *68-th International Astronautical Congress* (Australia, Adelaide, September 25-29, 2017)  
(<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85051361510&partnerID=MN8TOARS>).
  7. Anatyshuk L.I., Rifert V.G., Solomakha A.S., Barabash P.A., Usenko V., Prybyla A.V., Neymark M., Petrenko V. (2019). Upgrade the centrifugal multiple-effect distiller for deep space missions. *70-th International Astronautical Congress* (USA, Washington D.C., October 21-25).  
(<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85079143567&partnerID=MN8TOARS>).
  8. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Prybyla A.V. (2018). Influence of miniaturization on the efficiency of thermoelectric modules in heating mode. *J. Thermoelectricity*, 3, 44-51.  
(<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85072013470&partnerID=MN8TOARS>)
  9. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N., Prybyla A.V. (2018). The influence of contacts on the efficiency of thermoelectric modules in heating mode under miniaturization conditions. *J. Thermoelectricity*, 4, 45-50.  
(<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-85072046106&partnerID=MN8TOARS>)
  10. Michael V. Lurie (2008). Modeling of oil product and gas pipeline transportation. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Submitted 18.03.2020



---

**НОВИНИ  
МІЖНАРОДНОЇ  
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ  
АКАДЕМІЇ**





## **КАСІАН АНАТОЛІЙ ІРРАДІОНОВИЧ**

Міжнародна термоелектрична академія з великим сумом повідомляє, що 29 травня 2020 року на 85 році раптово помер відомий вчений, доктор фізико-математичних наук, професор, академік Міжнародної термоелектричної академії Анатолій Іррадіонович Касіян.

Анатолій Іррадіонович народився 17 листопада 1935 року в селі Колікауць Бричанського району в Молдові.

У 1957 році закінчив з відзнакою Кишинівський державний університет (нині Державний університет Молдови) за фахом «теоретична фізика». Тоді ж вступив до аспірантури при цьому ж навчальному закладі; в 1961 році захистив кандидатську, а в 1988 - дисертацію на ступінь доктора хабілітат. У 1990 році А.І. Касіян удостоєний звання професора.

Протягом 1960 – 1969 років працював на різних посадах в Академії наук Молдови. До 1976 року очолював факультет теоретичної механіки Кишинівського політехнічного інституту. 1976 - 1982 роки роботи в молдовській філії Інституту джерел струму Московської науково-промислової асоціації «Квант» на посаді керівного співробітника, а з часом - директора філії. У період з 1982 по 1 вересня 2016 року очолював кафедру теоретичної механіки Технічного університету Молдови. Від травня 1982 року і до дня смерті - професор департаменту теоретичної механіки цього ж університету.

Анатолій Іррадіонович Касіян був віце-головою ради з теоретичної фізики Академії наук Молдови, віце-головою спеціалізованої ради із захисту кандидатських і докторських дисертацій в галузі теоретичної фізики при АН Молдови, членом міжнародної редакційної ради міжнародного журналу «Термоелектрика» та інших періодичних наукових видань, керівником дослідницької групи численних науково-дослідних проєктів, в тому числі шести міжнародних.

У 1994 році А.І. Касіяна обрано академіком Міжнародної термоелектричної академії, а в 1999 - членом-кореспондентом Американо-Румунської Академії Наук і Мистецтв.

Відомого вченого-фізика неодноразово запрошували для читання теоретичних курсів в університетах та інститутах Франції, Ізраїлю, США. У 1996 і 2002 р проф. А. Касіян був запрошений на 2 тижні в Університет Ben-Gurion, Beer-Sheva, Ізраїль. У 1997, 1998 і 2000 році отримав запрошення на місяць в Університет Henri Poincare, Nancy, Франція. У 1999 р відвідав Office of Naval Research, Washington, SUA для подання технічного звіту; отримав запрошення протягом тижня в Університет Каліфорнії - Riverside в 2002 р, США; був в Observatoire des Nano et Micro Technologies в 2005 р, Париж, Франція, де на семінарі представив свої останні роботи. У 2013 р отримав запрошення до Університету Wuerzburg, Німеччина; в 2014 р - в Інститут фізики твердого тіла, Латвія, Рига; в 2015 р – в Інститут органічної хімії, Софія, Болгарія.

Наукові інтереси вченого були досить широкі. Вони стосувалися фундаментальних проблем теорії напівпровідників, явищ переносу і термоелектричних явищ в маломірних структурах, квантових ямах, термоелектричних властивостей квазіодномірних органічних кристалів.

Професор Касіян А.І. - автор понад двохсот наукових робіт, в тому числі двох монографій і шести підручників. Під його керівництвом захищено 6 докторських дисертацій в Технічному університеті Молдови і дві - в Алжирі.

---

Наукова, педагогічна, організаторська робота вченого Касіяна А.І. гідно оцінений. Він нагороджений медаллю «За доблесну працю», в 2004 році отримав звання Лауреата Національної Премії Молдови в галузі науки і техніки, в 2017 р нагороджений Почесним Золотим призом Міжнародної термоелектричної академії в номінації «За фундаментальний внесок в термоелектрику».

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН і МОН України виражають щирі співчуття рідним і близьким Анатолія Іррадіоновича, а також адміністрації Технічного Університету Молдови та Департаменту Теоретичною Механіки цього університету, поділитися з ними горем великої втрати.

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

До опублікування у фаховому журналі приймаються наукові праці, які ніколи не друкувалися раніше. Стаття має бути написана на актуальну тему, містити результати глибокого наукового дослідження, новизну та обґрунтування наукових висновків відповідно до мети статті (поставленого завдання).

Матеріали, що публікуються в журналу, підлягають внутрішньому та зовнішньому рецензуванню, яке здійснюють члени редакційної колегії та міжнародної редакційної ради журналу або фахівці відповідної галузі. Рецензування проводиться конфіденційно, У разі негативної рецензії чи наявності суттєвих зауважень стаття може бути відхилена або повернута авторові (авторам) на доопрацювання. У випадку, коли автор (автори) не погоджується(ються) з думкою рецензента, за рішення редакційної колегії може бути проведено додаткове незалежне рецензування. Після внесення автором змін відповідно до зауважень рецензента статті підписується до друку.

Редакційна колегія має право на відмову у публікації рукописів, що містять опубліковані раніше дані, а також матеріалів, які не відповідають профілю журналу або матеріалів досліджень, що були проведені з порушенням етичних норм (наприклад, конфлікти між авторами чи між авторами і організацією, плагіат і т. ін.). Редакційна колегія журналу залишає за собою право редагувати та скорочувати рукописи без порушення авторського змісту. Відхилені рукописи авторам не повертаються.

### Подання рукопису до журналу

Рукопис статті подається до редакції журналу в паперовому варіанті у двох примірниках та в електронному вигляді на електронному носії (диск, флешка). Електронний варіант статті повинен повністю відповідати паперовому варіанту. Рукопис має бути підписаний всіма співавторами або відповідальним представником.

В окремих випадках допускається замість електронного носія (диск, флешка) направляти статтю електронною поштою.

Рукописи подаються англійською мовою для англомовних авторів. Для російськомовних та україномовних авторів - англійською мовою і, відповідно, російською чи українською. Формат сторінок А4. Кількість сторінок – не більше 15 (разом з літературою та розширеними анотаціями). За узгодженням з редакцією число сторінок може бути збільшено.

До рукопису додається:

1. Офіційний лист-направлення, підписаний керівником установи, де виконувалась робота.
2. Ліцензійний договір про передачу авторського права (форму договору можна отримати в редакції журналу або завантажити з сайту журналу – [Договір.pdf](#)). Ліцензійний договір набуває чинності після прийняття статті до друку. Підписання ліцензійного договору автором(ами) означає, що вони ознайомлені і згодні з умовами договору.
3. Відомості про кожного з авторів – прізвище, ім'я, по-батькові повністю, посада, місце роботи, вчене звання, вчена ступінь, контактна інформація (телефон, адреса електронної пошти), код ORCID (за наявності). Відомості про авторів подаються:  
авторами з України трьома мовами – українською, російською та англійською;  
авторами з країн СНД двома мовами – російською та англійською;  
авторами з далекого зарубіжжя – англійською мовою.
4. Носій інформації з текстом статті, рисунками, таблицями, відомостями про авторів в електронному вигляді.
5. Кольорова фотографія автора(ів). Чорно-білі фотографії редакція журналу не приймає. При

числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться.

### **Вимоги до оформлення статті**

Стаття має бути структурована за такими розділами:

- *Вступ*. Містить постановку проблеми, актуальність обраної теми, аналіз останніх досліджень і публікацій, мета і завдання.

- *Виклад основного матеріалу* дослідження і отриманих результатів.

- *Висновки*, де підведені підсумки роботи і перспективи подальших досліджень у цьому напрямі.

- *Список використаної літератури*.

Перша сторінка статті містить інформацію:

1. у верхньому лівому куті – індекс УДК (для авторів з України та країн СНД);
2. прізвище(а) та ініціали, вчена ступінь та вчене звання автора(ів);
3. назва установи, де працює автор(и); поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти автора(ів);
4. назва статті;
5. анотація до статті – не більше 1 800 знаків. Анотація повинна відображати послідовну логіку опису результатів та описувати основні цілі дослідження, підсумовувати найбільш значимі результати;
6. ключові слова – не більше 8-ми слів.

*Текст* статті друкується шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1.2 на папері формату А4, вирівнювання по ширині. У статті не повинно бути переносів слів.

**Параметри сторінки:** «дзеркальні поля» верхнє поле – 2.5 см, нижнє поле – 2.0 см, всередині – 2,0 см, ззовні – 3,0 см, від краю до колонтитула верхнього та нижнього – 1.27 см.

**Графічні матеріали**, фотографії подаються кольоровими, як виняток чорно – білими, у форматах .orj чи .cdr, допускається у форматах .jpg чи .tif. За бажанням автора таблиці і частина тексту також можуть бути кольоровими.

*Рисунки* друкуються на окремих сторінках. Текст на рисунках повинен бути виконаний шрифтом 10 пт. На графіках одиниці виміру вказуються через кому. Рисунки нумеруються в порядку їх розташування в тексті, частини рисунків нумеруються літерами – а, б, .. На звороті рисунка олівцем пишеться назва статті, автор(автори), номер рисунка. Скановані рисунки і графіки вставляти не допускається.

*Таблиці* подаються на окремих сторінках та повинні бути виконані з використанням табличного редактора MSWord. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць недопустиме.

*Формули* необхідно набирати у редакторах формул Equation або MatType. Статті з формулами, вписаними від руки, до друку не приймаються. Необхідно давати визначення (дефініцію) величин, які вперше вживаються у тексті, а далі користуватись відповідним терміном.

*Підписи до рисунків і таблиць* друкуються в рукописі після списку літератури.

*Список використаних літературних джерел* наводиться у кінці статті. Посилання на літературні джерела нумеруються послідовно в порядку їх цитування у тексті статті. Посилання на неопубліковані та незавершені роботи недопустимі.

**Увага!** У зв'язку із включенням журналу до міжнародних бібліографічно-реферативних баз даних, список літератури має складатися з двох блоків: ЛІТЕРАТУРА і REFERENCES (ця вимога діє і для англomовних статей):

**ЛІТЕРАТУРА** – джерела мовою оригіналу, оформлені відповідно до українського стандарту бібліографічного опису ДСТУ 8302:2015. За допомогою VAK.in.ua (<http://vak.in.ua>) Ви можете автоматично, швидко і легко оформити Ваш «Список використаних джерел» відповідно до вимог Державної атестаційної комісії (ДАК) України та оформити посилання на наукові джерела в Україні зрозуміло та уніфіковано. У цьому порталі полегшено процедури оформлення наукових джерел при написанні Ваших публікацій, дисертацій та інших наукових робіт.

**REFERENCES** – той же список літератури, транслітерований в романському алфавіті (рекомендації за міжнародним бібліографічним стандартом APA-2010, правила до оформлення транслітерованого списку літератури References на сайті <http://www.dse.org.ua>, розділ для авторів).

**Для пришвидшення публікації статті просимо дотримуватись наступних правил:**

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
- ініціали та прізвище авторів;
- науковий ступінь, учене звання;

з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру;

- назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна), електронна адреса авторів;

з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру;

о назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заголовними буквами напівжирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретною і по можливості короткою;

- анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині українською чи російською (для україномовних та російськомовних авторів відповідно) та англійською мовами;

- ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;

- основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;

формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;

- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, використовувані символи повинні бути пояснені;

• рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і контрастними; осі графіків - паралельними до країв листка, усуваючи тим самим можливість появи зрушення кутів при масштабуванні; рисунки у журнал подаються кольоровими, чорно-білі - редакція журналу не приймає;

• таблиці розміщують по тексту. Ширина таблиці повинна бути на 1 см менша ширини рядка. Над таблицею вказують її порядковий номер, вирівнювання по правому краю. Нумерація таблиць

по всьому тексту статті наскрізна. Назва таблиці розміщується під її номером, вирівнювання по центру;

• список літератури наводять у кінці статті. Посилання на літературу вказують за текстом в квадратних дужках. Послідовність джерел у списку літератури має відповідати порядку їх згадування в тексті. Нижче наведені приклади різних типів посилань на літературу.

### **Приклади оформлення посилань на літературні джерела для ЛІТЕРАТУРИ**

#### Статті в журналах

Анатичук Л.І., Михайловський В.Я., Максимук М.В., Андрусак І.С. Експериментальні дослідження термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі. *Термоелектрика*. 2016. №4. С.84–94.

#### Книги

Анатичук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник*. Киев, Наукова думка, 1979. 768 с.

#### Патенти

Патент України № 85293. Анатичук Л.І., Лусте О.Я., Ніцович О.В. Термоелемент

#### Матеріали конференцій

Лисько В.В. *Современное состояние и ожидаемый прогресс в метрологии термоэлектрических материалов*. Материали XVII Международного форума по термоэлектричеству (14-18 мая 2017, г. Белфаст), Черновцы, 2017. 64 с.

#### Автореферати дисертацій

Кобилянський Р.Р. *Термоелектричні прилади для лікування захворювань шкіри.*: автореф. дис. фіз.-мат. наук. Чернівці, 2011. 20 с.

### **Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES**

#### Статті в журналах

Gorskiy P.V. (2015). Ob usloviakh vysokoi dobrotnosti i metodika poiska perpektivny sverhreshetochny termoelektricheskikh materialov [On the conditions of high figure of merit and methods of search for promising superlattice thermoelectric materials]. *Termoelektrichestvo - J.Thermoelectricity*, 3, 5 – 14 [in Russian].

#### Книги

Anatychuk L.I. (2003). *Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.

#### Патенти

Patent of Ukraine № 85293. Anatychuk L. I., Luste O.Ya., Nitzovych O.V. Thermoelements [In Ukrainian].

#### Матеріали конференцій

Rifert V.G.. Intensification of heat exchange at condensation and evaporation of liquid in 5 flowing-down films. In: *Proc. of the 9<sup>th</sup> International Conference Heat Transfer*. May 20-25, 1990, Israel.

#### Автореферати дисертацій

Mashukov A.O. *Efficiency hospital state of rehabilitation of patients with color cancer*. Phd (Med.) Odesa, 2011 [In Ukrainian].