

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK NAUKOWY POŚWIĘCONY
UPOWSZECHNIANIU WIEDZY FIZYCZNEJ



P O L S K I E T O W A R Z Y S T W O F I Z Y C Z N E

TOM I – ZESZYT 5–6 – STR. 163–292

LIPIEC – PAŹDZIERNIK 1950 R.

WYDANO Z ZASIŁKU DEPARTAMENTU NAUKI MINISTERSTWA SZKÓŁ WYŻSZYCH I NAUK

POSTĘPY FIZYKI wydawane są przez Polskie Towarzystwo Fizyczne jako dwumiesięcznik. Rocznie ukazuje się jeden tom w 6 zeszytach.

Maszynopisy prac należy nadsyłać pod adresem redaktora. Wszystkie ryciny mają być zaopatrzone w krótkie objaśnienia do wydrukowania pod nimi. O przyjęciu pracy do druku rozstrzyga komitet redakcyjny. Autorzy otrzymują 50 odbitek bezpłatnie (z prac przekraczających 16 stron tylko 25).

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor

Szczepan SZCZENIOWSKI, Poznań

Członkowie

Władysław KAPUŚCINSKI, Warszawa

Stefan PIENKOWSKI, Warszawa

Wojciech RUBINOWICZ, Warszawa

Adres Redakcji: Prof. Dr Szczepan SZCZENIOWSKI, Poznań, Grunwaldzka 6
Zakład Fizyki Doświadczalnej U. P.

Sprawy prenumeraty załatwia „Ruch” Oddział w Poznaniu
Poznań, Grunwaldzka 19

BADANIA WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNYCH CIAŁ STAŁYCH — W SZCZEGÓLNOŚCI FERROELEKTRYKÓW

I. Dielektryki stałe

§ 1. Pole wewnętrzne

Jeżeli ciało znajdzie się w zewnętrznym polu elektrycznym, ulega polaryzacji, tzn. zyskuje pewien moment elektryczny. Polaryzacja ta dochodzi do skutku w trojaki sposób:

Po pierwsze: polaryzuje się każdy atom na skutek deformacji powłoki elektronowej. Jest to *polaryzacja elektronowa*.

Po drugie: naładowane atomy zostają w polu przesunięte ze swych położenia pierwotnych; powstaje w ten sposób *polaryzacja atomowa*.

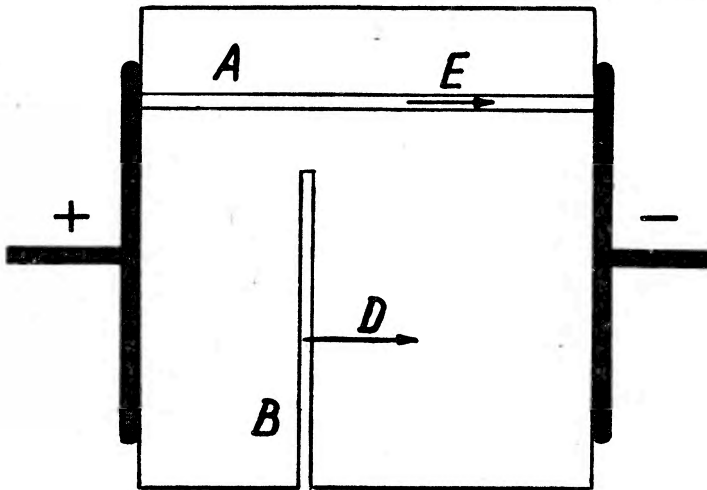
Po trzecie: jeśli ugrupowanie atomów w cząsteczce jest tego rodzaju, że „środki ciężkości” ładunków obu znaków nie schodzą się w jednym punkcie, wówczas cząsteczka jest dipolem trwałym mającym moment elektryczny (μ). Momenty te, gdy ciało nie znajduje się w zewnętrznym polu elektrycznym, nie są skierowane zgodnie i dlatego na ogół ciała nie wykazują *polaryzacji spontanicznej*. Natomiast w polu elektrycznym wytwarza się częściowe skierowanie osi dipoli molekularnych i powstaje w ten sposób *polaryzacja dipolowa*.

Wszystkie trzy rodzaje polaryzacji: elektronowa, atomowa i dipolowa, zależą w pierwszym rzędzie od natężenia pola elektrycznego, działającego na poszczególne atomy czy cząsteczki. Gdy ciało umieszczone jest w polu elektrycznym zewnętrznym o natężeniu \vec{E} , wówczas na poszczególne cząsteczki tego ciała działa pole na ogół silniejsze od \vec{E} , gdyż na wartość jego (\vec{F}) składa się oprócz tego pola jeszcze pole pochodzące od wszystkich innych spolaryzowanych cząsteczek (\vec{F}'):

$$\vec{F} = \vec{E} + \vec{F}' \quad (1)$$

Wartość \vec{F} nazywa się natężeniem pola wewnętrznego albo lokalnego. Należy ją odróżnić od natężenia, jakie potrafimy zmierzyć wewnątrz dielektryku przy pomocy choćby najmniejszych ale makroskopowych sond. Rezultat takiego pomiaru zależy od rodzaju szczeliny, jaką musimy zrobić w dielektryku dla wprowadzenia sondy.

Przypuśćmy, że okładki płaskiego kondensatora połączone są ze źródłem prądu o stałym napięciu (rys. 1). Między okładkami panuje pole o natężeniu \vec{E} . Wprowadźmy między okładki dielektryk. Napięcie nie zmieni się. Natomiast pomiar natężenia pola da teraz różne wyniki w zależności od rodzaju wycięcia, w któ-



Rys. 1. Pomiar E i D wewnątrz materii

rym umieścimy sondę. Jeżeli pomiar wykonamy w długim, cienkim kanaliku (A) wyciętym wzdłuż linii pola, to w wyniku otrzymamy dawną wartość E ; jeżeli natomiast pomiar zostanie wykonany w cienkiej płaskiej szczelinie (B), wyciętej prostopadle do linii pola, to otrzymamy inną wartość D , większą od E . Możemy wyrazić ją wzorem

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2)$$

lub też

$$\vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}_0; \quad (3)$$

ϵ oznacza stałą dielektryczną ciała, a \vec{P}_0 jego polaryzację dielektryczną. Elementarna elektrostatyka uczy, że ϵ jest stosunkiem

pojemności kondensatora wypełnionego dielektrykiem do pojemności tegoż kondensatora pustego, a \vec{P}_0 jest momentem elektrycznym kostki dielektrycznej o krawędzi 1 cm. Na moment ten składają się momenty molekularne wszystkich cząsteczek ośrodka. Jeśli dla prostoty przyjmimy, że jest ich jeden rodzaj, wówczas

$$\vec{P}_0 = n \alpha \vec{F}, \quad (4)$$

gdzie n jest liczbą cząsteczek w 1 cm³, a α — ich „zdolnością polaryzacyjną” (tzn. $\alpha \vec{F}$ — momentem indukowanym w cząsteczce). Jeżeli wzajemne odległości cząsteczek są znaczne w stosunku do ich rozmiarów (gazy, pary), można zaniedbać wpływ pól spolaryzowanych cząsteczek na wartość F i położyć $F = E$. Wówczas

$$\vec{P}_0 = n \alpha \vec{E}, \quad (5)$$

co wraz ze związkami (2) i (3) daje

$$\varepsilon - 1 = 4\pi n \alpha. \quad (6)$$

Dla substancji dipolowych α wyraża się znanym z teorii Debye'a wzorem:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (7)$$

gdzie α_0 jest tą częścią zdolności polaryzacyjnej, która wynika z udziału elektronów i jonów w polaryzacji, zaś $\frac{\mu^2}{3kT}$ — tą częścią zdolności polaryzacyjnej, która „zawdzięcza swe istnienie trwałym dipolom.

W materii zgęszczonej (w ciałach stałych i w cieczech) wartość F znacznie różni się od E . Wzory (2), (3) i (4) dają zamiast (6) związek

$$\varepsilon - 1 = 4\pi n \alpha \frac{F}{E}. \quad (8)$$

Aby z pomiarów stałej dielektrycznej ε dowiedzieć się czegoś o α , musimy znać wartość natężenia F pola wewnętrznego. Jest to ważne zagadnienie w badaniu dielektryków.

Cząsteczka dielektryku, umieszczonego w polu E , znajduje się w znacznie bardziej złożonych warunkach aniżeli sonda, umieszczona w kanalikach czy w szczelinie. Uproszczony, lecz zbliżony do prawdy obraz uzyskamy wyobrażając sobie, że cząsteczka znajduje się wewnątrz małej, jak ona sama, próżnej kuli. Wewnątrz takiej kuli panuje pole tylko nieco silniejsze od E ; dla kulki makroskopowej wyraża się ono z elektrostatyki wzorem:

$$\vec{G} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \vec{E} = g \vec{E}. \quad (9)$$

Lecz cząsteczka dielektryku znajduje się w jeszcze silniejszym polu, gdyż posiadając moment \vec{m} (indukowany + trwały $\vec{\mu}$) indukuje ładunki na „ścianach“ kulki, które wytwarzają nowe pole \vec{R} , zwane polem reakcji. Nie trudno obliczyć, że

$$\vec{R} = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{\vec{m}}{r^3}, \quad (10)$$

gdzie r jest promieniem kulki. W rezultacie

$$\vec{F} = \vec{G} + \vec{R}. \quad (11)$$

Taką metodę obliczenia F podał Onsager w r. 1936.

Jeżeli we wzorze (11) zamiast faktycznej wartości momentu cząsteczki m położymy wartość średnią $\bar{m} = \frac{P}{n}$, to otrzymamy

$$\vec{F} = \vec{E} + \frac{4\pi P}{3}, \quad (12)$$

lub

$$\vec{F} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \vec{E}. \quad (12a)$$

Jest to słynny wzór Lorentza określający pole wewnętrzne, od pięćdziesięciu lat stosowany przez fizyków. Wyprowadził go Lorentz na odmienną zresztą drodze. Zupełnie ściśle stosuje się on tylko do kryształu, którego atomy tworzą sieć kubiczną. Nie-

mniej z powodzeniem stosowany był ogólnie, nawet do cieczy niedipolowych i wobec doświadczenia zdał egzamin. Wzór (8) z polem Lorentza (12a) prowadzi do związku, znanego z jeszcze dawniejszej teorii Mossottiego:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \alpha. \quad (13)$$

W połączeniu ze wzorem Debye'a (7) stosowany był do roztworów ciał dipolowych w niedipolowych rozpuszczalnikach.

Krytyka wzorów Lorentza i Onsagera stanowi już obszerną literaturę. Obie metody obliczania pola wewnętrznego mają swoich zwolenników i przeciwników. Trudno zaprzeczyć, że metoda Onsagera jest ogólniejsza od metody Lorentza, ale i ona nastrocza wątpliwości, choćby z powodu traktowania otoczenia cząsteczki jako ośrodka ciągłego.*)

Wzór Lorentza kryje w sobie pewną trudność, która prowadzi do tzw. „katastrofy“. Oto wyznaczona ze wzoru (7) i (13) stała dielektryczna wyraża się wzorem:

$$\varepsilon = 1 + \frac{3 T_c}{T - T_c} \left(1 + \frac{3 k T \alpha_0}{\mu^2} \right), \quad (14)$$

w którym

$$T_c = \frac{4 \pi n \mu^2}{9 k \left(1 - \frac{4 \pi}{3} n \alpha_0 \right)} \quad (14a)$$

ma znaczenie pewnej temperatury krytycznej, takiej że gdy $T \rightarrow T_c$ (przy $T > T_c$), wówczas $\varepsilon \rightarrow \infty$. Tego rodzaju katastrofalny wzrost stałej dielektrycznej powinien zdarzyć się w pobliżu temperatury T_c , która np. dla wody ($\mu = 1,84 \cdot 10^{-18}$) wynosi 1200°K ! Ciało takie w temperaturze pokojowej powinno być w stanie podobnym do stanu ferromagnetycznego, tj. spontanicznej polaryzacji. Temperaturę krytyczną można wprowadzić znacznie obniżyć, zakładając istnienie asocjacji dipolowej prowadzącej do tworzenia się agregatów o zmniejszonym momencie elektrycznym. Niemniej trudność pozostanie, nie każde bowiem ciało, nawet w niskiej temperaturze,

*) W Polsce do gorących zwolenników metody Onsagera należał śp. prof. Zakrzewski. Ale i on miał poważne zastrzeżenia, czemu dał wyraz razem z autorem w dwóch wspólnych publikacjach (31).

wykazuje własności „ferroelektryczne“. Przeciwnie, tego rodzaju ciała należą do ciał wyjątkowych; a że nie posiadają na ogół sieci kubicznej, nie stosuje się do nich wzór Lorentza-Mossottiego (13), z którego owa „katastrofa“ wynika.

§ 2. *Krystaliczna budowa ciała stałego*

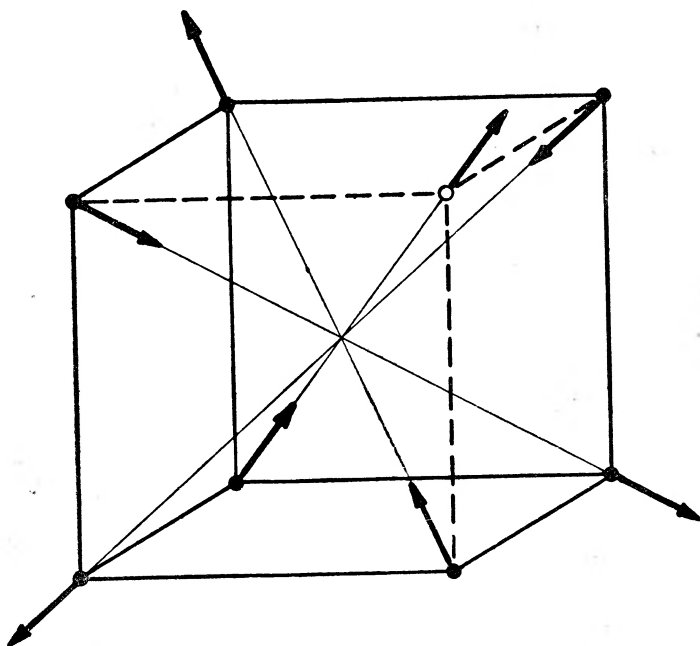
Ciało stałe jest zbiorem atomów, jonów lub cząsteczek (molekuł), zgrupowanych w geometrycznie uporządkowanym układzie zwanym siatką krystaliczną. Np. diament, karborund są kryształami zbudowanymi z atomów węgla, względnie węgla i krzemu. Typowym przykładem sieci jonowej jest sól kuchenna, jak również inne chlorki, tlenki, siarczki itp. Sole bardziej złożone, szczególnie kwasów organicznych, tworzą sieć jonowo-molekularną. Natomiast ciała organiczne, jak stały benzen, parafina itd. tworzą sieć molekularną. Te elementarne składniki kryształu tworzą pewne najmniejsze elementarne komórki, które w kryształach powtarzają się z przestrzenną periodycznością.

Niekiedy tylko ciało stałe ma postać jednolitej sieci przestrzennej, w całej rozciągłości prawidłowej. Jednolitą sieć tworzą najczęściej tylko bardzo drobne fragmenty ciała stałego: noszą one nazwę mikrokryształów. W większej masie ciało krystaliczne stanowi zlepek mikrokryształów, bezładnie skierowanych i bezładnie rozmieszczonych. Mówimy, że ciało takie jest *polikrystaliczne*. Jeżeli ciało, na skutek specjalnych warunków (czyli „hodowania“) uzyskało postać pojedynczego kryształu, nazywamy je „monokryształem“.

Monokryształy i mikrokryształy stanowią wprawdzie prawidłową i jednolitą sieć przestrzenną, nie jest ona jednak idealna, tj. pozbawiona jakichkolwiek usterek w regularnym, geometrycznym ułożeniu atomów. Przede wszystkim zjawisko wzajemnej dyfuzji dwóch ciał krystalicznych, jak i zjawisko autodyfuzji (badanej obecnie metodą promieniotwórczych izotopów), wskazują, że atomy sieci przestrzennej mogą niekiedy opuszczać swe normalne miejsca, pozostawiając po sobie luki, i zajmować nowe położenia pomiędzy atomami normalnej sieci. Zarówno owe wytracone atomy, jak i powstałe po nich luki, mogą wędrować poprzez całą sieć przestrzenną kryształu; przypomina to ruch cząsteczek w gazie, jednak znacznie spowolniony. W *kryształach rzeczywistych* dostrzegamy, głównie dzięki promieniom X, *kryształ idealny*; inne metody każą nam w nim dostrzec również swego rodzaju gaz.

W kryształach o sieci atomowej czy jonowej uporządkowanie polega na obsadzeniu pewnych miejsc sieci przestrzennej przez atomy czy jony; jest to porządek *rozmieszczenia*. Oprócz tego typu porządku występuje w kryształach molekularnych jeszcze inny typ porządku, mianowicie uporządkowanie kierunków osi molekularnych; jest to *uporządkowanie kierunkowe*.

Jako przykład weźmy kryształ zestalonego w niskiej temperaturze chlorowodoru, HCl (p. krzep. — 112° C). W przeciwieństwie



Rys. 2. Elementarna komórka kryształu HCl

do NaCl ma on wybitnie charakter molekularny, tzn. składa się z cząsteczek H:Cl, których środki mas tworzą sieć przestrzenną. Struktura tej sieci nie jest dokładnie znana, z powodu niemożności określenia położenia atomów H za pomocą promieni X. Bonn i Kornfeld (8) przypuszczają, że sieć kryształu HCl jest kubiczna. Dla zapewnienia temu układowi trwałej równowagi wystarczy przyjąć, że osie cząsteczek HCl skierowane są wzdłuż czterech przekątni elementarnej komórki w ten sposób, że zwroty ich są te same na końcach przekątni, a przeciwne w sąsiadujących ze sobą narożach (rys. 2). W układzie tym moment elektryczny $\vec{\mu}$

każdej cząsteczki skierowany jest wzdłuż wektora \vec{E}_0 pola elektrycznego, wytworzonego przez wszystkie pozostałe cząsteczki; i ta właśnie okoliczność zapewnia trwałość porządku orientacji.

Taki stan równowagi może istnieć tylko w dostatecznie niskich temperaturach. W temperaturach wyższych osie cząsteczek wykonują coraz żywsze ruchy oscylacyjno-rotacyjne dookoła położenia równowagi. Jeśli odchylenie cząstki od położenia równowagi wynosi Θ , to wzrost jej energii potencjalnej będzie, wobec małości kąta Θ

$$E_0 \mu (1 - \cos \Theta) = 2 E_0 \mu \sin^2 \frac{\Theta}{2} \cong \frac{1}{2} E_0 \mu \Theta^2.$$

Wartość ta, średnio biorąc, jest rzędu wielkości kT , zatem

$$\overline{\Theta^2} = \frac{2kT}{\mu E_0}, \quad (15)$$

gdzie podwójna kreska nad Θ^2 oznacza średnią statystyczną kwadratu kąta. Istotnie, kąt Θ jest mały. Jeśli bowiem położymy na rząd wielkości E_0 wartość $\frac{\mu}{a^3}$ ($\mu \cong 10^{-18}$ j. c. g. s. — moment dipolowy cząsteczki, $a \cong 2.10^{-8}$ cm — stała siatki), to otrzymamy $\mu E_0 = \frac{\mu^2}{a^3} = 10^{-15}$ erg, podczas gdy dla temperatury pokojowej $kT = 4,10^{-14}$ erg. Dopiero dla bardzo wysokich temperatur Θ może tak znacznie wzrosnąć, że przekroczy wartość π i wówczas rotacyjne oscylacje cząsteczek przechodzą w pełne rotacje, tym swobodniejsze, im temperatura jest wyższa. Ale dla tego wypadku wzór (15) nie może mieć zastosowania, gdyż ograniczony jest do małych Θ .

W ogólnym wypadku zastosować należy znaną metodę *Langevina-Debye'a*. Założymy na razie, że cząsteczka znajduje się pod wpływem stałego pola \vec{E}_0 . Wykonuje ona oscylacje dookoła położenia równowagi, zakłócone ruchem cieplnym. Średnia statystyczna wartość $\cos \Theta$ wynosi, w myśl teorii *Langevina-Debye'a* (3):

$$\overline{\overline{\cos \Theta}} = \frac{\overline{m}}{\mu} = L(x_0), \quad (16)$$

gdzie \overline{m} oznacza średnią statystyczną składowej momentu elektrycznego cząsteczki na kierunku \vec{E}_0 , a L — funkcję Langevina

$$L(x_0) = \operatorname{ctgh} x_0 - \frac{1}{x_0},$$

której argument jest

$$x_0 = \frac{\mu E_0}{kT} = \frac{W_0}{kT} \quad (16a)$$

($W_0 = \mu E_0$ jest energią potencjalną dipola, obróconego o kąt prosty od kierunku równowagi). Dla dużych wartości μE_0 w stosunku do kT , tj. dla $x_0 \gg 1$, mamy w przybliżeniu $L(x_0) = 1 - \frac{1}{x_0}$. Z drugiej strony $\cos \Theta = 1 - \frac{1}{2}\Theta^2 + \dots$. Stąd otrzymujemy dla tego wypadku dawny wzór (15).

§ 3. Istota „punktu Curie” w dielektrykach stałych

Opisany wyżej mechanizm daje obraz dość słabo zbliżony do rzeczywistości, przede wszystkim dla tego, iż pole \vec{E}_0 wytworzone przez dipole uważaliśmy za stałe. W rzeczywistości dipole otoczenia wykonują takie same oscylacje, jak i dipol rozważany. W rezultacie wektor \vec{E}_0 oscyluje dookoła pewnej osi, a pole działające na rozważaną cząsteczkę jest słabsze. Najprostsze założenie, jakie się czyni, polega na tym, że pole to (E) uważamy za proporcjonalne do średniego momentu \overline{m} cząsteczek, a więc do $\overline{\cos \Theta}$;

$$E = E_0 \overline{\cos \Theta}, \quad (17)$$

czyli

$$W = W_0 \overline{\cos \Theta}. \quad (17a)$$

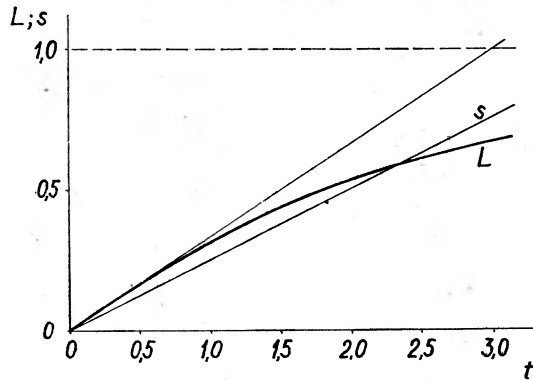
Wartość W wstawiona do (16a) zamiast W_0 daje nowy argument funkcji Langevina $x = \frac{W}{kT} = x_0 \overline{\cos \Theta}$ i zamienia równanie (16) w równanie następujące:

$$\overline{\cos \Theta} = L(x_0 \overline{\cos \Theta}). \quad (18)$$

Oznaczmy $\overline{\cos \Theta} = s$ i nazwijmy s czynnikiem współdziałania (kooperacji); mamy:

$$s = \operatorname{ctgh} x_0 s - \frac{1}{x_0 s}. \quad (19)$$

Na skutek tego zabiegu, równanie (19) dokładniej (aczkolwiek również w stopniu bardzo przybliżonym) opisze ruch oscylacyjno-rotacyjny dipoli w zależności od temperatury. Równanie to jest analogiczne do znanego równania Bragga-Williams'a, opisującego przejście od uporządkowania do bezładności w sieci krystalicznej.



Rys. 3. Graficzne rozwiązanie równania (19)

licznej stopu metali. Wynika z niego istnienie pewnej krytycznej temperatury, zwanej „punktem Curie”. Podobną właściwość posiada również równanie (19).

Oznaczmy mianowicie w tym równaniu argument funkcji L literą t : $t = x_0 s$; wówczas równanie

$$s = \operatorname{ctgh} t - \frac{1}{t}. \quad (20)$$

ma rozwiązanie niezerowe tylko wtedy, gdy prosta

$$s = \frac{1}{x_0} t$$

przecina się z krzywą Langevina

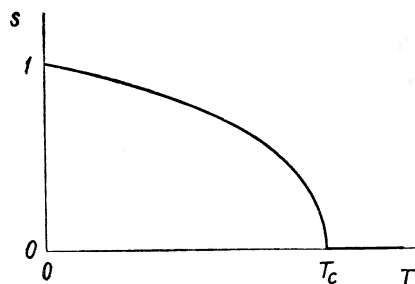
$$L(t) = \operatorname{ctgh} t - \frac{1}{t}$$

(rys. 3). Ma to miejsce tylko wtedy gdy

$$\frac{1}{x_0} \ll \frac{1}{3},$$

czyli gdy $x_0 \gg 3$, ponieważ tangens kierunkowy stycznej do krzywej Langevina w punkcie zerowym wynosi $1/3$. Gdy x_0 malejąc zbliża się ku wartości 3, wartość s zmniejsza się w sposób ciągły od 1 do 0, spadając jednak do 0 dość nagle, gdy $x_0 \rightarrow 3$. Dla wartości x_0 mniejszych od 3 wartość s pozostaje stałe zerem. Czynnik współdziałania spada do wartości zerowej dla $x_0=3$, czyli dla

$$\frac{W_0}{kT_c} = 3,$$



Rys. 4. Zależność s od temperatury

gdzie T_c oznacza temperaturę krytyczną, dla której $s=0$. Jest to właśnie „punkt Curie“:

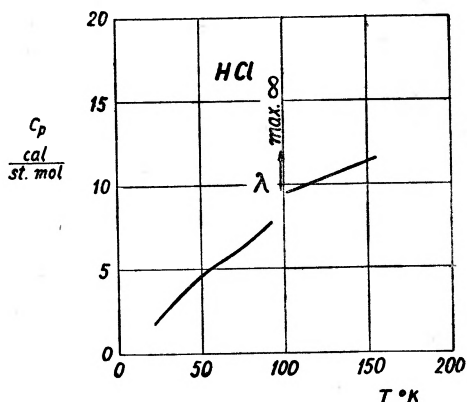
$$T_c = \frac{W_0}{3k}. \quad (21)$$

Zależność s od T ilustruje rys. 4. Interpretacja fizyczna tej zależności jest następująca: Poniżej punktu Curie osie cząsteczek wykonują ruchy oscylacyjne dookoła pewnych osi równowagi, stałych względem kierunków krystalograficznych; świadczy o tym niezerowa wartość $s = \cos \Theta$. Parametr ten jest więc wyrazem istnienia w kryształach sił kierujących o dużym zasięgu. Spada on nagle do zera w punkcie Curie. Oznacza to zniknięcie sił kierujących o dużym zasięgu, a z nim stałych osi równowagi, uporządkowanych w pewien sposób w stosunku do osi krystalograficznych. Nie oznacza to bynajmniej, że cząsteczki są teraz zupełnie swobodne. Przeciwnie, siły wzajemnego sprzężenia czą-

steczek pozostają, ale ograniczają się tylko do najbliższych sąsiadów, wobec czego kierunki wewnętrzznego pola są zmienne w czasie i rozrzucone bezładnie. Uporządkowanie działania kierującego, istniejące poniżej punktu Curie, znika nagle w punkcie Curie. Jest to zjawisko analogiczne do topnienia, w którym znika uporządkowanie (dalekiego zasięgu) w rozmieszczeniu cząsteczek. Dla tego zniknięcie uporządkowania kierunkowego w kryształach nazywamy za Frenklem (8) „topnieniem rotacyjnym“.

§ 4. Anomalie cieplne i dielektryczne w ciałach stałych

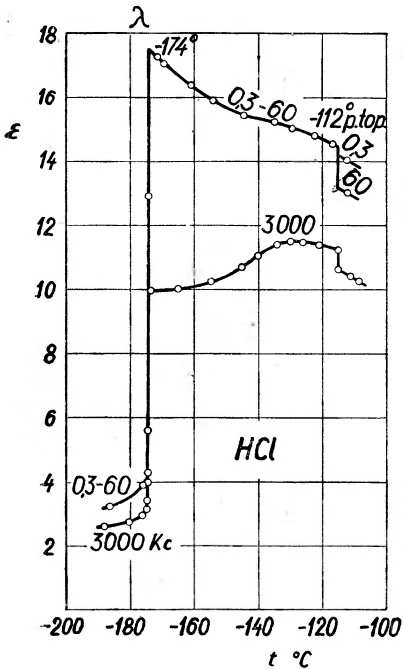
Zjawisko topnienia rotacyjnego może bardzo znacznie wyprzedzać topnienie zwykłe i objawia się w wielu ciałach, np. w stałym chlorowodorze, gwałtownym skokiem ciepła właściwego, któremu



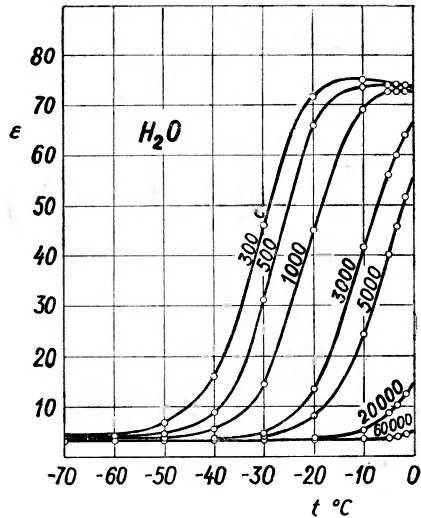
Rys. 5. Ciepło właściwe zest. HCl w zależności od temp. W punkcie λ — gwałtowny niemierny wzrost (Giauque i Wiebe, (9))

towarzyszy pochłonięcie ciepła topnienia rotacyjnego (rys. 5). Dzieje się to w temperaturze ok. 99°K (-174°C), podczas gdy topnienie zwykłe ma miejsce w temperaturze -112°C . W tym osobliwym punkcie przemiany, zwanym także punktem λ , stała dielektryczna stałego HCl doznaje gwałtownego skoku od wartości ok. 3 do wartości 17, przy częstotliwości 60 Kc (rys. 6). Powyżej temperatury 99°K dipole w znacznej mierze posiadają swobodę ruchu rotacyjno-oscylacyjnego, podobnie jak w cieczy, mimo że ich środki ciężkości uwięzione są w narożach sieci krystalicznej. Uwięzienie to znika w temperaturze topnienia, przez co swoboda rotacyjna

dipoli już więcej się nie zwiększa, gdyż stała dielektryczna nie wzrasta. Przeciwnie, w punkcie topnienia spada do niższej wartości na skutek zwiększenia objętości ciała w czasie topnienia (zmniejszenie n —liczby cząsteczek w 1 cm^3 ciała), które na ogół wynosi ok. 10% .



Rys. 6. St. diel. HCl; λ —
topnienie rotac.; — 112° C —
topnienie zwykłe
(Smyth i Hitchcock, (25))

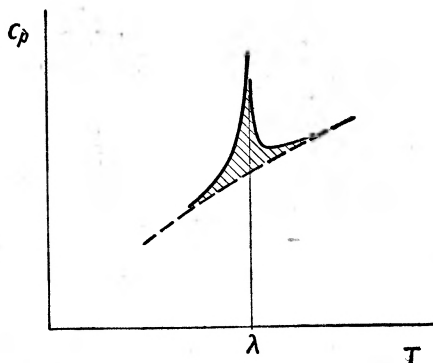


Rys. 7. Zależność st. diel. lodu od
temp. dla różnych częstości (Smyth
i Hitchcock, (25))

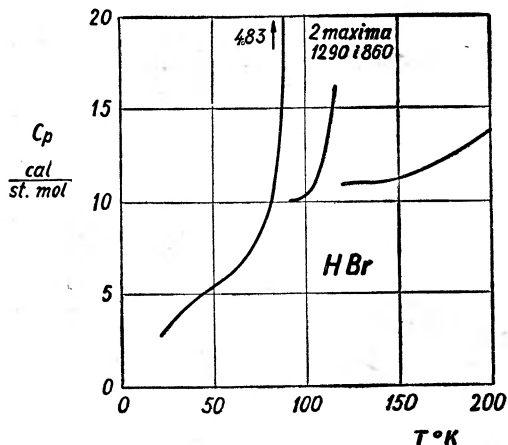
Osobliwością tej anomalii jest zależność od częstości: dla większej częstości (3000 Kc) stała dielektryczna zestalonego HCl, szczególnie powyżej punktu λ , jest znacznie niższa. Podobnie zachowuje się lód poniżej temperatury krzepnięcia (rys. 7). Nie występuje tu jednak określony punkt λ . Być może w związku z tym lód nie ujawnia żadnej anomalii w przebiegu ciepła właściwego w zależności od temperatury. Niektórzy fizycy sądzą, że w lodzie cząsteczki H_2O mogą wykonywać ruchy rotacyjne aczkolwiek „z trudnością”, inni przypisują powyższe anomalie prze-

mieszczeniom jonu wodorowego od jednej pozycji równowagi do drugiej, pomiędzy dwoma atomami tlenu w siatce krystalicznej.

Anomalny przebieg ciepła właściwego i stałej dielektrycznej znaleziono w bardzo wielu ciałach w stanie stałym: w tlenie,



Rys. 8. Anomalia ciepła właściwego charakterystyczna dla przemiany II rodzaju

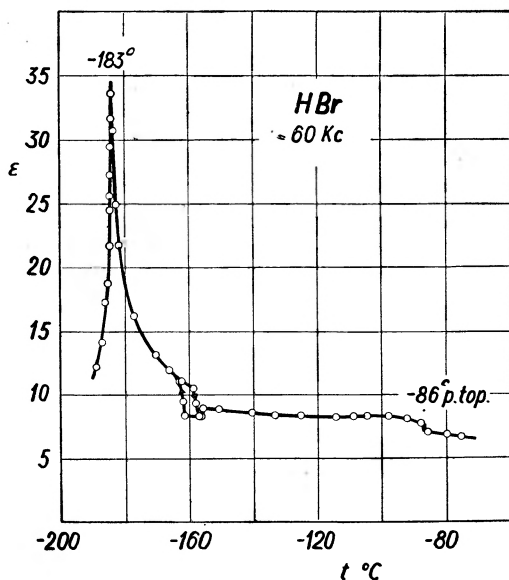


Rys. 9. Ciepło właściwe HBr (Giauque i Wiebe, vid. (9)) wykazuje trzy bardzo wysokie maxima: jedno w temperaturze ok. 90°K, dwa inne w okolicy 120°K.

tlenku węgla, arsenowodorze, siarkowodorze, bromo- i jodowodorze, w solach amonowych itd. Wszystkie te ciała wykazują jeden lub więcej punktów λ .

Na przykładzie stałego HCl widzieliśmy typową anomalię ciepła właściwego i stałej dielektrycznej, charakterystyczną dla tzw. przemiany fazowej I rodzaju, której towarzyszy pochłonięcie ciepła przemiany.

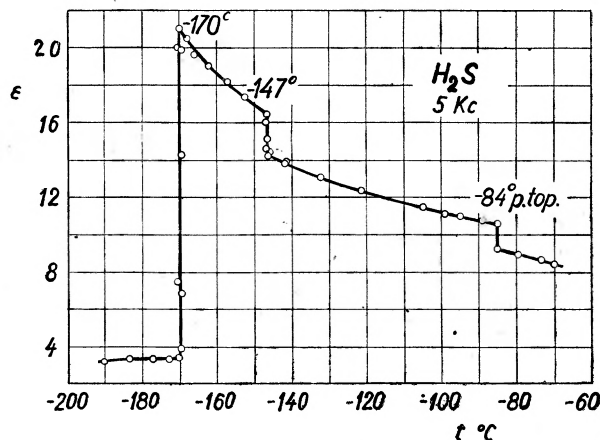
Zupełnie inny typ anomalii reprezentują te ciała, których ciepło właściwe w punkcie λ wykazuje wysokie maksimum (linia górna rys. 8), lecz tuż za tym punktem spada do wartości normalnej (linia dolna). Jest to cecha charakterystyczna tzw. przemiany II rodzaju. Z punktu widzenia termodynamicznego można ją traktować, jako przemianę I rodzaju odbywającą się nie w określonej temperaturze T , lecz w przedziale temperatur ΔT . Ciepło tej przemiany mierzyłoby się polem zakreskowanym na rysunku. Tego rodzaju przemianę znajdujemy w solach amonowych, w bromowodorze (rys. 9) itd. Podobny przebieg wykazuje w bromowodorze stała dielektryczna w okolicy temperatury 90°K (-183°C) (rys. 10). Osobliwą jest rzeczą, że w bromowodorze istnieje jeszcze



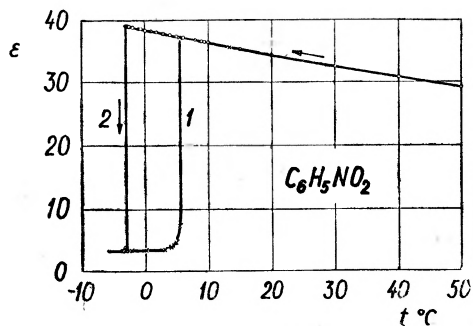
Rys. 10. Anomalie stałej dielektrycznej HBr (Smyth i Hitchcock, (25))

inny punkt λ w temperaturze ok. -160°C (dwa maxima C_p). W punkcie tym stała dielektryczna wykazuje skok połączony z histerezą termiczną, tzn. z różnym przebiegiem dla temperatur rosnących i malejących. Podobnie dwie nieciągłości stałej dielektrycznej znajdujemy w siarkowodorze (rys. 11). O ile istnienie jednego punktu przemiany zostało przez teorię wytłumaczone w dość zadowalający sposób (p. niżej), to istnienie anomalii liczniejszych nie jest jeszcze, mimo prób, wyjaśnione. Badania rentgenowskie wska-

zują, że w punkcie przemiany zmienia się na ogół struktura siatki krystalicznej, mianowicie powyżej punktu przemiany jest kubiczna lub hexagonalna (co odpowiadałoby układowi ścieśnionych kul), tymczasem poniżej punktu przemiany jest mniej symetryczna. Fakt ten byłby w zgodzie z teorią o wyzwaniu rotacji cząste-



Rys. 11. Anomalie stałej dielektrycznej H_2S (Smyth i Hitchcock, (25))

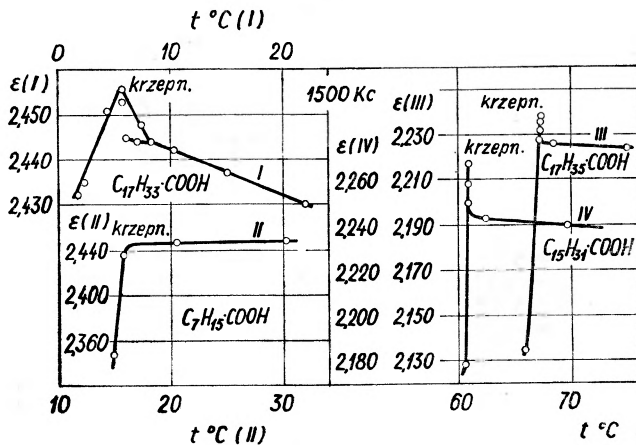


Rys. 12. Stała dielektryczna nitrobenzenu przy krzepnięciu. 1 — krzepnięcie w normalnej temperaturze $5,66^{\circ}\text{C}$; 2 — krzepnięcie z przechłodzeniem (A. Piekara, (16))

czek w punkcie przemiany, albowiem na skutek rotacji pole sił wywieranych przez cząsteczkę nabywa symetrii dookoła punktu obrotu cząsteczki i w ten sposób udziela symetrii siatce.

Większość cieczy dipolowych, gdy temperatura obniża się do punktu krzepnięcia, zachowuje się w ten sposób, iż stała dielektryczna rośnie, a w punkcie krzepnięcia spada nagle do niskiej

wartości. Przykład takiego przebiegu stałej dielektrycznej widzimy na rys. 12 dla nitrobenzenu. Taki przebieg wskazuje, iż topnienie ciała stałego w tym wypadku zbiega się z uwalnianiem rotacyjnych stopni swobody cząsteczek, czyli z „topnieniem rotacyjnym”. To samo stosuje się do wypadku, gdy ciecz zostanie przechłodzona i krzepnie w temperaturze niższej od punktu krzepnięcia. I w tym wypadku stała dielektryczna w momencie krzepnięcia nagle spada do małej wartości.



Rys. 13. Anomalia przy krzepnięciu wyższych kwasów tłuszczowych (B. Piekara (18))

Chciałbym wspomnieć jeszcze o jednej anomalii, występującej dokładnie w punkcie krzepnięcia. Mianowicie Errera znalazł, że stała dielektryczna kwasu octowego w punkcie krzepnięcia zrazu rośnie, poczem spada do normalnej wartości dla ciała stałego. Anomalia ta występuje tylko dla niskich (słyszalnych) częstości, nie występuje dla częstości radiowych. Podobna anomalia, ale dla wysokich częstości (~ 1 Mc), została znaleziona przez B. Piekarę (18) w wyższych kwasach tłuszczowych: palmitynowym, stearynowym i oleinowym, przy czym w tym ostatnim anomalia rozciąga się na kilka stopni. Być może, że krzepnięcie poprzedza przejściowy stan „koloidalnej asocjacji” (Errera), która prowadzi do swobodnych agregatów o zwiększonym momencie; zwiększa się w ten sposób stała dielektryczna, ale spada wkrótce do wartości dla ciała stałego, gdy agregaty te zostaną zamrożone w sieci krystalicznej.

§ 5. Szkic teorii Fowlera

Anomalia ciepła właściwego i stałej dielektrycznej w ciałach stałych daje się w zasadzie wytłumaczyć istnieniem ruchu obrotowego cząsteczek w sieci krystalicznej. Idea ta pochodzi od Paulinga (15). Rozszerzył ją Frenkel (8) i przemianę fazową w punkcie Curie opisał jako „rotacyjne topnienie”. Ciepło właściwe obliczył Fowler (6); on też dał próbę teorii stałej dielektrycznej ciał stałych, w szczególności anomalii w punkcie Curie, towarzyszącej przemianie II rodzaju. Teorię tę zmodyfikował Frank (7) i uzyskał wytłumaczenie anomalii, towarzyszącej przemianie I rodzaju.

Poniżej naszkicuję główną myśl teorii Fowlera, nie wdając się w szczegóły rachunków. Teorii Franka poświęcony będzie następny paragraf.

W temperaturze dostatecznie niskiej cząsteczki wykonują ruchy rotacyjno-oscyłacyjne dookoła osi równowagi. Energia potencjalna cząsteczki jest $-W \cos \Theta$, gdzie Θ oznacza kąt pomiędzy osią cząsteczki a osią równowagi. Całkowita energia cząsteczki w formie Hamiltona wyraża się wzorem:

$$H = \frac{1}{2A} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \Theta} \right) - W \cos \Theta \quad (22)$$

(A — moment bezwładności względem osi cząsteczki, p_θ i p_φ — składowe momentu ilości ruchu w układzie współrzędnych sferycznych). Przy pomocy tego wzoru oblicza się całkę stanu:

$$f(T) = \frac{1}{h^2} \int \int \int \int e^{-\frac{H}{kT}} dp_\theta dp_\varphi d\Theta d\varphi \quad (23)$$

i otrzymuje się

$$f(T) = \frac{8\pi^2 AkT}{h^2} \frac{\sinh x}{x}, \quad (24)$$

gdzie

$$x = \frac{W}{kT}. \quad (24a)$$

Według znanych z mechaniki statystycznej wzorów oblicza się energię związaną z ruchem rotacyjno-oscyłacyjnym cząsteczek:

$$E_{rot} = NkT^2 \frac{d}{dT} \ln f(T), \quad (25)$$

a stąd ciepło właściwe, związane z tym ruchem:

$$C_{rot} = \frac{\partial E_{rot}}{\partial T} = Nk \left(2 - \frac{x^2}{\sinh^2 x} \right). \quad (26)$$

Przebieg C_{rot} w zależności od temperatury, według powyższego wzoru nie wykazuje żadnych nieciągłości, jakie ujawnia doświadczenie. Nic dziwnego, gdyż teoria nie uwzględniła dotychczas wzajemnej zależności oscylujących dipoli od siebie. Innymi słowy zamiast stałej wartości W należy wprowadzić wartość zmienną, zgodnie ze wzorem (17a):

$$W = W_0 \overline{\cos \Theta} = W_0 s. \quad (27)$$

Tę właśnie wartość $W_0 s$ stosuje Fowler zamiast W w swej teorii. Otrzymane równanie na s jest równaniem typu Bragga i Williamsa, prowadzącym do istnienia punktu Curie. Z równania (25), w którym argumentem jest $x = \frac{W_0 s}{kT}$, oblicza się

$$C_{rot} = \frac{\partial E_{rot}}{\partial T}.$$

Okazuje się, że w ostatnim równaniu pojawia się nieciągłość w punkcie Curie, zależna zresztą od pewnych dodatkowych warunków, o których nie będziemy już mówili. Zgodność z doświadczeniem jest raczej jakościowa niż ilościowa.

Przy pomocy tej samej całki stanu, wyrażonej wzorem (23), oblicza się również polaryzację dielektryczną ciała umieszczonego w zewnętrznym polu elektrycznym. Do obliczenia tego trzeba zrobić jednak pewne założenia co do rozmieszczenia kierunków równowagi cząsteczek dipolowych, tzn. kierunków dookoła których odbywają się oscylacje dipoli. Dla wszystkich cząsteczek kierunek nie może być ten sam, bo wówczas wystąpiłaby polaryzacja bez zewnętrznego pola elektrycznego, czyli polaryzacja spontaniczna. Fowler robi najprostsze przypuszczenie, że $1/2 n$ cząsteczek znajduje się w polu $-\frac{W}{\mu}$ (tzn. że ich energia potencjalna wynosi $-W \cos \Theta$) i $1/2 n$ w polu $+\frac{W}{\mu}$ (tzn. energia potencjalna wynosi

+ $W \cos \Theta$). Jeśli w zewnętrznym polu elektrycznym na cząsteczki działa wektor \vec{F} pola lokalnego o kierunku $\Theta=0$, to uzyskują one dodatkową energię potencjalną $-\mu F \cos \Theta$. Fowler konstruuje nową całkę stanu f , z której oblicza polaryzację

$$P = nkT \frac{\partial}{\partial F} \ln f. \quad (38)$$

Stąd i ze związku (5) oblicza się średnią zdolność polaryzacyjną α cząsteczki; porównanie jej z wartością dla swobodnych dipoli $\left(\frac{\mu^2}{3kT}\right)$ daje tzw. czynnik redukcyjny R :

$$R = \frac{\alpha}{\frac{\mu^2}{3kT}}. \quad (39)$$

Rachunek przy powyższych założeniach daje w wyniku:

$$\alpha = \frac{\mu^2}{kT} \left(\frac{k^2 T^2}{W^2} - \frac{1}{\sinh \frac{W}{kT}} \right). \quad (30)$$

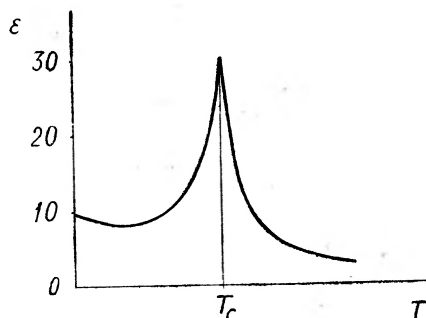
Jeśli W uważać za stałe, to α jako funkcja T nie wykazuje żadnych nieciągłości i skoków. Dopiero jeśli przyjąć jej zmienność w wyniku wzajemnego oddziaływania cząsteczek, tj. położyć $W_0 s$ zamiast W , gdzie s spełnia równanie typu Bragg'a-Williamsa, pojawia się punkt Curie z ostrym szczytem charakterystycznym dla przemiany II rodzaju.

Fowler rozszerzył swoją teorię na wypadek, gdy kierunki równowagi dipoli, tzn. kierunki działania sił międzycząsteczkowych w kryształach, rozmieszczone są w przestrzeni równomiernie, jak np. w ciele polikrystalicznym. Wyniki pokrywają się z teorią Debye'a (4) dla cieczy (tzw. drugą teorią z r. 1935), w której ciecz traktowana jest jako zespół agregatów cząsteczek, wykazujących strukturę krystaliczną. Czynnik redukcyjny polaryzacji wyraża się w tej teorii wzorem¹⁾:

¹⁾ Wzór ten nie czyni jednak zadość wymogom doświadczenia i trzeba było oprócz sprzężenia Fowlera-Debye'a przyjąć istnienie drugiego sprzężenia, o krótkim zasięgu, aby zdać sprawę ze zjawisk orientacji molekularnej w cieczach dipolowych [A. Piekara (17)].

$$R = 1 - \left(\frac{\bar{m}}{\mu} \right)^2 = 1 - L^2 \left(\frac{W}{kT} \right). \quad (31)$$

Zastosowane w tym wypadku warunki współdziałania typu Bragg-Williamsa prowadzą do zależności ε od temperatury charakterystycznej dla przemiany drugiego rodzaju. Zależność tę wyobraża rys. 14. Przebieg krzywej przypomina anomalię stałej dielektrycznej, jaka zachodzi w stałym HBr (rys. 10).



Rys. 14. Jedna z krzywych wyobrażających zależność ε od temperatury w teorii Fowlera. W punkcie Curie (T_c) ostre maximum stałej dielektrycznej.

§ 6. Szkic teorii Franka

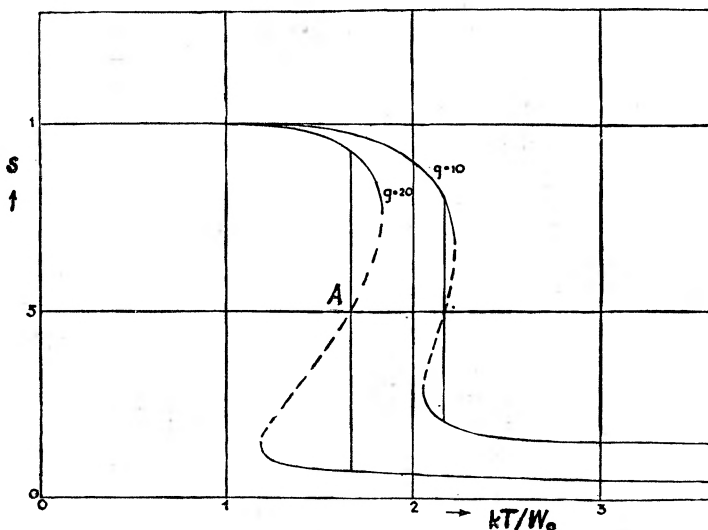
Wytłumaczenie anomalii jaka zachodzi w stałym HCl (rys.6) w związku z przemianą pierwszego rodzaju wymaga odmiennych założeń. Frank (7) zakłada, że cząsteczka może ulec „zamrożeniu“ w określonym kierunku, któremu — w stosunku do swobodnych cząsteczek — przypisuje się pewną energię potencjalną — W i pewną określoną wagę statystyczną g . Wtedy stosunek liczby cząsteczek swobodnie obracających się (n_0) do liczby cząsteczek zamrożonych (n_z) wynosi

$$\frac{n_0}{n_z} = g e^{-\frac{W}{kT}}. \quad (32)$$

Średni moment elektryczny cząsteczki w wyróżnionym kierunku („zamrażania“) \bar{m} wynosi

$$\bar{m} = \frac{\mu n_z}{n_z + n_0}.$$

Wartość $\frac{\overline{m}}{\mu}$ ma znaczenie średniej wartości $\overline{\cos \Theta}$ w wypadku, gdyby dipole wykonywały ruchy rotacyjno-oscylacyjne dookoła zamrożonych pozycji. Zatem wartość ta będzie grała rolę czynnika s , występującego w warunku określającym współdziałanie, typu Bragg a-Williamsa; wobec tego



Rys. 15. s w funkcji $\frac{kT}{W_0}$ dla dwóch różnych wartości g

$$s = \frac{\overline{m}}{\mu} = \frac{n_z}{n_z + n_0} \quad (33)$$

oraz

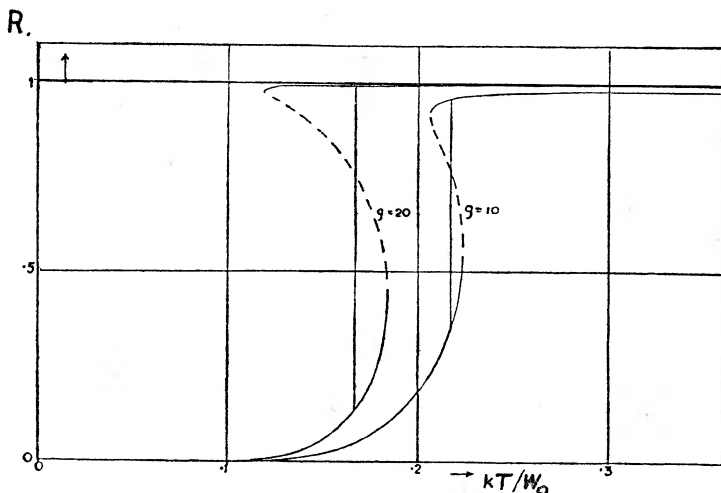
$$W = W_0 s. \quad (34)$$

Z równań (32), (33) i (34) wynika :

$$\ln \frac{sg}{1-s} = \frac{W_0}{kT} s, \quad (35)$$

Zależność s od temperatury (dokładniej od kT/W_0) przedstawia rys. 15. Widzimy, że jednej temperaturze odpowiadają tu, w pewnym obszarze, trzy wartości s . Można wykazać, że punkt środkowy A odpowiada równowadze termodynamicznej nietrwałej, a dwa punkty krańcowe — równowadze trwałej. W jednym z tych

punktów energia układu jest wyższa, w drugim niższa, z wyjątkiem jednej temperatury („przemiany“), dla której $s=1/2$. Znając s można obliczyć według wzoru (31) czynnik redukcyjny $R=1-s^2$. Zależność jego od temperatury wyobraża krzywa na rys. 16. Charakterystyczny jest tutaj nagły spadek polaryzacji w pewnej określonej temperaturze. Tak właśnie zachowuje się polaryzacja stałego HCl w temp. 99°K , tj. w punkcie przemiany pierwszego rodzaju.



Rys. 16. Zależność czynnika redukcyjnego polaryzacji R od $\frac{kT}{W_0}$

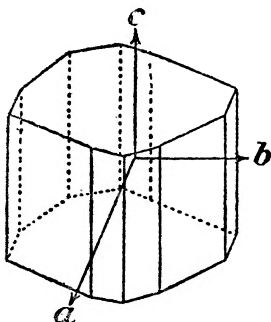
Podobną nieciągłość otrzymuje Frank dla ciepła właściwego. Ale model stosowany przez niego jest zbyt prosty, aby oddał wiernie zarówno przebieg wielkości elektrycznych jak i termicznych. Należałoby uwzględnić np. fakt, że powyżej punktu przemiany cząsteczki nie są bynajmniej swobodne jak w gazie, lecz jeszcze sprzężone, przynajmniej tak jak w cieczy.

II. Ferroelektryki

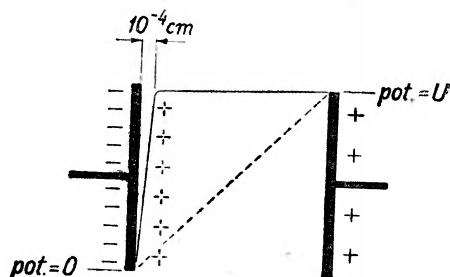
§ 7. Własności soli Seignette'a

Sól Seignette'a jest winianem sodowo-potasowym: $\text{COONa}(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{COOK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Kryształ jej wyobraża rys. 17; należy on do układu ortoromboedrycznego. Jego własności dielektryczne

w kierunkach osi b lub c nie wyróżniają się niczym w stosunku do własności innych ciał stałych. Natomiast jego własności dielektryczne w kierunku osi a (tzn. własności płytki, wyciętej prostopadle do osi a) są zdumiewające. Sól *Seignette'a* jako krucha i rozpuszczalna w wodzie daje się ciąć na płytki przy pomocy cienkiej wilgotnej nici. Oto jeśli płytkę wyciętą prostopadle do osi a wprowadzić między okładki kondensatora połączonego ze źródłem prądu, zgromadzą się na płytkach niesłychanej wielkości



Rys. 17.

Kryształ soli *Seignette'a*

Rys. 18. Rozkład potencjału i ładunku przestrzennego w kryształach

ładunki. Pierwszymi którzy badali to zjawisko byli *Anderson* (1) i *Valasek* (26). *Kurczatowowi* (11) i jego współpracownikom ze szkoły *Joffégo* (Leningradzki Instytut Fizyki Technicznej) zawdzięczamy drobiazgowo badania, które ugruntowały analogie pomiędzy zjawiskami dielektrycznymi w soli *Seignette'a* a zjawiskiem ferromagnetyzmu. Cytowane tu wyniki pochodzą głównie z tej szkoły.

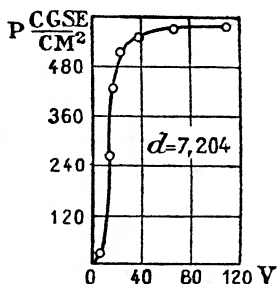
Przed wszystkim przekonano się, że wielkie ładunki zbierające się na płytkach kondensatora nie są spowodowane rozkładem ładunku przestrzennego w kryształach, wywołanym przepływem prądu.

Rys. 18 przedstawia rozkład potencjału w większości kryształów według *Joffégo*. Jak stąd widać cała różnica potencjałów skupia się w warstewce niezwykle cienkiej, która będąc warstwą podwójną ładunków stanowi swego rodzaju kondensator o bardzo wielkiej pojemności. Dzięki temu pozorna stała dielektryczna kryształu może osiągnąć niezwykle wielką wartość (np. 1000 dla kalcytu). Otóż w wypadku soli *Seignette'a* zjawisko to nie

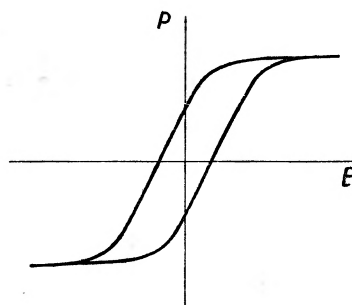
zachodzi. Przekonali się o tym Kobeko i Kurczatow, szlifując powierzchnię spolaryzowanego kryształu. Okazało się, że polaryzacja nie jest zlokalizowana na powierzchni, lecz rozłożona w całej objętości kryształu.

Zależność polaryzacji od natężenia pola okazała się podobna do tej samej zależności dla ciał ferromagnetycznych. Krzywa na rys. 19 ukazuje tę zależność dla pewnego kryształu; nasycenie występuje tu już w polu 15 V/cm. Stała dielektryczna „dynamiczna“, określona wzorem

$$\epsilon = \frac{\partial D}{\partial E} = \frac{\partial (E + 4\pi P)}{\partial E} = 1 + 4\pi \frac{\partial P}{\partial E}$$



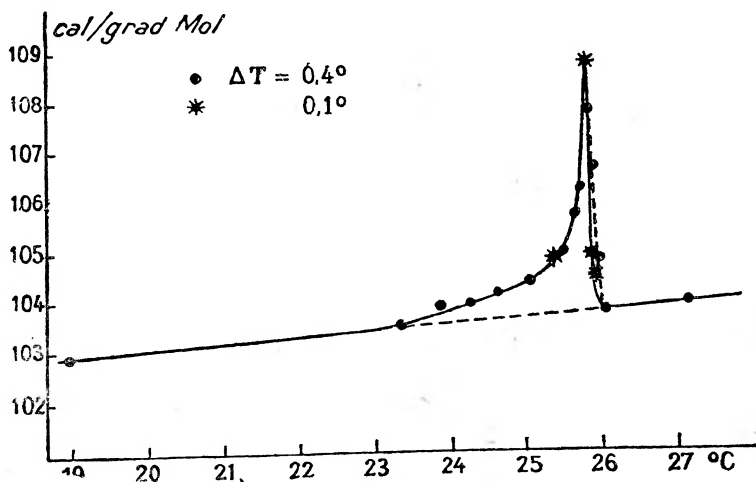
Rys. 19. Krzywa polaryzacji kryształu soli Seignette'a o grubości przeszło 7 cm (temp. pokojowa)



Rys. 20. Pętla histerezy soli Seignette'a (temp. pokojowa)

dla słabych pól jest rzędu 10^2 . Dla silniejszych pól, dla których krzywa polaryzacji na rys. 19 jest najbardziej stroma, stała dielektryczna dochodzi do 190.000. Dla jeszcze silniejszych pól znów spada do małej wartości rzędu 10^2 , zależnej zresztą od napięcia i czasu jego działania, oraz od indywidualnych własności kryształu (czystości, grubości itp.). Obserwuje się także typową pętlę histerezy (rys. 20). Obserwowano też zjawisko zupełnie analogiczne do magnetycznego „efektu Barkhousena“: polaryzacja dokonuje się w czasie małyńkimi nieciągłymi skokami: świadczy to o tym, że i w tym wypadku w kryształach istnieją mikroskopijne obszary („domeny“) o jednolitej polaryzacji, podobnie jak w żelazie (p. niżej). Również podobnie jak w żelazie zachowuje się ciepło właściwe soli Seignette'a. Normalny jego przebieg zakłó-

cony jest wystąpieniem ostrego maximum w okolicy 25°C (rys. 21). Temperatura ta odgrywa rolę punktu Curie. Istotnie, powyżej tego punktu znikają opisane wyżej właściwości soli Seignette'a tak jak np. własności ferromagnetyczne żelaza. Sól Seignette'a stała się pierwszym przedstawicielem ciał, które nazwano „seignetoelektrykami“, albo też „ferroelektrykami“. Oprócz soli Seignette'a odkryto kilka innych ciał, wykazujących własności ferroelektryczne (KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , BaTiO_3 itd.).

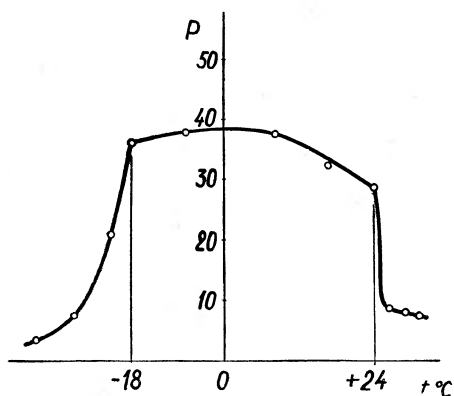


Rys. 21. Przebieg ciepła właściwego soli Seignette'a

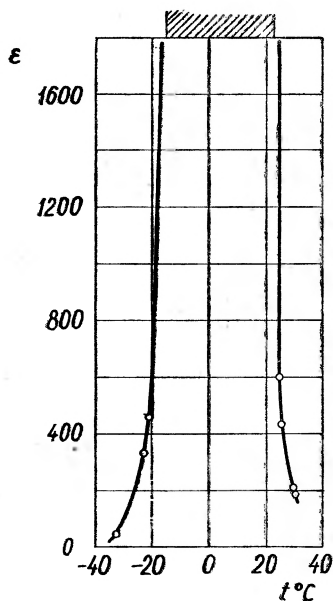
Ciekawe i charakterystyczne jest zachowanie się polaryzacji ferroelektryków w zależności od temperatury. Zależność tę wyobraża schematycznie rys. 22. Okazuje się, że istnieją dwie temperatury krytyczne (dwa punkty Curie: dolny i górny), między którymi polaryzacja ma bardzo dużą wartość, a w punktach tych gwałtownie spada. Powyżej górnego punktu Curie i poniżej dolnego polaryzacja ustala się momentalnie; dla czasów rzędu 10^{-7} sek nie zauważono bezwładności. Natomiast polaryzacja między punktami Curie ustala się w ciągu wielu sekund i może istnieć bez zewnętrznego pola elektrycznego (polaryzacja spontaniczna). Jednak początkowa szybkość powstawania polaryzacji w tym zakresie temperatur jest bardzo wielka; dzięki temu nawet dla pól o czasie trwania rzędu 10^{-8} sek. stała dielektryczna soli Seignette'a posiada olbrzymią wartość. Wartość ta zależy jednak znacznie od częstości, a przede wszystkim od wielkości przyłożonego napięcia.

Kurczatow stosując stałe napięcie i metodę ładowania i rozładowania kondensatora mierzył stałą dielektryczną „statyczną”, tj. określoną wzorem

$$\varepsilon = \frac{D}{E} = 1 + 4\pi \frac{P}{E}.$$



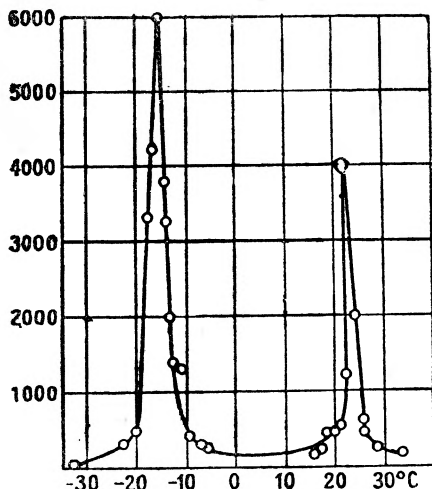
Rys. 22. Zależność polaryzacji soli Seignette'a od temperatury



Rys. 23. Zależność stałej dielektrycznej soli Seignette'a od temperatury. Pomiar wykonany przy napięciu stałym, metodą ładowania kondensatora

Między punktami Curie górnym (+24° C) i dolnym (−18° C) stwierdził on występowanie polaryzacji spontanicznej. W tym przedziale temperatur stała dielektryczna statyczna nie ma, oczywiście, określonej wartości, niezależnej od napięcia. Ilustruje to obszar zakreskowany na rys. 23. Poza punktami Curie stała dielektryczna statyczna przyjmuje duże wartości, szybko malejące w miarę oddalania się od tych punktów. Kurczatow wykonywał także pomiary ε stosując prąd przemienny. Maximum polaryzacji uzyskiwał przy natężeniu pola ok. 60 V/cm. Wykres na rys. 24 przedstawia wyniki pomiarów ε prądem przemiennym przy natężeniu pola nie przekraczającym 15 V/cm. W obu punktach Curie stała dielektryczna wykazuje ostre maxima, spadając między punk-

tami Curie do minimum (rzędu 10^2), tym niższego, im pole zastosowane do pomiarów jest słabsze (por. początkowe pochylenie krzywej na rys. 19). Poza punktami Curie stała dielektryczna jest rzędu $10^3 - 10^2$. Przypomnieć należy, że wszystko to stosuje się do kierunku osi a ; w kierunku osi b lub c stała dielektryczna soli Seignette'a jest rzędu 10 i nie wykazuje żadnych anomalii.



Rys. 24. Stała dielektryczna soli Seignette'a, mierzona prądem przemiennym 50 okresów na sek.

Na zakończenie tego krótkiego opisu własności soli Seignette'a przytoczyć muszę badania D. Doborzyńskiego (5), który zastosował metodę sił ponderomotorycznych. Kryształ w postaci krążka zawieszony był w polu elektrycznym (stałym lub przemiennym), tak że jego płaszczyzna tworzyła z liniami sił kąt 45° . Z wielkości skrzywienia krążka obliczana była stała dielektryczna. Jak widać, nie potrzeba stosować tu okładek na ścianach badanej płytki, przez co unika się źródeł wielu zakłóceń. W wyniku swych badań Doborzyński otrzymał na stałą dielektryczną soli Seignette'a w temperaturze pokojowej następujące liczby: w kierunku osi $a - \epsilon = \text{ok. } 200$, w kierunku osi $b - \epsilon = 8,8$, w kierunku osi $c - \epsilon = 9,5$.

§ 8. Własności polikrystalicznego tytanianu baru

Sól Seignette'a nastęrcza pewne trudności w praktycznych zastosowaniach: jest ona krucha, rozpuszczalna w wodzie, a na powietrzu łatwo traci wodę krystalizacyjną, bez której nie ma włas-

ności ferroelektrycznych. Pierwszy ferroelektryk, któremu wróży się poważne zastosowania, zarówno w roli dielektryka, jak inne (p. § 11), odkryli w Instytucie Fizycznym im. P. N. Lebediewa Akademii Nauk Z. S. R. R. dwaj fizycy: członek tejże Akademii B. M. Wuł i J. M. Goldman (28). Ferroelektrykiem tym jest tytanian baru, BaTiO_3 . Powstaje on przez stopienie węglanu baru (BaCO_3) z rutylem (dwutlenkiem tytanu, TiO_2) w temperaturze dochodzącej do 1450° . Jest to substancja o strukturze polikrystalicznej i własnościach materiałów ceramicznych. Późniejsi badacze wyhodowali pojedyncze kryształy tytanianu baru o wielomilimetrowej krawędzi. Należą one do układu tetragonalnego, siatkę krystaliczną mają typu perowskitu (p. § 10), są bezbarwne i mają duży współczynnik załamania ($n \cong 2,4$).

Rutyl, z którego powstaje BaTiO_3 , jest jedną z odmian polimorficznych TiO_2 , występującą w kryształach układu tetragonalnego. Znany on był z niezwykle wysokiej stałej dielektrycznej: w kierunku osi głównej kryształu $\epsilon = 172$, a prostopadle do niej $\epsilon = 86$; w postaci polikrystalicznej wykazuje stałą dielektryczną $\epsilon = \frac{1}{3}(172 + 2 \cdot 86) = 115$. Natomiast polikrystaliczny tytanian baru w temperaturze pokojowej posiada stałą dielektryczną większą od 1150; nie zależy ona od częstości w zakresie wielu Kc i Mc.

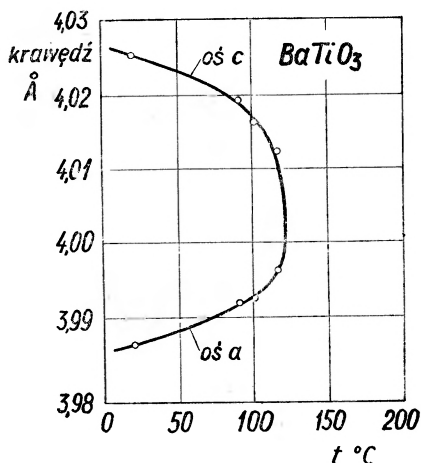
Wuł i Goldman zbadali poza tym tytaniany innych metali drugiej grupy. Okazało się, że tytaniany I podgrupy, tj. metali ziem alkalicznych, posiadają szczególnie wysoką stałą dielektryczną, a wśród nich BaTiO_3 — największą; wszystkie te ciała mają siatkę krystaliczną typu perowskitu. Tymczasem tytaniany II podgrupy, których siatka krystaliczna jest typu ilmenitu, mają niewielką stałą dielektryczną (tab. I).

Widać stąd, że wysoka wartość stałej dielektrycznej związana jest ze strukturą siatki typu perowskitu. Osobliwość stanowi fakt, że siatkę tego typu w układzie tetragonalnym posiadają próbki

Tabela I.

Ciało	Typ siatki	ϵ
Ca Ti O_3	Perowskit	115
Sr Ti O_3	„	155
Ba Ti O_3	„	>1150
Mg Ti O_3	Ilmenit	17
Zn Ti O_3	(?)	30
Cd Ti O_3	Ilmenit	62

BaTiO₃ sporządzone z technicznych materiałów wyjściowych i one właśnie posiadają wysoką stałą dielektryczną. Natomiast próbki sporządzone z chemicznie czystych materiałów wykazują strukturę romboedryczną z osiami $a = b = c = 4,04 \text{ \AA}$ i kątem bliskim 90°; te właśnie, jako dielektryki, zachowują się normalnie i posiadają stałą dielektryczną ok. 50. Dodatek 2% Al₂O₃ lub 1% SrCO₃ zamienia tytanian baru na modyfikację ferroelektryczną ze strukturą tetragonalną i osiami $a = b = 3,98 \text{ \AA}$ i $c = 4,02 \text{ \AA}$.

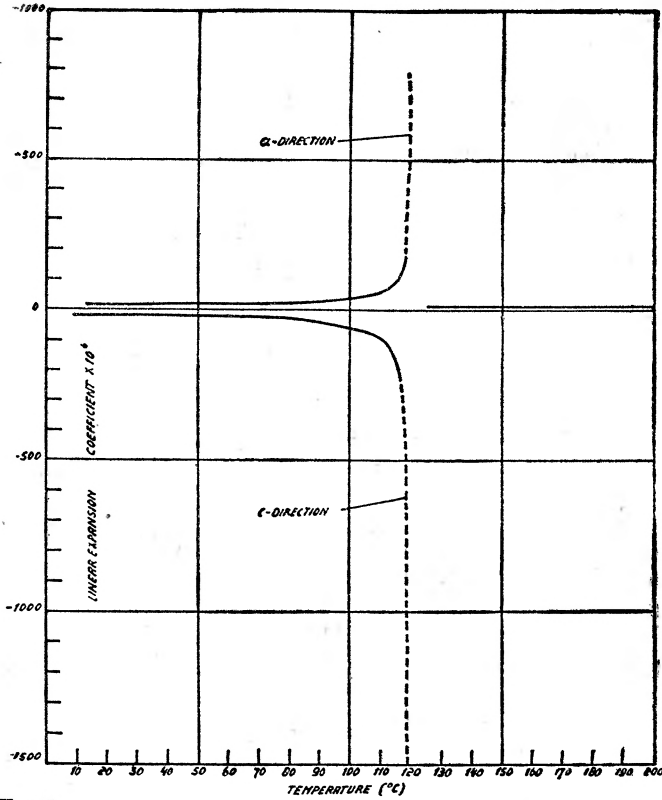


Rys. 25. Długość osi a i c kryształu BaTiO₃ w zależności od temperatury

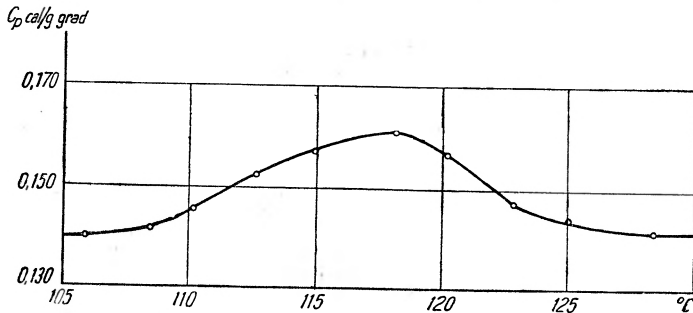
Strukturę tę w zależności od temperatury zbadała Helena Mega w (14) metodą rentgenowską i dla temperatury 20° C otrzymała $\frac{c}{a} = 1,0101$. W temperaturze 120° C struktura siatki przechodzi w idealnie kubiczną ($\frac{c}{a} = 1$), pozostając typu perowskitu.

Rys. 25 przedstawia wykres długości osi a i c w zależności od temperatury. Przebieg współczynnika rozszerzalności wzdłuż obu osi, obliczony na tej podstawie, (rys. 26) wykazuje istnienie punktu przemiany (punktu Curie) w temperaturze 120° C. Przebieg ciepła właściwego BaTiO₃ w okolicy tej temperatury wskazuje, że przemiana jest II rodzaju i rozciąga się na przestrzeni kilkunastu stopni (rys. 27). Ciepło tej przemiany wynosi:

$$Q = \int_{107,5^{\circ}}^{128^{\circ}} \Delta C_p dT \cong 0,2 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \cong 47 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$



Rys. 26. Współczynnik rozszerzalności liniowej kryształu BaTiO₃ wzdłuż osi a_3 i c

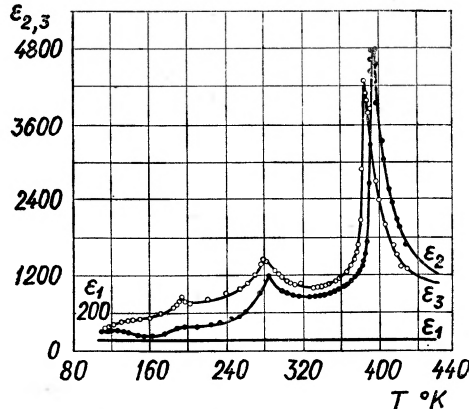


Rys. 27. Anomalia ciepła właściwego BaTiO₃ w okolicy 120° C (2)

gdzie ΔC_p oznacza nadwyżkę ciepła właściwego BaTiO₃ w okolicy punktu przemiany ponad wartości normalną.

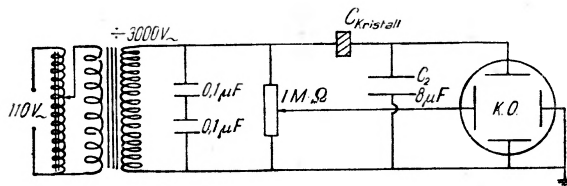
W obszarze przemiany stała dielektryczna BaTiO₃ wykazuje gwałtowne i ostre maximum. Rys. 28 wyobraża przebieg stałej dielektrycznej polikrystalicznego tytanianu baru. Uderzające jest,

że jedynie w wypadku zanieczyszczonego BaTiO_3 (ϵ_2 i ϵ_3) struktura siatki jest tetragonalna, a stała dielektryczna ma wysoką wartość, silnie zależną od temperatury. Drugą uderzającą okolicznością jest, że oprócz głównego maximum w temp. 120°C występuje jeszcze dwa maxima mniejsze: wyższe — w temp. 5°C



Rys. 28. Zależność stałej dielektrycznej polikrystalicznego tytanianu baru od temperatury

Krzywe: ϵ_1 — BaTiO_3 chem. czysty,
 ϵ_2 — z dodatkiem 2% $\text{Al}(\text{OH})_3$,
 ϵ_3 — z dodatkiem 1% SrCO_3 .
 Wuł i Goldman (30)



Rys. 29. Aparat do badania pętli histerezy BaTiO_3 na ekranie lampy Brauna

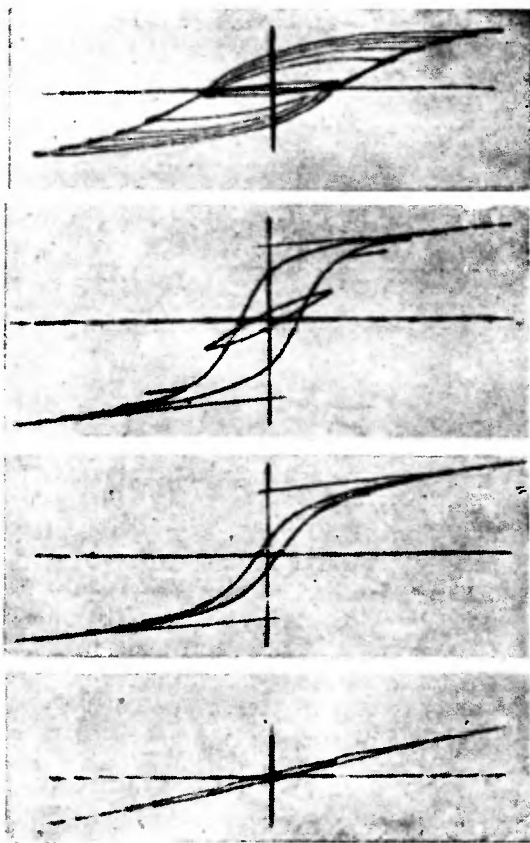
i niższe — w temp. -70°C . Jednak prawdziwym punktem Curie jest tylko punkt 120°C , gdyż tylko powyżej tego punktu tytanian baru traci własności ferroelektryczne, natomiast poniżej 120°C — badano go do temperatury -180°C — własności te występują. Dotyczy to w pierwszym rzędzie zjawiska histerezy.

Metodę badania pętli histerezy na ekranie lampy Brauna opracowali Sawyer i Tower (23). Schemat aparatury wyobraża rys. 29.

Rys. 30 przedstawia fotografie pętli histerezy, otrzymanych na ekranie lampy Brauna przez Wuła (29) dla różnych temperatur

i przy natężeniu pola $E=25$ kV/cm. Widzimy, że w miarę zbliżania się do punktu Curie pętla histerezy zanika.

Stała dielektryczna tytanianu baru w znacznym zakresie długości fal (od najdłuższych do ~ 1 m) nie zależy od częstości. Wy-



Rys. 30. Krzywe histerezy uzyskane przez Wuła (29)

rażna dyspersja pojawia się dopiero dla fal najkrótszych. Oto przykład według Powlesa (19) dla pewnej próbki w temperaturze pokojowej:

Tabela II.

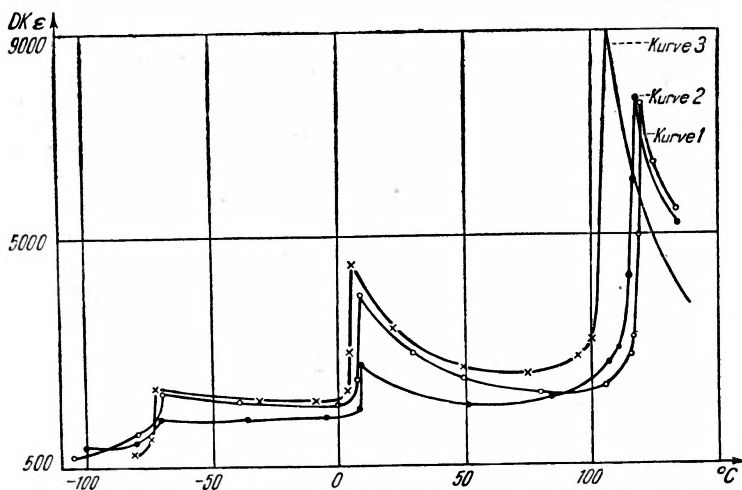
Częstość	ϵ	$\text{tg } \delta$
1,5 Mc	1500	0,015
9450 „	300	0,53
24000 „	126	0,59

Jak widać z pomiarów $\tan \delta$, jednocześnie ze zmniejszeniem się ϵ strat dielektryczne rosną.

Dla lepszego poznania własności ferroelektrycznych BaTiO_3 i głębszego wniknięcia w istotę zjawisk ferroelektrycznych musimy zapoznać się z własnościami pojedynczych kryształów tej substancji.

§ 9. Własności monokryształów BaTiO_3

a) *Otrzymywanie kryształów BaTiO_3* [według Blattnera, Känziga i Merza (2)]. Produktami wyjściowymi są: dwutlenek tytanu oraz węgiel i chlorek baru, wzięte w odpowiednim stosunku.



Rys. 31. Stała dielektryczna pojedynczego wieloobszarowego kryształu BaTiO_3 . 1 i 2 — kryształy czyste, 3 — kryształ z domieszką 0,8% Pt. Blattner, Känzig i Merz (2)

Ogrzewa się je w tyglu korundowym do temp. 1250°C . Następnie stop chłodzi się bardzo powoli do zestalenia. Rozpuszcza się go następnie w kwasie mineralnym, a kryształy BaTiO_3 oddziela się przez szlamowanie od TiO_2 i BaO . Kryształy są w najczystszej formie bezbarwne, o dużym współczynniku załamania ($n \cong 2,4$), tetragonalne poniżej 120°C , a powyżej tej temperatury — regularne. Wytwarzane w tyglu platynowym, mają zabarwienie ciemnoczerwone, a nawet czarne na skutek domieszki platyny. Domieszka ta nie zmienia własności ferroelektrycznych kryształów BaTiO_3 .

b) *Pomiary stałej dielektrycznej* wykonuje się przez zmierzenie pojemności kondensatora, utworzonego z kryształu, którego prze-

ciwgle ściany zostały pokryte cienkimi warstwami srebra (np. przez rozpylenie). Wyniki dla trzech różnych kryształów przedstawia rys. 31. Widzimy, że charakterystyczne maxima, występujące w substancji polikrystalicznej, powtarzają się i tutaj. Wartości stałej dielektrycznej, mierzone wzdłuż różnych kierunków w kryształach, niewiele różnią się od siebie, dla jednych kryształów mniej, a dla drugich więcej. Jest to związane z tzw. „obszarową” strukturą kryształu, o czym będzie mowa niżej. Dla kryształu jednoobszarowego, którego sieć krystaliczna zbliżona jest do sieci idealnej, różnice ϵ w różnych kierunkach są duże. Stała dielek-



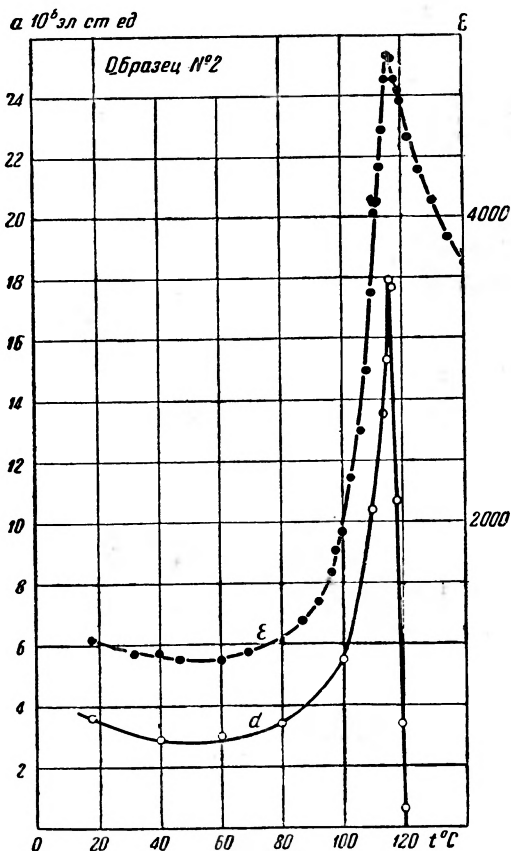
Rys. 32. Pętla histerezy monokryształu BaTiO_3 w temperaturze 2°C (wyższa) i 8°C (niższa)

tryczna w kierunku osi c , która jest polarną osią kryształu, jest najmniejsza i wynosi, według Blattnera, Känziga i Merza (2), ok. 300, podczas gdy w kierunkach osi a i b wynosi ponad 2000. Według Matthiasa i Hippela (15) natomiast $\epsilon_c \cong 1000$. Wszystkie te liczby odnoszą się do temperatury pokojowej.

c) *Histereza*. Badano również krzywe histerezy dla monokryształów przy różnych polach i dla różnych częstości (2). W punkcie Curie krzywe histerezy znikają, zaś w okolicy temp. 5°C wskazują zmianę polaryzacji (rys. 32): w temp. 2°C polaryzacja jest większa, a w temp. 8°C — mniejsza. Różnica polaryzacji wynosi 15%, co ilościowo zgadza się z anomalią ciepła właściwego, która tu również występuje (szczegóły i obliczenia pomijamy).

d) *Własności piezoelektryczne*. Monokryształy tytanianu baru wykazują zjawisko piezoelektryczne. Mimo dużej ilości prac, szcze-

gólnie teoretycznych, brak dotychczas w literaturze wyczerpujących danych ilościowych dotyczących tego efektu w kryształach BaTiO_3 . R ż a n o w (21) podaje przebieg piezomodułu d_{11} w zależności od temperatury (rys. 33). Moduł ten rośnie z temperaturą aż do ostrego

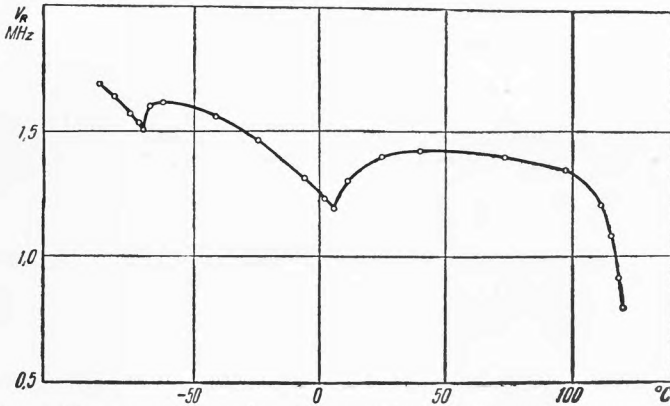


Rys. 33. Zależność piezomodułu d_{11} kryształu BaTiO_3 (w kier. osi polarnej c) od temperatury. Powyżej krzywej d_{11} — krzywa zależności stałej dielektrycznej od temperatury

maximum ($18 \cdot 10^{-6}$ j. e. st. c. g. s) w punkcie Curie i nagle spada do zera: kryształ przechodzi tu bowiem w modyfikację kubiczną, niepiezoelektryczną.

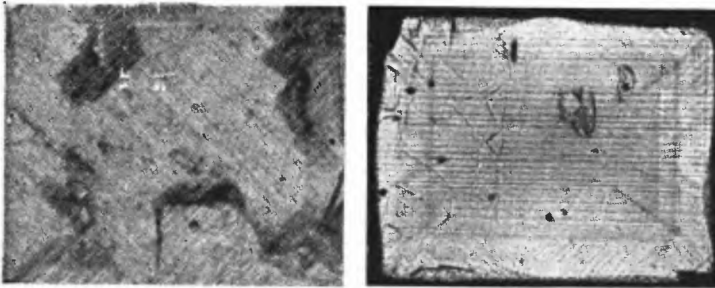
Kryształy BaTiO_3 można piezoelektrycznie pobudzać do drgań elastycznych. Częstota rezonansowa ($f = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E}{d}}$, l — długość kryształu przy drganiach podłużnych, E — moduł Younga, d —

gęstość) spada na ogół gdy temperatura rośnie; lecz w temperaturach -70°C i $+5^{\circ}\text{C}$ wykazuje silne minima (rys. 34), aż wreszcie w punkcie Curie opada do najniższej wartości, po czym kryształ przestaje drgać.



Rys. 34. Częstość rezonansowa drgań kryształu BaTiO_3 , pobudzonego piezoelektrycznie, w zależności od temperatury (2)

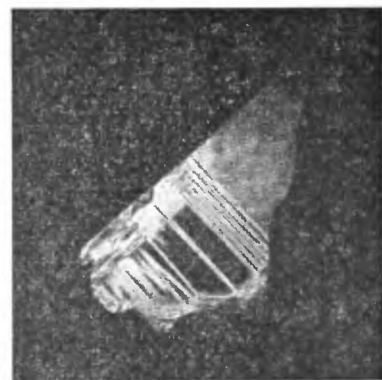
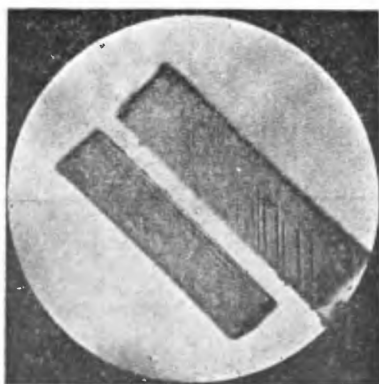
e) *Struktura obszarowa*. Jest znanym faktem z dziedziny ferromagnetyzmu, że monokryształy żelaza posiadają „strukturę obszarową”, tzn. składają się z obszarów, spolaryzowanych magnetycz-



Rys. 35. Dwa typy struktury obszarowej kryształu BaTiO_3 ; Mathias i Hippel (13)

nie, przy czym kierunki polaryzacji zgodne są z kierunkami osi krystalograficznych. Tego samego rodzaju struktura obszarowa występuje w ferroelektrykach i tutaj jest o tyle dostępniejsza badaniu, że kryształ ferroelektryczny w postaci cienkiej płytki można badać w mikroskopie zwykłym lub polaryzacyjnym. Struktura ob-

szarowa jest wyraźnie widoczna w postaci ciemnych i jasnych prążków. Rys. 35 ukazuje dwa typowe kryształy tytanianu baru: w pierwszym prążki tworzą kąt 45° z krawędziami kryształu, w drugim — prążki biegną równoległe do krawędzi. Rys. 35a ukazuje inne kryształy, w których występuje jeden lub drugi typ struktury obszarowej.

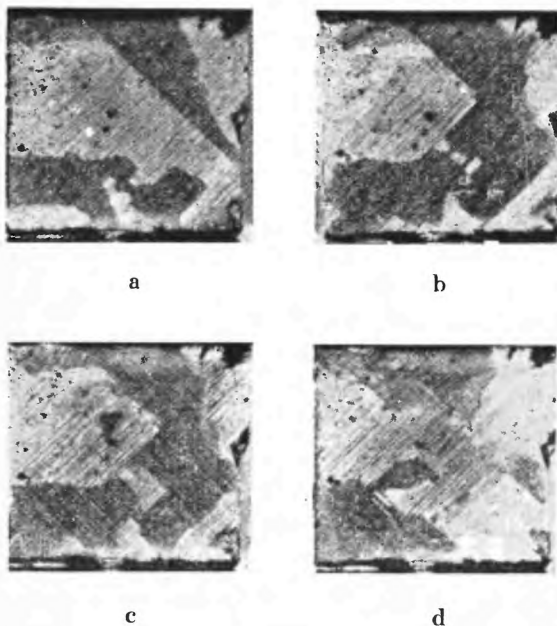


Rys. 35a. Struktura obszarowa kryształu BaTiO_3 : Blattner, Känzig, Merz (2)

Wpływ temperatury na strukturę obszarową jest następujący: W miarę jak temperatura rośnie i zbliża się do punktu Curie prążki znikają i kryształ staje się zupełnie przezroczysty i izotropowy. Gdy temperaturę spowrotem obniżać, pojawia się prążkowanie, mniej lub więcej podobne do pierwotnego.

Wpływ pola elektrycznego na strukturę obszarową jest bardzo charakterystyczny dla własności ferroelektrycznych kryształu

BaTiO₃. W słabym polu elektrycznym równoległym do jednej z krawędzi kryształu (rys. 36) jedne obszary rozprzestrzeniają się i rosną na koszt drugich. Po wyłączeniu pola stan spolaryzowany pozostaje, dopiero pole przeciwnie niszczy go. W silnym polu elektrycznym (dochodzącym do 30 000 V/cm) prążkowanie znika i obraz staje się jednorodny. W mikroskopie polaryzacyjnym między skrzyżowanymi nikolami obserwuje się obraz typowy dla kryształu jednoosiowego.

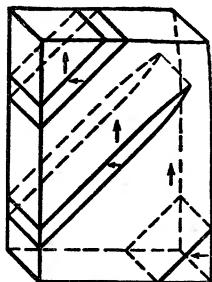


Rys. 36. Wpływ pola elektrycznego na strukturę obszarową kryształu BaTiO₃: a) bez pola, b) $E = +2000$ V/cm, c) pole wyłączone, d) $E = -2000$ V/cm; Matthias i Hippel (13)

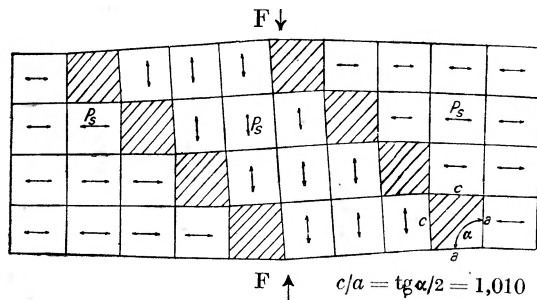
Stosunki te staną się zrozumiałe, jeśli przyjmiemy, że obszary w kryształach BaTiO₃ (rys. 57) mają osie polarne skierowane wzajemnie prostopadle i tworzą warstwy płaskie, równoległe do jednej krawędzi kryształu, a tworzące kąt 45° z dwiema innymi krawędziami. Pouczają o tym mikroskopowe obserwacje trzech płaszczyzn jednego i tego samego kryształu, dokonane przez Matthiasa i Hippela (13). W miarę jak natężenie pola elektrycznego zewnętrznego rośnie rozmiary obszarów o osi c prostopadłej do kierunku pola maleją, aż kryształ staje się przy dostatecznie silnym polu jednoobszarowy.

Rys. 38 przedstawia siatkę krystaliczną kryształu złożonego z trzech stref. Na granicy tych stref komórki elementarne siatki są odkształcone, w nieznacznym zresztą stopniu, gdyż stosunek osi $\frac{c}{a} \cong 1,01$, zatem kąt dwuścienny odkształconej komórki $\alpha = 90^{\circ}35'$.

Taki kąt tworzą ze sobą kierunki polaryzacji sąsiadujących stref. Strefy tworzą kąt 45° z krawędziami kryształu, a widziane z góry lub z dołu (kierunek F na rycinie) dają prążkowanie równoległe do krawędzi.



Rys. 37. Obszary kryształu BaTiO_3 i kierunki osi polarnych (c)



$$F \uparrow \quad c/a = \tan \alpha/2 = 1,010 \quad \alpha = 90^{\circ}35'$$

Rys. 38. Siatka krystaliczna BaTiO_3 złożona z trzech stref oddzielonych od siebie dwoma szeregami zdeformowanych komórek; Blattner, Känzig i Merz

Reasumując powyższe własności kryształów tytanianu baru możemy powiedzieć, że kryształy te są ferroelektryczne, tzn.: wykazują histerezę w polu elektrycznym, dzielą się na obszary o spontanicznej (samorzutnej) polaryzacji i — co jest najcharakterystyczniejsze dla ciał ferroelektrycznych, jak i ferromagnetycznych — posiadają punkt Curie.

W punkcie Curie (120°C) występuje:

- a) znikanie samorzutnej polaryzacji, histerezy i podziału na obszary,

- b) anomalia ciepła właściwego,
- c) maximum stałej dielektrycznej,
- d) spadek częstości rezonansowej,
- e) przemiana polimorficzna krystalu ze struktury tetragonalnej na kubiczną.

Poza tym w temperaturze ok. 5°C występuje:

- a) zmiana polaryzacji,
- b) drugie maximum stałej dielektrycznej,
- c) anomalia ciepła właściwego,
- d) minimum częstości rezonansowej.

Wreszcie w temperaturze ok. -70°C występuje:

- a) spadek stałej dielektrycznej,
- b) minimum częstości rezonansowej.

§ 10. Interpretacja teoretyczna zjawisk ferroelektrycznych w kryształach BaTiO_3

Już Wuł (28), który pierwszy systematycznie zbadał tytaniany metali drugiej grupy, zauważył, że wysoka wartość stałej dielektrycznej związana jest ze strukturą kryształu typu perowskitu. Siatkę krystaliczną tego typu przedstawia rys. 39, a jej przekrój płaszczyzną (100) — rys. 40. W środku kostki znajduje się duży jon metalu II grupy, a w jej narożach — małe jony tytanu. W środku krawędzi znajdują się duże jony tlenu, tworząc w ten sposób oktaedr dookoła każdego jonu Ti.

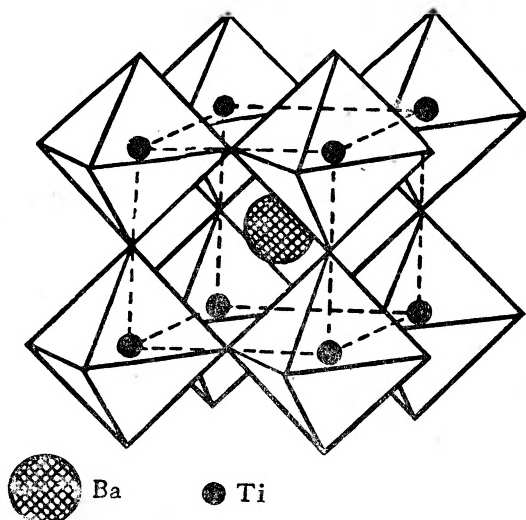
Struktura perowskitu wymaga, aby — z pewną tolerancją — suma promieni jonów Ti i O równa była połowie długości krawędzi elementarnej komórki ($1/2 a$). Otóż Wuł zauważył, że właśnie dla tytanianu baru, który z pośród wszystkich przedstawicieli struktury perowskitu ma największą stałą dielektryczną, $1/2 a$ jest nieco większe od sumy promieni jonów tytanu i tlenu. Oto liczby, dotyczące tytanianów typu perowskitu, wymienionych w tabeli I:

Tabela III.

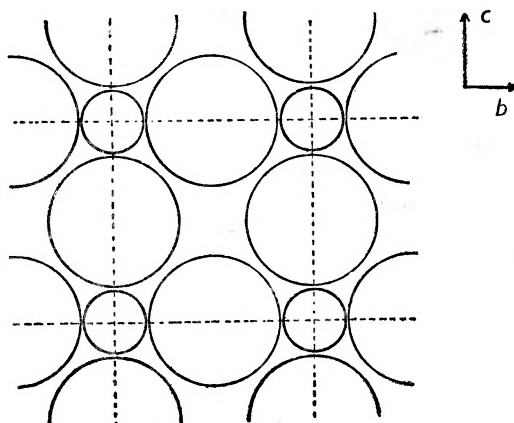
Tytanian	$1/2 a$ (Å)	Suma promieni jonów Ti i O wedł. Goldschmidta (Å)
Ca Ti O ₃	1,90	} 1,96
Sr Ti O ₃	1,95	
Ba Ti O ₃	1,99	

Wynika stąd wniosek, że w tytanianie baru jon tytanu, otoczony sześcioma jonami tlenu, posiada pewną swobodę ruchu.

Ponieważ siły odpychania między jonami różnoimiennymi słabną bardzo szybko z rosnącą odległością, przeto położenia



Rys. 39. Siatka krystaliczna typu perowskitu



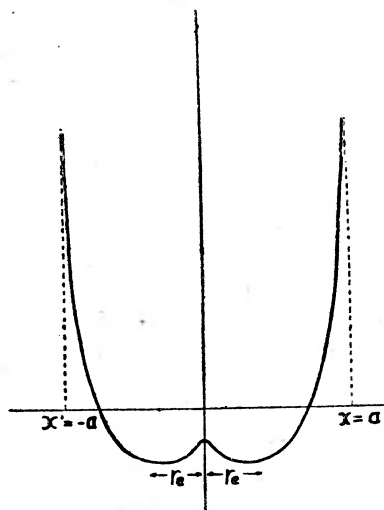
Rys. 40. Przekrój siatki BaTiO_3 płaszczyzną (100) poprzez jony tytanu (małe koła) i jony tlenu (duże koła). Skala według promieni Goldschmidta

minimum energii potencjalnej jonu tytanu znajdują się w bliskim sąsiedztwie jonów tlenu i przedzielone są pewnym maximum wewnątrz oktaedru tlenowego. Krzywą energii potencjalnej jonu tytanu

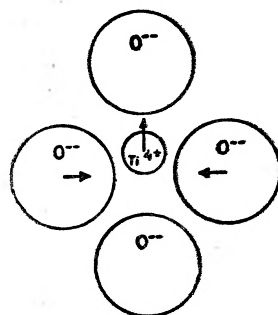
między dwoma jonami tlenowymi, umieszczonymi w punktach $x=a$ i $x=-a$, wyobraża rys. 41 (Rushman i Strivens, 20). Jon Ti ma począwszy ładunek, więc moment elektryczny wywołany jego przesunięciem się od środka symetrii oktaedru o δ wynosi

$$\mu = 4e\delta.$$

Moment ten może przyjmować w przestrzeni sześć rozmaitych kierunków, zależnie od tego, do którego jonu tlenowego przyskończy jon tytanu. Możemy więc traktować tytanian baru jako zbiór



Rys. 41. Krzywa energii potencjalnej jonu Ti.

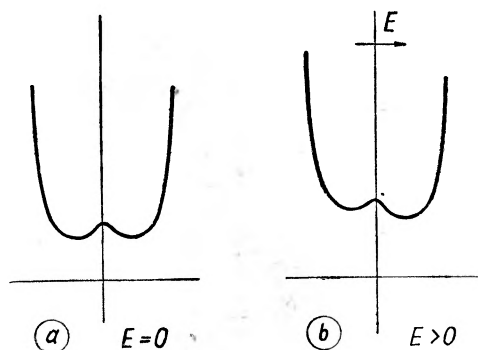


Rys. 42. Przesunięcie jonu Ti wywołuje powstanie struktury tetragonalnej

dipoli, znajdujących się wewnątrz oktaedrów tlenowych. Sąsiedzące ze sobą dipole są silnie sprzężone poprzez spolaryzowany jon tlenu. Możemy przeto oczekiwać współdziałania dipoli w ich ruchu oscylacyjnym dookoła położenia równowagi, co, jak wiemy z części I niniejszego artykułu, prowadzi nieuchronnie do istnienia punktu Curie, w którym znika uporządkowanie kierunkowe i nastaje bezład orientacyjny.

Powyżej punktu Curie dipole wykonują swobodne ruchy rotacyjne; średnie położenie jonu tytanu wypada w środku oktaedru i nie ma powodu aby struktura sieci krystalicznej nie była kubiczna. Inaczej rzecz się ma poniżej punktu Curie, gdy jon

tytanu zostanie przesunięty ku pewnemu jonowi tlenu (rys. 42). Kierunek tego przesunięcia to kierunek spontanicznej polaryzacji (oś c). Wówczas cztery jony O^{--} leżące w płaszczyźnie prostopadłej do osi przesunięcia Ti^{4+} ulegną symetrycznemu przesunięciu względem tej osi, na skutek działania sił elektrostatycznych między Ti^{4+} i jonami tlenu. Prowadzi to do symetrii tetragonalnej o stosunku osi $c/a > 1$.



Rys. 45. Krzywa energii potencjalnej jonu Ti między przeciwległymi jonami tlenu
a) bez pola, b) w polu

Poniżej punktu *Curie*, na skutek współdziałania między dipolami, wytwarzają się obszary o jednym określonym kierunku polaryzacji spontanicznej. Jeśli kryształ znajdzie się w zewnętrznym polu elektrycznym, wówczas w obszarach o przeciwnie skierowanej polaryzacji jony tytanu przebywają barierę potencjalną w kierunku najniższego minimum energii potencjalnej (rys. 43a i b). Ponieważ bariera potencjału dla przejścia Ti^{4+} między sąsiednimi jonami tlenu jest wyższa aniżeli w wypadku poprzednim, tj. dla przejścia Ti^{4+} między przeciwległymi jonami O^{--} (Mason i Matthias, 12), przeto dopiero w silniejszym polu zewnętrznym przejścia takie następują, zmieniając osie a na osie c . W tym stanie kryształ będzie jednoobszarowy.

Przy przejściu przez punkt *Curie* zostaje zniweczone współdziałanie dipoli. Z tego względu należy się tu spodziewać ostrego maximum stałej dielektrycznej (por. rys. 14). Z tego też względu należy się spodziewać, że stosunek c/a nagle spadnie do 1 i że jego zależność od temperatury będzie podobnego typu jak funkcja Bragg-Williamsa przy przemianie porządek — bezład. Istotnie, zależność stosunku c/a od temperatury ma ten charakter.

Rys. 44 pokazuje tę zależność według badań rentgenowskich Heleny Megaw (14). Widzimy, że krzywa ta przypomina charakterem krzywą $s(T)$ z rys. 4. Interesującą okolicznością jest tutaj fakt, że w temperaturze ok. 5°C (gdzie istnieje szereg anomalii) stosunek c/a ma największą wartość.

Na zakończenie tych uwag dotyczących interpretacji teoretycznej zjawisk ferroelektrycznych należy dodać, że objęły one tylko istotę ujęcia teoretycznego nie dotykając metody. Zjawiska są bardzo złożone i skomplikowane ponad to występowaniem efektu piezoelektrycznego, co wymaga uwzględnienia wewnętrznych naprężeń (p. artykuł Ginzburga (10)). Zagadnieniem wielkiej doniosłości jest obliczenie pola wewnętrznego (lokalnego), działającego

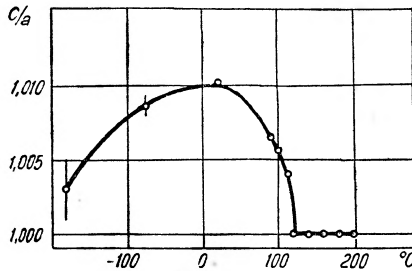


Fig. 4.

Rys. 44. Stosunek osi kryształu tytanianu baru według pomiarów H. Megaw

na jony w kryształach typu perowskitu, gdyż do tego rodzaju układu ani wzór Lorentza, ani Onsagera nie mogą mieć zastosowania. Bez znajomości tego pola nie podobna jest obliczyć zdolności polaryzacyjnej jonów, a więc i stałej dielektrycznej kryształu. Obliczenia te przeprowadzili Skanaui (24) oraz ogólniej Van Santen i Opęchowski (22).

Istota zjawisk ferroelektrycznych w soli Seignette'a jest w zasadzie podobna do istoty zjawisk w tytanianie baru. Mechanizmy tych zjawisk różnią się jednak znacznie. Rolę jonów tytanu gra tutaj jeden z jonów wodoru, ten mianowicie, który w tzw. połączeniu wodorowym przesuwają się między tlenem a cząsteczką wody. Połączenie to ma kierunek bardzo zbliżony do kierunku osi a . Dlatego tylko w kierunku tej osi sól Seignette'a wykazuje własności ferroelektryczne, w przeciwstawieniu do tytanianu baru, który we wszystkich trzech kierunkach osi krystalograficznych jest ferroelektryczny.

§ 11. *Zastosowania tytanianu baru*

Wśród wszystkich znanych i stosowanych dotychczas w praktyce dielektryków wyróżnia się wysoką wartością stałej dielektrycznej rutyl; jest to jedna z trzech modyfikacji dwutlenku tytanu (TiO_2), występująca w przyrodzie. Rutyl polikrystaliczny ma stałą dielektryczną 113. Wchodzi on jako podstawowy składnik do wyrobu materiałów ceramicznych, jak np.: tempa, diakond, kerafar, kondensa itp., których stała dielektryczna wynosi od 14 do 80. Z materiałów tych fabrykuje się małe rurkowe kondensatorki. Oczywiście, że odkrycie tytanianu baru (którego stała dielektryczna dochodzi do 2000) i badania nad nim prowadzone wpłyną poważnie na fabrykację kondensatorów.

Kondensator z tytanianem baru, jako dielektrykiem, ma pojemność zależną od przyłożonego stałego napięcia, gdyż od tego napięcia zależy stała dielektryczna tytanianu baru. Tę właściwość będzie można wykorzystać w radiotechnice do modulacji częstotliwości.

Ponieważ zależność pojemności kondensatora z tytanianem baru od napięcia jest nieliniowa, przeto przyłożone do niego napięcie sinusoidalne daje prąd zawierający wyższe harmoniczne. Przez wydzielenie tych harmonicznych można uzyskać uwielokrotnienie częstotliwości. Jest to zasada opracowanego przez Wołogdina (27) powielacza częstotliwości.

Własności piezoelektryczne tytanianu baru oraz pewne zalety jakie przedstawia ten materiał (mechaniczna wytrzymałość, łatwość produkcji i obróbki, stałość itd.) pozwalają sądzić, że będzie on stosowany do wytwarzania piezoelementów dla najrozmaitszych celów, jak np.: telefony, głośniki, adaptery, ciśnieniomierze itd.

Gdańsk, grudzień 1949

Zakład I Fizyki
Politechniki Gdańskiej

Literatura

1. ANDERSON, *Rep. of the National Res. Council*, 1919; cytowane wedł. monografii J. V. KURCZATOWA (11).
2. H. BLATTNER, W. KÄNZIG i W. MERZ, *Helv. Phys. Acta* **22**, 25 (1949).
3. P. DEBYE, *Polare Molekeln*, Lipsk (1929).
4. P. DEBYE, *Phys. Zeitschr.* **36**, 100 i 193 (1935).
5. D. DOBORZYŃSKI, *Prace Matematyczno-Fizyczne*, **46**, 185 (1938).

6. R. H. FOWLER, *Statistical Mechanics*, Cambridge (1936),
7. F. C. FRANK, *Trans. of the Farad. Soc.* **42A**, 24 (1946).
8. J. FRENKEL, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford (1946).
9. W. F. GIAUQUE and R. WIEBE, *J. Amer. Chem. Soc.* **50**, 101, 2193 (1928); **51**, 1441 (1929); cytowane według R. H. Fowlera (6).
10. В. Л. ГИНЗБУРГ, *Успехи Физических Наук* **38**, 490 (1949).
11. J. V. KURCZATOW, „*Le champ moléculaire dans le diélectriques*“, *Actualités Scientifiques et Industrielles*, Paris (1936).
12. W. P. MASON, i B. T. MATTHIAS, *Phys. Rev.* **74**, 1622 (1948).
13. B. MATTHIAS i A. HIPPEL, *Phys. Rev.* **73**, 1378 (1948).
14. H. MEGAW, *Trans. of the Farad. Soc.* **42A**, 224 (1946).
15. L. PAULING, *Phys. Rev.* **36**, 430 (1930).
16. A. PIEKARA, *Bull. Ac. Pol. A*, 305 (1933); *Nature* **130**, 93 (1932).
17. A. PIEKARA, *Acta Phys. Pol.* **6**, (1937); *C. R.* **208**, 990 i 1150 (1939); *Proc. Roy. Soc. A*, **172**, 360 (1939); *Nature* **159**, 337 (1947); *Acta Phys. Pol.* **10**, 37 (1950).
18. B. PIEKARA, *Acta Phys. Pol.* **4**, 303 (1935); *Phys. Zeitschr.* **37**, 624 (1936).
19. J. POWLES, *Nature* **162**, 614 (1948).
20. D. F. RUSHMAN i M. A. STRIVENS, *Trans. of the Farad. Soc.* **42A**, 231 (1946).
21. А. В. РЖАНОВ, *Успехи Физических Наук* **38**, 461 (1949).
22. VAN SANTEN i OPECHOWSKI, *Physica* **14**, 545, (1948).
23. C. B. SAWYER i C. H. TOWER, *Phys. Rev.* **35**, 269 (1930).
24. Г. И. СКЯНЬВИ, *Доклады Ак. Наук СССР* **59**, 231 (1948).
25. C. P. SMYTH, *Chem. Rev.* **19**, 329 (1936).
26. J. VALASEK, *Phys. Rev.* **15**, 537 (1920).
27. В. П. ВОЛОГДИН, *Электричество* **8**, 28 (1946).
28. Б. М. ВУЛ и И. М. ГОЛДМАН, *Доклады Акад. Наук СССР* **46**, 154 (1945).
29. Б. М. ВУЛ и И. М. ГОЛДМАН, *Доклады Акад. Наук СССР* **57**, 21 (1946).
30. Б. М. ВУЛ и И. М. ГОЛДМАН, *Доклады Акад. Наук СССР* **60**, 41 (1948).
31. K. ZAKRZEWSKI i A. PIEKARA, *Nature* **144**, 250 (1939), *Bull. de l'Ac. Pol. de Sc. A*, 168 (1939).

IGNACY ADAMCZEWSKI

METODA KLISZ FOTOGRAFICZNYCH W BADANIACH FIZYKI JĄDROWEJ I FIZYKI PROMIENI KOSMICZNYCH

Wstęp

W ostatnich kilkunastu latach rozwinęła się na wielką skalę i rozwija jeszcze w dalszym ciągu w nie mniejszym tempie nowa bardzo interesująca metoda badania elementarnych zjawisk jądrowych w ogóle, a w szczególności zjawisk wywołanych przez promieniowanie kosmiczne, przy pomocy specjalnych klisz jądrowych.

Wyjątkowa łatwość rejestrowania samych procesów jądrowych, jak również obserwowania ich później przez długi czas na wywołanych i utrwalonych kliszach, czyni z tej metody środek do badań elementarnych procesów atomowych dostępny prawie dla każdego, przynajmniej w oparciu o jakiś ośrodek naukowy, rozporządzający zapasem klisz i mogący udzielić pomocy w interpretacji naukowej zaobserwowanych procesów.

Z drugiej strony żmudna praca przeszukiwania całych klisz pod mikroskopem w powiększeniu przynajmniej paru set razy nastęcza pracownikom naukowym, nawet wyspecjalizowanym w tej dziedzinie, wiele żmudnej, jałowej i męczącej pracy obserwacyjnej, którą z powodzeniem mogliby wykonać amatorzy mający dostęp do jakiegoś mikroskopu, zaopatrzonego w stolik krzyżowy.

Piszę to dlatego, żeby zachęcić tych co są odcięci od ośrodków naukowych i możliwości pracy naukowej, a interesują się pięknymi zagadnieniami fizyki jądrowej, żeby im wskazać na konkretne możliwości pracy naukowej badawczej, ewentualnie współpracy z jakimś ośrodkiem naukowym, z którego mogliby otrzymać materiał klisz już eksponowanych i odpowiednie wskazówki i objaśnienia.

Jedną z największych trudności pracy w tej dziedzinie jest zupełny brak literatury polskiej na te tematy i ogromne rozproszenie publikacji obcych, drukowanych w różnych językach w różnych czasopismach zagranicznych.

Artykuł niniejszy ma za zadanie między innymi posłużyć jako źródło najprostszych informacji dotyczących podstaw samego zagadnienia, techniki badań i obserwacji, a poza tym jako krótki wykaz podstawowych prac innych autorów cytowanych z literatury obcej i podanych na końcu artykułu.

§ 1. Rys historyczny badań jądrowych przy pomocy klisz fotograficznych

Poraz pierwszy klisze fotograficzne odegrały rolę w badaniach jądrowych jeszcze w roku 1896, kiedy to Becquerel zauważył zaczernianie klisz przez sole uranowe. W odkryciu tym chodziło jednak tylko o zwykłe naświetlanie klisz dużymi preparatami promieniotwórczymi bez możliwości obserwowania pojedynczych cząsteczek elementarnych i pojedynczych procesów jądrowych.

Jeżeli tu wzmiankujemy o tym pierwszym zastosowaniu klisz, to dlatego, że było to bardzo ważne odkrycie, w którym po raz pierwszy zaobserwowano procesy jądrowe, wywołane w zjawisku promieniotwórczości naturalnej. Zresztą wyjaśnienie tego zjawiska przyszło dopiero w kilkanaście lat później.

Właściwie dopiero w roku 1910 Kinoshita (25) i w roku 1912 Reinganum (40) użyli świadomie klisz fotograficznych dla zbadania poszczególnych śladów cząstek, które, jak się wtedy okazało, są zdolne wywołać na swej drodze zaczernienia ziaren soli srebrowych.

Upłynęło jednak dwadzieścia kilka lat zanim metoda klisz fotograficznych zaczęła się rozwijać w dużym tempie.

W latach 1936 — 1939 ukazało się cały szereg pięknych prac nad zastosowaniem tej metody głównie do badań promieni kosmicznych i promieniotwórczości naturalnej.

Na czoło wysuwają się tu prace Wilkinsa (54), dotyczące badań promieni kosmicznych tą metodą na dużych wysokościach, cały cykl prac Blau i Wambacher (7) przeprowadzonych na poziomie morza i w górach na wysokości 2300 metrów, prace Schopperów (43), Zdánowa (55, 56) i innych.

Szczegółowsze dane z tego okresu czasu znajdzie czytelnik w obszernym artykule Zdánowa (55) z roku 1935 i w artykule Szapiro (42) z roku 1941.

W okresie wojennym i powojennym badania jądrowe i promieni kosmicznych przy pomocy klisz fotograficznych rozwinęły się na ogromną skalę głównie dzięki pracom P. o w e l l a (38) i jego szkoły,

oraz dzięki zainteresowaniu tym działem wielkich firm fotograficznych takich jak Ilford i Kodak, w których laboratoriach został przeprowadzony szereg podstawowych badań, wyjaśniających sposób powstawania obrazu utajonego w emulsji klisz pod wpływem elementarnych cząstek jonizujących i umożliwiających obliczanie energii cząstek z ich zasięgu, i które zaczęły produkować na wielką skalę szereg różnych typów klisz jądrowych do różnych poszczególnych badań.

Szczegółowe zestawienie materiału z tego okresu czasu znajdzie czytelnik w książce Powella i Occhialiniego (38) i w artykule Webba (53), a poszczególne zagadnienia w pracach uczonych radzieckich: Mejlara (30), Alichaniana i Alichanowa (3), oraz w książce zbiorowej Cosmic Radiation (9), wydanej w roku 1949 po Sympozjone w Bristolu.

W literaturze polskiej pierwsza wzmianka na temat tej metody i pierwsza fotografia rozbicia atomu w emulsji kliszy fotograficznej ukazały się w roku 1938 w moim artykule w Mathesis Polskiej (1), a po wojnie w Problemach (2).

Na tych źródłach jak również zresztą na szeregu późniejszych artykułów, jakie ukazały się w ciągu roku ubiegłego, oparty jest obecny mój artykuł, zawierający na końcu obszernie zestawienie prac z tej dziedziny aż do początku roku bieżącego.

§ 2. Znaczenie metody klisz fotograficznych dla badań jądrowych i promieni kosmicznych

Pojedyncze elementarne procesy atomowe, a w szczególności pojedyncze zjawiska fizyki jądrowej są bardzo trudne do stwierdzenia doświadczalnego z uwagi na niezmiernie małe wymiary atomów. Jak wiemy, poszczególne wielkości atomowe, które mogą być określane w doświadczeniach, są rzędu:

promień atomu — 10^{-8} cm, promień jądra atomu — 10^{-13} cm,

masa atomu — 10^{-22} — 10^{-24} g,

ładunek elektryczny — 10^{-10} — 10^{-8} j. es. 1.

Tak małe wartości tych wielkości nasuwają bardzo duże trudności w badaniach nawet dużych grup atomów rzędu milionów i miliardów poszczególnych atomów, a już pojedyncze procesy atomowe i poszczególne cząstki elementarne wymagały bardzo wielkiej pomysłowości i subtelności eksperymentatora, jeśli miały być ujawnione w bezpośredniej metodzie doświadczalnej.

Ze znanych dotychczas takich precyzyjnych metod doświadczalnych należy wymienić: komorę Wilsona, komorę jonizacyjną i licznik Geigera — Müllera.

Nie będziemy zajmowali się tutaj przypomnieniem opisu tych trzech metod, które czytelnik może znaleźć w każdym elementarnym podręczniku fizyki współczesnej, przypomnę jednak najważniejsze zasady działania każdej z nich, pozwalające ujawniać obecność poszczególnych atomów i cząstek elementarnych.

Komora Wilsona pozwala obserwować pojedyncze procesy atomowe dzięki temu, że wykorzystuje zjawisko osadzania się pary wodnej na jonach wytworzonych przez cząstki elementarne. Pojedynczych jonów normalnie zaobserwować nie możemy z uwagi na ich znikome wymiary, ale duże kropelki pary wodnej, osadzające się na nich i wędrujące razem z nimi możemy w tej metodzie obserwować i fotografować.

Komora jonizacyjna stanowi kondensator elektryczny, w którym mierzymy przy pomocy bardzo czułego elektrometru wielkość ładunku elektrycznego przyniesionego do jednej z elektrod przez grupę jonów, wytworzonych w badanym procesie elementarnym. Im czulszy elektrometr, tym mniejszą liczbę jonów można w ten sposób zarejestrować, ale określanie nawet kilkudziesięciu tysięcy par jonów stanowi zagadnienie bardzo subtelne doświadczalnie i leży na granicy dokładności tej metody.

Licznik Geigera — Müllera stanowi również pewien typ kondensatora elektrycznego, ale pracującego w innych obszarach natężenia pola elektrycznego. Pole to musi być w tym przypadku tak dobrane, żeby niewielka liczba jonów wytworzona przez cząstkę elementarną mogła stać się początkiem całej lawiny jonów, które już mogą w układzie wzmacniającym dać obserwowalne efekty makroskopowe.

Jak widzimy z tego krótkiego przeglądu znanych dotychczas metod wykrywania cząstek elementarnych, są one na ogół bardzo precyzyjne i wymagają dokładnej aparatury i dużych umiejętności technicznych i naukowych od obserwatora.

Na tym tle metoda klisz fotograficznych wydaje się prymitywnie łatwa i dostępna prawie dla każdego. Obserwacje oryginalnych elementarnych procesów atomowych dostępne mogą być dla laika, rozporządzającego kliszami, zakupionymi w stanie gotowym, i mającego dostęp do mikroskopu nawet o stosunkowo niewielkim powiększeniu. Procesy jądrowe mogą być w najprostszym przypadku

wywołane przez promieniowanie kosmiczne na powierzchni Ziemi i to wystarczy, żeby przy odrobinie szczęścia znaleźć nawet w miejscach oddalonych od wielkich miast i ośrodków naukowych ciekawe oryginalne procesy rozbicia atomów, przemiany mezonów, różnego typu ślady promieniotwórcze itp., nadające się nawet do publikacji naukowej.

Wprawdzie interpretacja teoretyczna tych zjawisk wymaga pewnej wprawy i znajomości literatury fachowej, ale to można zawsze uzyskać w kontakcie nawet listownym z jakimś ośrodkiem naukowym po przesłaniu mikrofotografii zaobserwowanego procesu atomowego.

§ 3. Szkice schematyczne elementarnych procesów jądrowych w kliszach fotograficznych

Zanim przystąpimy do bardziej szczegółowego opisu zjawisk wytwarzanych w emulsji klisz fotograficznych przez cząstki elementarne i promieniowanie kosmiczne oraz ich interpretacji fizycznej i chemicznej, podam w niniejszym paragrafie najprostsze szkicowe obrazy tych zjawisk w takiej postaci, w jakiej ukazują się one przy pierwszym spojrzeniu w mikroskopie w niewielkim powiększeniu około 200 — 300 razy.

Otóż tak jak w komorze Wilsona obserwator widzi kropelki pary wodnej na jonach wytworzonych przez cząstkę jonizującą, tak w tym przypadku obserwator widzi zaczernione ziarenka emulsji, ułożone wzdłuż drogi, po której przeszła cząstka jonizująca. Ziarenka te dają ślad toru cząstki jonizującej w emulsji.

Najczęściej ślady te są odcinkami linii prostych, które przy większym powiększeniu ujawniają swoją budowę nieciągłą, a mianowicie szereg czarnych punktów rozłożonych na ogół równomiernie wzdłuż tej prostej przynajmniej, jeżeli chodzi o początek i środek śladu.

Jeśli ślad kończy się w emulsji, to na końcu jego obserwujemy najczęściej lekkie zakrzywienie i znacznie większe zaczernienie, odpowiadające większemu zagęszczeniu czarnych punktów. Obydwa te zjawiska są bardzo charakterystyczne dla tych śladów i dają się łatwo wytłumaczyć przez zmniejszoną prędkość cząstki jonizującej, a co za tym idzie, jej zwiększoną zdolność jonizacyjną.

Cząstki elementarne o większym ładunku elektrycznym jonizują silniej i dają wobec tego ślady czarniejsze i grubsze, tak, że w ten sposób można rozróżnić łatwo np. cząstki alfa od protonów.

Czarne punkty w emulsji kliszy fotograficznej powstają wskutek działania jonizacyjnego cząstek przelatujących przez emulsję, dzięki

czemu zawarte w emulsji cząsteczki soli srebrowych ulegają rozpadowi na srebro metaliczne i halogeny (brom, chlor, jod) i przy działaniu wywoływacza dają zaczernienia w miejscach, w których zostało wydzielone metaliczne srebro. Mechanizm tego procesu będzie jeszcze szczegółowo omówiony później (w § 7).

Cząstki jonizujące lekkie, jak elektrony i mezony, ulegają przy przejściu przez materię w ogóle, a przy przejściu przez emulsję w szczególności, bardzo silnym rozproszeniu na innych atomach i cząsteczkach, dzięki czemu drogi ich nie są na ogół liniami prostymi, ale krętymi i to czasem (szczególnie dla elektronów) bardzo pociętymi.

Niewielkie ugięcia od linii prostej wzdłuż całego śladu charakteryzują specjalnie mezony, których ślady są tylko niewiele cieńsze od śladów protonów.

Po tych ogólnych uwagach, dających w przybliżeniu pierwsze pojęcia o obserwowanych śladach cząsteczek elementarnych, podamy bardziej szczegółową charakterystykę śladów każdej cząstki narysowanych szkicowo w tablicy I dla każdej cząstki jonizującej obok jej symboli literowych i wielkości ją charakteryzujących.

Elektrony (I-1) dają ślady bardzo cienkie i najczęściej bardzo pokręcone o niewielkiej długości. Można je oglądać tylko pod dużym powiększeniem i to na bardziej nowoczesnych typach klisz jądrowych (NT 4 i G 5).

Mezony (I — 2, 3) dają ślady znacznie grubsze prawie z reguły zawsze lekko pocięte z charakterystycznymi zgrubieniami i zagięciami na końcu drogi (jeśli ślad kończy się w emulsji). Mezony ujemne dają bardzo często na końcu swojej drogi rozbitcia jądra atomowego (I — 11), mezony dodatnie (I — 10) przemieniają się często w mezony lżejsze, a te niekiedy rozpadają się, dając ślad elektronu.



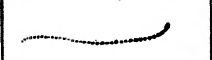
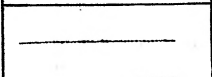

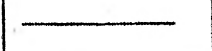



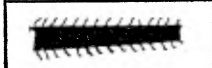
Protony dają ślady grubsze od mezonów prostoliniowe (I — 4), odchylające się jedynie niekiedy wskutek zderzeń elastycznych z innymi protonami, czy innymi jądrami atomowymi.

Cząstki alfa dają ślady znacznie grubsze od protonów, posiadają znacznie krótsze zasięgi i rzadko kiedy ulegają odchyleniu (I — 6).

Cząstki cięższe od cząstek alfa występują najczęściej przy rozbitciach jąder atomowych, ich ślady są wtedy bardzo krótkie i jeszcze grubsze niż cząstek alfa (I — 7).

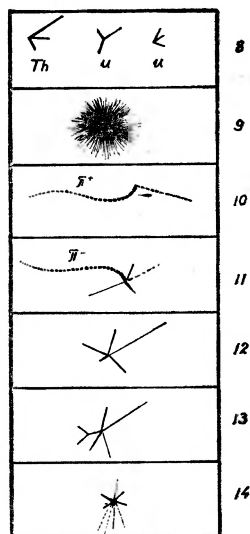
Pojedyncze cząstki ciężkie znaleziono niedawno (8) po raz pierwszy w pierwotnym promieniowaniu kosmicznym przy pomocy klisz fotograficznych w badaniach na dużych wysokościach.

Tablica I. Szkicowe ślady cząstek elementarnych i najbardziej charakterystycznych procesów jądrowych w emulsji fotograficznej

Cząstka	Ładunek elektr.	Masa	Symbol	Model cząstki	Szkic śladu emulsji
1. Elektron	$-1e$	$1m$	${}^0_{-1}e$.	 1
2. Mezon π	$\pm 1e$	$270m$	π	.	 2
3. Mezon μ	$\pm 1e$	$202m$	μ	.	 3
4. Proton	$+1e$	$1836m$	1_1H	.	 4
5. Deuteron	$+1e$	$3662m$	2_1D	 5	 5
6. Cząstka α	$+2e$	$7277m$	4_2He	 6	 6
7. Cząstka o $Z > 2$	$+Ze$	$1836m A$	${}^A_Z(X)$	 7	 7

Tablica I. Szkicowe ślady najbardziej charakterystycznych procesów jądrowych

8. Gwiazdka promieniotwórcza
9. Zanieczyszczenie preparatem promieniotwórczym
10. Przemiana mezonu ciężkiego π^+ na lżejszy μ
11. Gwiazdka mezonowa
12. Gwiazdka pochodząca od promieni kosmicznych
13. Gwiazdka z rozwidleniami
14. Gwiazdka z deszczem elektronowym.



U w a g i do tablicy I:

1. Ślad elektronu najczęściej bywa pocięty, czasami jednak jest prosty. Może być obserwowany tylko na niektórych typach klisz np. NT4, G5.

2, 3. Ślad mezonów jest najczęściej trochę pocięty i zakrzywiony na końcu z jednoczesnym zgrubieniem.

4, 5, 6. Ślady protonów, deuteronów i cząstek α są na ogół proste i różnią się od siebie grubością. Są to ślady najczęściej spotykane na kliszach.

7. Ślady cząstek ciężkich występują bardzo rzadko głównie na dużych wysokościach. Posiadają charakterystyczne włosowate odgałęzienia pochodzące od elektronów delta i zwężają się na końcu.

8. Są to gwiazdki 3, 4, 5-ramienne pochodzące od cząstek toru, czy uranu, lub ich pochodnych. Mają stosunkowo krótki zasięg, przeważnie rzędu 27 mikronów — niektóre 46 mikronów.

9. Łatwo rozróżnialne ślady dużych zanieczyszczeń promieniotwórczych; rzadko spotykane.

10. Ślady spotykane bardzo rzadko; drugi mezon wychodzi z końca pierwszego (ciężkiego).

11. Gwiazdka spowodowana przez mezon π —

12. Gwiazdki o bardzo różnej liczbie ramion — od 3,4 do kilkudziesięciu — w zależności od tego od jakich atomów pochodzą. Rozbitcia atomów C, N, O dają często gwiazdki podobne do gwiazdek promieniotwórczych.

13. Gwiazdki z dwoma jądrami; jedno z nich zawiera najczęściej tylko 2,3 ślady.

14. Odkryte niedawno gwiazdki mogące występować tylko na niektórych typach klisz (np. NT4).

Ich ślady są bardzo grube, tak że nawet przy bardzo dużych powiększeniach nie można często odróżnić w nich poszczególnych zacierzonych punktów soli srebrowych. Występują w nich natomiast charakterystyczne tylko dla tej grupy cząstek maleńkie cienkie ślady elektronów wtórnych (tzw. elektronów delta) wybitych z emulsji przez te ciężkie cząsteczki (I — 7).

Tak wygląda z gruba obraz śladów pojedynczych cząstek jonizujących w emulsjach klisz fotograficznych.

Przy dużych powiększeniach mikroskopowych wszystkie takie ślady winny stanowić zbiór oddzielnych punktów czarnych (z wyjątkiem śladów (I — 7), które zresztą normalnie nie są spotykane na kliszach).

Oprócz śladów pojedynczych spotyka się bardzo często „gwiazdki”, składające się z dwóch, trzech, czterech, pięciu i wielu ramion do kilkadziesiątu włącznie, a odpowiadające różnym procesom jądrowym.

Najmniej może ciekawe są gwiazdki powstałe od różnych zanieczyszczeń promieniotwórczych, które przypadkowo dostały się do emulsji, czy do szkła, czy wreszcie działają z powietrza na emulsję. Gwiazdki takie powstają przez kolejne wypromieniowanie przez atom promieniotwórczy trzech — czterech cząstek alfa. Zanieczyszczenia dają najczęściej atomy promieniotwórcze szeregu toru, rzadziej szeregu uranu.

Gwiazdki takie można również wytwarzać umyślnie przez nasycenie emulsji fotograficznej przed wywołaniem solami toru czy uranu. Można wtedy otrzymać ich bardzo wiele i porównać z tymi, które otrzymują się z przypadkowych zanieczyszczeń. Między innymi można w ten sposób cechować również klisze fotograficzne, gdyż energie cząstek alfa wysyłanych przez dany preparat znamy dokładnie.

Bardziej interesujące są gwiazdki, powstałe z rozbicia jąder atomowych przez cząstki o dużej energii, padające z zewnątrz np. przez cząstki promieniowania kosmicznego.

Wśród takich gwiazdek znajduje się również bardzo wiele gwiazdek trzy- i cztero-ramiennych, powstałych od rozbicia atomów lekkich pierwiastków, np. C, N, O, których jest bardzo wiele w emulsji. Ale zdarzają się również gwiazdki kilkunasto- i kilkadziesiąt-ramienne, powstałe od całkowitego rozpadu atomów pierwiastków ciężkich, występujących w emulsji, takich jak Ag, Br. itd. Takie gwiazdki wieloramienne dają najczęściej bardzo ciekawy materiał do badań jądrowych.

Charakterystyczną cechą wszystkich gwiazdek jest to, że posiadają one naturalnie jeden punkt wspólny (jądro atomu, z którego cząstki wyleciały). Czasami punkt ten nie jest bezpośrednio widoczny na kli-

szy, np. kiedy rozbity atom znajdował się w szkle, albo w powietrzu w pobliżu emulsji. Widzimy wtedy ramiona gwiazdki, które przedłużone zbiegną się w jednym punkcie nie widocznym na kliszy.

Zaobserwowano również jeszcze jedno bardzo ciekawe zjawisko przy powstawaniu gwiazdek, mianowicie zdarzają się takie, które mają jak gdyby dwa środki (I — 13).

Zjawisko to zostało wytłumaczone w ten sposób, że w chwili rozpadu z jądra atomu wyleciał jakiś większy fragment jądra, który po krótkim czasie uległ rozpadowi na protony. Istnieje zresztą parę innych interpretacji tego zjawiska, o których nie będziemy tu mówili.

Zjawisko to spotyka się bardzo rzadko w literaturze, nosi ono nazwę „rozwidlenia“ („bifurcation“).

Oryginalne zdjęcia wszystkich zjawisk opisanych w tym szkicowym obrazie, będą podane w tablicach w tekście.

Przed tym jednak zapoznamy się nieco dokładniej z mechanizmem oddziaływania cząstki elementarnej jonizującej na materię, przez którą ona przechodzi i z procesami, zachodzącymi w emulsji kliszy fotograficznej przy przejściu takiej cząstki.

§ 4. Działanie cząstki naładowanej elektrycznie na materię

Ogólnie wiemy, że cząstka naelektryzowana traci przy przejściu przez materię swoją energię i po przebyciu pewnej drogi ulega zahamowaniu.

W danej materii o ściśle określonej gęstości istnieje ściśle określona długość drogi (tzw. zasięg), którą cząstka o danej wartości energii może przejść.

Ta strata energii w najogólniejszym przypadku dla cząstek o energiach bardzo dużych może zachodzić w trzech procesach różnego typu: 1. przez wytwarzanie kwantów promieniowania elektromagnetycznego przy zahamowaniu częściowym czy całkowitym (podobnie jak przy wytwarzaniu promieni rentgenowskich, tylko w skali energii znacznie wyższej), 2. przez jednoczesne wytwarzanie dużych grup cząstek wtórnych (tzw. „mlew“ czy „deszczów“) przy przejściu w pobliżu jądra atomu i wreszcie 3. przez ciągłe wytwarzanie par jonów (dodatniego i ujemnego) równomiernie wzdłuż całej swojej drogi, tzn. przez jonizację atomów czy cząsteczek substancji hamującej.

Cząstki o energiach bardzo wielkich tracą najpierw energię w procesach dwóch pierwszych typów, a kiedy energia ich nieco się zmniej-

szy (granica około 150 MeV) wtedy podobnie jak cząstki o mniejszych energiach tracą ją wyłącznie w procesie trzecim, procesie jonizacji.

Dla naszego zagadnienia proces ten jest najważniejszy i nim głównie zajmiemy się szczegółowiej w dalszym ciągu.

Zjawisko jonizacji polega na oderwaniu elektronu przez cząstkę jonizującą od atomu, czy cząsteczki. W pierwszej chwili takiego procesu powstaje jon dodatni i elektron swobodny, ten ostatni zaś po pewnej liczbie zderzeń łączy się z jakimś atomem obojętnym dając jon ujemny (gdyby połączył się ze swoim jonem macierzystym nastąpiłoby zobojętnienie ładunków i obydwa jony przestałyby istnieć — jest to tzw. zjawisko rekombinacji jonów).

Ilość energii potrzebna do utworzenia jednej pary jonów w powietrzu jest wymierzona doświadczalnie i wynosi około 32 eV. Jeżeli zatem znamy liczbę jonów wytworzonych przez daną cząstkę jonizującą na jednostkę długości jej drogi, to możemy obliczyć jej maksymalną drogę czyli zasięg.

Weźmy dla przykładu przypadek konkretny z cząstkami alfa ThC' , które posiadają największą energię ze wszystkich cząstek alfa ciał promieniotwórczych, a mianowicie energię równą 8,77 MeV.

Znaleziono doświadczalnie, że takie cząstki wytwarzają początkowo dwie pary jonów na długości 1 μ w powietrzu w normalnych warunkach, a w miarę zmniejszania się ich energii liczba wytworzonych jonów wzrasta tak, że średnia liczba wytworzonych par jonów wynosi około 3,2 na 1 μ , tzn. 32.000 na 1 cm drogi cząstki alfa w powietrzu.

Jeżeli teraz przyjmujemy, że na wytworzenie 1 pary jonów potrzebna jest energia 32 eV, zgodnie z tym co było powiedziane wyżej, to średnia strata energii dla tej cząstki na drodze 1 cm wyniesie: $32 \times 32.000 \text{ eV} = 1,02 \text{ MeV}$ i wobec tego zasięg cząstki w powietrzu powinien wynosić: $8,77 \text{ MeV} : 1,02 \text{ MeV} = 8,6 \text{ cm}$, co jest zgodne z doświadczeniem.

Jeżeli substancją hamującą nie będzie powietrze ale jakaś inna substancja o zdolności hamującej n razy większej (zdolność hamująca jest to wielkość proporcjonalna do gęstości), to liczba par jonów przypadająca na 1 cm długości drogi cząstki będzie w niej n razy większa i zasięg jej wobec tego będzie tyleż razy krótszy.

Np. zdolność hamująca emulsji fotograficznej jest około 1800 — 2000 razy większa od zdolności hamującej powietrza, a mierzony zasięg cząstek alfa ThC' , w emulsji wynosi 46,1 μ (p. § 9).

Jak widzimy stąd, znajomość zasięgu cząstek w emulsji kliszy fotograficznej pozwala łatwo ocenić wartość ich energii.

Dokładne rozważania zależności straty energii dE na elemencie długości dx od wielkości charakteryzujących cząstkę i substancję hamującą prowadzą do dość skomplikowanego wzoru, obliczonego teoretycznie przez J. H. Smitha (45):

$$\left(\frac{dE}{dx}\right) = -\left[\frac{4\pi(ze)^2N}{mv^2}\right] \cdot \left\{ Z \left[\ln\left(\frac{2mv^2}{I}\right) - \ln(1-\beta^2) - \beta^2 \right] - C_k \right\}, \quad (1)$$

gdzie (ze) oznacza ładunek cząstki elementarnej,

„ v	„	prędkość	„	„
„ $\beta = \frac{v}{c}$	„	„	„	względna cząstki elementarnej w stosunku do prędkości światła,
„ N	„	liczbę atomów na 1 cm ³ substancji hamującej,		
„ Z	„	„	„	porządkową pierwiastka substancji hamującej,
„ I	„	średni potencjał jonizacji substancji hamującej,		
„ m	„	masę elektronu,		
„ C_k	„	składnik wynikający z poprawki na proces chwywania elektronów.		

We wzorze tym w pierwszym rzędzie zasługuje na uwagę to, że strata energii jest w pierwszym przybliżeniu proporcjonalna do kwadratu ładunku elektrycznego cząstki jonizującej a odwrotnie proporcjonalna do kwadratu jej prędkości:

$$\frac{dE}{dx} \sim \frac{(ze)^2}{v^2} \quad (2)$$

Stąd wniosek bardzo ważny, że im cząstka posiada wyższy ładunek elektryczny, tym daje większą liczbę par jonów na jednostce długości swojej drogi, a co za tym idzie gęstsze i grubsze ślady w emulsji, poza tym im jest powolniejsza daje również więcej par jonów i grubszy ślad, co obserwujemy z reguły na końcu śladu.

Poza tym, jak widzimy ze wzoru (1), strata na energii jest proporcjonalna do iloczynu NZ oznaczającego liczbę elektronów na 1 cm³ substancji hamującej. Wyrażenie:

$$B = Z \ln(2mv^2/I) \quad (3)$$

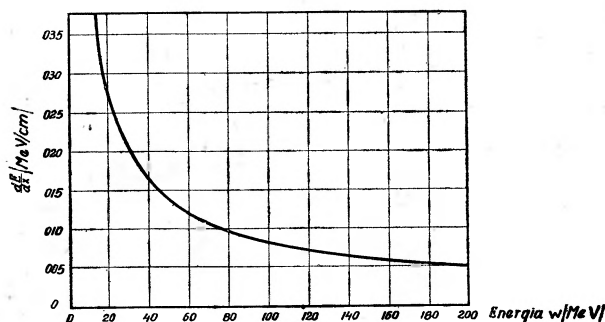
oznacza wielkość charakterystyczną dla zdolności hamującej pojedyn-
czego atomu substancji.

Oznaczając tę samą wielkość dla powietrza przez B_0 otrzymamy
względną zdolność hamowania substancji absorbującej ze stosunku

$$S = B/B_0. \quad (4)$$

Zasiąg cząstki otrzymuje się według tych oznaczeń ze wzoru:

$$R = \int_0^E \frac{dE}{(dE/dx)}. \quad (5)$$



Rys. 1. Zależność straty energii w powietrzu dla protonu od wartości jego energii
(Według rachunku Smitha)

Znając jedną z zależności tego typu można opierając się na wzor-
rze (1) wyprowadzić podobną zależność dla cząstki o innym ładunku
i masie.

Np. przeliczenie dla cząstki alfa w porównaniu z protonem o tej
samej wartości prędkości daje:

$$\frac{(dE/dx)_{\alpha, v}}{(dE/dx)_{H, v}} = \left(\frac{Z_{\alpha}}{Z_H}\right)^2, \quad \frac{R_{\alpha}(v)}{R_H(v)} = \left(\frac{Z_H}{Z_{\alpha}}\right)^2 \left(\frac{M_{\alpha}}{M_H}\right). \quad (6)$$

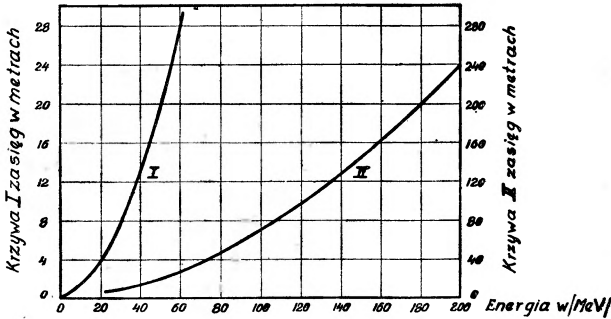
Albo to samo wyrażone w wartościach energii, które przy jedna-
kowych prędkościach cząstek są proporcjonalne do ich mas, będzie
się przedstawiało w sposób następujący:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\alpha, E} = \left(\frac{Z_{\alpha}}{Z_H}\right)^2 \left(\frac{dE}{dx}\right)_{H, E_1}, \quad \frac{R_{\alpha}(E)}{R_H(E_1)} = \left(\frac{Z_H}{Z_{\alpha}}\right)^2 \left(\frac{M_{\alpha}}{M_H}\right), \quad (7)$$

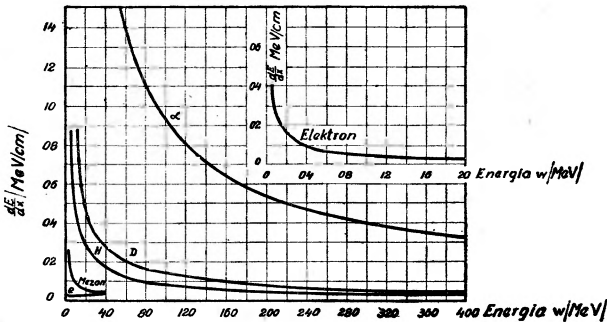
gdzie

$$E_1 = \frac{M_H}{M_\alpha} \cdot E.$$

Według powyższych równań można łatwo przeliczać straty energii różnych cząstek i ich zasięgi w zależności od energii mając takie zależności dla jednej z cząstek elementarnych np. protonu.



Rys. 2. Wykres zależności zasięgu od energii dla protonu w powietrzu według wzoru (5)



Rys. 3. Zależność straty energii w powietrzu od energii cząstek alfa, deuteronów, protonów, mezonów i elektronów

Na rysunkach 1 i 2 podane są zależności strat energii od wartości energii dla protonu obliczone ze wzoru (1) i wykresy zależności krzywych zasięg-energia również dla protonu w powietrzu. Analogiczne krzywe strat energii dla innych cząstek elementarnych w powietrzu podane są na rys. 3.

Jak widzimy z rysunku, straty energii dla małych prędkości cząstek są bardzo duże, a dla rosnących prędkości maleją coraz wolniej, przy tym dla cząstki alfa są znacznie większe niż dla deuteronu, dla deuteronu większe niż dla protonu, dla protonu większe niż dla mezonu

i wreszcie dla mezonu większe niż dla elektronu. Krzywa dla elektronu jest tak słabo zaznaczona na ogólnym rysunku, że została specjalnie powiększona i podana dodatkowo w górnym prawym rogu wykresu.

Wszystkie te zależności podane dla powietrza mają bardzo duże znaczenie również dla badań w emulsji klisz fotograficznych po odpowiednim przeliczeniu stosunku zdolności hamujących obydwu substancji.

Zanim jednak przejdziemy do procesu hamowania cząstek w kliszach zastanówimy się najpierw nad składem chemicznym i fizycznym emulsji klisz fotograficznych specjalnych przeznaczonych do badań jądrowych.

§ 5. Skład fizyko-chemiczny emulsji fotograficznych

Kliska fotograficzna składa się na ogół z płytki szklanej (ewentualnie błony celuloidowej) pokrytej warstwą emulsji fotograficznej czulej na światło i na cząstki jonizujące.

Grubość płytki szklanej wynosi najczęściej od 1 do 2 mm, grubość emulsji fotograficznej waha się w bardzo szerokich granicach od 5 do 200 a nawet do 300 mikronów w specjalnych przypadkach.

Emulsja fotograficzna składa się głównie z dwóch składników: żelatyny i halogenków srebra (chlorków — (AgCl) bromków — (AgBr) i jodków — (AgJ) . Zawartość halogenków srebra w emulsjach jądrowych jest około 10 razy większa niż w normalnych emulsjach.

Cząsteczki soli srebrowych zawieszono są wewnątrz żelatyny w postaci równomiernie rozłożonej w przestrzeni siatki z kryształków i tworzą pewien typ koloidu. Żelatyna odgrywa tu głównie rolę ośrodka podtrzymującego równomierny rozkład tych kryształków soli srebrowych, posiadających dominujące znaczenie przy powstawaniu utajonego obrazu na kliszy, a poza tym gra rolę w wielkości wytworzonych ziarn.

Kryształki takie o średnicy około 0,1 — 0,3 mikrona ułożone są warstwowo i na 1 cm² powierzchni przypada ich około 10⁹—10¹².

Siatka krystaliczna ma kształt sześciangu o stałej odległości dwóch sąsiednich jonów wynoszącej 2,77 Å dla chlorku srebra i 2,88 Å dla bromku srebra.

Energia wiązania siatki krystalicznej wynosi 202 Kal/mol dla bromku — i 206 Kal/mol dla chlorku srebra. Współczynnik załamania dla bromku srebra wynosi 2,5 (dla $\lambda = 550\text{m}\mu$). Stała dielektryczna bromku srebra wynosi przy polach elektrycznych statycznych około 13.

Chlorek srebra jest substancją zupełnie przezroczystą w widzialnej części widma i zaczyna pochłaniać światło przy około 400 m μ ; najsilniejsze pochłanianie wykazuje w części nadfioletowej widma przy długości fali około 250 m μ .

Kryształki bromku srebra posiadają żółtawy kolor. Bromek srebra zaczyna pochłaniać światło przy długości fali około 500 m μ a poza tym również wykazuje bardzo silne pochłanianie w części nadfioletowej widma.

Przy naświetlaniu kryształków AgBr i AgCl promieniami nadfioletowymi zabarwiają się one, przy czym występuje nowa dodatkowa strefa pochłaniania w widocznej części widma.

Ponieważ w badaniach fizyki jądrowej ważna jest dokładna znajomość składu atomowego emulsji fotograficznej, podam kilka najważniejszych danych ogólnych dotyczących najczęściej używanych obecnie klisz Ilforda i Kodaka z tym, że szczegółowe dane odnoszące się do każdego określonego typu tych klisz znajdzie czytelnik w § 6 przytaczającym dane z ostatnich prospektów fabrycznych.

Tablica II. Charakterystyczne wielkości fizyczne emulsji

Gęstość emulsji	3,64 g/cm ³
Koncentracja AgBr w emulsji	3,09 "
Średnica 1 ziarna	0,1 — 0,3 μ
Masa 1 ziarna	0,92 · 10 ⁻¹³ g
Liczba ziarn na 1 cm ³ emulsji	3,36 · 10 ¹³ ziarn
Liczba ziarn na 1 cm ² emulsji	10 ⁹ — 10 ¹² ziarn

Tablica III. Skład atomowy emulsji

Składniki	e m u l s j a					
	żelatyna				sól srebrowa	
Pierwiastki występujące	C	H	N	O	Ag	Br
Atomów / Ag Br	1,39	3,06	0,45	0,95	1	1
CieŜar / mol Ag Br	16,7	3,08	6,02	14,9	107,88	79,92
CieŜar w %	7,5	1,35	2,64	6,53	47,2	34,95
Razem	15 %				85 %	

§ 6. Różne typy klisz jądrowych

Specjalne typy klisz przeznaczonych do badań jądrowych wyrabiane były dotychczas przez trzy firmy zagraniczne a mianowicie: przez firmę „A g f a” w Niemczech jeszcze w r. 1937 (tzw. „K-Platte”),

a obecnie na wielką skalę przez firmę Ilford w Anglii i firmę Eastman Kodak w Anglii i Ameryce*).

Istnieje cały szereg różnych rodzajów klisz jądrowych o różnej grubości emulsji i różnym składzie chemicznym, wagowym i różnej grubości ziarn emulsji, w zależności od tego do jakich badań jądrowych klisza ma służyć.

Poniżej zestawione są najważniejsze rodzaje klisz według najnowszych katalogów obydwu firm. (23), (24).

Tablica IV. Skład różnych emulsji w gramach/cm³

dodatek	nic	lit	bor	bizmut
Srebro	1,85	1,84	1,77	1,59
Brom	1,54	1,35	1,28	1,01
Jod	0,052	0,053	0,047	0,039
Węgiel	0,27	0,27	0,26	0,33
Wodór	0,056	0,047	0,053	0,047
Tlen	0,27	0,29	0,32	0,43
Siarka	0,010	0,038	0,010	0,002
Azot	0,067	0,083	0,64	0,062
Lit	—	0,016	—	—
Sód	—	—	0,025	0,06
Bor	—	—	0,024	—
Bizmut	—	—	—	0,27

Typy emulsji firmy Ilford:

Typ C2. Nadaje się specjalnie do badania protonów o energiach do 50 MeV. Posiada bardzo drobne ziarno i daje możliwość rozróżniania cząstek elementarnych o małych energiach.

Typ B2. Nieco bardziej czuła i o grubszym ziarnie niż C2. Daje wyraźne ślady cząstek α i protonów o małej energii.

Powyższe typy nadają się między innymi specjalnie do badań geologicznych dla poszukiwania materiałów radioaktywnych.

Typ E1. O nieco drobniejszym ziarnie niż C2 i mniejszej czułości tak, że proton daje tylko grubszy ślad na końcu swego zasięgu.

Typ D1. O jeszcze mniejszej czułości tak, że tylko bardzo silnie jonizujące cząstki, jak np. fragmenty rozszczepienia ciężkich jąder dają grube ślady.

Typ G5. Nowe bardzo czułe emulsje dla rejestrowania cząstek o bardzo małej zdolności jonizującej z elektronami włącznie.

*) Obecnie klisze takie produkowane są również w ZSRR w laboratoriach naukowych.

Cząstki o większej zdolności jonizującej dają grube ślady pozwalające na badania przy suchych obiektach (bez imersji).

Normalna grubość emulsji jest rzędu 50 μ , 100 μ i 200 μ , ale zarówno cieńsze jak i grubsze emulsje mogą być dostarczane na żądanie. Normalna grubość szkła wynosi 1,25 — 1,40 mm.

Na specjalne życzenie klisze B2, C2 i E1 mogą być dodatkowo nasycane litem albo borem, a klisze C2 — bizmutem.

Również mogą być produkowane filmy z emulsjami typu C2 plus G5 o grubości 200 μ , 300 μ , 400 μ .

Przybliżony skład różnych emulsji w gramach na cm^3 każdego pierwiastka podany jest w tablicy IV.

W emulsjach G5 zawartość bromu i jodu wynosi 1,36 i 0,024 gramów, inne dane pozostają niezmienione.

Powyższe liczby podane są dla normalnej temperatury pokojowej i dla wilgotności 50%. Skład czystych emulsji w innych warunkach wilgotności może być określony z tablicy V.

Tablica V. Zależność gęstości emulsji od stopnia wilgotności

Warunki wytwarzania emulsji	% zawartej wilgotności	gęstość
wysuszone przy 110° C	0	4,18
0	1,41	3,94
32%	2,06	3,88
58%	2,95	3,82
84%	5,17	3,69

Typy emulsji firmy Kodak:

Firma Kodak produkuje również szereg emulsji różnych typów, które można scharakteryzować w następujący sposób:

Typ NTA. Jest polecany dla cząstek silnie jonizujących takich jak cząstki α i protony o małej energii. Wykazują mniejszą czułość na światło i promienie gamma.

Typ NTB. Na ogół bardzo podobny we właściwościach do NTA ale o większej czułości na promieniowanie elektromagnetyczne i posiadający większą zdolność rozróżniania śladów.

Typ NTB2. Posiada większą czułość, niż NTB na cząstki jonizujące.

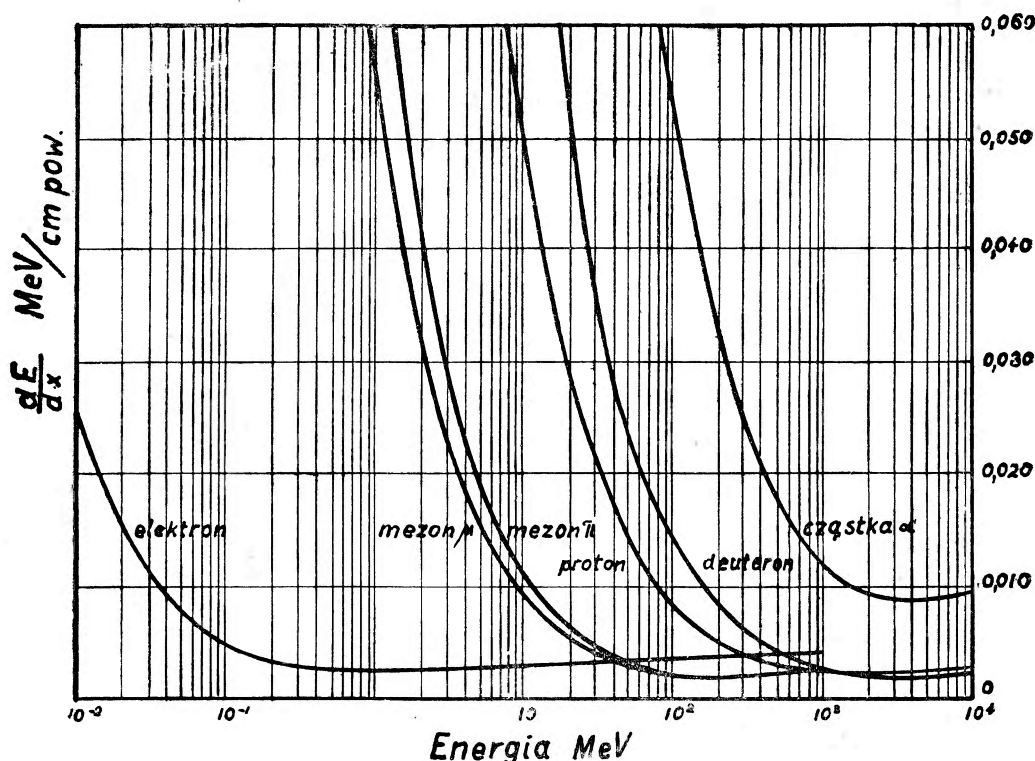
Typ NTB3. Posiada największą czułość ze wszystkich klisz Kodak, tzn. notuje najniższe straty energii. Jest to czasami bardzo niewygodne ze względu na silne działanie promieni kosmicznych,

które szybko powodują powstawanie różnych zjawisk jądrowych zakłócających niekiedy zjawiska badane w innych procesach jądrowych. Dlatego też klisze te muszą być szybko użyte i wywoływane zaraz po naświetlaniu (szczególnie jeżeli chodzi o procesy jądrowe wywołane sztucznie).

Typ NTC. Przeznaczony jest specjalnie do badań procesów rozszczepiania jąder ciężkich na wielkie fragmenty (fission). Ślady cząstek lekkich są tu bardzo słabe i mogą być nawet w pewnych warunkach wyeliminowane całkowicie.

Grubość szkła w tych kliszach wynosi około 1,03 mm.

Klisze NTA i NTB mogą być nasycane litem albo borem w ilościach ściśle określonych na każdy cm^2 , podanych na opakowaniu.



Rys. 4. Zależności strat energii w powietrzu od energii cząstek alfa, deuteronów, protonów, mezonów i elektronów w skali znacznie szerszej (logarytmicznej) z zaznaczeniem granicy czułości klisz Kodaka. Dla otrzymania strat energii w emulsji klisz Kodaka należy wielkości strat pomnożyć przez czynnik 2000

Granice czułości w MeV/cm : NTC — 10, NTA — 0,05, NTB — 0,013,
NTB₂ — 0,004, NTB₃ — 0,003

Typ NT4. Wykazuje bardzo dokładnie ślady elektronów i jest bardzo często używany do wielu ostatnich badań.

Wszystkie klisze Kodaka mogą być pokrywane dodatkową cienką warstwą żelatyny grubości około 0,5—1,0 μ dla ochrony emulsji przed zadrażnieniami, które mogą dawać zaczernienia ziarenek srebra.

W tablicy VIII podane jest zestawienie najważniejszych własności klisz Kodaka.

Tablica VI Własności klisz jądrowych Kodaka

Typ	NTA	NTB	NTB2	NTB3	NTC
Czułość na światło i prom. γ	mała	umiarkowana	duża	duża	bardzo mała
Grubość emulsji w μ	25,50 100	10,50 100, 150 200	10, 25, 50 100, 150 200	50, 100 150, 200	25, 50
Wielkość ziarn soli srebrowych (średnica w μ)	0,2—0,3	0,2—0,3	0,2—0,3	0,2—0,3	1—0,3
Ciężar % AgBr w suchej emulsji	81 %	81 %	81 %	81 %	65 %
Ciężar % żelatyny	19 %	19 %	19 %	19 %	35 %
Gęstość emulsji	3,64	3,64	3,64	3,64	
Koncentracja AgBr w g/cm ³ w żelatynie	2,95	2,95	2,95	2,95	
Możliwość nasycenia	Li lub B	Li lub B			

Czułość tych klisz zaznaczona jest na rysunku 4, na którym podane są zależności straty energii w powietrzu dla cząstek jonizujących o różnych energiach (podanych w skali logarytmicznej).

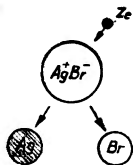
Żeby otrzymać straty energii w emulsji należałoby wartości otrzymane dla powietrza pomnożyć przez czynnik 2000, a stąd w prosty sposób można otrzymać zasięg cząstki o danej energii.

§ 7. Powstawanie obrazu utajonego w emulsji kliszy fotograficznej

Sprawa powstawania obrazu utajonego w emulsji kliszy fotograficznej pod działaniem promieniowania elektromagnetycznego (np. promieni świetlnych, nadfioletowych, rentgenowskich, czy promieni gamma ciał promieniotwórczych) jak również pod wpływem przechodzących przez emulsję naładowanych elektrycznie cząstek elementarnych (np. protonów, deuteronów, cząstek alfa, mezonów, elektronów i ciężkich jonów) nie jest jeszcze definitywnie rozwiązana i stanowi obecnie temat wielu prac fizyko-chemicznych.

Jednym z takich może najprostszycy obrazów jakie możnaby przyjąć jest obraz następujący:

Cząsteczka soli srebrowej, np. AgCl , jest związkiem typu heteropolarnego (jonowego); atom srebra oddaje w nim swój elektron zewnętrznego atomowi chloru, który dzięki temu zamyka całkowicie



Rys. 5. Schemat podziału cząsteczki halogenku srebra przez cząstkę jonizującą i jej zacierzenia w wywoływaczu

jedną ze swoich podgrup w warstwie elektronowej zewnętrznej. Dzięki temu cząsteczka jest trwała i składa się właściwie z dwóch jonów: dodatniego Ag^+ i ujemnego Cl^- .

Jeżeli pod wpływem działania energii zewnętrznej cząsteczka ulegnie zjonizowaniu i oderwany elektron może wrócić do jonu srebrowego przywracając go do stanu normalnego atomu metalicznego srebra, cząsteczka ulegnie rozpadowi i wolny atom srebra da się na drodze chemicznej wykazać w danym punkcie emulsji.

Trzeba tylko podzielać na taką naświetloną emulsję substancją chemiczną wywoływacza działającego redukująco (np. hydrochinonem lub metolem), żeby otrzymać w miejscach, w których nastąpiło naświetlenie i rozkład cząsteczki halogenku srebra, zacierzenie spowodowane wydzielonymi atomami srebra metalicznego.

Zacierzenia takie powstają zresztą nie tylko na samych atomach wydzielonych w procesie jonizacji, ale i w ich najbliższym otoczeniu, tak że początkowo uwolnione atomy srebra stają się jak gdyby zarodnikami większej liczby procesów tego samego rodzaju, dzięki czemu

zaczernione ziarno emulsji przybiera rozmiary znacznie większe (rzędu 0,1 — 0,3 mikrona), które możemy zaobserwować pod mikroskopem.

Przed wywołaniem klisza jest żółta lub biało-żółta i nieprzezroczysta, po samym wywołaniu barwa jej nie zmienia się; dopiero pod działaniem utrwalacza zostają z emulsji usunięte nierozłożone cząsteczki soli srebrowych, które spłukujemy wraz z utrwalaczem i wtedy klisza staje się przezroczysta. Gołym okiem nie widać na niej jeszcze żadnych śladów; dopiero pod mikroskopem przy powiększeniu od 100 do 300 razy conajmniej daje się zauważyć poszczególne ślady cząstek jonizujących.

Do rozłożenia jednej cząsteczki halogenku srebra potrzebna jest energia rzędu 8—13 elektronowoltów. Znalezione, że dla wytworzenia jednego ziarna zaczernionego o wymiarach rzędu 0,3 mikrona potrzebne jest powstanie w danym miejscu kliszy conajmniej 153 par jonów, jest to próg poniżej którego cząstka nie daje zaczernień.

Inne dane z literatury wskazują na to, że conajmniej 40 kwantów świetlnych musi być zaabsorbowanych, żeby powstało jedno zaczernione ziarno. Pomiedzy działaniem kwantów świetlnych i cząstek jonizujących istnieje zasadnicza różnica. Mianowicie kwanty działają w czasie rzędu 10^{-8} sekundy, podczas gdy działanie cząstek następuje w czasie mniejszym niż 10^{-13} sekundy i tym krótszym, im szybsza jest cząstka.

Tym się tłumaczy fakt, że cząsteczki bardzo szybkie dają ślady mniej wyraźne na kliszy niż cząstki powolne i że dla każdej cząstki elementarnej istnieje określona wartość maksymalna energii, powyżej której cząstka ta wogóle nie pozostawia śladu w emulsji.

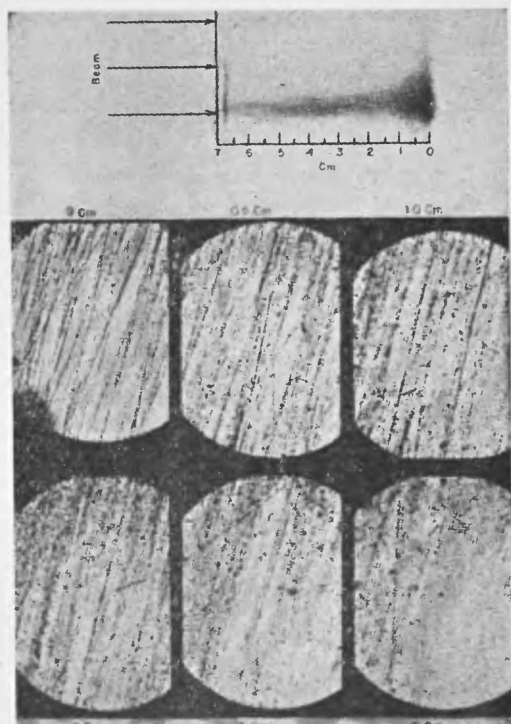
Takie wartości graniczne zostały ustalone doświadczalnie i są podane w tablicy VII.

Tablica VII. Wartości maksymalne energii cząstek dających jeszcze ślady na kliszach fotograficznych

Elektron	0,022 MeV
Mezon (200 m)	5 MeV
Proton	50 MeV
Deuteron	100 MeV
Cząstka α	> 400 MeV

Na fotografii na rys. 6 pokazane są ślady wiązki bardzo szybkich deuterionów o energii 190 MeV na kliszy fotograficznej, ustawionej skośnie wzdłuż kierunku padania wiązki deuterionów wychodzących z cyklotronu.

W górnej części fotografii widzimy samą kliszę naświetlaną od lewej strony do prawej. Widać, że zaczernienie kliszy wzrasta wtedy, kiedy energia deuteronów maleje i największe jest przy końcu ich zasięgu (w punkcie zero, gdyż skala jest wyznaczona od końca zasięgu wynoszącego 6,9 cm).



Rys. 6. Fotografia śladów wiązki deuteronów o energii 190 MeV na kliszy fotograficznej. W górnej części rysunku widać kierunek działania wiązki i wzmocnienie zaczernienia przy końcu zasięgu deuteronów. W dolnej części rysunku widać szereg mikrofotografii śladów deuteronów w różnych odległościach od końca śladu

W dolnej części fotografii pokazanych jest szereg kolejnych śladów tej wiązki w polu obserwacji mikroskopu w różnych odległościach od końca zasięgu. Najmniej widoczne ślady są w odległości 6 cm, tzn. na początku wejścia wiązki do emulsji.

Fakt wydzielania się wolnego srebra w naświetlonej kliszy fotograficznej został udowodniony doświadczalnie (30) na wielu drogach, a mianowicie:

1. przy pomocy analizy rentgenowskiej metodą Debye'a — Scherrera znaleziono pierścienie odpowiadające siatce krystalicznej wolnego srebra. To samo otrzymano przy zastosowaniu metody Debye'a — Scherrera do wiązki elektronów.

2. Zaobserwowano zmianę stałej dielektrycznej emulsji fotograficznej po naświetlaniu, odpowiadającą pojawieniu się w niej cząstek metalicznych.

3. Stwierdzono występowanie nowych pasm absorpcyjnych w naświetlonej i niewywołanej jeszcze kliszy. Pasma te występują w widzialnej części widma i posiadają największe natężenie dla chlorku srebra w granicach 520—500 m μ , a dla bromku srebra — w granicach 670—690 m μ .

4. Przy silnym naświetleniu udało się nawet określić ilość wydzielonego srebra na drodze analizy mikrochemicznej i stwierdzić, że ilość tego srebra wzrasta z natężeniem światła pochłoniętego przez emulsję kliszy.

5. Ukryty obraz w kliszy fotograficznej można zniszczyć działając na kliszę np. kwasem chromowym, lub jakimkolwiek czynnikiem utleniającym, który wiąże srebro metaliczne.

6. Zauważono, że przy wydaleniu wszystkich jonów bromu z siatki krystalicznej AgBr pozostałe jony srebra tworzą siatkę krystaliczną srebra metalicznego.

Trzeba by jednak zaznaczyć, że w przeważającej części opisanych wyżej doświadczeń ilość światła padającego na kliszę była znacznie większa, niż to jest normalnie potrzebne do wywołania zaczernienia kliszy.

Z innych koncepcji podanych dla wytłumaczenia powstawania obrazu utajonego w kliszy można wymienić jeszcze koncepcję Szwarca i Urbacha (44) i najbardziej prawdopodobną koncepcję P. Mejkłara (30). Pierwsi dwaj autorzy przypuszczają, że w chwili wytwarzania emulsji powstaje na powierzchni kryształków AgBr podwójna warstwa elektryczna, która przeszkadza ujawnieniu się kryształków w emulsji. Dopiero przez naświetlenie warstwa zostaje naruszona i kryształki mogą się ujawnić. Hipoteza ta nie tłumaczy, dlaczego centra obrazu utajonego powstają nie tylko na powierzchni, ale i w głębi kryształków. P. Mejkłar i inni w oparciu o teoretyczne rozważania Gurneya i Motta przypuszczają, że w emulsji fotograficznej powstają już w chwili jej formowania pewne centra specjalnie światłoczułe, rozłożone równomiernie w całej emulsji i zawierające grupy od kilkunastu do kilkudziesięciu cząsteczek soli srebrowych, tak że wymiary ich są rzędu 10^{-7} — 10^{-8} cm.

Takie centra światłoczułe tworzą się najczęściej na powierzchni kryształów lub w miejscach uszkodzenia idealnej siatki krystalicznej.

Do tych centrów dążą elektrony wyzwolone przez kwant energii zewnętrznej z ujemnych jonów bromowych i do tych centrów zostają następnie przyciągnięte najbliższe jony srebra, ulegając w nich neutralizacji i dając tym samym ziarno utajonego obrazu, złożone z zebranych w ten sposób atomów srebra metalicznego.

Rozważania tych autorów wykazują, że czas powstawania obrazu utajonego jest w normalnych warunkach (w temperaturze około 20° C) rzędu $2 \cdot 10^{-5}$ sek., ale że wzrasta szybko z obniżeniem temperatury; tak np. w temperaturze -50° C wynosi już 0,02 sek., a w temperaturze ciepłego powietrza powinien być rzędu godziny.

Z a n i k a n i e ś l a d ó w (f a d i n g). Obraz utajony wytworzony w emulsji kliszy fotograficznej ale nie wywołany i nie utrwalony zanika powoli i po pewnym czasie może zniknąć zupełnie. Dzieje się to głównie wskutek zjawiska rekombinacji jonów wytworzonych przez cząstkę jonizującą wskutek czego cząsteczki soli srebrowych przybierają swoją dawną postać i ślad drogi cząstki zanika.

Jaki jest czas wystarczający do całkowitego zaniku śladu nie zostało jeszcze stwierdzone dokładnie, ale nie ulega wątpliwości, że ślady trwają po 7—8 miesięcy zmieniając może jedynie swoją grubość, gęstość ziaren itp.

Taka zmiana w wyglądzie śladu po dłuższym okresie czasu może wywołać w niektórych badaniach poważne nieporozumienia, np. przy porównywaniu starych śladów cząstek α i świeżych śladów protonów można nie spostrzec żadnej różnicy pomiędzy nimi. Dlatego też dla wielu dokładnych badań należy klisze przed eksponowaniem oczyścić ze starych przypadkowych śladów, pochodzących od promieni kosmicznych i zanieczyszczeń promieniotwórczych.

Takie oczyszczenia emulsji od dawnych śladów dokonywa się przez wystawienie jej na działanie pary wodnej albo przez poddanie jej działaniu kwasu chromowego, czy innego środka utleniającego.

Badania nad zanikiem śladów zostały ostatnio przeprowadzone przez M. M o r a n d a i P. C ü e r a (31), którzy stwierdzili, że ślady protonów wywołane dopiero po pół roku od chwili ich wytworzenia są jeszcze dobrze rozróżnialne i wobec tego gromadzili do swoich statystyk gwiazdki wywołane przez promieniowanie kosmiczne w emulsji w ciągu pół roku.

§ 8. Wywoływanie i utrwalanie klisz jądrowych

Po wytworzeniu obrazu utajonego w emulsji kliszy należy podzia-
łać na nią substancją redukującą (wywoływaczem). Podstawowymi
składnikami wywoływacza są najczęściej metol i hydrochinon.

Skład jednego z używanych najczęściej wywoływaczy do klisz
Ilforda tzw. wywoływacza ID—19 podany jest w tablicy VIII (23).

Tablica VIII. Wywoływacz ID-19 do klisz Ilforda

Metol	4,5 g
Siarczyn sodowy (kryst.)	288 g
Hydrochinon	17,5 g
Węglan sodowy (kryst.)	260 g
Bromek potasu	8 g
Woda	2 litry

Czas wywołania wynosi od 10 do 50 minut w temperaturze 18° C
w zależności od grubości warstwy emulsji (w roztworze przy stosunku
1 : 3 powyższego wywoływacza do wody).

W czasie wywoływania klisza powinna być pokryta warstwą wy-
woływacza grubości około 5 cm i naczynie powinno być poruszane
mechanicznie, aż do zupełnego wywołania kliszy.

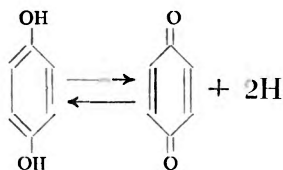
Po wywołaniu kliszę należy starannie wypłukać wodą z resztek
wywoływacza.

Jeżeli chodzi o zupełnie ogólne podstawowe wiadomości co do
procesu wywoływania, to z punktu widzenia chemicznego przedsta-
wiają się one następująco (20, 22, 41):

Najczęściej jako reduktorów używamy słabych reduktorów orga-
nicznych, takich jak np. związki aromatyczne z grupami wodorotleno-
wymi — OH lub aminowymi — NH₂ w położeniu orto- lub para-.

Takie związki mają luźno związane elektrony i mogą łatwo prze-
chodzić z układu wiązań benzoidowego w układ chinoidowy np.:


hydrochinon (p- dwuhydroksybenzen) przechodzi w chinon redu-
kując Agt⁺ do Ag:




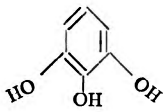
układ benzoidowy układ chinoidowy



Wzory strukturalne innych wywoływaczy przedstawiają się w sposób następujący:

metol $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  OH (p-metyloaminofenol);

rodinal NH_2  OH (p-aminofenol + siarczyny sodowy);

pyrogallol  (1, 2, 3 — trójhydroksybenzen).

Rzadziej używa się wywoławczy nieorganicznych, jak np. szczywanu żelazowego ($\text{Fe C}_2\text{O}_4$).

Wywoływanie klisz jądrowych stanowi o tyle proces skomplikowany i trudny, że klisze te posiadają bardzo grubą emulsję, badania zaś zaczernień śladów wymagają, żeby grubość ziarn i ich liczba nie zależały od techniki wywoływania i od głębokości śladów emulsji.

Przy zwykłym wywoływaniu nierównomierność działania wywoławacza z głębokością może powodować błędy, dochodzące do 70%. W takich badaniach specjalnych, gdzie tak duży błąd może zniekształcić badane zjawisko (np. odczytywanie kierunku padania cząstki z grubości śladu na końcu jej drogi), należy zastosować specjalne metody wywoływania.

Do takich metod specjalnych należy np. wywoływanie ze zmianami temperatury. Mianowicie kliszę zalewa się wywoławaczem o znacznie niższej temperaturze zmniejszając w ten sposób szybkość wywoływania do chwili, dopóki wywoławacz nie przeniknie równomiernie do całej emulsji. Przyjmuje się przy tym, że szybkość wywoływania maleje dwukrotnie przy obniżeniu temperatury wywoławacza o 10°C od temperatury pokojowej.

Po nasyceniu równomiernym emulsji podnosi się temperaturę całego procesu do 18°C i w tej temperaturze prowadzi się właściwe wywoływanie, zachodzące już równomiernie w całej kliszy.

Z innych sposobów należy wymienić stosowanie wywoławacza rozcieńzonego w stałej temperaturze pokojowej, co jednak znacznie przedłuża proces wywoływania i trzeci sposób, polegający na tym, że emulsję moczy się najpierw w wywoławaczu rozcieńczonym, a później po nasyceniu przenosi się ją do wywoławacza stężonego, gdzie dopiero zachodzi szybki proces wywoływania.

Przy pomocy odpowiedniego manipulowania wywoławaczem można wyodrębnić na kliszach jądrowych pewien typ zjawiska, który chcemy specjalnie badać. Np. procesy rozszczepiania ciężkich jąder najlepiej

jest badać na kliszach, na których nie zostały uwidocznione ślady lżejszych cząstek pochodzenia kosmicznego. W tym celu stosuje się do takich klisz wywoływacze o mniejszej sile redukcyjnej (wywoływacze para-aminofenolowe o niskim P_H). Inny sposób polega na usunięciu tych śladów zakłócających przez zanurzenie kliszy przed wywoływaniem w roztworze kwasu chromowego. W czasie każdego wywoływania klisz jądrowych emulsja ich pokrywa się bardzo często cienką warstwą wywołanego srebra, przylegającego luźno do niej, z uwagi na bardzo dużą koncentrację srebra w tych kliszach.

Poza tym w czasie wywoływania emulsja bywa często zadraśnięta czy poznaczona na powierzchni. Taką niepotrzebną warstewkę srebra jak i te draśnięcia można usuwać delikatnie miękką częścią palca albo bibułą w czasie płukania kliszy po wyjęciu z wywoływacza a przed włożeniem do utrwalacza, albo w czasie kąpieli po utrwaleniu, przy tym w tym ostatnim przypadku dobrze jest przetrzeć delikatnie powierzchnię emulsji miękką skórką zamszową, zwilżoną alkoholem metylowym.

Obniżenie P_H wywoływacza otrzymuje się przez dodanie odpowiednich mieszanin buforowych do wywoływacza, wchodzących w skład roztworu. Np. dla wywoływacza para-aminofenolowego dodaje się jako substancji buforowej fosforanu sodu obojętnego i jednokwasnego oraz siarczynu sodu i kwaśnego siarczynu sodu.

Często przed włożeniem kliszy do utrwalacza moczy się ją przez kilka minut w 2% kwasie octowym.

U t r w a l a n i e. Proces utrwalania jest znacznie prostszy zarówno pod względem teoretycznym jak i praktycznym. Celem tego procesu jest usunięcie z emulsji resztek nierozłożonych cząsteczek halogenków srebra przez uczynienie z nich substancji łatwo rozpuszczalnych w wodzie.

Podstawowym związkiem każdego utrwalacza jest tiosiarczan sodowy ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Reakcja przebiega prawdopodobnie według schematu:



Powstałe w takiej reakcji z utrwalaczem: bromek srebra i sól kompleksowa (tiosiarczanosrebrzan sodu) są obydwie dobrze rozpuszczalne w wodzie i mogą być usunięte przez wypłukiwanie kliszy w wodzie.

Klisza utrwalona, nie zawierająca już soli srebrowych, jest przezroczysta.

W rzeczywistości stosuje się utrwalacze nieco bardziej skomplikowane. Np. do klisz I l f o r d a używa się utrwalacza o następującym składzie: 2 części tiosiarczanu sodu, 8 części wody, 1 część roztworu dodatkowego, który składa się z kolei z: 1 części: 125 g bezw. siarczynu sodowego, 188 ml lodowatego kwasu octowego, 650 ml wody + 2 części: 250 g alunu potasu rozpuszczonego w 150 ml wody o temp. 88°C . Gdy temperatura obu części spadnie poniżej 20°C , mieszamy je ze sobą i rozcieńczamy do 2500 ml.

Czas utrwalania w takim roztworze wynosi około 30 minut z tym, że proces utrwalania musi być prowadzony tak długo, dopóki z emulsji nie znikną nieprzezroczyste żółte plamy.

Im większe jest stężenie utrwalacza, tym czas utrwalania jest krótszy ale ziarno staje się grubsze.

Należy podkreślić, że zarówno substancja wywoływacza jak i utrwalacza musi być zrobiona z czystych chemicznie odczynników, gdyż emulsja jako układ koloidalny chwyta bardzo łatwo wszystkie zanieczyszczenia, co utrudnia bardzo późniejsze badania mikroskopowe, a poza tym zanieczyszczenia wpływają bardzo silnie na szybkość reakcji, przedłużając ją czasem kilkakrotnie.

Po utrwaleniu kliszę należy starannie wypłukać, ażeby usunąć cały utrwalacz i substancje, które zostały z nim związane, i następnie wysuszyć chroniąc kliszę od kurzu i różnych pyłków, zanieczyszczających powierzchnię.

Po wysuszeniu emulsja fotograficzna klisz jądrowych zmienia w bardzo wybitny sposób swoją grubość, mianowicie robi się dwukrotnie cieńsza z uwagi na wypłukanie z niej wielkiej ilości soli srebrowych, nie rozłożonych w procesach jonizacji i rozpuszczonych w wodzie.

Fakt ten należy koniecznie uwzględnić przy obliczaniu długości śladów, idących w głąb emulsji.

Badania w tym kierunku przeprowadził ostatnio na dużą skalę L. V i g n e r o n (50), obliczając, że czynnik liczbowy, przez który winno się mnożyć długość śladów, idących w głąb emulsji prostopadle do powierzchni kliszy wynosi od 2,02 do 2,16.

§ 9. Zdolność hamująca emulsji fotograficznych

Zdolność hamującą emulsji fotograficznych oblicza się ze stosunku zasięgów tej cząstki w powietrzu i w emulsji, a właściwie dokładniej ze stosunku małych zmian zasięgów w tych ośrodkach z uwagi na to, że zasięg cząstki zmienia się z jej energią. Zatem:

$$\text{zdolność hamująca emulsji} = \frac{\Delta R_0}{\Delta R} = \frac{N}{N_0} \cdot \frac{s}{s_0}, \quad (8)$$

gdzie N i N_0 oznaczają odpowiednio liczby atomów na 1 cm^3 danej substancji i powietrza, a s/s_0 — względną zdolność hamowania dla pojedynczego atomu emulsji w stosunku do powietrza. Przyjmując dla powietrza $s_0 = 1$ otrzymamy zamiast (8)

$$\frac{\Delta R_0}{\Delta R} = \frac{N}{N_0} s. \quad (9)$$

Jeżeli N wyrazimy w zależności od gęstości d i masy atomowej A w postaci: $N = kd/A$ i podobnie $N_0 = kd_0/A_0$ wtedy otrzymamy:

$$\frac{\Delta R_0}{\Delta R} = \frac{d \cdot A_0}{d_0 \cdot A} s. \quad (10)$$

Dla związków złożonych przyjmuje się, że zdolność hamująca całego związku chemicznego równa się sumie zdolności hamujących jego składników. Otrzymuje się wtedy ostatecznie następujące równanie:

$$\frac{\Delta R_0}{\Delta R} = \frac{d \cdot A_0}{d_0} \left(\frac{p_1 s_1}{A_1} + \frac{p_2 s_2}{A_2} + \dots + \frac{p_i s_i}{A_i} \right), \quad (11)$$

gdzie $p_i = \frac{N_i A_i}{\sum_j N_j A_j}$ przedstawia ciężar względny każdego ze składników związku.

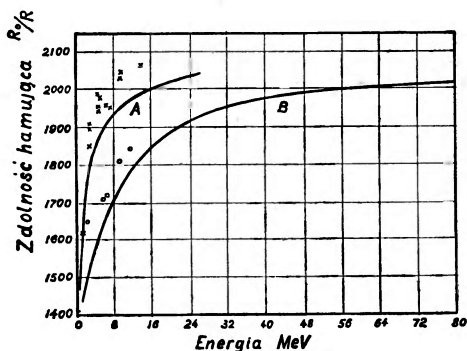
Tablica IX. Atomowe zdolności hamujące

Energia MeV		Zdolności hamujące atomów							$\frac{\Delta R_0}{\Delta R}$
E_α	E_H	Ag	Br	C	H	N	O	pow.	
2,07	0,52	2,25	2,07	0,94	0,260	1,02	1,10	1,0	1511
4,66	1,17	3,08	2,68	0,932	0,224	1,02	1,10	1,0	1764
8,30	2,09	3,43	2,94	0,921	0,209	1,01	1,10	1,0	1868
12,95	3,26	3,64	3,10	0,914	0,200	1,01	1,09	1,0	1930
18,60	4,70	3,76	3,19	0,908	0,194	1,00	1,09	1,0	1964
33,20	8,36	3,93	3,30	0,899	0,186	1,00	1,08	1,0	2009
51,90	13,06	4,04	3,38	0,892	0,181	0,99	1,08	1,0	2040
e k s t r a p o l o w a n e									
80,0	20,0	4,12	3,44	0,850	0,170	0,98	1,07	1,0	2065

W tablicy IX podane są wartości zdolności hamujących atomowych, a w tablicy X względne ciężary każdego ze składników. Z danych obydwu tablic można obliczyć zdolność hamującą emulsji w tym przypadku dla klisz jądrowych K o d a k a.

Tablica X. Skład wagowy emulsji

Pierwiastek	Atomów/ AgBr	Ciężar/mol AgBr	Ciężar %	$\frac{P_i}{A_i} = \frac{\text{ciężar wzgl.}}{\text{ciężar atomowy}}$
Ag	1,0	107,88	47,20	0,004375
Br	1,0	79,92	34,95	0,004373
C	1,39	16,70	7,30	0,006085
H	3,06	3,08	1,35	0,013410
N	0,43	6,02	2,64	0,001886
O	0,932	14,90	6,53	0,004081



Rys. 7. Zależność zdolności hamującej emulsji od energii cząstek alfa (B) i protonów (A). Linie ciągłe oznaczają wartości otrzymane z przeliczeń, punkty — wartości otrzymane z doświadczenia

Na rys. 7 podane są zależności względnej zdolności hamującej emulsji od energii cząstki obliczone z tablicy X i punktami zaznaczone są wartości otrzymane doświadczalnie przez różnych autorów.

Na rysunku 8 podane są wykresy zależności tych samych wielkości od zasięgu dla protonów i cząstek α .

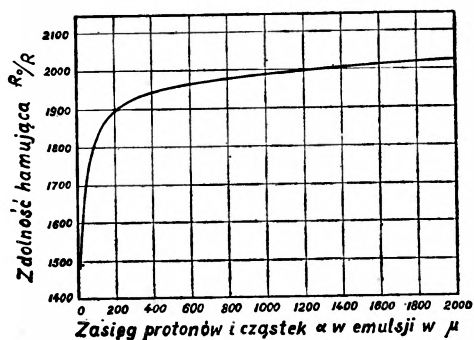
Doświadczalnie zależności zasięgu cząsteczki od jej energii badane były przez różnych autorów w powietrzu a ostatnio i w emulsji.

Przede wszystkim zbadano zasięgi w emulsji cząstek α znanych pierwiastków promieniotwórczych, którymi nasycano klisze fotograficzne.

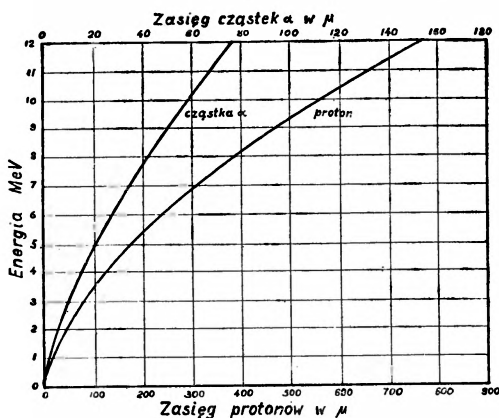
Przykład takich badań podany jest w tablicy XI według (48).

Tablica XI Energia i zasięg cząstek alfa w emulsji

Pierwiastek	$E(\text{MeV})$	Zasięg w emulsji w mikronach	Zdolność hamująca wzgl. powietrza
ThC'	8,77	46,1	1860
ThC	6,05	26,2	1810
Po	5,29	21,5	1790
U _I	4,71	18,8	1710
U _{II}	4,15	15,6	1700



Rys. 8. Zależność zdolności hamującej od zasięgu cząstek alfa i protonów



Rys. 9. Zależności zasięgu od energii dla cząstek alfa i protonów według (23)

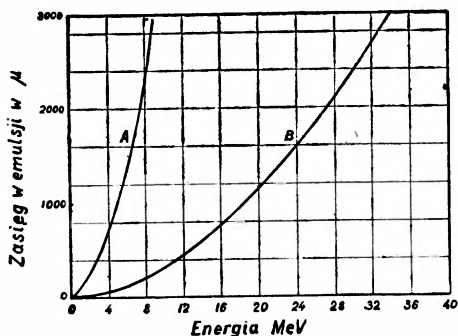
Poza tym badano również zasięgi cząstek α otrzymywanych sztucznie np. w cyklotronie o energii znacznie większej.

Sumarycznie wyniki tych badań podane są w tablicy XII według zbiorowej pracy kilku uczonych (26) i cytowane w katalogu Ilforda.

Są to bardzo ważne zależności, pozwalające łatwo odczytać wartość energii obserwowanych cząstek jonizujących na podstawie określonego zasięgu.

Wykres tych zależności podany jest na rys. 9.

Poza tym na rys. 10 podane są zależności zasięgu od energii dla mezonu i dla deuteronu wykreślone dla stałej zdolności hamującej emulsji równej 2000.



Rys. 10. Zależność zasięgu od energii dla mezonu (A) i deuteronu (B)

Tablica XII. Zależność zasięgu od energii dla protonów i cząstek α

Energia MeV	Zasięg w μ protonów	Zasięg w μ cząstek α	Energia MeV	Zasięg w μ protonów	Zasięg w μ cząstek α
0,5	5,5	2,1	7,0	306,0	33,6
1,0	14,5	3,52	7,5	345,0	37,5
1,5	26,0	4,96	8,0	385,0	41,4
2,0	40,0	6,54	8,5	426,0	45,3
2,5	56,5	8,34	9,0	469,0	49,5
3,0	75,0	10,38	9,5	515,0	53,7
3,5	97,0	12,60	10,0	564,0	58,0
4,0	120,5	15,0	10,5	614,0	62,6
4,5	146,0	17,65	11,0	666,0	67,7
5,0	173,0	20,5	11,5	720,0	72,7
5,5	202,0	23,6	12,0	776,0	77,8
6,0	234,0	26,7	12,5	834,0	83,4
6,5	269,0	30,0	13,0	895,0	—

Z powyższych danych doświadczalnych zostały wyekstrapolowane wartości zasięgu dla cząsteczek o jeszcze większych wartościach energii, podane w tablicy XIII.

Dokładność zasięgu w granicach energii od 2 do 13 MeV — 2%, dla wartości ekstrapolowanych — około 8%.

Tablica XIII. Zależność zasięgu od energii dla bardzo szybkich protonów i cząstek α

Energia MeV	Zasięg w mikronach	
	protonów	cząstek α
10,0	565,0	58,0
15,0	1135,0	117,0
20,0	1870,0	201,0
25,0	2750,0	315,0
30,0	3760,0	464,0
35,0	4925,0	653,0

Wykresy tych zależności podane są na rysunku 9.

§ 10. Technika doświadczalna obserwacji mikroskopowych. Fotografie. Mozajki

Zjawiska jądrowe wywołane w emulsjach klisz fotograficznych mogą być obserwowane jedynie przy pomocy mikroskopu przy powiększeniu rzędu od 200 do 1500 razy.

Najbardziej żmudną i długotrwałą pracą jest przeszukiwanie całej kliszy w szereg i wzdłuż tak, żeby nie pominąć żadnego miejsca, przy tym z uwagi na bardzo dużą grubość emulsji należy przesuwac ustawicznie śrubę mikrometryczną tubusa mikroskopu tak, ażeby nie pominąć żadnego zjawiska, które powstało w głębi emulsji i nie doszło do jej powierzchni.

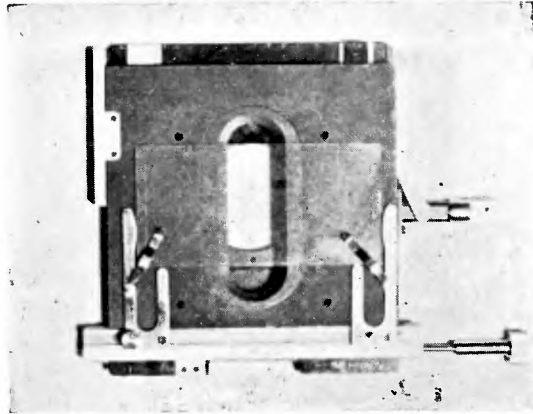
Z uwagi na takie wymagania przeszukiwanie staranne jednego cm^2 kliszy jądrowej wymaga pracy rzędu 2—4 godzin w zależności od dokładności badania i umiejętności obserwatora.

Ażeby w każdej chwili można było powrócić do ciekawszych śladów już raz znalezionych na kliszy, należy dokładnie określić ich współrzędne z dokładnością do ułamków milimetra. Dlatego potrzebny jest do tych badań stolik krzyżowy do mikroskopu, pozwalający na przesuwanie kliszy w sposób ciągły w dwóch prostopadłych do siebie kierunkach.

Wygląd stolika krzyżowego mikroskopu zaopatrzonego w dwa noniusze i dwie śruby mikrometryczne pokazany jest na rys. 11.

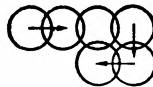
Kliszę umieszcza się na stoliku emulsją do góry, robi się na niej pewien stały znak na emulsji dla orientacji i po określeniu współrzędnych można przystąpić do badań całej kliszy.

W zależności od tego jakiego używamy kompletu obiektyw-
okular widzimy w polu mikroskopu powierzchnię koła o różnych wy-
miarach. Można je łatwo określić wyznaczając położenie jakiegoś
wyraźnego dowolnego punktu na kliszy leżącego na skraju pola wi-
dzenia i przesuwając kliszę przy pomocy śruby mikrometrycznej tak,



Rys. 11. Stolik krzyżowy mikroskopu z kliszą

żeby ten sam punkt znalazł się na przeciwległym punkcie średnicy koła. Wyznaczając to drugie położenie punktu i biorąc różnicę przesunięcia znajdujemy średnicę pola widzenia w mikroskopie. Naturalnie należy przy tym uważać, ażeby przesunięcie punktu następowało wzdłuż jednego z dwóch kierunków śruby mikrometrycznej stolika krzyżowego. Poza tym stosuje się specjalne okulary z podziałką mikrometryczną stałą lub przesuwaną.



Rys. 12. Schematyczny obraz kolejnych pól widzenia mikroskopu przy systematycznym przeglądaniu całej kliszy

Po określeniu wielkości średnicy pola widzenia (najlepiej w mikro-
nach) przystępujemy do badania całej kliszy poczynając od jednego
z jej brzegów i przesuwając ją, tak żeby pola widzenia ustawicznie na
siebie zachodziły, tak jak to jest szkicowo pokazane na rys 12. W ten
sposób możemy przejrzeć całą kliszę notując współrzędne ciekawszych
zjawisk zaobserwowanych i rysując szkicowy obraz tych zjawisk
w zeszycie.

Te część pracy może wykonać obserwator bez żadnych specjalnych kwalifikacji naukowych, zapoznany jedynie z najprostszą techniką mikroskopu i z rodzajem zjawisk, które ma poszukać.

Głównym niebezpieczeństwem pracy nie wyszkolonych obserwatorów jest jedynie możliwość zbitcia kliszy przez nieodpowiednie przesuwanie tubusa mikroskopu i możliwość porysowania emulsji, na co należy zwracać uwagę przy pracy z kliszami.

Początkujący obserwator może jeszcze określić długość przybliżoną śladów na kliszy przynajmniej w rzucie na płaszczyznę pola widzenia.

Na kliszy obserwuje się normalnie gwiazdki utworzone z różnych śladów wychodzących z jednego punktu, przy tym może się zdarzyć, że sam punkt centralny gwiazdki jest niewidoczny (kiedy rozbitcie atomu nastąpiło w szkłe albo w powietrzu) oraz ślady pojedyncze proste i czasami ugięte na końcu. Przy obserwowaniu śladów pojedynczych należy odrzucać wszystkie zakłócenia, które występują na powierzchni kliszy i powstają wskutek zadrapania kliszy przy produkcji, czy też w czasie wywoływania czy utrwalania. Zakłócenia te mają niekiedy wygląd zupełnie przypominający ślady cząstek jonizujących, tzn. składają się z poszczególnych zaczernionych ziarenek emulsji, co może się również zdarzyć przy zdraśnięciu mechanicznym emulsji.

Nie należą do zakłóceń napewno wszystkie te ślady, które idą w głąb emulsji. Jeżeli chodzi o gwiazdki to tu występują znowu jako zakłócenia w badaniu rozbijania atomów gwiazdki promieniotwórcze, powstałe z zanieczyszczeń promieniotwórczych znajdujących się w powietrzu czy w materiale klisz. Zasadnicza różnica w takich zjawiskach polega na tym, że w tym przypadku mamy do czynienia z kolejnym promieniowaniem przez atom cząstek alfa, które dają kilka śladów wychodzących z jednego punktu podobnie jak przy pęknięciu jądra atomowego.

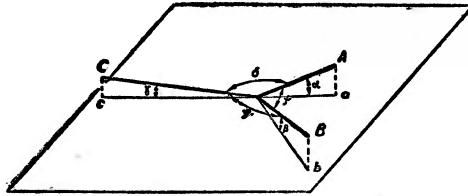
Ślady promieniotwórcze napewno nie wchodzi w grę dla gwiazdek, których wszystkie ramiona przekraczają długość 27 mikronów (p. tabela XI), albo w których przynajmniej jedno ramie ma długość większą, niż 60 μ . Ale dla gwiazdek mniejszych rozróżnienie jest często bardzo trudne, gdyż przy rozpadzie atomów lekkich pierwiastków takich jak C, N, O, których znajduje się w emulsji fotograficznej bardzo dużo, gwiazdki rozpadu wyglądają bardzo podobnie, posiadają za ledwie 3—4 ramiona i małe zasięgi cząstek.

Rozróżnienie należy wtedy zostawić wprawnym obserwatorom.

Dalszy ciąg prac obejmujących badania śladów wymaga już większego opanowania techniki doświadczalnej i większych wiadomości teoretycznych, a przede wszystkim znajomości literatury fachowej.

Nie będziemy tu wymieniali szczegółowo techniki dalszych prac zaznaczą jedynie jakie zagadnienia wysuwają się przy tym i na jakiej drodze mogą być one rozwiązane.

a) Określanie rozmieszczenia przestrzennego śladów wymaga najczęściej użycia obiektywów o znacznie większym powiększeniu, śruby mikrometrycznej do przesuwania tubusa mikroskopu i okularu z podziałką mikrometryczną.



Rys. 13. Rysunek schematyczny gwiazdki w przestrzeni. Płaszczyzna oznacza płaszczyznę pola widzenia w mikroskopie. Na niej zaznaczone są rzuty śladów i przy niej kąty pomiędzy rzutami i śladami

W takich badaniach należy określić nie tylko długości śladów, ale i ich kąty pomiędzy sobą.

Istnieje kilka sposobów rysowania takich gwiazdek przestrzennych na płaszczyźnie rysunku.

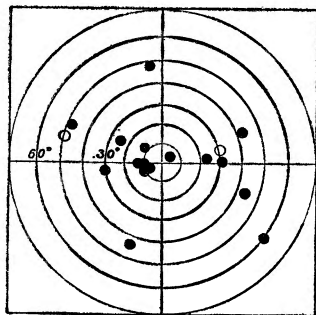
Jeden, pokazany na rys. 13, polega na zaznaczeniu wszystkich śladów na płaszczyźnie rysunku i podaniu wartości kąta odchylenia samego śladu od jego rzutu, tak jak to jest pokazane na rys. 13. Jeżeli ślad biegnie pod płaszczyznę rysunku, to rysujemy go linią przerywaną.

Inny sposób polega na przecięciu ramienia gwiazdki płaszczyzną w pewnej określonej odległości od jej środka i zaznaczeniu kątów jakie tworzą ramiona gwiazdki z prostą prostopadłą do płaszczyzny i przechodzącą przez środek gwiazdki przy pomocy szeregu koncentrycznych kół, tak jak to jest pokazane na rys. 14.

Obraz gwiazdki na rysunku wygląda wtedy jak tarcza strzelecka. Jeśli jakieś ramię gwiazdki biegnie w przeciwną stronę a nie w kierunku płaszczyzny przecięcia, to punkt przecięcia przedłużenia tego ramienia z płaszczyzną zaznaczamy kółkiem.

Są jeszcze do pomyślenia oznaczenia przestrzenne gwiazdek oparte na metodach krystalograficznych, ale tym nie będziemy się tu bliżej zajmowali.

Poza metodą sporządzenia rysunków konieczne jest jeszcze opanowanie techniki mikrofotografii, która nie jest łatwa i wymaga dodatkowych urządzeń i dużej wprawy, przynajmniej jeżeli chodzi o dobre kontrastowe zdjęcia obejmujące głównie zjawisko badane. Nie będziemy się tu nią bliżej zajmowali odsyłając czytelnika do specjalnych monografii poświęconych technice zdjęć mikroskopowych.



Rys. 14. Inny sposób oznaczania przestrzennej gwiazdki. Czarne punkty na tarczy oznaczają punkty przebiecia ramion gwiazdki; X oznacza przecięcie z płaszczyzną odniesienia przedłużenia ramienia biegnącego w stronę przeciwną

Jeżeli chodzi o badania kliszowe to należy tu tylko podkreślić dwie metody otrzymywania fotografii procesów zachodzących w głębi emulsji.

Jedna — to znany sposób robienia mozaik, tzn. nakładanie na siebie szeregu zdjęć tego samego zjawiska zrobionych na różnych głębokościach i następnie sfotografowanie całości. W podanych dalej w tym artykule oryginalnych fotografiach różnych procesów jądrowych bardzo wiele jest zrobionych w formie często bardzo skomplikowanych mozaik, co łatwo zauważyć po licznych kawałkach poszczególnych fotografii. Robienie mozaik należy do prac bardzo żmudnych i wymaga niekiedy sklejanego kilkunastu a nawet kilkuset poszczególnych fotografii.

Dlatego też z bardzo dużym zainteresowaniem została przyjęta nowa metoda wykonywania zdjęć różnych części zjawiska przestrzennego w emulsji przy pomocy mikroskopu projekcyjnego, który pozwala fotografować na jednej płaszczyźnie filmu, czy papieru fotograficznego kilka obrazów nakładających się na siebie. Niekiedy

jeszcze płaszczyznę takiego papieru specjalnie odchyłamy ustawiając ją równoległe do kierunku fotograficznego śladu, ażeby otrzymać zupełną ostrość rysunku. Jedno z końcowych zdjęć (rys. 37) podanych w tym artykule jest zrobione taką metodą.

Niektóre bardziej szczegółowe obserwacje i mikrofotografie należy wykonywać przy bardzo dużym powiększeniu przy użyciu imersji.

(Dokończenie w następnym numerze)

Gdańsk, luty 1950

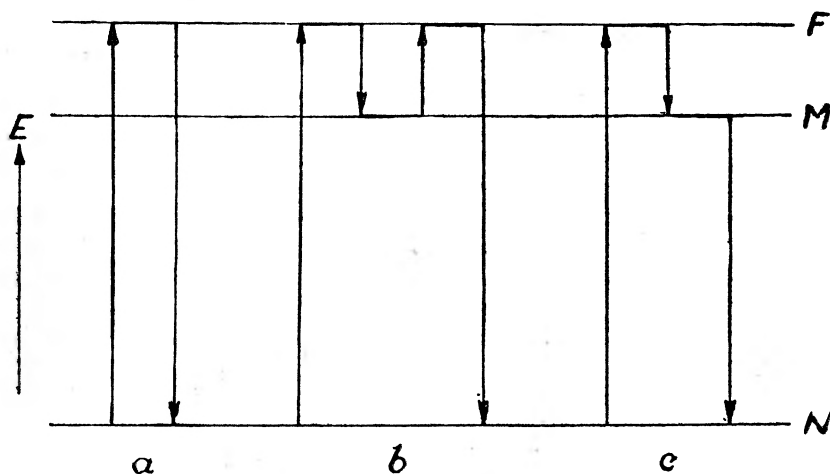
*Zakład Fizyki II
Politechniki Gdańskiej*

ALEKSANDER JABŁOŃSKI

FOTOLUMINESCENCJA KRYSZTAŁÓW*)

1. Wstęp

Tematem niniejszego artykułu jest fotoluminescencja kryształów. Będą tu omówione te tylko zjawiska, w których kryształ bierze udział istotny. Pominięte więc będą zjawiska zachodzące w rozтворach stałych lub też w kryształach, w których cząsteczki świecące zachowują w znacznej mierze swe indywidualne własności.



Rys. 1

a, fluorescencja; b, fosforescencja; c, fluorescencja długotrwała

Ciała w których występuje zjawisko fotoluminescencji nazywamy luminoforami. Ciała fluoryzujące — fluoroforami, fosforyzujące — fosforami.

Do wyjaśnienia różnic zachodzących pomiędzy zjawiskami fluorescencji i fosforescencji posłużymy się schematem poziomów elektronowych (rys. 1). Jest to najprostszy schemat, na którym te zjawiska mogą być przedyskutowane (por. Jabłoński (4)).

*) Odczyt wygłoszony na XII Zjeździe Fizyków Polskich 1. XI. 1949 w Warszawie. Przy opracowaniu niniejszego korzystałem głównie z dzieł Riehla (10) i Krögera (5).

Przez N oznaczyliśmy normalny poziom elektronowy ośrodka fotoluminescencji (lub też cząsteczki zdolnej fluoryzować i fosforyzować), M oznacza poziom metatrwały (bez poziomu metatrwałego zjawisko fosforescencji zachodzić nie może), F — poziom wzbudzony, dla którego przejścia $N \rightarrow F$ są przejściami dozwolonymi. Wzbudzenie następuje przez pochłonięcie światła, związane z przejściem $N \rightarrow F$. Z poziomu F może nastąpić powrót do stanu N lub też przejście na poziom M . Z przejściem $F \rightarrow N$ związana jest emisja pasma fluorescencji (czas świecenia krótki, ponieważ przejście to jest przejściem dozwolonym). Czas „życia” na poziomie M zależy na ogół od temperatury ciała świecącego. Jeżeli temperatura jest dostatecznie wysoka, może nastąpić podniesienie elektronu do poziomu F kosztem energii cieplnej ośrodka. Z poziomu F elektron wrócić może do stanu normalnego N z emisją pasma fosforescencji. Pasma to leży w tej samej dziedzinie widmowej, w której leży pasmo fluorescencji, i posiada ten sam rozkład natężeń (powstaje ono dzięki temu samemu przejściu elektronowemu). Jednakże czas świecenia jest dłuższy i wybitnie zależy od temperatury. W temperaturach niskich przejścia $M \rightarrow F$ praktycznie nie zachodzą wcale. Może wówczas zachodzić bezpośrednio przejście $M \rightarrow N$ z emisją nowego pasma, leżącego w dziedzinie fal dłuższych w stosunku do pasma $F \rightarrow N$. Czas świecenia tego pasma jest czasem długim, ponieważ przejście $M \rightarrow N$ jest przejściem wzbronionym. Jest to jednak przejście spontaniczne (w odróżnieniu od przejścia $M \rightarrow F$). Otóż umówiono się nazywać fotoluminescencję związaną wyłącznie z przejściami spontanicznymi fluorescencją, fosforescencją zaś — fotoluminescencją, do której wyzwolenia niezbędny jest udział energii cieplnej ośrodka. Z fosforescencją związane są przejścia $M \rightarrow F$ i $F \rightarrow N$, z których pierwsze zachodzi kosztem energii cieplnej. Emisja pasma długożyciowego $M \rightarrow N$ jest emisją spontaniczną i nazywana jest fluorescencją długotrwałą (choć czas świecenia w tym przypadku jest dłuższy niż czas świecenia fosforescencji w temperaturach wyższych).

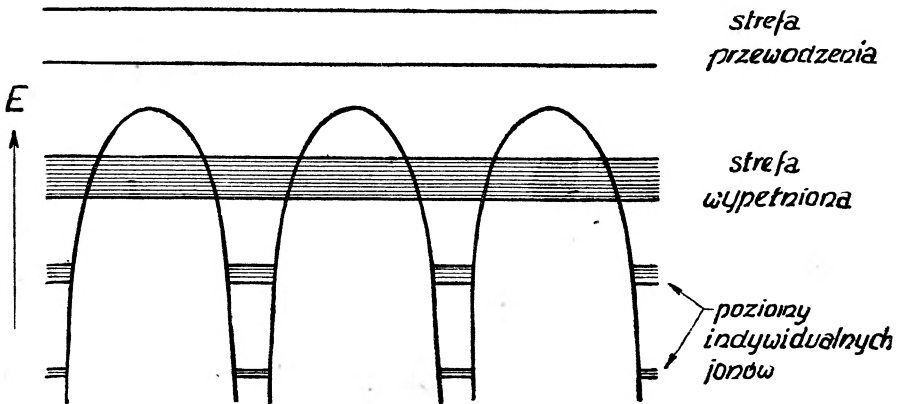
Zjawiska fotoluminescencji kryształów są bardziej skomplikowane i wymagają też bardziej skomplikowanych schematów poziomów do ich dyskusji.

2. Poziomy, energetyczne i przejścia elektronowe w kryształach

Do dyskusji zjawisk fotoluminescencji kryształów wystarczy nam model uproszczony kryształu, a mianowicie model kryształu

jednowymiarowego. Przebieg energii potencjalnej i schemat poziomów w idealnym kryształcie jednowymiarowym przedstawia rys. 2.

Poza (nieco rozszerzonymi) poziomami indywidualnych atomów, uwidocznione są na schemacie dwie „strefy”, składające się z bardzo wielkiej liczby bardzo bliskich poziomów. W izolatorach strefa dolna jest całkowicie wypełniona elektronami (w myśl zakazu Pauliego liczba elektronów, które mogą znajdować się na poziomach, wchodzących w skład strefy, jest ograniczona), strefa zaś górna — strefa przewodzenia — jest pusta. Przejścia elektronowe ze strefy wypełnionej do strefy przewodzenia zachodzący mogą m. i. pod wpływem pochłonięcia przez kryształ kwantu świetlnego. Przejścia te są ograniczone przez pewną regułę wyboru. Aby tę regułę wyjaśnić, skorzystamy z typowych wykresów



Rys. 2

przedstawiających związek zachodzący pomiędzy energią elektronu a jego pędem „zredukowanym”, a raczej jego wektorem falowym

$\vec{\sigma} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$. Dla elektronu swobodnego mamy $E = \frac{p^2}{2m}$. Inaczej

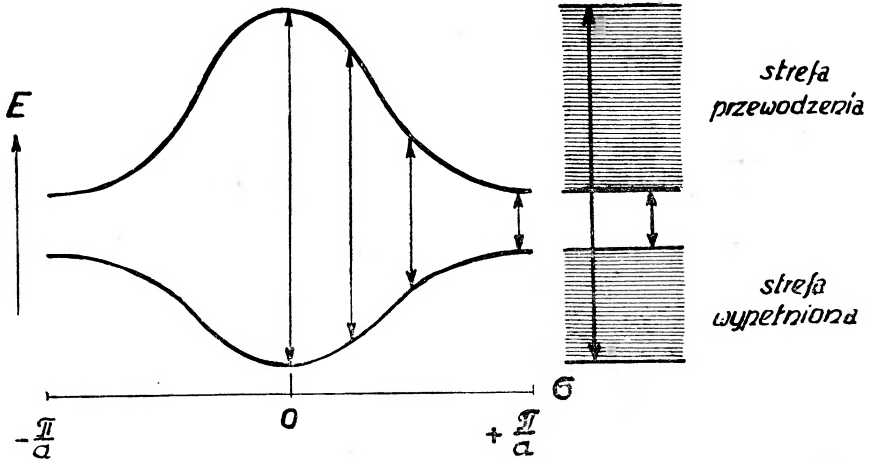
jest dla elektronu w kryształcie, gdzie $E = \frac{p^2}{2m^*}$, przy czym m^* oznacza

t. zw. masę efektywną elektronu ($m^* \neq m$). To m^* zależy od pędu zredukowanego, a więc i od $\vec{\sigma}$. Rys. 3 i rys. 4 przedstawiają dwa

możliwe przypadki zależności E od $\vec{\sigma}$ dla obu stref (przez a oznaczona jest stała siatki). Rys. 3 przedstawia przypadek, gdy charakter

zależności E od $\vec{\sigma}$ dla strefy górnej jest inny niż dla strefy

dolnej; rys. 4 — przypadek, gdy charakter tej zależności jest ten sam dla obu stref. Obok wykresów podane są schematy poziomów, z których się strefy składają. Otóż w myśl reguły wyboru dla przejść optycznych te tylko przejścia są dozwolone, dla których σ nie ulega zmianie ani co do wielkości, ani co do kierunku. Nie są więc możliwe optyczne przejścia pomiędzy poziomami należącymi do tej samej strefy. Przejścia pomiędzy poziomami, nale-



Rys. 3

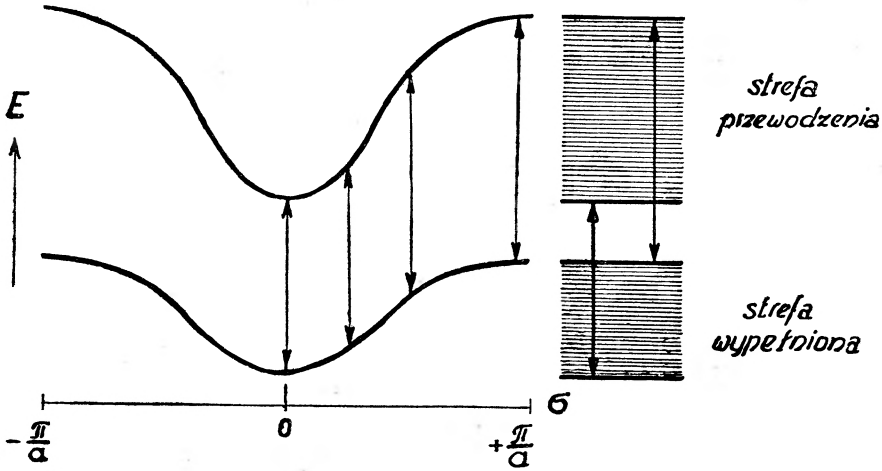
żącymi do różnych stref, można uzmysłowić za pomocą prostych pionowych (tylko „pionowe” przejścia są dozwolone). W przypadku, przedstawionym na rys. 3, najniższy energetycznie poziom strefy przewodzenia odpowiada najwyższej wartości pędu. W strefie wypełnionej (dolnej) pęd elektronu rośnie wraz z jego energią. W tym przypadku poziomy w dwu strefach są „przeciwbieżne”. Z najniższego poziomu strefy dolnej możliwe jest przejście na najwyższy poziom strefy przewodzenia i z najwyższego poziomu strefy dolnej na najniższy poziom strefy przewodzenia (patrz rys. 3).

Inaczej jest w przypadku przedstawionym na rys. 4, gdzie poziomy obu stref są „zgodniebieżne”. Przykłady możliwych przejść zaznaczone są na schemacie poziomów obok krzywych.

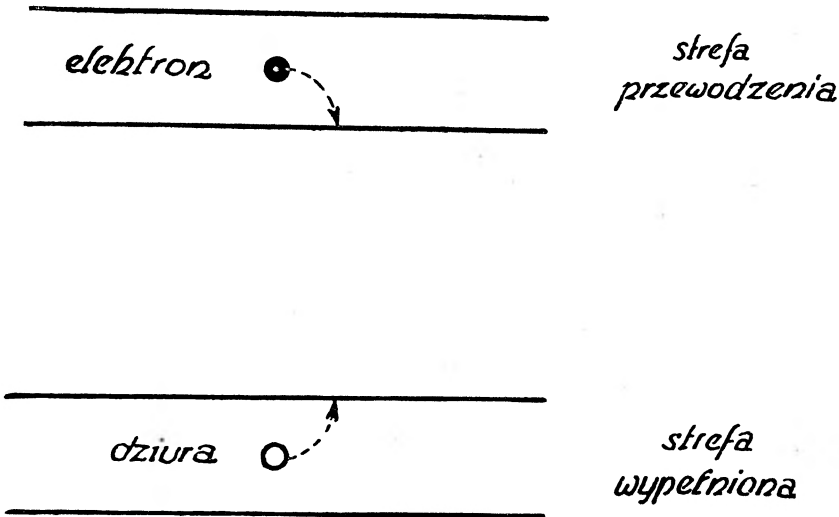
Gdy elektron zostanie przeniesiony z jednego z poziomów strefy dolnej do jednego z poziomów strefy przewodzenia, w strefie dolnej pozostanie „dziura”, która zachowuje się jak elektron o ładunku dodatnim. W kryształ idealnym, w którym nie byłoby

oddziaływania elektronów z siatką, pędy elektronu i dziury nie ulegałyby zmianie z biegiem czasu (elektrony nie przekazywałyby swej energii siatce). Możliwy więc byłby powrót elektronu do strefy dolnej, czyli rekombinacja elektronu z dziurą, z emisją promieniowania.

Jednakże w kryształach rzeczywistych elektron wzbudzony spada stopniowo, lecz w bardzo krótkim czasie, na coraz to niższe

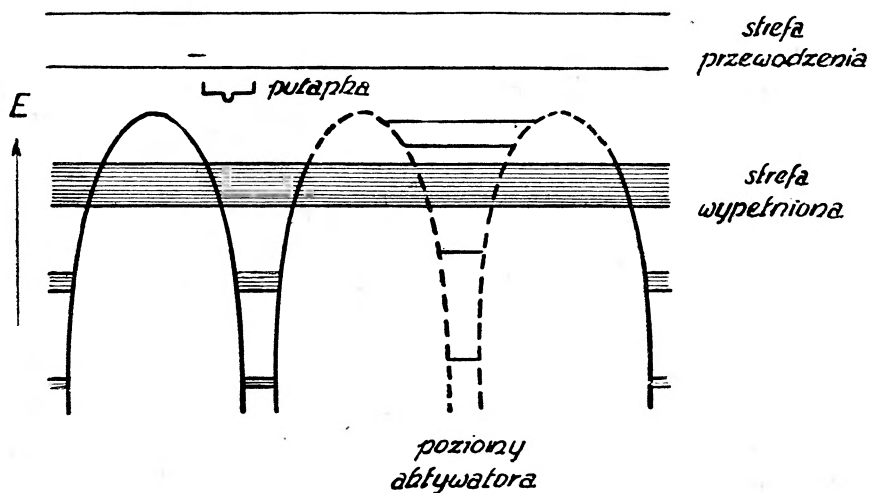


Rys. 4



Rys. 5

poziomy strefy górnej (bez emisji promieniowania — dzięki wzajemnemu oddziaływaniu elektronu i siatki), dziura zaś „dyfunduje” do najwyższych poziomów strefy dolnej (rys. 5). Przejścia optyczne (to znaczy, z emisją promieniowania) pomiędzy zmienionymi poziomami elektronu i dziury są zakazane przez regułę wyboru. Dotyczy to nawet przypadku, przedstawionego na rys. 3, ponieważ reguła wyboru wymaga, aby przy przejściach optycznych zachowana była nie tylko wartość bezwzględna pędu, lecz i jego kierunek, taki zaś przypadek jest nieskończenie mało prawdopodobny. Po-



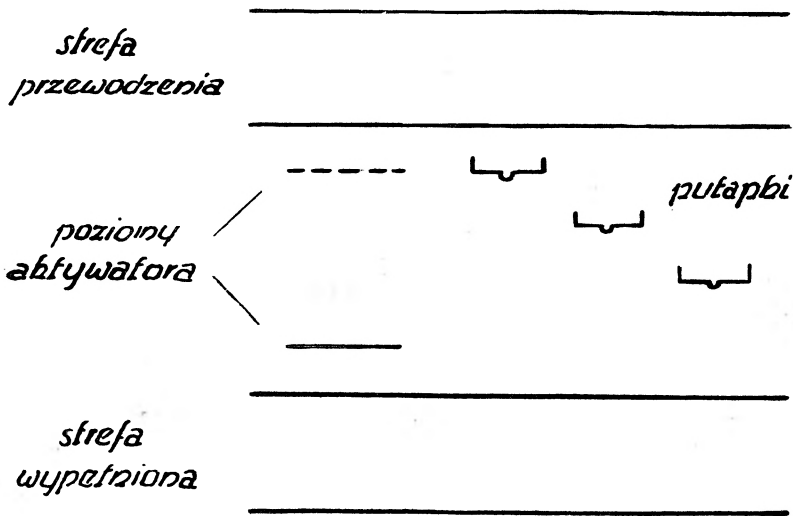
Rys. 6

nieważ dyfuzja elektronów i dziur w rzeczywistych kryształach zachodzi bardzo szybko, rekombinacja elektronu i dziury z emisją promieniowania praktycznie biorąc nie zachodzi — elektrony powracają do strefy dolnej bez emisji promieniowania. Wyjaśnienia zjawisk fotoluminescencji kryształów szukać więc należy na innej drodze.

Najwybitniej występują zjawiska fotoluminescencji w t. zw. aktywowanych kryształach, to znaczy w takich, w których oprócz składników siatki macierzystej znajdują się również domieszki atomów „obcych”. Zjawiska te występują również i w kryształach czystych, jednakże charakter ich, jak się zdaje, nie odbiega od charakteru zjawisk w kryształach aktywowanych.

W kryształach aktywowanych istnieją oprócz poziomów, wchodzących w skład stref, również i zlokalizowane, dość ostre poziomy

atomów domieszki, czyli aktywatora (fosforogenu). Nazwiemy je poziomami zakłóceniovymi. Doświadczenie zmusza do przyjęcia w tych kryształach jeszcze innego rodzaju poziomów zlokalizowanych, t. zw. pułapek elektronowych. Pochodzenie tych pułapek nie wydaje się jeszcze całkowicie wyjaśnione. Wyrażano przypuszczenie, że tworzą się one tam, gdzie atom obcy (lub własny) znajduje się między węzłami siatki. Schemat poziomów siatki z poziomami zakłóceniovymi i pułapkami elektronowymi przedstawia rys. 6.



Rys. 7

W dalszym ciągu korzystać będziemy ze schematu uproszczonego (rys. 7).

Rozpatrzmy teraz procesy, które prowadzą do fotoluminescencji takich kryształów.

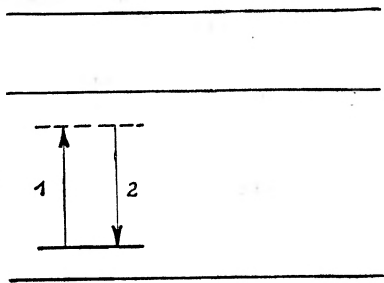
1. Pochłanianie światła wzbudzającego związane z przejściem elektronowym pomiędzy poziomami aktywatora (rys. 8). Emisja następuje przez powrót elektronu do poziomu normalnego aktywatora.

Pochłanianie światła wzbudzającego jest słabe, ponieważ pochłaniają jedynie aktywatory. Widmo zależy od rodzaju aktywatora. Zanik świecenia w czasie jest wykładniczy (reakcja monomolekularna). Fotoprzewodnictwo nie występuje.

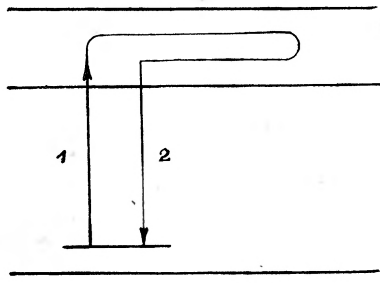
2. Pochłanianie światła wzbudzającego związane z przejściem elektronu z poziomu aktywatora do strefy przewodzenia. Emisja

następuje, gdy jeden z elektronów ze strefy przewodzenia (elektronów wzbudzonych) spadnie na wolny poziom aktywatora (rys. 9).

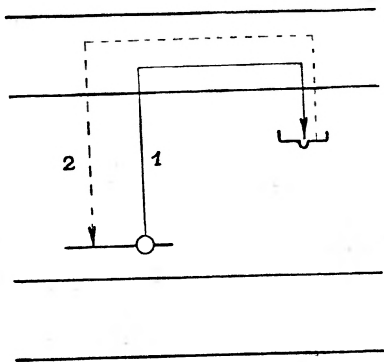
W procesie tym pułapki elektronowe udziału nie biorą; jest to proces krótkotrwały („Momentanprozess“). Posiada charakter reakcji bimolekularnej. Zanik świecenia wyraża się wzorem $I_t =$



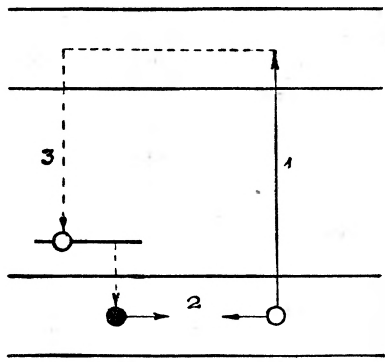
Rys. 8



Rys. 9



Rys. 10



Rys. 11

$I_0/(1 + AI_0^{1/2}t)^2$ i mało zależy od temperatury. Występuje fotoprzewodnictwo, ponieważ przez wzbudzenie elektrony zostają przeniesione do strefy przewodzenia. Proces ten jest bardzo mało prawdopodobny, gdyż elektrony, znajdujące się w strefie przewodzenia, są z dużym prawdopodobieństwem wyłapywane przez pułapki elektronowe. Bardziej prawdopodobny jest proces następujący:

3. Pochłanianie jak w procesie 2, z tą różnicą, że elektrony przeniesione do strefy przewodzenia, łapane są przez pułapki (rys. 10).

Dzięki energii cieplnej (lub też pod wpływem naświetlania fosforu światłem podczerwonym o odpowiedniej długości fali) elektrony z pułapek zostają z powrotem przeniesione do strefy przewodzenia, skąd spadają na wolne poziomy aktywatora z emisją światła fosforescencji. Prawo zaniku zależy od rozkładu głębokości pułapek (głębokością pułapki nazywamy różnicę poziomów energetycznych najniższego poziomu strefy przewodzenia i poziomu pułapki). Czas świecenia wybitnie zależy od temperatury i jest na ogół znacznie dłuższy niż w procesach poprzednich. Pasma emitowane nazywamy pasmem długotrwałego świecenia („Dauererregungsbande”).

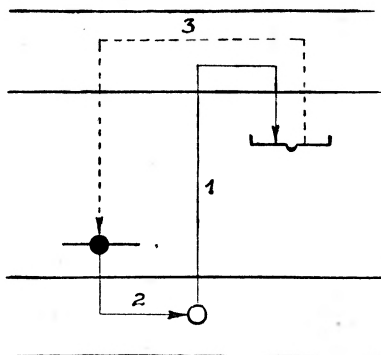
4. Wzbudzenie zachodzi przez przeniesienie elektronu ze strefy wypełnionej do strefy przewodzenia (zwykle przez pochłonięcie światła nadfioletowego — „Ultraviolettprozess“). Elektron z obsadzonego poziomu aktywatora zajmuje wolne miejsce w strefie wypełnionej. Emisja następuje przez spadek jednego z elektronów ze strefy przewodzenia na zwolniony poziom aktywatora (rys. 11). Pochłanianie światła wzbudzającego jest bardzo silne. Wyświetlanie zachodzi spontanicznie. Zanik świecenia jest bardzo szybki i zachodzi według prawa reakcji bimolekularnej (jak w procesie 2.). Procesowi temu towarzyszy fotoprzewodnictwo.

5. Wzbudzenie następuje przez przeniesienie elektronu ze strefy wypełnionej do strefy przewodzenia (a więc, jak w procesie 4, przez pochłonięcie światła przez siatkę macierzystą). Elektron ten zostaje złapany przez pułapkę. Czas przebywania elektronów w pułapkach zależy od głębokości pułapek i temperatury fosforu; czas ten, praktycznie biorąc, determinuje czas świecenia fosforu. Elektron przeniesiony termicznie z pułapki do strefy przewodzenia spada na wolny poziom jednego z aktywatorów z emisją pasma fosforescencji. Pochłanianie światła wzbudzającego (nadfioletowego — „Ultraviolettprozess“) jest bardzo silne — światło to zostaje całkowicie pochłonięte w warstwie rzędu 10^{-4} cm. — skutkiem czego fosforescencja jest słaba. I w tym procesie występuje fotoprzewodnictwo (rys. 12).

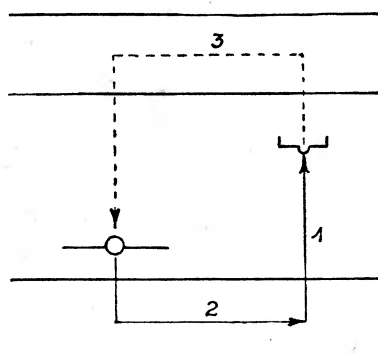
6. Wzbudzenie następuje dzięki pochłonięciu światła, które przynosi elektron ze strefy wypełnionej bezpośrednio do poziomu jednej z wolnych pułapek. Miejsce tego elektronu w strefie wy-

pełnionej zajmuje elektron zewnętrzny jednego z aktywatorów. Na zwolniony poziom aktywatora spadają emitując pasmo fosforescencji elektrony ze strefy przewodzenia pochodzące z pułapek (rys. 13).

W procesie tym wzbudzana jest wyłącznie fosforescencja (dziura w strefie wypełnionej, powstająca przez przeniesienie elektronu z tej strefy do pułapki, zostaje bardzo szybko wypełniona przez



Rys. 12

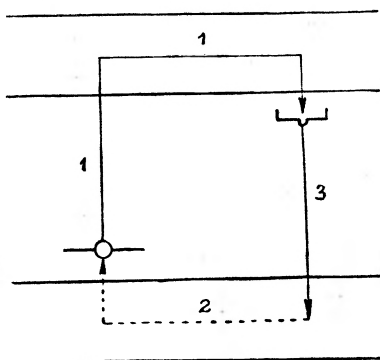


Rys. 13

elektron z poziomu aktywatora). Emitowane w tym procesie pasmo jest również pasmem długotrwałego wzbudzenia („Dauererregungsbande“). Przejście odwrotne do przejścia, związanego z absorpcją światła praktycznie nie występuje*).

Powyższy przegląd procesów prowadzących do fotoluminescencji nasuwa wniosek, że emisja światła zachodzi wyłącznie w miejscach zakłóconych siatki krystalicznej (w przypadkach fos-

*) Kröger (5) podaje jednak również i taką możliwość:



Rys. 14

forów aktywowanych tam, gdzie się znajdują aktywatory). Na ogół energia wzbudzenia wędruje z miejsca, w którym zaszło wzbudzenie, do miejsca, w którym znajduje się aktywator (lub, w przypadku fosforu nie aktywowanego, czyli „czystego”, do miejsca zakłóconego siatki).

Przy dostatecznej głębokości pułapek i przy dostatecznie dużym natężeniu światła wzbudzającego zachodzi (zwłaszcza w temperaturach niższych) zjawisko nasycenia: wszystkie pułapki zostają wypełnione. Natężenie światła fosforescencji osiąga swe maximum. Pojawiają się nowe pasma pochłaniania w podczerwieni, związane z przejściami elektronów z pułapek do strefy przewodzenia. Pochłonięcie światła w tych pasmach prowadzi do wyświecania fosforu*) i wygaszania fosforescencji. Pierwsze z tych zjawisk przeważa przy absorpcji światła podczerwonego bardziej długofalowego, drugie przy absorpcji fal podczerwonych krótszych. Wynikałoby z tego, że elektrony, znajdujące się na niższych poziomach strefy przewodzenia, posiadają większe prawdopodobieństwo przejścia na wolne poziomy aktywatora z emisją promieniowania niż elektrony znajdujące się na wyższych poziomach tej strefy, które muszą więc posiadać większe prawdopodobieństwo dezaktywacji bez promieniowania.

Próby teoretycznego wyjaśnienia wygaszania fotoluminescencji kryształów (czyli przejść bez emisji promieniowania) podali Peierls (7) oraz Möglicher i Rompe (6). Peierls tłumaczy zjawisko zamiany energii elektronowej w kryształach na energię cieplną sprzężeniem elektronów z siatką. Przy słabym sprzężeniu można stosować rachunek zakłóceń. W kryształach o słabym sprzężeniu tylko część energii elektronu jest zamieniana na ciepło, czyli rozpraszana. Kryształy takie nazywa Peierls „rozpraszaczami”. Przy silnym sprzężeniu rachunek zakłóceń nie da się przeprowadzić. Kryształy, w których sprzężenie elektronów z siatką jest silne, nazywa on „czystymi rozpraszaczami”. Kryształy takie nie wykazują zjawiska fotoluminescencji.

Möglicher i Rompe przyjmują, że możliwy jest akt jednorazowej zamiany energii wzbudzenia elektronu na wielką liczbę (od 50 do 100) fononów, czyli kwantów fal sprężystych kryształu.

*) Zjawisko wyświecania fosforu polega na przyśpieszeniu procesu emisji światła przez naświetlanie światłem podczerwonym. Elektrony przenoszone z pułapek do strefy przewodzenia dzięki pochłonięciu odpowiedniej fali spadają na wolne poziomy aktywatorów z emisją fosforescencji.

Na prawdopodobieństwo W takiego procesu podają oni wzór następujący:

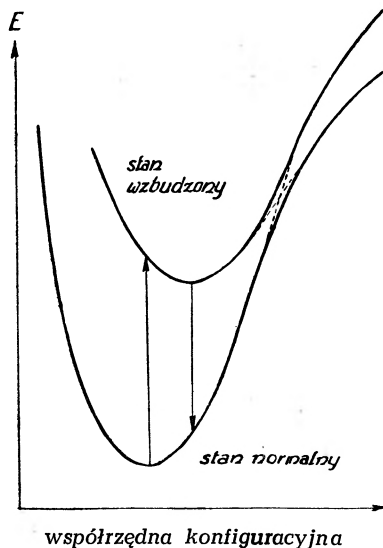
$$W \geq AT^{\frac{E}{hv'}}$$

gdzie A jest pewną stałą, T temperaturą bezwzględną, E ilością energii elektronowej zamienioną na energię fononów i v' graniczną częstotnością fal sprężystych danego kryształu. Postać wzoru wskazuje na to, że prawdopodobieństwo zamiany energii elektronowej na energię fononów rośnie bardzo szybko z temperaturą (wykładnik przy T jest rzędu 50 — 100). Tym można wytłumaczyć fakt, że niektóre ciała fosforyzują tylko w temperaturach niskich.

Do wyjaśnienia niektórych cech fotoluminescencji kryształów stosowany jest obok wyżej dyskutowanego modelu fosforu również i obraz inny. Obraz ten opiera się na zastosowaniu krzywych potencjalnych i zasady Francka-Condona. Energia potencjalna centrum luminescencji zależy od konfiguracji otaczających go atomów (lub jonów) i od stanu wzbudzenia tego centrum. Jeżeli zespół współrzędnych wszystkich jąder atomowych zastąpimy przez jedną współrzędną, t. zw. współrzędną konfiguracyjną, będziemy mogli wykreślić zależność energii potencjalnej centrum od tej współrzędnej i dyskutować zjawiska, zachodzące w centrach składających się z bardzo wielu atomów, w sposób podobny do stosowanego w przypadku dwu atomów*). Rys. 15 przedstawia krzywe potencjalne dla luminoforu. Krzywa dolna przedstawia energię potencjalną centrum luminescencji w zależności od współrzędnej konfiguracyjnej dla stanu normalnego centrum luminescencji, krzywa górna dla stanu wzbudzonego. W przypadku tym krzywe się nie przecinają. W myśl zasady Francka-Condona, najprawdopodobniejszymi są te przejścia, przy których położenia jąder atomowych i ich pędy nie ulegają w momencie przeskoku elektronowego zmianie. Na wykresie krzywych potencjalnych będą to przejścia „pionowe”. Różnica rzędnych dwu krzywych dla określonej współrzędnej konfiguracyjnej jest proporcjonalna do częstości światła absorbowanego lub emitowanego przy danej konfiguracji centrum. Najprawdopodobniejszą konfiguracją centrum jest ta, która odpowiada minimum energii potencjalnej. Przejście pionowe z minimum krzywej dolnej daje w przybliżeniu położenie

*) Por. A. Jabłoński (3).

maximum w pasmie absorpcji. Konfiguracja, posiadana przez centrum natychmiast po wzbudzeniu, nie odpowiada minimum energii potencjalnej centrum wzbudzonego. Nadmiar energii potencjalnej zostaje zamieniony na energię kinetyczną jąder, a następnie rozproszony w całym kryształ w postaci energii cieplnej. Zanim nastąpi akt emisji ustala się nowy stan równowagi cieplnej centrum z otoczeniem. Przejście pionowe z minimum krzywej górnej do dolnej daje w przybliżeniu położenie maximum w pasmie emitowa-

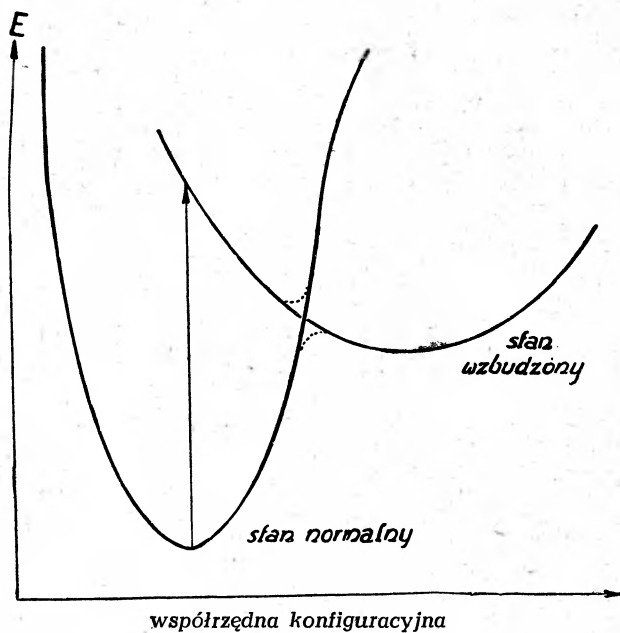


Rys. 15

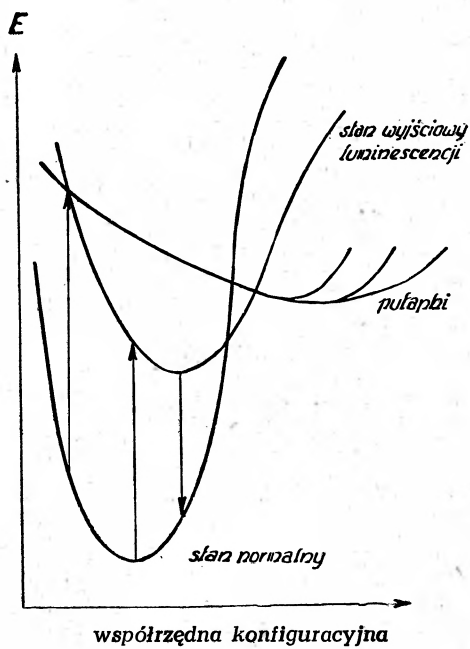
nym. Jak łatwo widzieć, położenie maximum pasma emitowanego jest przesunięte w stronę fal długich w stosunku do maximum pasma absorpcji, jak tego wymaga reguła Stokesa (por. A. Jabłoński (3)). Prób wytlumaczenia tego przesunięcia na gruncie poprzednio dyskutowanego modelu fosforu dotychczas nie robiono.

Jeżeli krzywe przecinają się, może nastąpić przejście z krzywej górnej do dolnej bez emisji promieniowania. Następuje, więc, częściowe lub całkowite wygaszenie fotoluminescencji. Rys. 16 przedstawia krzywe potencjalne dla ciała, w którym fotoluminescencja jest praktycznie całkowicie wygaszana, czyli dla czystego pochłaniacza.

Zaproponowany przez Pringsheima (8) schemat (rys. 17) tłumaczy przesunięcie pasma emisji w stosunku do pasma absorpcji, występowanie fluorescencji i fosforescencji (pułapki) oraz częściowe wygaszanie świecenia. Można również za pomocą tego schematu



Rys. 16



Rys. 17

wyjaśnić wyżej wspomnianą zależność od długości fali podczerwonej stosunku prawdopodobieństwa wyświecania do prawdopodobieństwa wygaszania. Nie będę się jednak nad tym dłużej zatrzymywał.

Chociaż krzywe potencjalne oddają duże usługi przy dyskusji zjawisk fotoluminescencji kryształów, mogą one w najlepszym razie służyć jedynie do jakościowego wyjaśnienia obserwowanych faktów.

3. Pułapki elektronowe a krzywe zaniku i jarzenia się fosforów

Z nowszych prac z dziedziny fosforescencji kryształów, najładniejszymi wydają się prace R a n d a l l a i W i l k i n s a (9) i G a r l i c k a i W i l k i n s a (2). Autorzy ci zajmują się głównie związkiem, jaki zachodzi pomiędzy rozkładem głębokości pułapek i krzywą wzrostu i zaniku świecenia, oraz związkiem tego rozkładu z krzywą jarzenia się. Krzywa jarzenia się jest to krzywa, przedstawiająca zależność natężenia fosforescencji od jednostajnie rosnącej w czasie temperatury fosforu, wzbudzonego w temperaturze niskiej. Aby więc otrzymać krzywą jarzenia się, należy fosfor oziębic do temperatury, w której fosforescencja jest zamrożona, naświetlić i następnie (po zakończeniu wzbudzenia!) ogrzewać go w ten sposób, aby $\frac{dT}{dt} = \beta$

było stałe (T temperatura fosforu, t czas mierzony od chwili rozpoczęcia ogrzewania). W ten sposób $T - T_0$ (T_0 temperatura początkowa fosforu) jest proporcjonalne do t . Czas świecenia fosforu zależy, praktycznie biorąc, wyłącznie od czasu przebywania elektronów w pułapkach. Elektron, przeniesiony termicznie do strefy przewodzenia, spada na wolny poziom aktywatora w czasie bardzo krótkim w porównaniu z czasem jego przebywania w pułapce. Prawdopodobieństwo termicznego przeniesienia elektronu z pułapki do strefy przewodzenia zależy od głębokości pułapki i od temperatury fosforu. Wyrazić je można wzorem: $p = s \cdot \exp(-E/kT)$, gdzie E jest głębokością pułapki, k stałą B o l t z m a n n a, T temperaturą bezwzględną fosforu i s pewną stałą, którą wyznaczyć można doświadczalnie. Rys. 18 przedstawia dwa przykłady krzywych jarzenia się, obliczonych teoretycznie przez R a n d a l l a i W i l k i n s a. Poczynając od temperatur niskich natężenie fosforescencji rośnie ze wzrostem temperatury, przechodzi przez maximum i następnie spada (dzięki temu, że liczba elektronów, pozostających jeszcze w pułapkach, maleje); natężenie spada do zera, gdy wszystkie

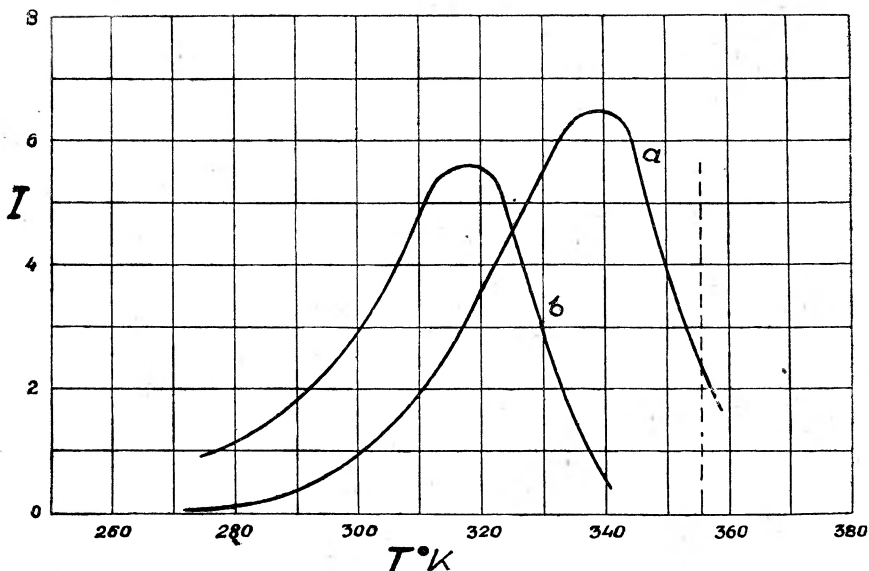
elektrony wypędzone są z pułapek. Oznaczmy temperaturę, w której występuje maximum jarzenia się, przez T_G . Otóż, okazuje się, że T_G spełnia następujące równanie:

$$se^{-E/kT_G[1+f(s,\beta)]} = 1,$$

gdzie $f(s, \beta) \ll 1$. Stąd

$$E = T_G[1 + f(s, \beta)] k \log s. \quad (1)$$

Jeżeli fosforescencja zachodzi przy stałej temperaturze fosforu, to średni czas świecenia (równy odwrotności prawdopodobieństwa



Rys. 18

Teoretyczne krzywe jarzenia się dla fosforu o jednakowej głębokości pułapek $E=0.67$ eV i dla dwu różnych prędkości ogrzewania fosforu, (a) 2.5° na sek.,

(b) 0.5° na sek., $s=2.9 \times 10^9$ sek. $^{-1}$

(Randall i Wilkins, l. c.)

termicznego przeniesienia elektronu z pułapki do strefy przewodzenia) równy jest

$$\tau = 1/p = s^{-1} e^{E/kT},$$

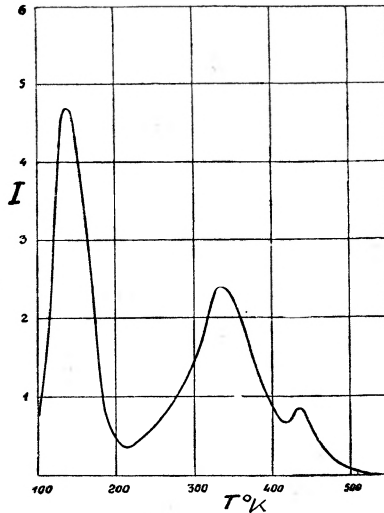
skąd

$$\log \tau = E/kT - \log s. \quad (2)$$

Podstawiając do (2) E z równania (1), otrzymujemy:

$$\log \tau = \log s - \frac{T_G [1 + f(s, \beta)] - T}{T} \quad (3)$$

Wyrażenie (3) daje związek, zachodzący pomiędzy średnim czasem świecenia fosforu o jednakowej głębokości pułapek i T_G , czyli t. zw. temperaturą jarzenia się.



Rys, 19

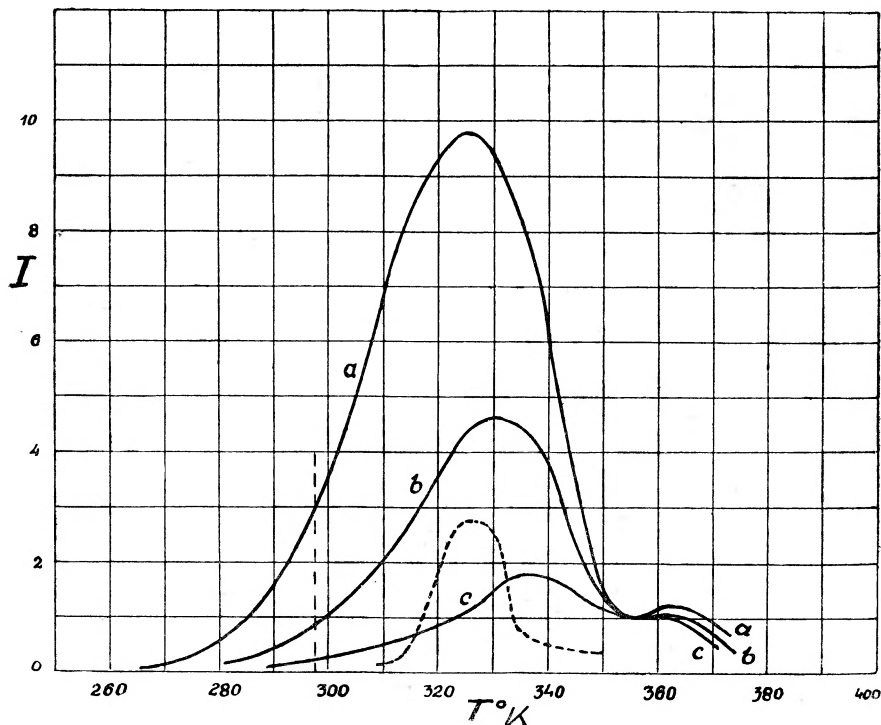
Krzywa jarzenia się dla SrS-Bi,
(Randall i Wilkins, l. c.)

Jeżeli fosfor posiada pułapki o kilku, ściśle określonych i dostatecznie różnych głębokościach, na krzywej jarzenia się występuje odpowiednia liczba maximów, z których każde leży przy temperaturze jarzenia się dla pułapek o danej głębokości. Rys. 19 daje nam na przykład takiej krzywej, otrzymanej doświadczalnie dla fosforu SrS-Bi.

Gdy rozkład głębokości pułapek jest ciągły, krzywa jarzenia się jest wynikiem nałożenia się szeregu bardzo bliskich krzywych, należących do pułapek o różnej głębokości. Poza ogólnym maximum krzywej jarzenia się nie ujawniają się żadne maxima wtórne, związane z różnymi grupami pułapek (jeżeli do każdej z grup

zaliczymy te pułapki, które posiadają jednakową głębokość). Nie jest rzeczą łatwą rozłożenie takiej złożonej krzywej na krzywe, z których ta złożona krzywa powstaje.

Z grubsza można przyjąć, że każdy punkt takiej krzywej wyznacza temperaturę jarzenia się pewnej grupy pułapek o pewnej określonej głębokości (temperatura ta odpowiadałaby maximum krzywej



Rys. 20

Krzywe jarzenia się fosforu KCl-Tl dla różnych czasów pomiędzy zakończeniem wzbudzenia a obserwacją jarzenia się: (a) 10 sek., (b) 7 min., (c) 53 min. Temperatura przed oziębieniem 287° K. Krzywa kreskowana daje prawdopodobny rozkład głębokości pułapek. Prosta kreskowana wskazuje na temperaturę, w której fosfor wyświecał się przed jego oziębieniem.

(Randall i Wilkins, l. c.)

jarzenia się, gdyby tylko pułapki o tej głębokości istniały w danym fosforze). Rzędna każdego punktu krzywej złożonej byłaby proporcjonalna do liczby pułapek o danej głębokości, odcięta zaś, czyli, jak przyjęliśmy, temperatura jarzenia się, wyznaczałaby odpowiednią głębokość pułapek. Dla sprawdzenia dopuszczalności

powyższych upraszczających założeń, Randall i Wilkins wykonali specjalne doświadczenia. Wzbudzali oni fosfor w pewnej temperaturze (np, 290 lub 90° K), dostatecznie wysokiej, aby dany fosfor mógł fosforyzować. Po zakończeniu wzbudzenia pozwalali fosforowi świecić się w tej temperaturze przez pewien czas, a następnie oziębiali go i przeprowadzali badanie krzywej jarzenia się. Stosując różne czasy pomiędzy zakończeniem wzbudzenia a oziębieniem fosforu, otrzymywali oni szereg krzywych jarzenia się. Przykład otrzymanych w ten sposób krzywych, widzimy na rys. 20.

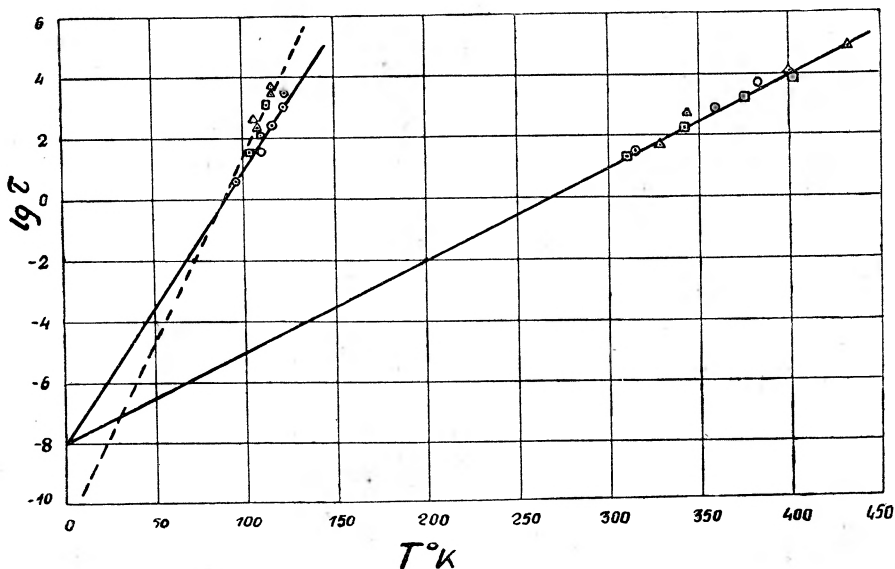
Z krzywych tych możemy odczytać czas zaniku świecenia dla każdego punktu osi odciętych. Każdy z tych punktów odpowiada, jak założyliśmy, temperaturze jarzenia się, związanej z elektronami z pułapek o określonej głębokości (porównaj wzór (1)). Czas zaniku pułapek płytszych jest krótszy niż czas zaniku pułapek głębszych. Jeżeli upraszczające założenie Randalla i Wilkinsa jest „słuszne“, części krzywych, odpowiadające niższym temperaturom jarzenia się, muszą zanikać szybciej niż te części, które odpowiadają temperaturom wyższym. Jak widzimy z podanego tu przykładu (Rys. 20), doświadczenie całkowicie potwierdza przewidywania Randalla i Wilkinsa.

Jeżeli przyjmujemy, że s i $f(s, \beta)$ są wielkościami stałymi, a wyświecanie przed oziębieniem odbywa się w ciągu jednej serii doświadczeń w tej samej temperaturze T , to, jak wykazuje wzór (3), $\log \tau$, czyli logarytm czasu półowkowego zaniku świecenia, jest funkcją liniową temperatury jarzenia się T_G . Doświadczenie całkowicie potwierdza ten wniosek. Rys. 21 przedstawia wykres logarytmu czasu świecenia jako funkcji temperatury jarzenia się, oparty na wynikach badania szeregu fosforów. Punkty doświadczalne układają się wyraźnie na prostych, których pochylenie zależy od temperatury wyświecania się fosforów przed oziębieniem. Wzór (3) wykazuje, że jeżeli $T_G [1 + f(s, \beta)] - T = 0$, to $\log \tau = 0$. A więc proste przecinają oś odciętych w punkcie $T_G = T_1$, spełniającym powyższe równanie. Można więc, na podstawie wykresu rys. 21, wyznaczyć $f(s, \beta) = \frac{T - T_1}{T_1}$. Dla $T_G = 0$, $\log \tau = -\log s$. Punkt przecięcia

prostych z osią rzędnych daje więc wartość s . Jak się okazuje s jest rzędu $10^{8 \pm 1}$ sek.⁻¹ dla siarczków cynku i strontu. Dla fosforów kadmowych s jest rzędu 10^{11} sek.⁻¹, jednakże wartość ta wyznaczona została na podstawie mniej dokładnych pomiarów.

Przypomnijmy tu, że prawdopodobieństwo „wypędzenia” elektronu z pułapki wyraża się wzorem:

$$p = s \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (4)$$



Rys. 21

Logarytm połówkowego czasu świecenia jako funkcja temperatury jarzenia się (czyli głębokości pułapek). Temperatura wyświecania się około 90 i 290° K.

Ekstrapolowane proste przecinają oś rzędnych w punkcie — log s

Temp., w której zachodziło
wyświecanie się

°K

290

293

283

90

90

90

Fosfor

□ ZnS (Nr 2)

○ SrS (Nr 1)

△ SrS (Nr 3)

○ SrS (Nr 1)

□ Boran kadmu+Mn

△ Chlorofosforan kadmu+Mn

(Randall i Wilkins, l. c.)

gdzie E oznacza głębokość pułapki, k stałą Boltzmana i T temperaturę kryształu.

Widzimy więc, że badania fosforescencji pozwalają na zdobycie ciekawych wiadomości o pułapkach elektronowych.

Głębokość pułapek można wyznaczyć również i na drodze bardziej bezpośredniej. Można oziębic fosfor do temperatury, w której fosforencja jest zamrożona, a następnie go wzбудzić. W tych warunkach fosforencja nie występuje — wszystkie złapane elektrony pozostają w pułapkach przez czas praktycznie nieograniczony. Jeżeli taki fosfor naświetlimy promieniami podczerwonymi a następnie ogrzejemy, to fosfor taki będzie świecił (termoluminescencja) lub nie, w zależności od tego, jaka jest częstość drgań fali podczerwonej, użytej do naświetlania.

Jeżeli fosfor nie świeci, znaczy to, że częstość drgań fali podczerwonej jest wystarczająca do wypędzenia elektronów z pułapek. Oznaczając przez ν_m najmniejszą częstość drgań, wystarczającą do wypędzenia elektronów, otrzymujemy na głębokość pułapek $E = h\nu_m$.

Omówimy teraz krótko prawa zaniku czasowego fosforencji wynikające z faktu, że czas przebywania elektronów w pułapkach gra w procesach zaniku fosforencji rolę najistotniejszą. Krzywa zaniku fosforencji zależy od temperatury fosforu (por. wz. (4)) i od rozkładu głębokości pułapek. Teoretyczną krzywą zaniku obliczyć możemy, jeżeli założymy jakiś określony rozkład głębokości pułapek. W poniższej teorii Randalla i Wilkinsa (9) zakłada się poza tym, że elektrony, wyzwalone z pułapek, nie są ponownie przez pułapki wyłapywane. Dopuszczalność tego założenia jest przez tych autorów uzasadniona.

Rozpatrzmy z początku przypadek najprostszy: wszystkie pułapki posiadają tę samą głębokość.

Oznaczmy przez n liczbę elektronów znajdujących się w pułapkach w chwili t od zakończenia wzbudzenia fosforu. Natężenie fosforencji I jest proporcjonalne do dn/dt . Ze wzoru (4) mamy:

$$dn/dt = -np = -nse^{-E/kT}. \quad (5)$$

Całkowanie daje:

$$n = n_0 se^{-E/kT} \exp(-ste^{-E/kT}),$$

czyli

$$I = I_0 \exp(-ste^{-E/kT}). \quad (6)$$

Otrzymujemy więc zanik wykładniczy.

Na ogół fosfory posiadają pułapki o różnych głębokościach. Niech N_{EdE} oznacza liczbę pułapek o głębokości zawartej pomiędzy

E i $E+dE$. Wtedy z (6) wynika, że natężenie fosforescencji w chwili t od zakończenia wzbudzenia wyrazi się wzorem:

$$I_t = \text{const} \int_0^{\infty} N_E s e^{-E/kT} \exp(-ste^{-E/kT}) dE. \quad (7)$$

Jeżeli $N_E = \text{const}$ (rozkład jednostajny), całkowanie prowadzi do

$$I_t = \frac{N_E k T}{t} (1 - e^{-st}). \quad (8)$$

Ponieważ pomiary natężenia dokonywane są praktycznie zawsze dla t spełniających warunek $st \gg 1$, zamiast (8) zupełnie wystarcza wzór

$$I_t = \frac{N_E k T}{t}. \quad (9)$$

Dla rozkładu wykładniczego głębokości pułapek elektronowych ($N_E = A e^{-\alpha E}$), Randall i Wilkins dochodzą do wzoru

$$I_t \approx f(skT) B t^{-(\alpha kT + 1)}, \quad (10)$$

którego nie będziemy tu bliżej uzasadniać. We wzorze tym $f(skT)$ jest pewną funkcją niezależną od t , B zaś pewną stałą. Równanie (10) wskazuje na to, że w omawianym przypadku natężenie fosforescencji jest proporcjonalne do odwrotności pewnej potęgi czasu, który upłynął od chwili zakończenia wzbudzenia. Dla $\alpha = 0$, czyli rozkładu jednostajnego, otrzymuje się prawo zaniku, wyrażone wzorem (9). Dla $\alpha kT + 1 = 2$, otrzymuje się prawo zaniku podobne do wynikającego z założenia, że elektrony wzbudzone rekombinują z wolnymi poziomami aktywatorów w myśl prawa reakcji bimolekularnych. Pułapki, w myśl tych założeń, nie miałyby brać żadnego udziału w tych procesach. Jak wykazuje rachunek, czas rekombinacji musiałby być rzędu 10^{-5} sek. Dla czasów dłuższych czas świecenia zależy więc praktycznie tylko od czasu, spędzanego przez elektrony w pułapkach.

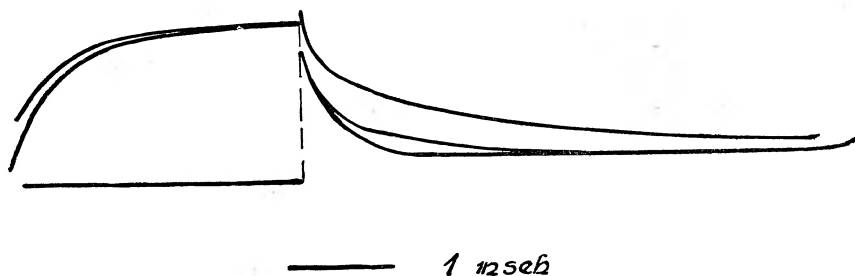
Oznaczając $\alpha kT + 1$ przez x , możemy (10) napisać w postaci $I \sim t^{-x}$. Otrzymane z doświadczenia wartości wykładnika x podane są w tabeli 1.

Tabela 1. (Randall i Wilkins, l. c.)
Prawo zaniku fosforescencji $I \sim t^{-x}$

Fosfor	x otrzymane z krzywej zaniku fosforescencji	x obliczone na podstawie krzywej jarzenia się (przyjęto $s=10^9$ sek. ⁻¹)
ZnS—Cu (Nr 2)	1.50	1.57
ZnS—Cu	1.38	1.31
ZnS—Cu	1.50	1.51
ZnS—Cu. Ag	1.32	1.30
ZnS. CdS—Cu	1.65	1.57
ZnS—Cu	2.0	2.0

Jak wykazuje tabela 1, wartości x wahają się w dość szerokich granicach.

Szybkość zaniku fosforescencji zależy *ceteris paribus* od czasu naświetlania (wzbudzania) fosforu i od natężenia światła wzbudzającego. Zależność od natężenia światła wzbudzającego tłumaczy

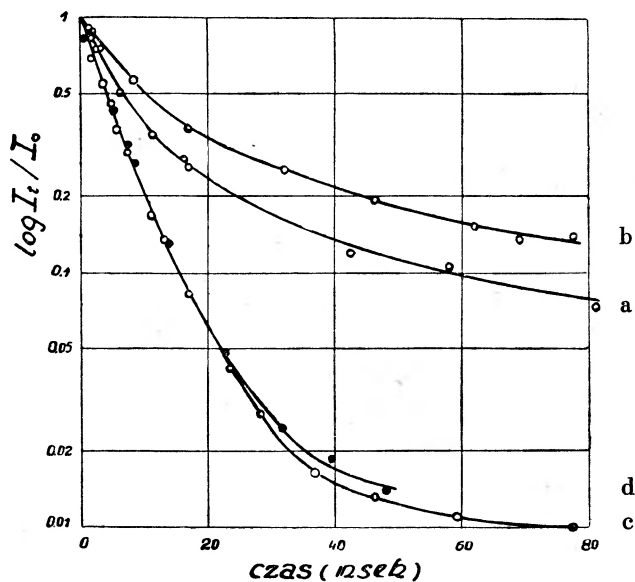


Rys. 22

Krzywe zaniku fosforescencji czystego ZnS w 293°K dla różnych czasów wzbudzenia. Krzywa górna: wzbudzenie długie, natężenie $I=1$; krzywa średnia: wzbudzenie długie, $I=9$ (rzędna tak dopasowana, aby w chwili początkowej natężenie było takie same, jak w krzywej $I=0$); krzywa dolna: wzbudzenie krótkie $I=1$. (Garlick i Wilkins, l. c.)

się tym, że elektrony już w czasie wzbudzania uciekają z pułapek. Z płytkich pułapek ucieka więcej elektronów, z głębokich mniej. W czasie naświetlania (dostatecznie długiego) ustala się pewien stan równowagi ruchomej. Przy wzbudzaniu słabym natężeniem światła wypełniają się głównie pułapki głębokie — otrzymuje się zanik powolniejszy. Przy wzbudzaniu światłem o dużym natężeniu silnie są obsadzone również i pułapki płytkie, co prowadzi do szybkiego zaniku fosforescencji.

Przy wzbudzeniu krótkotrwałym stan równowagi ruchomej nie ustala się; nawet z pałapek płytkich elektrony nie zdążą uciec przed zakończeniem wzbudzenia; pałapki płytke nie są upośledzone w porównaniu z pałapkami głębokimi. Przy długim naświetlaniu stężenie pałapek obsadzonych jest większe dla pałapek głębokich niż dla płytkich. Ponieważ szybkość zaniku fosforescencji zależy od głębokości obsadzonych pałapek, więc jeżeli w procesie świecenia biorą udział pałapki, fosfory naświetlone krócej powinny wykazywać zanik szybszy niż naświetlone dłużej.



Rys. 23

Krzywe zaniku fosforescencji ZnS — Mn.

a. wzbudzenie 0.36 μ , I=9,

b. „ 0.36 μ , I=1,

c. „ 0.43 μ , I=9,

d. „ 0.43 μ , I=1.

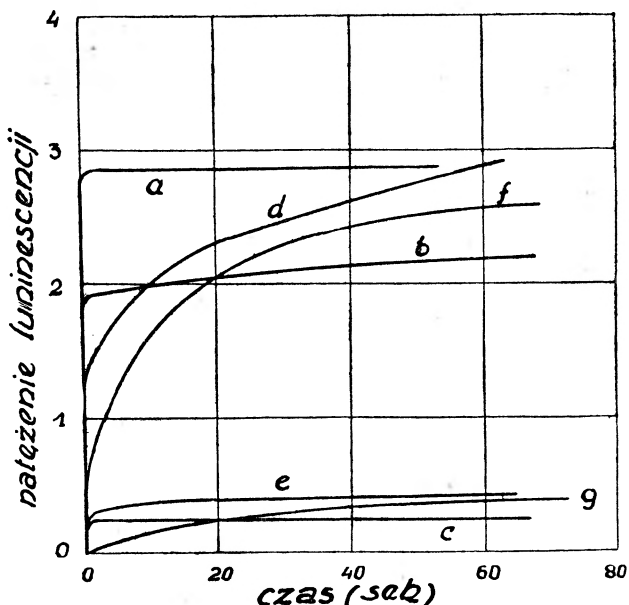
(Garlick i Wilkins, l. c.)

Zależność szybkości zaniku fosforescencji od czasu naświetlania może być użytą do stwierdzenia, czy w procesie świecenia danego fosforu biorą udział pałapki, czy też nie.

Doświadczenia Garlicka i Wilkinsa (2), wykonane z czystym fosforem ZnS (bez domieszek), wykazały istnienie powyższej zależności dla tego fosforu. Stąd wniosek, że nawet w przypadku czystego ZnS pałapki (bardzo płytke — czas świecenia

bardzo krótki) biorą udział istotny w procesie fosforescencji. Krzywe narastania i zaniku fosforescencji ZnS przy różnych czasach trwania wzbudzenia daje rys. 22.

Jak wykazują krzywe, najszybszy zanik otrzymuje się przy krótkim naświetlaniu fosforu. Przy naświetlaniu długim szybszy zanik otrzymuje się przy silniejszym natężeniu światła wzbudzającego. Zachowanie się jest więc w całkowitej zgodzie z przewidywaniami teorii „pułapkowej”. Przemawia ono zdecydowanie przeciw



Rys. 24

Krzywe narastania świecenia ZnS—Mn, przy wzbudzeniu różnymi długościami fal; a: 0.43μ ; b: 0.36μ ; c: 0.36μ o słabym natężeniu; d: 0.33μ ; e: 0.33μ o słabym natężeniu; f: 0.31μ ; g: 0.31μ o słabym natężeniu (Garlick i Wilkins, l. c.)

bimolekularnej teorii fosforescencji, w myśl której należałoby oczekiwać, że przy krótkim wzbudzeniu spadek natężenia będzie powolniejszy i krzywa pokrywać się będzie z krzywą, otrzymaną przy wzbudzeniu słabszym natężeniem.

Wspomnę jeszcze, że w niektórych przypadkach początek krzywej zaniku świecenia ma charakter wykładniczy, dalsza zaś jej część posiada charakter typowy dla fosforescencji kryształów. Zanik taki otrzymuje się np. dla fosforu ZnS—Mn (rys. 25). W sta-

dium początkowym świecą wzbudzone jony Mn (bez udziału pułapek elektronowych; przejście elektronowe zachodzi pomiędzy zlokalizowanymi poziomami aktywatora). W dalszym stadium świecenia biorą udział pułapki elektronowe, szybkość zaniku zostaje zwolniona. Krzywe narastania natężenia świecenia w czasie wzbudzenia przy użyciu różnych długości fal światła wzbudzającego wyraźnie wskazują na ten podwójny mechanizm świecenia. Przy wzbudzeniu falami dłuższymi elektron przenoszony jest z niższego poziomu aktywatora na wyższy poziom zlokalizowany, należący do tegoż aktywatora. Za pomocą fal krótszych elektrony przenoszone są do strefy przewodzenia, a więc do pułapek. W pierwszym przypadku narastanie świecenia jest bardzo szybkie, w drugim zaś powolne (por. rys. 24).

4. Zakończenie

W niniejszym krótkim przeglądzie obecnego stanu wiadomości o fotoluminescencji kryształów zmuszeni byliśmy pominąć wiele punktów istotnych. Nie mogliśmy np. uwzględnić metod doświadczalnych badania fotoluminescencji. Nie zostało bliżej omówione zjawisko termoluminescencji oraz fotoprzewodnictwa fosforów. Nietknięte też były zastosowania praktyczne fosforów. Bardziej szczegółowo zostały omówione jedynie pułapki elektronowe i ich znaczenie w procesach fotoluminescencji kryształów. I tu jednak pozostała pewna luka — opuszczone zostało omówienie pewnych zjawisk, które, jak przyjmują niektórzy autorzy (np. *Garlick i Gibson* (1)), wskazywałyby na to, że pułapki elektronowe znajdują się w bliskim sąsiedztwie aktywatorów (atomów zakłócających).

Jak się wydaje, chociażby na podstawie tak niekompletnego przeglądu, jak niniejszy, zjawiska fotoluminescencji kryształów są w grubszych zarysach poznane. Nie jest jeszcze jednak osiągnięty stan wiedzy, który by pozwolił przewidywać z góry własności różnych fosforów (przed ich wykonaniem), a więc projektować fosfory o żądanych właściwościach.

Toruń, luty 1950 r.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika*

Literatura

1. GARLICK G. F. J. AND GIBSON A. F., *Journ. of Opt. Soc.* **39**, 935 (1949).
2. GARLICK G. F. J. AND WILKINS M. H. F., *Proc. Roy. Soc. (A)* **184**, 408 (1945).
3. JABŁOŃSKI A., *ZS. f. Phys.* **73**, 460 (1951).
4. JABŁOŃSKI A., *Nature* **151**, 859 (1955); *ZS. f. Phys.*, **94**, 58 (1955).
5. KRÖGER F. A., *Some aspects of the luminescence of solids*, Amsterdam (1948).
6. MÖGLICH F. UND ROMPE R., *ZS. f. Phys.* **115**, 707 (1940).
7. PETERLS B., *Ann. d. Phys.* **4**, 121 (1950); **5**, 244 (1950); **12**, 154 (1952).
8. PRINGSHEIM P., *Rev. Mod. Phys.* **14**, 132 (1942).
9. RANDALL J. T. AND WILKINS M. H. F. *Proc. Roy. Soc. (A)* **184**, 347, 565, 590 (1945).
10. RIEHL N., *Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz*, Berlin (1941)

Uwaga dodana przy korekcie

W zreferowanej na str. 297 — 298 niniejszego artykułu teorii zaniku świecenia fosforów Randalla i Wilkinsa (9) zakłada się, że elektrony raz wyzwolone z pułapek nie są, praktycznie biorąc, ponownie przez pułapki wylapywane, czyli, że tzw. „retrapping” elektronów jest do pominięcia. Założenie to jest krytykowane przez szereg autorów (E. I. Adirowicz, W. W. Antonow - Romanowski, H. A. Klasens i M. E. Wise, R. C. Herman i C. F. Meyer, D. Curie), na co zwraca uwagę E. I. Adirowicz w swej recenzji z książki G. F. J. Garlicka (*Luminescent Materials*, Oxford, 1949) w „Uspiechach Fizycznych Nauk”, tom XLI, 419 (1950), gdzie też jest podana literatura tego zagadnienia. Uwzględnienie „retrapping” prowadzi do wzorów odmiennych od otrzymanych przez Randalla i Wilkinsa (por. H. A. Klasens i M. E. Wise, *Nature*, **158**, 585 (1946)). Na razie, o ile mi wiadomo, wyprowadzono wzory na zanik świecenie z uwzględnieniem „retrapping” jedynie dla przypadku fosforów o pułapkach o jednakowej głębokości. Opinie co do konieczności uwzględnienia „retrapping” są wciąż jeszcze podzielone (por. wyżej wspomnianą recenzję A. I. Adirowicza i książkę G. F. J. Garlicka).

RECENZJA

STANISŁAW LORIA (Wrocław)

W. H. WESTPHAL, FIZYKA. Część I. Mechanika, Akustyka, Nauka o Ciele. Tłumaczyli Prof. dr Bolesław Gawecki i Prof. dr Władysław Kapuściński. Państwowe Zakłady Wydawnictw Szkolnych. Warszawa 1950.

Książka W. H. Westphala, profesora fizyki w Wyższej Szkole Technicznej w Berlinie, ukazała się po raz pierwszy w r. 1928. O wielkim uznaniu jakie zdobyła świadczy wymownie fakt, że w ciągu 22 lat ukazujące się w coraz szybszym tempie nowe nakłady dosięgły w r. 1950 liczby 15. Jednym z ważnych powodów tego powodzenia jest stała troska autora o utrzymanie treści wykładów na poziomie współczesnej wiedzy z uwzględnieniem najnowszych zdobyczy nauki oraz o dostosowanie formy ekspozycji przedmiotu do najnowszych wskazań dydaktycznych, podyktowanych rozwojem i postępami teorii. Następujące zdania z przedmowy do 4. wydania (1937) charakteryzują najlepiej postawę autora wobec zadania, którego się podjął: „Pragnę książką tą przyczynić się pozytywnie do wykształcenia młodego narybku fizyków niemieckich... Sądzę, iż można to osiągnąć tylko w ten sposób, że się początkującemu fizykowi od samego początku pokaże fizykę taką, jak ją widzi dojrzała generacja fizyków. Tylko wtedy młody fizyk właściwie wyobrażenie o przyszłej swojej pracy i o czekających go zadaniach. Uważam za niewłaściwe przemilczanie przed czytelnikiem otwartych zagadnień i hipotetycznych poglądów. Dotyczą one bowiem właśnie tych spraw, około których koncentruje się postępująca naprzód praca badawcza. Młody fizyk powinien wiedzieć, że także jemu pozostaje jeszcze wiele do zrobienia i wiele nowego do znalezienia”.

Jest to postawa charakterystyczna dla nauczyciela - badacza, jedynie właściwa na poziomie szkoły akademickiej szczególnie w dobie obecnej. Rewolucyjne tempo postępów dzisiejszej fizyki, doniosłe znaczenie zastosowań nowych zdobyczy nauki dla rozwoju nowoczesnych metod produkcji w przemyśle i innych dziedzinach gospodarstwa narodowego oraz konieczność szybkiego wykształcenia i pomnożenia kadr młodych pracowników - badaczy w zakresie fizyki czystej i stosowanej — wymagają tego nowego stylu pracy dydaktycznej w szkole wyższej.

W polskiej literaturze podręcznikowej odczuwano już dawno brak takiego dzieła. Toteż gdy w latach 1942—43, w okresie największego ucisku polskiego życia duchowego, powstał dzięki inicjatywie i pomocy materialnej ob. Pawła Olszewskiego projekt przygotowania dla młodzieży studiującej w przyszłej wyzwolonej Polsce biblioteczki, przekładów najcenniejszych podręczników obcych — wybór tłumaczy padł m. i. na dzieło W. H. Westphala. Trudności techniczne sprawiły, że celem przyspieszenia terminu wyjścia podręcznika z druku konieczne było podzielenie go na trzy mniej więcej równe części.

Część I obejmuje mechanikę z akustyką oraz naukę o ciepłe; część II zawierać będzie naukę o elektryczności i magnetyzmie; część III optykę oraz nowoczesną naukę o budowie materii. W bieżącym roku wyszła z druku tylko część I. Zawiera ona na 353 stronicach poza 9-stronicowym wstępem trzy rozdziały: 1. mechanikę punktów materialnych i ciał sztywnych (144 str.), 2. mechanikę ciał odkształcalnych (119 str.), 3. naukę o ciepłe (80 str.). W tych ciasnych ramach ujął autor w sposób nader zwięzły a zarazem przejrzysty bardzo bogatą treść.

W rozdziale 1 omawia autor kolejno zasady nauki o ruchu (kinematyka), zasady nauki o siłach (dynamika), oraz ciężenie powszechne. Ograniczając się do pojęć i problemów najważniejszych, unikając przeciążenia materiałem szczegółowym encyklopedyczno-informacyjnym i stosując umiejętnie i konsekwentnie rachunek wektorowy oraz elementy rachunku różniczkowego i całkowego osiąga autor równocześnie trzy z dydaktycznego punktu widzenia ważne wyniki: uwypukla ogólne podstawowe zasady fizyki, demonstruje metodę naukowego opisu zjawisk mechanicznych i termodynamicznych oraz wdraża studiującego w oprowadzenie rachunku wektorów, stanowiącego dziś niezbędne narzędzie teorii.

Umiejętność zwięzłego a przejrzystego ujęcia i rozmieszczenia bardzo obfitego materiału w nader szczupłych ramach uwydatnia się jeszcze wyraźniej w rozdziale 2. Zawiera on nowoczesnie ujęte zasady nauki o mechanicznych własnościach materii we wszystkich postaciach w jakich się ona przejawia, a więc o sprężystości ciał stałych, o hydro- i aerostatyce, o dynamice cieczy i gazów, a wreszcie o drganiach, falach i głosie. Duża wartość dydaktyczna metody wykładu stosowanej przez autora polega na umiejętnym posługiwaniu się teorią, której rolę kierowniczą przy formułowaniu zagadnień wskazuje i uwypukla w sposób prosty, naturalny i przekonujący.

Dzięki temu czytelnik przyswaja sobie już we wstępnych rozdziałach o własnościach materii zarówno mikro- jak i makroskopową metodę opisywania stanu badanego fragmentu przyrody; zapoznaje się z rolą i wagą statystyki, uczy się posługiwać pojęciem prawdopodobieństwa, używać wartości średniej przestrzennej i czasowej, poznaje Maxwellowskie prawo rozkładu prędkości, oswaja się ze zjawiskami fluktuacji itd.

Równie zwięzły i jasny jest wykład ważnej dla początkującego studenta nauki o drganiach, falach i głosie. W 20 zaledwie paragrafach na 52 stronicach omawia autor nie tylko zjawiska i podstawowe prawa rozchodzenia się zaburzeń, lecz zapoznaje już czytelnika z zasadą Fermata, zasadą Huyghen's a, z uginaniem i polaryzacją fal, uwzględniając przy tym w należytej mierze zdobycze ostatnich lat 30 w dziedzinie ultradźwięków.

Rozdział trzeci poświęcony jest nauce o ciepłe. Obejmuje on w części I podstawy termometrii, kalorymetrii, zasady mechanicznej teorii ciepła łącznie z teorią adiabatycznej zmiany stanu i jej konsekwencjami praktycznymi.

W części II omówiono zmiany stanów skupienia, niskie i najniższe temperatury oraz teorię roztworów łącznie ze zjawiskami osmozy, absorpcji i adsorpcji. Bardzo zwięzłe napisany § 117 informuje pobieżnie o zastosowaniach termodynamiki do procesów zachodzących w atmosferze ziemskiej i o fizykalnych podstawach meteorologii. Ostatnia III część rozdziału poświęcona jest trzem zasadom termodynamiki i ich konsekwencjom (przewodnictwo cieplne, przemiana ciepła na pracę i jej zastosowania praktyczne, termochemia).

tego słowa znaczeniu. Toteż nie tłumaczą bynajmniej dosłownie, ale usiłują wyrazić treść każdego zdania wiernie w poprawnej polszczyźnie. Że nie jest to rzeczą zawsze łatwą, o tym świadczą nieliczne zresztą usterki, które uszły ich uwagi.

N. p. na str. 4: Część zdania niemieckiego zawierająca słowa: „einer in den Versuch eingehenden Grösse” przetłumaczono słowami: „pewnej wielkości wchodzącej do doświadczenia”; należało by może raczej napisać „pewnej wielkości występującej w doświadczeniu”. Na str. 18. zdaniu „promień wodzący zmienił się przy tym zarówno *co do* wartości liczbowej, jak i *co do* kierunku” — można by nadać lepiej brzmiącą formę „zarówno wartość liczbową, jak i kierunek promienia wodzącego, uległy przy tym zmianie”.

Na str. 21: zamiast o „ruchu po okręgu” poprawniej by było mówić o ruchu po kole (Kreisbewegung).

Na str. 24: wyrażenie „punkt wirujący” użyte jest dla określenia punktu „krążącego po obwodzie koła”. Pojęcie wirowania jest w tym przypadku nie dość jednoznaczne. Również zamiast „częstości wirowania” lepiej jest używać określenia „częstość obiegowa” (lub obrotowa).

Na str. 39: druga część pierwszego zdania w ust. 114 wyraża myśl, że „istotnie nieomal nigdy nie można zmierzyć zachodzącego wskutek parowania ubytku masy ciał stałych”. W tłumaczeniu dosłownym zdanie to razi obłą składnią. Również jedno z następnych twierdzeń, w którym powiedziano, że ciała stałe „*posiadają* ciepło sublimacji można by z korzyścią sformułować n. p. tak: „Podobnie jak ciepło topnienia i parowania występuje w ciałach stałych ciepło sublimacji.”

Są to oczywiście drobne usterki stylistyczne, bardzo nieliczne w tym staranym i udatnym przekładzie. Warto by je jednak usunąć w następnym nakładzie. Jedną z takich usterek, która mogła by spowodować nieporozumienie rzeczowie wkrađa się do przypisu tłumacza na str. 316, w zdaniu dotyczącym t. zw. opalescencji krytycznej. Przejawem fluktuacji gęstości nie jest oczywiście powstawanie mgły, lecz towarzysząca mu w stanie krytycznym opalescencja.

Wobec tego, że z początkiem b. r. akademickiego wprowadzono do programów nauczania na wszystkich wydziałach wszystkich szkół wyższych na pierwszym roku jako przedmiot obowiązkowy „zasady materializmu dialektycznego”, nie może recenzent podręcznika, przeznaczonego dla początkujących studentów, pominąć pytania, jaka jest filozoficzna postawa autora wobec podstawowych ogólnych zagadnień poznawczych?

Prof. Westphal zdołał — jak słusznie podkreślili w przedmowie tłumacze — uchronić swą książkę od penetracji wpływów rasistowskich, propagowanych w okresie hitleryzmu także w literaturze podręcznikowej. Wyróżnia to jego książkę dodatnio z pośród wielu innych podręczników niemieckich napisanych (lub nawet zniekształconych w nowych wydaniach) w tym okresie.

Autor nie zajmuje się w toku wykładu nigdzie *explicite* problemami teoretyczno-poznawczymi. Jego filozoficzna postawa ujawnia się więc tylko czasem pośrednio w sposobie formułowania zagadnień lub interpretacji wyników badania zjawisk fizycznych. Jest to postawa zbliżona — zdaje się — do stanowiska realistów i neopozytywistów szkoły wiedeńskiej. — Wiadomo, że na temat interpretacji niektórych wyników fizyki nowoczesnej istnieją poważne różnice poglądów między zwolennikami tego kierunku a wyznawcami materializmu

dialektycznego. Różnice te nie występują jeszcze w formie drastyczniejszej w I części podręcznika. Mogą się jednak ujawnić wyraźniej w dalszych rozdziałach, dotyczących n. p. wniosków ogólnej teorii względności, fizyki kwantowej a zwłaszcza kwantowej atomistyki i t. p.

Otóż wiadomo, że w literaturze popularno naukowej (a do tej zaliczyć należy niewątpliwie i podręczniki na poziomie książki W. H. Westphala) pozorne sprzeczności i konflikty natury filozoficznej wynikają nader często z nie dość ścisłego formułowania i nie dość oględnego i starannego wyrażania sądów i twierdzeń. Ze względów dydaktycznych jest oczywiście wskazane, żeby w opracowywanych jeszcze dalszych częściach przekładu udało się usunąć wszelkie potencjalne źródła tego rodzaju nieporozumień.

Nie wątpię, że tłumacze, którzy wykazali tyle umiejętności i starania o oddanie z umiarem subtelnych odcieni myśli autora, zdołają bez zarzutu pokonać tę trudność.

Wrocław, 13. września 1950 r.

Zakład Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu i Politechniki Wrocławskiej

STRESZCZENIA

referatów z XII Zjazdu Fizyków Polskich

(zakończenie)

20. Uproszczenie metody wielomianów Sommerfelda. WOJCIECH RUBINOWICZ, *Zakład Mechaniki Teoretycznej U. W.*

Z poprzednich prac autora wynika, że funkcje własne, które otrzymujemy używając metody wielomianów Sommerfelda, zawierają funkcję Riemanna ζ i to w przypadku skończonego obszaru podstawowego w postaci zwykłej, a w przypadku nieskończonego obszaru w postaci konfluentnej. Porównując równania różniczkowe dla zwykłych lub konfluentnych funkcji q z równaniem różniczkowym, które wynika dla funkcji q z pierwotnego równania danego zagadnienia własnego, otrzymujemy tak dla skończonego jak i dla nieskończonego obszaru podstawowego zupełnie ogólne i proste wyrazy do oznaczenia stałych, określających wartości i funkcje własne. Obliczenia konieczne do otrzymania całkowitego rozwiązania zagadnienia własnego, do którego możemy stosować metodę wielomianów Sommerfelda, zredukowane zostały w ten sposób do różniczkowań i elementarnych działań algebraicznych. Używając funkcji q odpowiednio dobranych, możemy otrzymać też funkcje własne wprost w postaciach w danym wypadku dogodnych, czego przy zastosowaniu pierwotnej metody Sommerfelda uzyskać nie można. Przy rozwiązywaniu zagadnienia własnego dla punktowego widma wartości własnych daje nam podana metoda prawie bez dodatkowego trudu też funkcje własne widma ciągłego. Na dobro obecnego postępowania należy też zapisać fakt, że obecnie, gdy znana jest postać funkcji własnej, łatwiej i ściślej możemy uzasadnić występowanie wielomianów. Ostatecznie można użyć podanych związków do ustalenia postaci potencjałów, dla których dane zagadnienie może być związane przy użyciu metody wielomianów Sommerfelda.

21. Badanie zdolności magnetycznej mieszanin cieczy. ZYGMUNT BURZYŃSKI, *Zakład I Fizyki Politechniki Gdańskiej.*

Zmierzono zdolności magnetyczne mieszanin nitrobenzenu z benzenem, nitrobenzenu z czterochlorkiem węgla, oraz mieszaniny nitrobenzenu z frakcją (67—71)° C gazoliny w pobliżu punktu krytycznego mieszaniny. Pomiarów dokonano metodą prof. A. Piekary, polegającą na odkształceniu membrany kondensatora z badaną cieczą pod wpływem sił ponderomotorycznych działających na ciecz w niejednorodnym polu magnetycznym. Dokładność pomiarów 1,5%.

Pomiary i obliczenia wykazały, że krzywa zdolności magnetycznej mieszaniny nitrobenzenu z benzenem w zależności od koncentracji jest wklęsła, $\frac{d^2x}{dc^2} > 0$, zatem zdolność polaryzacyjna magnetyczna cząsteczki nitrobenzenu wzrasta ze wzrostem stężenia. Zdolność magnetyczna mieszaniny nitrobenzenu z cztero-chlor-

kiem węgla ma przebieg liniowy, z czego można sądzić, że zdolność polaryzacyjna cząsteczki nitrobenzenu w środowisku czterochlorku węgla jest stała.

Pomiary w pobliżu punktu krytycznego wykazały, iż niema zmian zdolności magnetycznej.

22. O pewnym nowym efekcie polaryzacyjnym w dziedzinie fotoelektryczności. STANISŁAW ZIEMECKI, *Zakład Fizyki Doświadczalnej U. M. C. -S.*

Metale alkaliczne, które grają zasadniczą rolę w konstrukcji powszechnie używanych komórek fotoelektrycznych, odznaczają się interesującymi własnościami optycznymi. Reagują one znacznie silniej na działanie wektora świetlnego o drganiach równoległych do płaszczyzny padania, niż na drgania względem płaszczyzny padania prostopadłe. Najwyraźniej ujawnia się to, gdy metal jest w stanie ciekłym. Przy kącie padania światła wynoszącym około 45° obracając rikor o 90° , tak by drgania pierwotnie leżące w płaszczyźnie padania stały się do niej prostopadłe, zmniejszamy efekt fotoelektryczny 20—30-krotnie.

Używając jako bodźca światła eliptycznie i kołowo spolaryzowanego autor zaobserwował nowe zjawisko. Układ doświadczenia polegał na tym, że światło przeszedłszy przez polaryzator padało następnie na ćwierćfalową mikową, gdzie ulegało rozszczepieniu na dwa promienie o drganiach wzajemnie prostopadłych. Energetycznie można było oczekiwać, że drgania te będą oddziaływać na elektrony niezależnie od swej różnicy faz. Doświadczenie wykazało, że różnica faz, a więc kształt drgania, posiada istotnie znaczenie. Nader ostre minimum efektu występuje przy polaryzacji kołowej: prąd fotoelektryczny jest wówczas przeszło trzy razy mniejszy od efektu, który wystąpił by, gdyby promienie działały niezależnie jeden od drugiego.

Poglądowe wytłumaczenie omawianego zjawiska można by dać, zakładając, że szybko obracający się wektor magnetyczny światła wytwarza pole wirujące, wprawiając w ruch obrotowy elektrony bądź atomy lub zespoły atomów. Te kwestię chciałby autor wyjaśnić dalszymi doświadczeniami, które też powinny dostarczać dokładniejszych danych liczbowych, dotyczących zjawiska. Bliższe dane o doświadczeniach można znaleźć w Biuletynie Pol. Akad. Umiej., Seria A, 1949, str. 141.

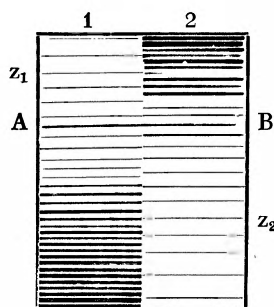
23. Termostat dla zakresu temperatur od 0° do -160° C. LEONARD SOSNOWSKI, *Zakład Elektroniki i Radiologii U. W.*

Aparatura pozwalająca na ciągłą regulację temperatury badanego obiektu w zakresie -160 — 0° C. przy użyciu stosunkowo niewielkich ilości ciekłego powietrza. Możliwości chłodzenia badanych próbek w niekorzystnych warunkach geometrycznych.

24. Fotometr klinowy. TADEUSZ GUTKOWSKI, *Główny Instytut Mechaniczny w Warszawie.*

Dwa kliny fotometryczne 1 i 2 są oświetlone przez dwa różne źródła światła, jedno — wzorcowe o wiadomym natężeniu i^0 i drugie — badane o natężeniu i , które mierzymy za pomocą fotometru. Droga optyczną są one zbliżone do siebie, sty-

kając się bardzo ostro ze sobą. Obydwa kliny mają wspólną stałą k . Są one ustawione podstawami w przeciwnie strony. Klin 1 ma podstawę u dołu, klin 2 u góry. Na skutek tego klin 1 jest jaśniejszy u góry niż klin 2, klin zaś 2 na



odwrot jest jaśniejszy u dołu niż klin 1. Istnieje linia AB , wzdłuż której obydwie kliny są jednakowo jasne. Wyznaczamy to miejsce na klinach za pomocą linii wytrawionej na płytce szklanej, przesuwanej równoległe wzdłuż klinów. Gdy położenie AB jest wyznaczone podczas świecenia się dwóch źródeł, możemy robić dalsze pomiary przy źródłach zgaszonych. Wyznaczenie położenia AB jest dość prędkie, co pozwala na pomiar natężenia źródła, trwającego nie krócej niż 1–2 sekundy.

Jeśli źródło światła nie jest bardzo stałe, fotometr pozwala ustalić granice, w jakich zmienia się jego natężenie. Należy wtedy używać dwóch linii AB i $A'B'$ od siebie niezależnych. Jedna z nich wyznacza dolną, a druga górną granicę zmiennego natężenia.

Jeśli źródło światła nie jest bardzo stałe, fotometr pozwala ustalić granice, w jakich zmienia się jego natężenie. Należy wtedy używać dwóch linii AB i $A'B'$ od siebie niezależnych. Jedna z nich wyznacza dolną, a druga górną granicę zmiennego natężenia.

Gdy położenie linii AB jest ustalone podczas świecenia się obu źródeł, wyznaczamy jej odległości x_1 i x_2 od wierzchołków obu klinów. Jeśli obydwie źródła znajdują się w jednakowych odległościach od swoich klinów, to

$$i = i_0 \cdot 10^{k(x_2 - x_1)}.$$

Jeśli odległości źródeł światła od swych klinów nie są jednakowe, i jeśli np. odległość pierwszego źródła jest d_1 , a drugiego d_2 , to

$$i = i_0 \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 \cdot 10^{k(x_2 - x_1)}.$$

Błąd względny popełniony w dobrych warunkach na pomiarze wyraża się $\pm 1\%$. Najlepsze wyniki na innych fotometrach dają dokładność $\pm 0,6\%$.

25. Badania składowej poziomej promieniowania kosmicznego. MARIAN MIĘSOWICZ i MARIAN KOGUT, Zakład Fizyki Akademii Górniczej w Krakowie

Badano absorpcję poziomej składowej promieniowania kosmicznego przez umieszczenie ołowiu między licznikami teleskopu licznikowego. Stwierdzono, że stosunek składowej miękkiej do twardej jest znacznie większy niż dla składowej pionowej. Wartości tego stosunku na razie nie wyznaczono ze względu na to, że jest ona obciążona dużym błędem wynikającym z pęków.

Zbadano absorpcję składowej poziomej przez umieszczenie absorbenta ołowianego zewnątrz teleskopu z obu jego stron. Stwierdzono zgodnie z Rogoziń-

s k i m (Comptes Rendus 1948), że absorbent tak umieszczony prawie nie zmienia liczby koincydencji, Rozpoczęto dokładniejsze pomiary, mające na celu wyjaśnienie tego zjawiska.

26. Profilowanie naftowych otworów wiertniczych na podstawie sondowań promieniotwórczości. MARIAN MIĘSOWICZ i A. MIKUCKI, *Zakład Fizyki Akademii Górniczej w Krakowie.*

Różne ilości domieszek ciał promieniotwórczych są charakterystyczną cechą różnych rodzajów skał. Ze zmian promieniotwórczości wzdłuż odwiertu naftowego można wnioskować o strukturze geologicznej pokładów.

Skonstruowano sondę do badań promieniotwórczości w odwiertach naftowych. Sonda zawierała liczniki G-M dużych rozmiarów, zasilacz i wzmacniacz oraz tyratron, w którego obwód włączony był kabel przenoszący impulsy na powierzchnię ziemi. Otrzymano krzywą zgodną z danymi geologicznymi. Prace nad udoskonaleniem przyrządu tak, by nadawał się do wprowadzenia go w przemysłe naftowym, są w toku.

27. O pewnym fotonowym promieniowaniu obserwowanym na dużych głębokościach. MARIAN MIĘSOWICZ, LEOPOLD JURKIEWICZ i MICHAŁ MASSALSKI, *Zakład Fizyki Akademii Górniczej w Krakowie.*

Przy pomiarach podwójnych, potrójnych i poczwórnych koincydencji w teleskopie z liczników G-M promieniowanie mierzone na głębokościach równoważnych 660 i 54— m wody zostało rozdzielone na 2 składowe. Jedna jest jonizująca, powoduje wyładowania w licznikach z prawie 100% wydajności i posiada silne maksimum w kierunku pionowym. Druga powoduje wyładowania w licznikach z bardzo małą wydajnością i daje liczne koincydencje podwójne, lecz nie daje praktycznie wcale potrójnych i poczwórnych koincydencji. Jest ona izotropowa co do kierunku i jest silnie absorbowana w ołowiu. Autorowie przypuszczają, że pochodzi ona od promieni γ związanych z lokalną promieniotwórczością. Teleskop używany w tych pomiarach różnił się od teleskopu Barnothy i Forró tym, że był osłonięty licznikami antykoincydencyjnymi od pęków bocznych.

28. Generator elektrostatyczny Van de Graffa Politechniki Łódzkiej. EUGENIUSZ DMOCHOWSKI, *Zakład Fizyki Technicznej Politechniki Łódzkiej.*

Budowę generatora rozpoczął autor z inż. S. Nowickim pod kierunkiem prof. A. Sołtana na początku 1947 roku.

Elektroda wysokiego napięcia jest kształtu półkuli o promieniu 110 cm. Została ona wykonana z blachy żelaznej sposobem kotlarskim. Kopuła jest wsparta na górnym pomoście z belek żelaznych opierających się na 8 kolumnach z izolatorów porcelanowych wsporczych. Każda kolumna składa się z 14 izolatorów opierających się stopkami i powiązanych ze sobą śrubami. Generator posiada dwie symetrycznie ustawione taśmy. Obie taśmy są to pasy lniane bez końca szerokości około 50 cm, długości około 6 m.

Wypróbowano szereg taśm z różnych materiałów jak jedwab naturalny, papier impregnowany stosowany do produkcji kabli telefonicznych i kabli silno-prądowych, ceratki izolacyjne, wreszcie pasy lniane i bawełniane impregnowane lakierami izolacyjnymi.

Taśmy rozciągnięte są pomiędzy dwiema rolkami metalowymi, z których jedna znajduje się na pomoście dolnym, druga górnym. Dołne rolki są poruszane przy pomocy silników elektrycznych o mocy około 0,7 KW każdy.

Rolka i motor są ustawione na ruchomej ramie wachliwej dokoła osi. Ramy są tak skonstruowane, że taśmy są stale rozciągane siłą około 50 kp, dzięki czemu odpada konieczność konstrukcji do naciągania taśm. Szybkość liniowa wynosi około 20m/sek.

Zastosowano ładowanie dolne i górne taśm.

Dolnym źródłem wysokiego stałego napięcia jest układ 3-ch połączonych w szereg transformatorów o przekładni 220/6500 V. każdy i kenotronu prostującego napięcie tego układu. W ten sposób uzyskuje się źródło stałego napięcia rzędu 20 KV.

Górnym źródłem stałego napięcia, znajdującym się w komorze elektrody wysokiego napięcia, jest układ z cewki indukcyjnej i kenotronu. Jako przerywacz do cewki zastosowano delso samochodowe, dające około 30 przerw na sekundę. W obu układach napięcie prostowane wygładzane było przez kondensatory wysokiego napięcia.

Klimatyzacja lokalu dokonywana była przy pomocy grzania pomieszczenia grzejnikiem elektrycznym o mocy 10 KW przy jednoczesnym osuszaniu powietrza przy pomocy 25 kg bezwodnego chlorku wapnia. Po upływie 4-ch godzin od chwili rozpoczęcia klimatyzacji wilgotność spadała od 60—70% do 40—30%.

29. Metoda wyznaczania wydajności źródeł neutronowych typu Ra - Be. MARIAN DANYSZ i ZDZISŁAW WILHELM, *Zakład Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.*

Źródła neutronowe typu Ra - Be nie są reprodukowalne, toteż wyznaczenie ich wydajności wymaga pomiaru.

Zastosowana przez nas metoda polega na wyznaczaniu efektu wywołanego całkowitym pochłanianiem emitowanych przez źródło neutronów w odpowiednio dobranym ośrodku. Jako absorbentu użyto roztworu wodnego AgNO_3 , w którym pochłanianie neutronów prowadziło do powstawania dwóch promieniotwórczych izotopów Ag^{110} i Ag^{108} . Przy pomocy srebrnych sond i liczników G. M. zmierzono aktywności absorbentu w różnych odległościach od źródła, otrzymując w wyniku ilość elektronów emitowanych przez cały absorbent w jednostce czasu oraz — po uwzględnieniu szeregu poprawek — ilość neutronów emitowanych przez badane źródło w jednostce czasu, a mianowicie:

$$(15 \pm 2) \cdot 10^8 \text{ neutronów na sek. na 1 mg Ra.}$$

30. Zależność wydajności licznika Geigera-Müllera na promienie gamam od grubości jego ścianki. MACIEJ SUFFCZYŃSKI, *Zakład Fizyki Akademii Górniczej.*

Badano doświadczalnie zależność wydajności na promienie gamma liczników Geigera-Müllera od grubości ścianki licznika. Znalezione pewną grubość opty-

malną, przy której wydajność jest największa. Ta grubość optymalna zależy od energii fotonów gamma oraz od materiału ścianki licznika. Dla fotonów o energii 2,62 MeV i dla mosiądku wynosi ona około 1,2 mm.

31. Pomiar energii wyzwolonej w reakcji jądrowej $\text{Li}^6(n, \alpha)\text{H}^3$. LUDWIK NATANSON, *Zakład Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.*

Kliszę pokrytą emulsią „Ilford Nuclear Research C 2” zawierającą Li poddano działaniu neutronów ze źródła $\text{Be} + \text{Ra}$ bez moderatora. Na podstawie długości śladów torów produktów reakcji $\text{Li}^6(n, \alpha)\text{H}^3$ oraz kątów między tymi torami obliczono energię reakcji. Wyniki pokrywają się w granicach błędów doświadczalnych z wynikami uzyskanymi dla tejże reakcji wywołanej neutronami termicznymi.

32. Ruchy Browna ciał promieniotwórczych. ARMIN TESKE, *Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu M. C. S. w Lublinie.*

Zawieszona ciała promieniotwórczego otrzymuje impulsy nie tylko ze strony molekuł otaczającego ją ośrodka; drugim ich źródłem jest radioaktywność zawiesziny. Emitowana cząstka, np. alfa, wyrzuci jakościowo taki sam skutek jak uderzająca molekula. Poza zwykłym ruchem Browna ziarnko zawiesziny wykona jeszcze drugi, podobny; będzie on wynikiem fluktuacji odrzutów. Za zbadaniem tego nie poruszonego dotychczas zagadnienia przemawiają następujące względy:

a) Znalezienie przesunięcia Browna wywołanego przez specyficzne działanie substancji promieniotwórczej, stanowiłoby niestosowaną dotychczas metodę badania statystycznego radioaktywnego rozpadu.

b) Wydaje się, iż na tej drodze otwiera się możliwość eksperymentalnego sprawdzenia hipotezy o neutrinie.

Ogólny rezultat teoretycznego opracowania, dokonanego przez autora *) jest następujący:

Wzory na średni kwadrat przesunięcia (lub obrotu) wyprowadzone w przypadku, gdy cząstka Browna (swobodna lub poddana siłom elastycznym) zawiera pewną ilość substancji promieniotwórczej, pokazują, że przesunięcie wywołane radioaktywnością może się uwidocznić na tle zwykłego ruchu Browna dopiero przy niskich ciśnieniach (10—3 mm Hg lub mniej, — w zależności od mocy preparatu.

Na podstawie tych wzorów można było ocenić możliwości wymienione pod a) i b) biorąc za punkt wyjścia eksperymenty nad ruchami Browna przy niskim ciśnieniu. Doświadczenia przy niskich ciśnieniach, polegające na obserwacji ruchów obrotowych zwierciadełka zawieszonego na cienkiej nitce kwarcowej, wykonał m. i. E. Kappler, idąc za wskazaniem M. Smoluchowskiego.

Przeliczenie pokazuje, że gdyby zwierciadełko Kapplera zostało pokryte preparatem polonu, którym w jednej z prac posługiwali się I. Curie i Fr. Joliot, obrót wywołany przez rozpad promieniotwórczy ujawniłby się przy ciśnieniu 10^{-4} mm Hg., t.j. w warunkach, w których eksperymentował Kappler.

*) Praca ukaże się wkrótce w Annales U. M. C.-S.

Wykrycie obrotu wywołanego przez emisję neutronów wymagałoby np., by lusterko K a p p l e r a zawierało kilka 10^{-5} g Be⁷ (przy ciśnieniu około 10^{-5} mm Hg); kuczystniejszą jednak wydaje się inna metoda, nie stosowana dotychczas w badaniach nad ruchami B r o w n a, która pozwoliłaby w szerokich granicach zmieniać rozmiary badanych ciałek, — metoda oparta na możliwości zawieszenia magnetycznego ciałek ferromagnetycznych.

33. Widma fluorescencji związków organicznych wzbudzone monochromatycznie. STEFAN PIENKOWSKI, *Zakład Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.*

Autor prowadził badania dotyczące zmiany widm fluorescencji roztworów złożonych cząsteczek organicznych pobudzonych wydzielnymi za pomocą monochromatora prążkami Hg wiążąc to z pewną niezależnością układów elektronowych oddzielnych grup atomowych wchodzących w skład cząsteczki. Wyraźne przykłady tego znajdujemy np. w parach naftalenu, antracenie itp.

Autor badał widmo fluorescencji roztworu xylenowego C₁₀H₈ pobudzanego oddzielnymi prążkami. W widmie tym występują trzy grupy pasm, które nie są wzbudzane przez te same fale. Najbardziej długofalowa grupa A trzech pasm jest wzbudzana zawsze jako całość przez wszystkie prążki bardziej krótkofalowe od najbardziej krótkofalowego pasma A.

Trzy pasma drugiej grupy B o większej częstotliwości niż A można pobudzić rozdzielnie przez odpowiedni dobór prążka wzbudzającego. Grupa A towarzyszy zawsze pasmom grupy B.

Czterech pasm trzeciej grupy C nie udało się na razie wzbudzić częściami. Przy odpowiednio krótkofalowym wzbudzeniu (2537 Å) są wypromieniowywane grupy A i C, jest natomiast grupa B zgaszona.

Ta zależność warunków pobudzania różnych części widma fluorescencji zdaje się wykazywać, iż w cząsteczce C₁₀H₈ występują grupy atomów, których układy elektronowe zachowują pewien stopień autonomności.

34. Pewne metody obcinania energii własnej elektronu. JAN RZEWUSKI *Zakład Mechaniki Teoretycznej U. M. K. w Toruniu.*

W pracy tej omówiona jest metoda relatywistycznie niezmienniczego obcinania energii własnej elektronu. Otrzymuje się wyrażenia będące rozwinięciami na szereg według stałej obcinania K . Pierwszy człon rozwinięcia, logarytmiczny względem K , ma poprawne własności transformacyjne dla wszystkich badanych sposobów obcinania, drugi człon, niezależny od K , jest współzmienniczy tylko dla jednego ze sposobów. Pozostałe człony nie mają poprawnych własności transformacyjnych, ale zawierają ujemne potęgi K i dlatego znikają, gdy $K \rightarrow \infty$. Stąd wynika, że ta metoda, która daje współzmienniczy człon drugi, może być zastosowana do jednoczesnego odejmowania energii własnej elektronu pod warunkiem, że w wyniku przejdziemy do granicy $K \rightarrow \infty$. (*Proc. Phys. Soc. A. LXII, 386, 1949*).

Obliczono energię własną mezonów skalarnych w oddziaływaniu z nukleonami. Uwzględniono oddziaływanie typu skalarnego i iloczynu skalarnego. W drugim wypadku operator energii własnej zawiera pochodne pół mezonowych.

Pokazano, że operator ten można usunąć przez odpowiednią transformację unitarną i że ta transformacja jest jednoznaczna z renormalizacją masy. (W druku w *Acta Physica Polonica*).

35. O własnościach licznika iskrowego. WOJCIECH KROLIKOWSKI, Zakład Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.

Referat obejmował sprawozdanie z pracy nad własnościami nowego typu licznika (zastosowanego po raz pierwszy przez S. Rosenbluma w r. 1944).

1. Licznik reaguje wyłącznie na cząstki silnie jonizujące (cząstki alfa, fragmenty rozszczepienia jąder ciężkich).

2. Impulsy są iskrowe.

3. Cząstka wywołująca impuls musi przebiec w najbliższym sąsiedztwie drutu (anody) i mieć kierunek zbliżony do prostopadłego do drutu.

Własności powyższe warunkują zastosowania licznika iskrowego: detekcja cząstek silnie jonizujących przy jednoczesnej obecności promieni beta albo gamma o silnym natężeniu, wyznaczanie kierunku i lokalizacja przestrzenna toru cząstki, pośrednia detekcja neutronów.

SPIS ALFABETYCZNY W/G AUTORÓW ARTYKUŁÓW
ZAMIESZCZONYCH W I TOMIE „POSTĘPÓW FIZYKI”

		str.
ADAMCZEWSKI J.	— Metoda klisz fotograficznych w badaniach fizyki jądrowej i fizyki promieni kosmicznych	210
ADELMAN E.	— Budowa elektromagnesu Zakładu I Fizyki Politechniki Gdańskiej (streszczenie referatu zjazd.)	160
ANTONOWICZ K.	— Pomiar stałej dielektrycznej przy pomocy fal metrowej długości (streszczenie referatu zjazd.)	161
BARTKOWSKI Z.	— O zachowaniu się układu rezonansowego wzbudzonego siłą o zmiennej częstotliwości (streszczenie referatu zjazd.)	158
BERNASIK S.	— Przykłady przemian jądrowych zaobserwowanych w kliszach I l f o r d a ekspoz. na Kasprowym Wierchu (streszczenie referatu zjazd.)	160
BLATON J.	— Procesy rozszczepiania jąder ciężkich	88
BURZYŃSKI Z.	— Badanie zdolności magnetycznej mieszanin (streszczenie referatu zjazdowego)	282
DANYSZ M. i WILHELMI Z.	— Metoda wyznaczania wydajności źródeł neutronowych typu Ra Be (streszcz. art. zjazd.)	285
DMOCHOWSKI E.	— Generator elektrostatyczny v a n d e G r a f f a Politechniki Łódzkiej (streszcz. referatu zjazd.)	284
GROSZKOWSKI J.	— Manometr typu M c L e o d ' a z łatwotopliwym stopem zamiast rtęci (streszcz. referatu zjazd.)	159
GROSZKOWSKI J.	— Manometr typu M c L e o d ' a o kompresji wielokrotnej (streszcz. referatu zjazd.)	159
GUTKOWSKI T.	— Fotometr klinowy (streszczenie referatu zjazd.)	282
HANUSOWA W.	— Oscylator torsyjny (streszczenie referatu zjazd.)	155
INGARDEN R. i ROMAŃSKA-BARTKOWSKA	— O nowym typie obiektywu mikroskopowego (streszcz. referatu zjazd.)	161
JABŁOŃSKI A.	— Fotoluminescencja kryształów	24

	str.
JABLONSKI A.	— O drganiach torsyjnych cząsteczek w ośrodkach stałych lub bardzo lepkich (streszczenie referatu zjazd.) 156
JURKIEWICZ L., MIĘSOWICZ M. i MASSALSKI M.	— O pewnym fotonowym promieniowaniu (streszcz. referatu zjazd.) 284
KARAŚKIEWICZ E.	— O pewnym zagadnieniu drgań struny której gęstość liniowa jest funkcją czasu (streszcz. referatu zjazd.) 158
KEMULA W.	— Pierwiastki transuranowe 44
KOGUT M. i MIĘSOWICZ M.	— Badanie składowej poziomej promieniowania kosmicznego (streszczenie referatu zjazd.) 283
KRÓLIKOWSKI W.	— O własnościach licznika iskrowego (streszczenie referatu zjazd.) 288
KWIEK M.	— Przebieg czułości ucha na natężenie tonu (streszcz. referatu zjazd.) 158
LORIA S.	— Recenzja książki — W. H. Westphal „Fizyka” część I 276
MASSALSKI M., MIĘSOWICZ M. i JURKIEWICZ L.	— O pewnym fotonowym promieniowaniu (streszcz. referatu zjazd.) 284
MIĘSOWICZ M.	— Działanie hamujące materii na fragmenty rozszczepienia jąder ciężkich 67
MIĘSOWICZ M. i KOGUT M.	— Badanie składowej poziomej promieniowania kosmicznego (streszcz. referatu zjazd.) 283
MIĘSOWICZ M. i MIKUCKI A.	— Profilowanie naftowych otworów wiertniczych na podstawie sondowań promieniotwórczości (streszcz. referatu zjazd.) 284
MIĘSOWICZ M., JURKIEWICZ L. i MASSALSKI	— O pewnym fotonowym promieniowaniu (streszcz. referatu zjazd.) 284
MIKUCKI A. i MIĘSOWICZ M.	— Profilowanie naftowych otworów wiertniczych na podstawie sondowań promieniotwórczości (streszcz. referatu zjazd.) 284
MOŚCICKI W.	— Aparatura do pomiaru koncentracji izotopu C^{14} w C^{13} (streszcz. referatu zjazd.) 158
MOŚCICKI W.	— Określanie wieku zabytków organicznych z pomiaru natężenia promieniowania — izotopu C^{14} 54
NATANSON L.	— Pomiar energii wyzwolonej w reakcji jądrowej $Li^6(\alpha, n)H^3$. (Streszcz. refer. zjazd.) 286
NIWODNICZAŃSKI H.	— Rozszczepianie ciężkich jąder wywołane fotonami 21
NIWODNICZAŃSKI H.	— Rozszczepianie się samorzutne jąder najcięższych pierwiastków 32

	str.
NIEWODNICZAŃSKI H.	— Recenzje książki „Niekotoryje woprosy teorii jadra” Archizezera i Pomieranczuka 150
OGRZEWALSKI Z.	— Maszyna van de Graffa o napięciu ok. 1 miliona woltów (streszczenie referatu zjazd.) 160
PIEKARA A.	— Badania własności dielektrycznych ciał stałych, w szczególności ferroelektryków. 165
PIEŃKOWSKI S.	— Widma fluorescencji związków organicznych wzbudzone monochrometrycznie (streszcz. referatu zjazd.) 287
PUCHALIK M.	— Pomiar momentu dipolowego chlorku benzylu w różnych temperaturach (streszczenie referatu zjazd.) 157
RAYSKI J.	— Nieliniowe efekty w kwantowej teorii pola I (streszcz. referatu zjazd.) 156
RAYSKI J.	— O formalnej i realistycznej regularyzacji (streszcz. referatu zjazd.) 155
RAYSKI J. i RZEWUSKI J.	— Nieliniowe efekty w kwantowej teorii pola II (streszcz. referatu zjazd.) 156
RAYSKI J. i ŚREDNIAWA B.	— O pewnym zespole pól wolnym od nieskończoności typu renormalizacji masy (streszcz. referatu zjazd.) 155
ROMAŃSKA-BARTKOWSKA J. i INGARDEN R.	— O nowym typie obiektu mikroskopowego (streszcz. referatu zjazd.) 161
RUBINOWICZ W.	— Uproszczenie metody wielomianów Sommerfelda (streszcz. referatu zjazd.) 281
RZEWUSKI J.	— Pewne metody obcinania energii własnej elektronu (streszcz. referatu zjazd.) 287
RZEWUSKI J. i RAYSKI J.	— Nieliniowe efekty w kwantowej teorii pola II (streszcz. referatu zjazd.) 156
SOSNOWSKI L.	— Rozwój badań nad półprzewodnikami 137
SOSNOWSKI L.	— Współczesny stan teorii zjawisk elektrycznych w kryształach 125
SOSNOWSKI L.	— Termostat dla zakresu temperatur od 0 160° C. (streszcz. referatu zjazd.) 282
ŚREDNIAWA B. i RAYSKI J.	— O pewnym zespole pól wolnym od nieskończoności typu renormalizacji masy (streszcz. referatu zjazd.) 155
ŚREDNIAWA B.	— Recenzja książki „Elementary nuclear theory” Berthe’go 64
SUFFCZYŃSKI M.	— Zależność wydajności licznika G. M. (streszcz. art. zjazd.) 285
SZCZENIOWSKI S.	— Praktyczny układ elektromagn. jednost.
TESKE H.	— Ruchy Browna ciał promieniotwórczych (streszcz. art. zjazd.) 286

	str.
WESOŁOWSKI J.	— Efekt temperaturowo - barometryczny pęków promieni kosmicznych 160
WILHELM Z. i DANYSZ M.	— Metoda wyznaczania wydajności źródeł neutronowych typu Ra Be (streszcz. ref. zjazd.) 285
ZIEMECKI S.	— O pewnym nowym efekcie polaryzacyjnym w dziedzinie fotoelektryczności (streszczenie referatu zjazd.) 282

TREŚĆ TOMU I.

Zeszyt 1—2

	str.
SZCZEPAN SZCZENIOWSKI — Praktyczny układ elektromagnetycznych jednostek Giorgiego	1
HENRYK NIEWODNICZAŃSKI — Rozszczepianie ciężkich jąder atomowych wywołane fotonami	21
HENRYK NIEWODNICZAŃSKI — Rozszczepianie się samorzutne jąder najcięższych pierwiastków	32
WIKTOR KEMULA — Pierwiastki transuranowe	44
WŁODZIMIERZ MOŚCICKI — Określanie wieku zabytków organicznych z pomiaru natężenia promieniowania izotopu C ¹⁴	54
BRONISŁAW ŚREDNIAWA — Recenzja książki „Elementary nuclear theory“ Bethe'go	64

Zeszyt 3—4

MARIAN MIĘSOWICZ — Działanie hamujące materii na fragmenty rozszczepiania jąder ciężkich	67
JAN BLATON — Procesy rozszczepiania ciężkich jąder	88
LEONARD SOSNOWSKI — Współczesny stan teorii zjawisk elektrycznych w kryształach	125
LEONARD SOSNOWSKI — Rozwój badań nad półprzewodnikami	137
HENRYK NIEWODNICZAŃSKI — Recenzja książki „Niekotoryje woprosy teorii jadra“ Achijezera i I. Pomiczuka	150
Spis odczytów i referatów wygłoszonych podczas XII Zjazdu Fizyków Polskich	152
Streszczenia referatów, wygłoszonych podczas XII Zjazdu Fizyków Polskich	155
Książki nadesłane do Redakcji	162

Zeszyt 5—6

ARKADIUSZ PIEKARA — Badania własności dielektrycznych ciał stałych w szczególności ferroelektryków	165
IGNACY ADAMCZEWSKI — Metoda klisz fotograficznych w badaniach fizyki jądrowej i fizyki promieni kosmicznych	210
ALEKSANDER JABŁOŃSKI — Fotoluminiscencja kryształów	276
STANISŁAW LORIA — Recenzja książki: W. H. Westphal, Fizyka część I. Mechanika, Akustyka, Nauka o Ciepłe	281
Streszczenie referatów z XII Zjazdu Fizyków Polskich (zakończenie)	281

Zarząd

<i>Przewodniczący</i>	—	Prof. Wojciech RUBINOWICZ
<i>Wiceprzewodniczący</i>	—	Prof. Stefan PIENKOWSKI
<i>Sekretarz</i>	—	Prof. Teodor KOPCEWICZ
<i>Skarbnik</i>	—	Prof. Andrzej SOŁTAN
<i>Redaktorzy</i>	—	Prof. Szczepan SZCZENIOWSKI Prof. Jan WEYSSENHOFF

Przewodniczący Oddziałów Towarzystwa

Gdańsk:	Prof. Arkadiusz PIEKARA
Gliwice:	Prof. Tadeusz MALARSKI
Kraków:	Prof. Henryk NIEWODNICZAŃSKI
Lublin:	Prof. Stanisław ZIEMECKI
Łódź:	Prof. Eugeniusz SKORKO
Poznań:	Prof. Szczepan SZCZENIOWSKI
Toruń:	Prof. Jerzy RAYSKI
Warszawa:	Prof. Leonard SOSNOWSKI
Wrocław:	Prof. Jan NIKLIBORC

TREŚĆ

Arkadiusz PIEKARA: Badania własności dielektrycznych ciał stałych w szczególności ferroelektryków	163
Ignacy ADAMCZEWSKI: Metoda klisz fotograficznych w badaniach fizyki jądrowej i fizyki promieni kosmicznych	210
Aleksander JABŁOŃSKI: Fotoluminescencja kryształów	249
Stanisław LORIA: Recenzja książki: W. H. WESTPHAL, Fizyka część I. Mechanika, Akustyka, Nauka o Ciepłe	276
Streszczenia referatów z XII Zjazdu Fizyków Polskich (<i>zakończone</i>)	281
Spis alfabetyczny w/g autorów artykułów zamieszczonych w I tomie „Postępów Fizyki”	289

Wydawca: Polskie Towarzystwo Fizyczne, Warszawa, Hoża 69

Redaktor: Prof. Szczepan SZCZENIOWSKI, Poznań, ul. Grunwaldzka 14

Cena zeszytu 4,5 zł — podwójnego 9 zł

Druk. Uniw. Pozn. Zam. 584. - 7. VI. 1950 — 5. XII. 1950. Nakł. 1750 — K1-11464