

POSTĘPY FIZYKI

CZASOPISMO
POŚWIĘCONE UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM IV ❖ ZESZYT 4

PTF

1 ❖ 9 ❖ 5 ❖ 3

Maszynopisy prac należy nadsyłać w 2 egzemplarzach pod adresem redakcji. Wszystkie ryciny mają być zaopatrzone w krótkie objaśnienia do wydrukowania pod nimi. O przyjęciu pracy do druku rozstrzyga Kolegium Redakcyjne. Autorzy otrzymują 25 odbitek bezpłatnie

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

POSTĘPY FIZYKI

CZASOPISMO
POŚWIĘCONE UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM IV ❖ ZESZYT 4

1 9 5 3

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

Kolegium Redakcyjne

Redaktor Naczelny

STEFAN PIENKOWSKI

Warszawa — Członek rzeczywisty PAN

Zastępca Redaktora

SZCZEPAN SZCZENIOWSKI, Poznań

Sekretarz Redakcji

BARBARA WOJTOWICZ, Warszawa

Członkowie

WŁADYSŁAW KAPUŚCIŃSKI, Warszawa

HENRYK NIEWODNICZAŃSKI, Kraków
Członek korespondent PAN

WOJCIECH RUBINOWICZ, Warszawa
Członek rzeczywisty PAN

LEONARD SOSNOWSKI, Warszawa

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE — W A R S Z A W A 1953

Nakład 2000	Oddano do składania 11/IX. 1953
Ark. wyd. 8,9 druk. 7,5	Podpisano do druku 25/XI. 1953
Papier dr. sat. 60 g 70 × 100/16 V kl.	Druk ukończono 30/XI. 1953
Cena zł 10,-	Zamówienie nr 571/147 K-4-20620

POZNAŃSKA DRUKARNIA NAUKOWA — POZNAŃ, FREDRY 10

W dniu 20 listopada 1953 r. zmarł w Warszawie prof. Stefan Pieńkowski, dyrektor Instytutu Fizyki PAN i Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego oraz kilkakrotny rektor tej uczelni.

Niezwykłe swe zdolności i niestrudzoną pracę oddawał Zmarły przez całe życie w służbę nauce. Oryginalnymi pracami badawczymi zdobył sobie stanowisko jednego z najwybitniejszych polskich fizyków doświadczalnych. Wykształcił i wychował liczne grono uczniów i stworzył pierwszą w pełnym tego słowa znaczeniu szkołę fizyków, z której wyszło wielu dzisiejszych kierowników katedr w szkołach wyższych. Stworzenie doskonale zorganizowanego i świetnie wyposażonego ośrodka badań naukowych było wielkim dziełem Jego życia. Nie tylko kształcił i wychowywał swoich uczniów, nie tylko dawał im wiedzę i umiejętność badania, ale własnym przykładem uczył ich pracować rzetelnie i wytrwale, bezwzględnie poszukiwać prawdy naukowej, uznawać przewodnictwo myśli teoretycznej, ale ponad teorię cenić rzeczywistość fizycznego zjawiska.

Łącząc zdolności intelektualne z siłą charakteru i niezwykłym talentem kierownictwa był Stefan Pieńkowski dominującą indywidualnością wśród fizyków polskich przez cały okres swojej działalności. Jemu też w pierwszym rządzie zawdzięcza swój rozwój Polskie Towarzystwo Fizyczne, On był inicjatorem czasopisma „Postępy Fizyki“, którym od roku 1952 kierował jako naczelny redaktor.

W obliczu tej wielkiej straty pragniemy wyrazić nasz najgłębszy żal i złożyć hołd Jego pamięci

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

Joanna Wilhelmi

Institut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego

Dyfrakcja neutronów jako narzędzie badań strukturalnych

Rozwój badań strukturalnych, jak zresztą i wielu innych dziedzin działalności fizyki, uzależniony jest w wysokim stopniu od doskonałości metod badawczych i narzędzi, od stanu techniki doświadczalnej. Nierzadko zdarza się, że nowe narzędzie pozwala na dokonanie przełomu w nauce, ożywia ją i otwiera dla niej nowe, dotychczas niedostępne obszary. Dla nauki o budowie ciał takim epokowym narzędziem była rentgenografia: w ciągu czterdziestu lat dzielących nas od odkrycia ugięcia promieni X w kryształach rentgenografia pomogła rozwikłać nieprzebrane mnóstwo zagadek strukturalnych i odpowiedzieć na pytania, jakie wciąż stawia przed badaczem przebogata w formy natura. Z cennej pomocy rentgenografii pełną dłońią czerpią korzyści różne nauki, przed wszystkimi jednak krystalografia, metalurgia, chemia. Jednakże niektóre działy tych nauk, a między innymi właśnie ten dział chemii, który w ciągu ostatnich dziesięcioleci, a więc w epoce rozwoju badań rentgenowskich, rósł najszybciej i rozwijał się najwspanialej, chemia organiczna, mają stosunkowo znikomy udział w korzyściach płynących z zastosowania rentgenografii. Jakież są tego powody?

Metody rentgenowskich badań strukturalnych opierają się na dyfrakcji promieni X na elektronach orbitalnych. Im większa jest liczba tych elektronów w atomie, tym większa jest zdolność rozpraszająca atomu. I właśnie dlatego ustalenie położenia atomów lekkich, a zwłaszcza wodoru w sieci krystalicznej czy w cząsteczce jest dla rentgenografii zadaniem trudnym, a nawet nieraz — w przypadku gdy atomy te występują obok znacznie silniej rozpraszających atomów ciężkich — zadaniem niewykonalnym. To samo dotyczy również zagadnienia stopów i związków chemicznych pierwiastków o zbliżonych liczbach atomowych: niemal jednokowa zdolność rozpraszania promieni X czyni te sąsiadujące ze sobą atomy trudnymi do odróżnienia.

Ta ograniczoność metod rentgenograficznych sprawiła, że wiele ważnych dla nauki problemów nie mogło być rozwiązanych. Dopiero w ostatnich latach z bystrego nurtu fizyki jądrowej wyłoniły się nowe metody i narzędzia badań strukturalnych, idące na pomoc rentgenografii. Mowa tu o neutronografii, która, jak sądzimy, otwiera nowy etap rozwoju wiedzy o budowie ciał. Jej to właśnie poświęcony jest ten artykuł.

1. Ugięcie promieni X i neutronów

Pomiędzy zjawiskiem ugięcia promieni X a zjawiskiem ugięcia neutronów istnieją wyraźne podobieństwa i analogie, ale też i pewne zasadnicze różnice. Jak wiadomo, ugięcie promieni rentgenowskich jest wynikiem ich spójnego rozproszenia na elektronach atomów. Teoria klasyczna promieniowania pozwala obliczyć amplitudę A_e fali rozproszonej na pojedynczym elektronie w odległości r od niego:

$$A_e = A_0 \frac{e^2}{rm_e c^2} \quad (1)$$

A_0 oznacza tu amplitudę padającej fali, której składowa elektryczna jest spolaryzowana prostopadle do płaszczyzny przechodzącej przez promień padający i ugięty; e i m_e oznaczają odpowiednio ładunek i masę elektronu.

W atomie rozproszenie zachodzi na wszystkich elektronach. Ze względu na to, że długość fali promieni X jest rzędu średnicy atomu, już przy rozpraszaniu na pojedynczym atomie występują zjawiska interferencyjne. Fale rozpraszane przez poszczególne elektrony atomu w kierunku wiązki padającej mają fazy zbliżone do siebie, a ich amplitudy wzmacniają się wzajemnie, natomiast dla dużych kątów rozproszenia ze względu na znaczne różnice faz zachodzi częściowo wygaszenie interferencyjne. Możemy więc krótko powiedzieć, że rozpraszanie promieni X przez atom nie jest izotropowe. Amplituda fali rozpraszanej wyraża się następująco:

$$A_a = A_0 f \frac{e^2}{m_e c^2} \cdot \frac{1}{r} \quad (2)$$

$f = \frac{A_a}{A_e}$ jest *atomowym czynnikiem strukturalnym* określonym przy pomocy wzoru:

$$f = Z \int_{-R}^{+R} \rho(x) \cos\left(\frac{4\pi x}{\lambda} \sin \vartheta\right) dx \quad (3)$$

gdzie Z — liczba atomowa,

ϑ — kąt między promieniem padającym i ugiętym,

R — promień atomu,

$\rho(x) dx$ — prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w odległości od x do $(x+dx)$ od jądra atomu,

λ — długość fali.

Idąc dalej, wprowadzamy nową wielkość — *czynnik strukturalny kryształu F*, charakteryzujący ugięcie promieni X na atomach komórki podstawowej kryształu dla danego odbicia Bragga (nh , nk , nl):

$$F = \sum_{hkl} f_j e^{2\pi ni(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (4)$$

gdzie f_j — jest atomowym czynnikiem strukturalnym j -go atomu komórki podstawowej,

n — rzędem ugięcia,

h, k, l — wskaźnikami Millera,

x_j, y_j, z_j — współrzędnymi j -go atomu w komórce podstawowej.

Przechodząc do omówienia rozpraszania neutronów musimy przede wszystkim zauważyć, że proces ten może być traktowany jako wyłącznie jądrowy, oddziaływanie bowiem neutronu z elektronami atomu jest bardzo małe. W artykule tym pomijamy oddziaływanie momentu magnetycznego neutronu z atomem. Zagadnienie to, bardzo ważne także i z punktu widzenia badań strukturalnych, zasługuje na przedstawienie w osobnym artykule.

Uczyńmy tu jeszcze inne zastrzeżenie: w rozważaniach naszych pomijamy pochłanianie neutronów oraz ich rozpraszanie niesprężyste, ograniczając się jedynie do rozpraszania sprężystego. Poza tym należy wyraźnie powiedzieć, że będziemy interesować się wyłącznie neutronami, dla których długość fali de Broglie'a

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (5)$$

(h —stała Plancka, m —masa neutronu, v —prędkość neutronu) jest rzędu stałej siatki krystalicznej, a więc neutronami powolnymi, w szczególności termicznymi, to jest takimi, których energia jest rzędu średniej energii kinetycznej cząsteczek ośrodka rozpraszającego, kT . Korzystając ze wzoru (5) lub z jego poniższych przekształceń

$$\lambda = \frac{0,286}{\sqrt{E}} \quad (5a)$$

lub

$$\lambda = \frac{30,9}{\sqrt{T}}, \quad (5b)$$

gdzie długość fali λ de Broglie'a jest wyrażona w Å, E jest energią neutronów wyrażoną w eV, T zaś temperaturą termizacji neutronów, łatwo znajdziemy, że np. neutrony termiczne o energii odpowiadającej temperaturze 288°K (15°C) mają energię około $E=0,025$ eV i długość fali $\lambda=1,8$ Å. Dla temperatury $T=117^\circ\text{K}$ — $E=0,01$ eV, $\lambda=2,86$ Å, a dla $T=1170^\circ\text{K}$ — $E=0,1$ eV i $\lambda=0,90$ Å. Tymczasem średnica jądra jest rzędu 10^{-4} Å, a więc tysiące razy mniejsza od długości fali neutronów. Ta właśnie okoliczność wyjaśnia izotropowy charakter rozpraszania neutronów powolnych na jądrach, to jest niezależność amplitudy fali rozproszonej A od kąta rozproszenia. Mamy mianowicie

$$A = A_0 y \frac{1}{r}, \quad (6)$$

gdzie A_0 — jest amplitudą padającej fali neutronowej, y — zwane często długością rozpraszania — pewną funkcją długości fali. Można wykazać, że długość rozproszenia

$$y = \frac{\lambda \sin \eta_0}{2\pi}, \quad (7)$$

gdzie η_0 oznacza przesunięcie fazy fali rozproszonej w stosunku do fazy fali padającej na jądro.

Biorąc pod uwagę, że energia fali jest proporcjonalna do kwadratu jej amplitudy, znajdziemy łatwo przekrój czynny jądra na rozpraszanie neutronów, σ_s . Zauważmy bowiem, że energia fali rozproszonej równa się

$$E_{rozpr} = CA^2 4\pi r^2 = 4\pi CA_0^2 y^2, \quad (7a)$$

ta zaś część energii fali padającej, która została rozproszona, może być przedstawiona jako

$$E_p = CA_0^2 \sigma_s. \quad (7b)$$

C — jest tu współczynnikiem proporcjonalności. Porównując (7a) z (7b) znajdujemy

$$\sigma_s = 4\pi y^2. \quad (8)$$

Wobec tego amplitudę fali rozproszonej możemy przedstawić w postaci

$$A = A_0 \sqrt{\frac{\sigma}{4\pi} \cdot \frac{1}{r}} \quad (6')$$

analogicznie do wzoru (2) dla promieni X. Równie podobny do wzoru (4) jest wzór na neutronowy czynnik strukturalny kryształu

$$F_{hkl} = \sum_j \sqrt{\frac{\sigma_j}{4\pi}} e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}. \quad (9)$$

Należy zwrócić uwagę na zasadniczą różnicę między rozpraszaniem neutronów i promieni X: o ile dla tych ostatnich amplituda jest w przybliżeniu proporcjonalna do liczby elektronów w atomie, a więc jest regularnie zmieniającą się funkcją liczby atomowej, to w przypadku neutronów nie ma żadnej wyraźnej prawidłowej zależności przekroju σ_s od ładunku jądra, tak że na przykład jądra sąsiadujące ze sobą, a nawet stanowiące izotopy tego samego pierwiastka mogą mieć bardzo różne przekroje czynne, a więc i różne amplitudy rozpraszania, np. dla chloru ($Z=17$) $\sigma_s=12$ barnów*), a dla siarki ($Z=16$) $\sigma_s=1,2$ barna, dla ^{58}Ni $\sigma_s=2,7$ barna, zaś dla ^{60}Ni $\sigma_s=1$ barn. Tymczasem inne jądra, róż-

*) 1 barn = 10^{-24} cm².

niące się znacznie ładunkiem i masą, mogą mieć identyczny przekrój, jak np. selen ($Z=34$) i bizmut ($Z=83$); w obu tych przypadkach $\sigma_s = 10$ barnów. Otóż właśnie dzięki tej różnicy rozpraszania promieni X i neutronów neutronografia może z powodzeniem uzupełniać rentgenografię w niektórych dziedzinach badań strukturalnych.

Inna, także ważna, różnica dotyczy fazy fali rozproszonej spójnie w stosunku do fazy fali nierozproszonej. W przypadku promieni X przesunięcie fazy zawsze równa się 180° , amplituda zmienia więc znak na przeciwny. Tymczasem w przypadku rozpraszania fali neutronowej przesunięcie fazy może być różne, ujemne lub dodatnie, zależnie od jądra rozpraszającego. Godne podkreślenia jest, że także tutaj nie obserwuje się żadnej prawidłowej zależności np. od Z . W niektórych przypadkach amplitudy rozproszenia nawet dwóch izotopów tego samego pierwiastka różnią się znakiem, jak to np. występuje dla wodoru (^1H — znak plus, ^2H — znak minus) lub litu (^6Li — plus, ^7Li — minus).

Należy teraz wziąć pod uwagę, że jądro, z którym zderza się neutron, znajduje się w cząsteczce lub w sieci krystalicznej, że jest z nią związane. Jeśli neutron jest dostatecznie prędko, to zderzając się z jądrem zrywa jego wiązania z cząsteczką czy siecią i przekazuje mu taką część swej energii, jak gdyby było ono swobodne. W naszym przypadku interesują nas neutrony powolne, o energii niewystarczającej do wyrwania jądra z siatki, dlatego też zderzenie neutronów z jądrem jest w pewnym sensie zderzeniem z całą cząsteczką czy siecią. O ile więc masa zredukowana μ w przypadku zderzenia ze swobodnym jądrem o masie M wynosi

$$\mu = \frac{Mm}{M+m}, \quad (10)$$

to przy zderzeniu z jądrem sztywno związanym masa zredukowana równa się masie neutronu.

Ponieważ zgodnie z kwantową teorią zderzeń przekrój na rozpraszanie jest proporcjonalny do kwadratu masy zredukowanej, zatem między przekrojem czynnym jądra związanego i jądra swobodnego istnieje prosta zależność

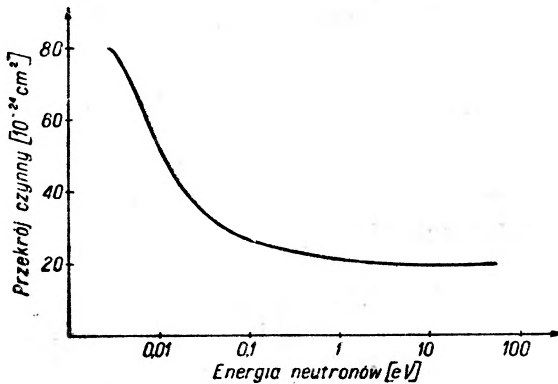
$$\frac{(\sigma_s)_{związ}}{(\sigma_s)_{swob}} = \left(\frac{m}{\mu}\right)^2. \quad (11)$$

Jeśli oznaczymy przez A stosunek masy jądra rozpraszającego do masy neutronu, to

$$\frac{(\sigma_s)_{związ}}{(\sigma_s)_{swob}} = \left(\frac{A+1}{A}\right)^2.$$

Dla ilustracji podajemy, że dla rozproszenia przez proton swobodny $\mu = \frac{m}{2}$, a więc $\frac{(\sigma_s)_{związ}}{(\sigma_s)_{swob}} = 4$, co potwierdza doświadczenie (rys. 1).

Obserwowane w doświadczeniu rozproszenie nie jest czystym rozproszeniem spójnym, bowiem część jego stanowi rozproszenie, które — choć



Rys. 1

Przekrój czynny H_2 na rozpraszanie neutronów

wywołane przez różnego rodzaju czynniki — może być objęte wspólną nazwą rozproszenia niespójnego albo dyfuzyjnego. Możemy podzielić je według mechanizmów, którymi tłumaczymy jego powstanie, na:

- a) rozproszenie dyfuzyjne izotopowe,
- b) rozproszenie dyfuzyjne spinowe,
- c) rozproszenie dyfuzyjne termiczne.

Omówimy kolejno te poszczególne rodzaje rozproszenia.

a) Mówiliśmy już, że różne izotopy tego samego pierwiastka mają z reguły różne przekroje na rozpraszanie neutronów. Jeżeli zatem oznaczymy przez $f_1, f_2, f_3 \dots$ względne obfitości występowania poszczególnych izotopów w danym materiale rozpraszającym, to całkowity przekrój czynny na rozpraszanie będzie równy

$$\sigma = 4\pi (y_1^2 f_1 + y_2^2 f_2 + \dots), \quad (12)$$

przekrój na rozpraszanie spójne będzie miał postać

$$\sigma_{spój} = 4\pi (y_1 f_1 + y_2 f_2 + \dots)^2, \quad (13)$$

przekrój zaś czynny na rozpraszanie izotopowe

$$\sigma_{izot} = \sigma - \sigma_{spój}. \quad (14)$$

W powyższych wzorach $y_1, y_2, y_3 \dots$ oznaczają długości rozpraszania y dla jąder związanych poszczególnych izotopów.

b) Jeżeli jądro rozpraszające ma spin J różny od zera, $J \neq 0$, to spin neutronu może w akcie rozpraszania ustawić się w stosunku do spinu jądra równolegle lub antyrównolegle. Dzięki temu będziemy mieli dwie różne długości rozpraszania, odpowiadające dwóm różnym ustawieniom spinów. Przekrój mierzony, całkowity, to jest stanowiący sumę przekroju rozproszenia spójnego i dyfuzyjnego spinowego, będzie więc odpowiadał średniej długości rozproszenia. Chcąc ją wyliczyć zauważmy, że waga statystyczna poziomu o spinie J jest proporcjonalna do liczby poziomów na jakie on się rozszczepia $(2J+1)$, zatem

$$y_{sr} = \frac{J+1}{2J+1} y_{J+1/2} + \frac{J}{2J+1} y_{J-1/2}. \quad (15)$$

gdzie $y_{J+1/2}$ i $y_{J-1/2}$ są długościami rozproszenia dla jądra związanego o spinie odpowiednio równoległym i antyrównoległym do spinu neutronu.

Wobec tego

$$\sigma = 4\pi \frac{J+1}{2J+1} y_{J+1/2}^2 + \frac{J}{2J+1} y_{J-1/2}^2, \quad (16)$$

zaś

$$\sigma_{spój} = 4\pi y_{sr}^2, \quad (17)$$

a różnica (16) i (17) daje przekrój czynny na rozproszenie dyfuzyjne spinowe:

$$\sigma - \sigma_{spój} = \sigma_{spin}. \quad (18)$$

c) Pozostaje jeszcze powiedzieć kilka słów w związku z rozproszeniem dyfuzyjnym termicznym. Podobnie jak dla promieni X, także i dla neutronów występują zmiany natężenia rozpraszania braggowskiego pod wpływem drgań siatki krystalicznej. Uwzględniamy ten wpływ sprowadzając wyznaczoną długość rozproszenia do temperatury 0° K przy pomocy pewnego współczynnika zależnego od tak zwanej charakterystycznej temperatury Debye'a właściwej dla danego kryształu*:

$$\frac{y(T^{\circ}\text{K})}{y(0^{\circ}\text{K})} = e^{-W}, \quad (19)$$

$$\text{gdzie } W = M \frac{\sin^2 \theta}{\lambda}, \quad M = \frac{6 h^2}{mk} \left(\frac{\varphi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right),$$

$x = \frac{\Theta}{T}$, $\varphi(x)$ zaś jest funkcją Debye'a:

$$\varphi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{v}{e^v - 1} dv.$$

Ostatecznie więc możemy powiedzieć, że w ogólnym przypadku przekrój obserwowany σ jest sumą przekrojów rozpraszania spójnego i wszystkich trzech omawianych rodzajów rozpraszania dyfuzyjnego.

$$\sigma = \sigma_{spój} + \sigma_{izot} + \sigma_{spin} + \sigma_{term}.$$

Oczywiście w przypadku szczególnym, gdy substancja rozpraszająca posiada tylko jeden izotop, to $\sigma_{izot} = 0$. Jeśli przy tym spin jądra $J=0$, to

$$y_{J+1/2} = y_{J-1/2} \quad \text{i} \quad \sigma_{spin} = 0.$$

Jeżeli pomiary są wykonane w takich warunkach, że rozproszenie wywołane drganiami siatki może być zaniedbane, to całe rozproszenie będzie spójne.

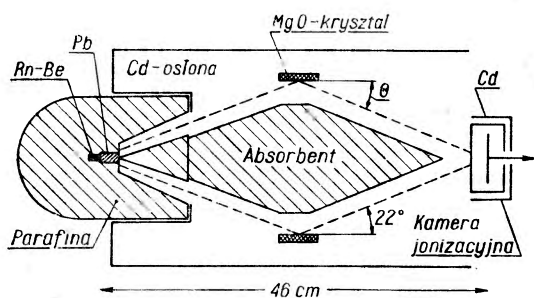
2. Zagadnienia aparaturowe neutronografii

Chcąc scharakteryzować rozwój metod doświadczalnych neutronografii należałoby omówić postęp, jaki w ciągu kilkunastu lat jej istnienia dokonał się w trzech dziedzinach fizyki neutronowej, a mianowicie w dziedzinie a) źródła, b) wykrywania, c) selekcji neutronów.

*) Bliższe wyjaśnienie znaleźć może czytelnik chociażby w książce F. K. Richtmeyer and E. H. Kennard, „Introduction to Modern Physics“, IV wydanie, Mc Graw-Hill, Londyn 1950, str. 434 i nast.

Aczkolwiek wszystkie te trzy grupy zagadnień związane są bardzo ściśle z problemem neutronografii, to jednak omówimy szerzej tylko trzecią, dwie pierwsze bowiem mają charakter bardzo ogólny, a znaczenie ich wybiega daleko poza ramy zastosowań w badaniach strukturalnych. Dlatego poświęcimy im w tym artykule niewiele miejsca.

a) Źródła neutronowe. Losy neutronografii były i są nadal uzależnione głównie od rozwoju źródeł neutronowych. Pierwsze opracowania teoretyczne, ukazujące możliwość użycia neutronów do badań struktury ciał, pojawiły się wnet po odkryciu neutronu (np. Fermi [3], Wic k [4]), Pomerantschuk [8]. Niemal równocześnie z tym dokonano pierwszych eksperymentów, w których wykryto zjawisko interferencji neutronów powolnych. Tak więc np. Halban i Preiswerk [5] wy-



Rys. 2

kazali różnice rozkładu kątego neutronów termicznych odpowiadających temperaturom termizacji 90°K i 300°K, rozpraszanych przez sproszkowaną próbkę żelaza. Różnice te okazały się jakościowo zgodne z obliczeniami przeprowadzonymi dla neutronów zupełnie podobnie, jak dla rozpraszania promieni X. W innych doświadczeniach zostało wykazane przez

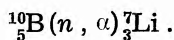
Mitchella i Powersa [6] występowanie odbicia braggowskiego neutronów powolnych od krysztalu MgO, a przez Preiswera [7] — odbicie od krysztalu Al.

W badaniach tych korzystano ze źródeł neutronowych typu (Ra—Be) lub (Rn—Be), sporządzonych przy użyciu niewielkich ilości ciał naturalnie promieniotwórczych (w pomiarach (5) — 1 curie Rn, w pomiarach (7) — 200 mg Ra). Jeśli zwróci się uwagę na to, że źródła typu (Ra—Be) i (Rn—Be) mają bardzo małą wydajność (około 15 000 neutronów na 1 mg radu na sekundę), to stanie się zrozumiała konieczność stosowania pewnych zabiegów dla zwiększenia dokładności pomiarów. Aczkolwiek prace te należą dziś już tylko do prehistorii neutronografii, to jednak wspomnijmy, że właśnie ze względu na ubóstwo ówczesnych źródeł neutronowych Mitchell i Powers w cytowanej pracy [6] stosowali układ złożony aż z 16 krysztalów MgO (o wymiarach 8×15×44 mm każdy), rozłożonych na obwodzie pierścienia, na którego osi umieszczone było źródło neutronów Z (rys. 2) i odpowiednio osłonięta komora do wykrywania neutronów K.

Wraz z rozwojem *techniki akceleratorów*, a w szczególności z rozpowszechnieniem *cyklotronów*, możliwości doświadczalne w dziedzinie badań interferencji neutronów bardzo wzrosły. Wystarczy powiedzieć, że na przykład reakcja ${}^9\text{Be}(d,n){}^{10}\text{B}$, pospolicie stosowana do wytwarzania neutronów, jest pod względem wydajności neutronów przypadających na $1 \mu\text{A}$ prądu deuteronów o energii 16 MeV równoważna źródłu (Ra—Be) zawierającemu kilka kilogramów radu (wg Livingstone'a [38] 6 kg), przy czym ze wzrostem energii jonów wydajność wzrasta. Biorąc pod uwagę, że natężenie prądu deuteronowego w cyklotronie wynosi zwykle od kilkudziesięciu do kilkuset mikroamperów, możemy powiedzieć, że cyklotron o energii deuteronów równej kilkunastu MeV stanowi źródło neutronów o wydajności rzędu 10^{12} neutronów na sekundę. Należy jednak zaznaczyć, że są to neutrony prędkie, które zatem wymagają odpowiedniego spowolnienia.

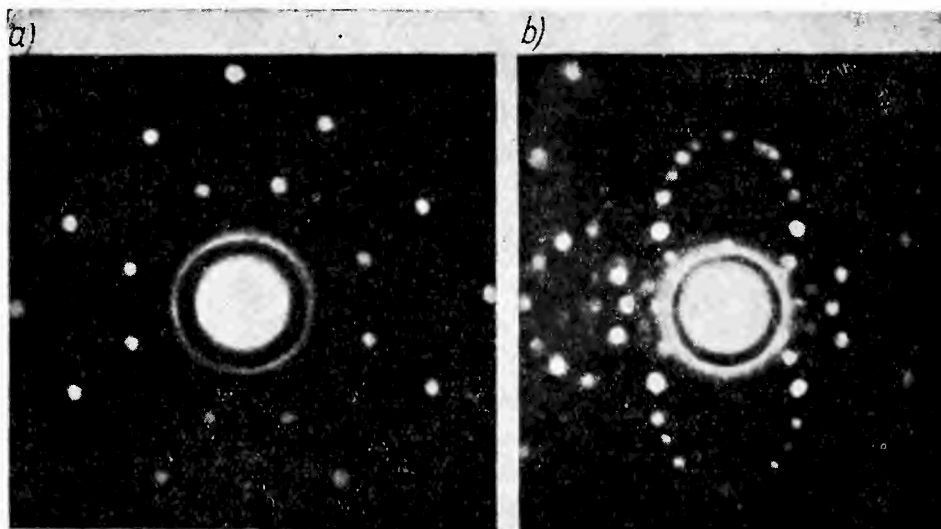
Jeszcze potężniejszym źródłem neutronów, zwłaszcza termicznych, są *reaktory jądrowe*. Powstałe w latach ubiegłej wojny urządzenia te wciąż rozwijane i doskonalone stanowią niewątpliwie najlepsze dziś źródło neutronów do badań strukturalnych. Według ogłoszonych przed paru laty danych [9], dotyczących jednego z reaktorów laboratorium Argonne, który dzisiaj nie jest ani największym, ani najnowocześniejszym, natężenie neutronów termicznych wychodzących z reaktora jest rzędu 10^{11} neutronów na sek na cm^2 , zaś w środku reaktora — około 500 razy większe. To potężne nowe źródło neutronów — reaktory jądrowe — otworzyło szeroką drogę dla rozwoju neutronografii. Na drogę tę wkroczyła ona śmiało i już w pierwszych latach istnienia reaktorów zaczęły się pojawiać publikacje poświęcone dyfrakcji neutronów i jej zastosowaniom. Prace te omówimy dalej w rozdziałach 4, 5 i 6.

b) **Wykrywanie neutronów.** Odnośnie do tego zagadnienia powiedzmy tu jedynie, że spośród rozmaitych urządzeń do liczenia neutronów najczęściej używane są liczniki proporcjonalne napełnione trójfluorkiem boru BF_3 . Jeden z izotopów boru, ${}^{10}_5\text{B}$, jak wiadomo, posiada duży przekrój czynny na reakcję (n, α) wywoływaną neutronami termicznymi:



Cząstki α powstające w tej reakcji są właśnie rejestrowane wprost „na miejscu“, wewnątrz licznika. Poza tym BF_3 ma tę zaletę, że podobnie jak różne inne gazy ciężkie i pary odznacza się zdolnością gaszenia wyładowań elektrycznych. Liczniki napełnione tym gazem mają dużą sprawność, zwłaszcza gdy do ich produkcji używa się boru wzbogaconego w izotop ${}^{10}\text{B}$.

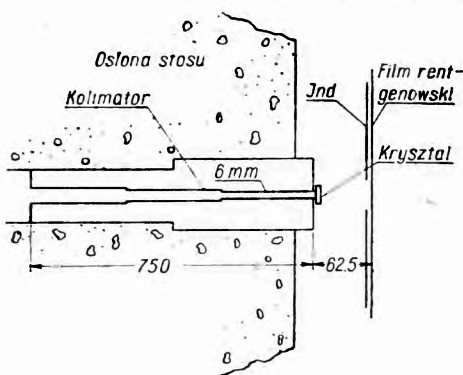
Oprócz tych detektorów używane są i inne, w których wykorzystuje się tę samą reakcję, bor wprowadzany jest jednak do licznika nie w postaci gazu, lecz warstwy stałej, pokrywającej jego wewnętrzną ściankę.



Rys. 3

Obraz dyfrakcyjny neutronów: a) NaCl, b) kwarc

Znacznie rzadziej używa się detektorów wykorzystujących promieniotwórczość wzbudzoną. W jednej z prac neutronograficznych [12] zastosowano ind, który posiada duży przekrój czynny na absorpcję neutronów termicznych. Neutrony ugięte na badanym kryształcie padały na folię indową, która pokrywała emulsję kliszy fotograficznej jądrowej wrażliwej na elektrony; w drodze reakcji (n, γ) w folii tej powstały jądra radioindu. Jądra te, doznając przemiany β , wysyłały elektrony znaczące swe ślady w emulsji kliszy. Dzięki temu po wywołaniu kliszy otrzymywało się obraz dyfrakcyjny neutronów. Jako przykład użycia tej metody podajemy piękną fotografię ugięć Lauego w kryształach NaCl oraz kwarcu



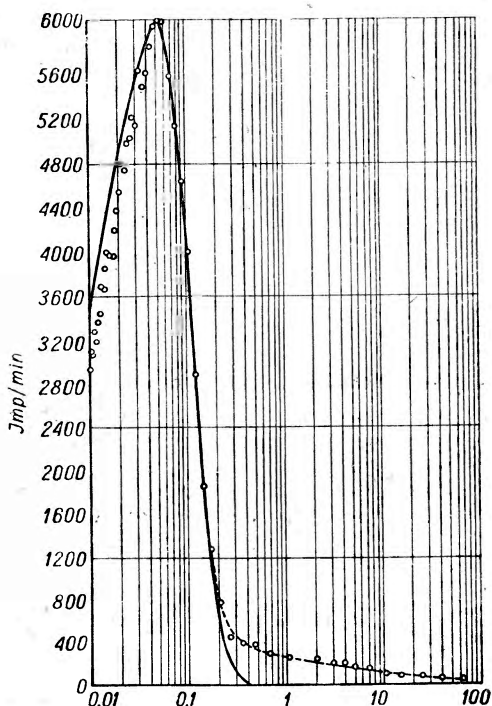
Rys. 4

Układ doświadczalny badań Wollana [12], przy pomocy którego otrzymano fotografię na rys. 3

(rys. 3). Na rys. 4 pokazany jest układ tego doświadczenia wykonanego przez Wollana [12].

c) Selektory neutronów. — Jak już mówiliśmy w § 1, do badań strukturalnych najodpowiedniejsze są neutrony, których fala de Broglie'a jest rzędu stałej siatki, a więc neutrony termiczne. Tymczasem zarówno reakcja ${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^{12}\text{C}$ stosowana w źródłach przygotowanych przy użyciu radu czy radonu, jak również różne inne reakcje używane w akceleratorowych źródłach neutronów (np. $\text{Li}(d, n)$, $\text{D}(d, n)$, $\text{Li}(p, n)$, $\text{Be}(d, n)$, itd.) dają neutrony prędkie. Otrzymujemy z nich łatwo neutrony termiczne przepuszczając je przez odpowiednio grubą warstwę moderatora („spowalnicza“), to jest ciała bogatego w jądra lekkie, przede wszystkim wodór. W przypadku korzystania z reaktora neutrony wychodzące na zewnątrz są na ogół termiczne, jednakże i tu często stosuje się dodatkową termizację w moderatorze o określonej temperaturze.

W większości metod stosowanych w neutronografii, z wyjątkiem metody Lauego, wymagane są neutrony monokinetyczne, tymczasem neutrony stermizowane posiadają widmo ciągłe energii o rozkładzie zbliżonym do maxwellowskiego. Przykład takiego widma neutronów opuszczających reaktor pokazany jest na rys. 5 (wg [2]). Z tego właśnie powodu powstała konieczność opracowania metod selekcji neutronów termicznych, to jest wybieranie spośród



Rys. 5

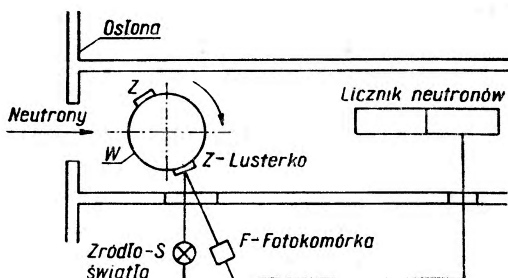
Widmo neutronów opuszczających reaktor wg Sturma [2]

nich neutronów o określonej energii, a ściślej mówiąc — o energii leżącej w określonym przedziale. Metody te możemy podzielić na trzy zasadnicze grupy:

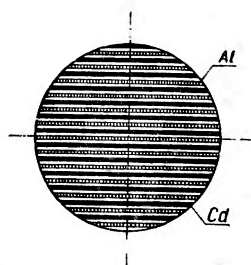
- 1) selekcja mechaniczna,
- 2) selekcja „genetyczna“,
- 3) selekcja braggowska.

1) Selekcja mechaniczna, najwcześniej opracowana, ale do dziś jeszcze mająca zastosowanie, opiera się na użyciu selektora mechanicznego. Istnieje szereg rozwiązań konstrukcyjnych takiego selektora. Zasadę działania jednego z nich (F e r m i i n. [11], B r i l l i n. [40]) w wielkim upro-

szczeniu wskazuje rys. 6. Reaktor osłonięty jest ekranem z kadmu, który — jak wiadomo — posiada bardzo duży przekrój czynny na absorpcję neutronów termicznych. Otwór w ekranie zamyka wirujący naokół własnej osi walec *W*, wykonany z naprzemian ułożonych warstw kadmu i glinu (rys. 7). Dzięki takiej budowie walca neutrony mogą się dostać do



Rys. 6



Rys. 7

Konstrukcja walca kadmo-glinowego

kanału wiodącego do licznika tylko wówczas, gdy walec ustawiony jest w pozycji jak na rysunku 7. Wraz z walcem wirują 2 lusterka *Z*, na które pada w czasie obrotu promień światła lampy *S*. Promień ten odbija się od lustra i pada na fotokomórkę *F*, która wówczas włącza na krótki czas licznik neutronowy *L*. Dobierając odpowiednio kąt ustawienia lusterka na osi walca można regulować czas *t* pomiędzy przejściem „paczki“ neutronów przez aluminiowe szczeliny walca a momentem, w którym licznik jest włączony. Oczywiście jeśli odległość między walcem a licznikiem wynosi *l*, to dzięki takiemu urządzeniu licznik będzie rejestrować jedynie neutrony o prędkości $\frac{l}{t}$. Na drodze między licznikiem i walcem możemy ustawić badane ciała i wykonywać odpowiednie pomiary.

Mechaniczne selektory prędkości nadają się jedynie do selekcji neutronów o małej energii, mniejszej od 0,2 eV.

2) Inna metoda podobna nieco do poprzedniej, zastosowana po raz pierwszy przez *Alvareza* [41], a rozwinięta i zmodyfikowana przez *Rainwatera* i *Havensa* [43], polega na wytwarzaniu w cyklotronie krótkotrwałych i periodycznych jonowych „impulsów“. Osiąga się to przez odpowiednie modulowanie bądź to napięcia duantowego, bądź też napięcia źródła jonów akceleratora. Jony padając na tarczę wytwarzają neutrony, wobec czego otrzymujemy periodyczne impulsy neutronów prędkich, które po „stermizowaniu“ dochodzą do licznika. Podobnie jak w selektorze mechanicznym opisanym poprzednio, licznik włączany jest tylko na krótko po upływie czasu τ od powstania impulsu neutronowego.

Wobec tego będzie on rejestrować tylko te neutrony, które potrzebują τ sekund na przejście drogi l od tarczy do licznika, a więc tylko neutrony o prędkości $v = \frac{l}{\tau}$.

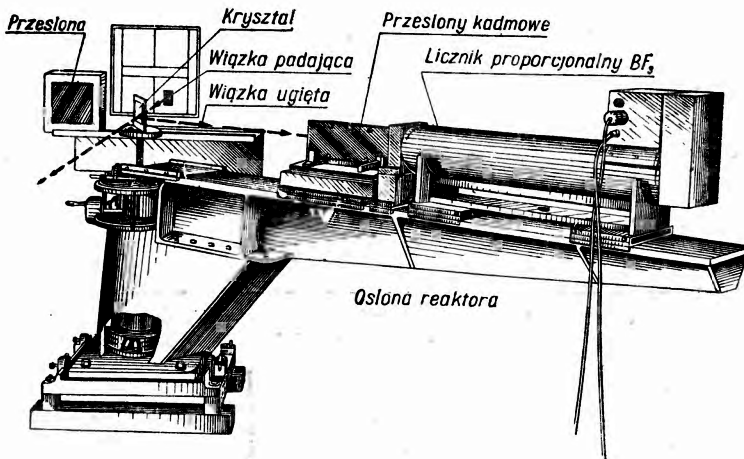
3) Najpowszechniej stosowana jest ostatnio metoda opierająca się na użyciu *spektrografu neutronowego*. Główną jego częścią składową jest monokryształ, np. kalcytu soli kuchennej, LiF, na którym następuje dyfrakcja dobrze skolimowanej wiązki neutronów. Neutrony „odbijając się“ od kryształu interferują ze sobą, przy czym dla kątów odbicia Θ określonych równaniem Bragga

$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (20)$$

otrzymuje się maksymalne natężenie wiązki. Dzięki temu ustawiając detektor pod pewnym określonym kątem Θ w stosunku do wiązki padającej otrzymuje się neutrony, których prędkość łatwo możemy wyznaczyć opierając się na wzorach (20) i (5):

$$v = \frac{nh}{2md \sin \Theta} \quad (21)$$

Pewien kłopot wynika dla badacza, korzystającego ze spektrografu neutronowego, z obecności w wiązce neutronów pochodzących z ugięć wyższych rzędów ($n=2, 3$ itd.). Stosując jednak filtry sporządzone z ma-

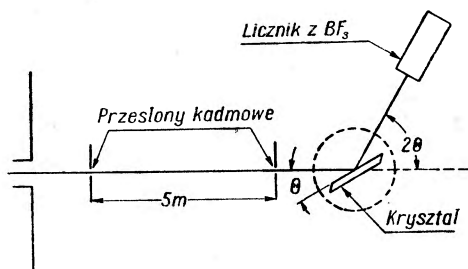


Rys. 8.

Kryształiczny spektrograf neutronów wg Zinna [1]

teriałów o znacznym przekroju na absorpcję neutronów, w znany sposób zależnym od ich energii, można wyodrębnić tę część natężenia, która pochodzi z odbicia Bragga I rzędu.

Dla ilustracji podajemy schemat krystalicznego spektrografu neutronowego, zbudowanego przez W. M. Zinna [1] (rys. 8). Budowa jego przypomina bardzo spektrografy rentgenowskie. Neutrony po wyjściu z reaktora są spowalniane przez blok grafitowy do energii odpowiadającej temperaturze pokojowej, po czym przechodzą przez kolimator wykonany w postaci dwóch szczelin w osłonach kadmowych, odległych od siebie o 5 m (rys. 9) i padają na monokryształ kalcytu. Za pomocą odpowiednich śrub daje się on ustawić pod żądanym kątem. Po odbiciu od płaszczyzny (100) neutrony dostają się do licznika wypełnionego BF_3 , umieszczonego na długim ramieniu; w tej aparaturze licznik ma wielkie wymiary — średnica jego wynosi 5 cm, a długość 60 cm. Neutrony powolne, przebiegając tak długą drogę w liczniku, są prawie całkowicie pochłaniane przez bor wzbogacony w izotop ^{10}B , dzięki czemu sprawność licznika



Rys. 9

Schemat układu spektrografu neutronowego wg Zinna [1]

na liczenie neutronów termicznych jest duża (niemal 100%). Ponieważ jednak przekrój czynny boru zmienia się z prędkością neutronów jak $\frac{1}{v}$, sprawność zależy od v , co musi być odpowiednio uwzględnione w dokładnych pomiarach. Dla charakterystyki tego spektrografu podajemy, że dla maksimum widma neutronów termicznych opuszczających reaktor licznik rejestruje około 6000 impulsów na minutę, co ilustruje krzywa na rys. 5, uzyskana przez Sturma [2], właśnie za pomocą opisanego spektrografu.

Tablica I

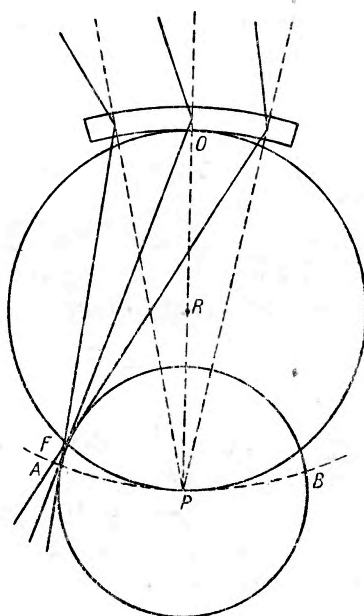
Kryształ	Energia max. neutronów (eV)	Względna zdolność odbijająca
LiF (100)	65,0	0,5
kalcyt (100)	28,0	2,5
miedź (100)	20,0	~ 5
mika (100)	2,5	9,2

Osobna wzmianka należy się tu kryształom używanym w spektrografach neutronowych. Przede wszystkim należy zaznaczyć, że spektrografy stosowane są nie tylko do badań strukturalnych, ale również i do pomiarów przekrojów czynnych jąder przy różnych energiach neutronów. Dla-

tego jest rzeczą ważną, aby kryształ pozwalał „pokryć“ dość duży zakres energii neutronów. Nie trudno jest wyznaczyć ze wzorów Bragga (20) i de Broglie'a (5), że dla danego kąta Θ energia neutronów jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu stałej siatki

$$E = \frac{n^2 h^2}{8 d^2 \sin^2 \Theta m} \quad (22)$$

Na podstawie wzoru (22) można obliczyć zarówno energię maksymalną odpowiadającą kątowi $\Theta = \Theta_{min}$, przy którym trudności techniczne nie uniemożliwiają jeszcze pomiaru, jak i energię minimalną, odpowiadającą kątowi $\Theta \approx 90^\circ$. Dla ilustracji wielkości te zostały podane dla kilku kryształów, przy czym w tablicy I umieszczono również względne zdolności odbijające, wyznaczone przez Sturma [2]. O ile zakres użyteczny energii jest proporcjonalny do $\frac{1}{d^2}$, o tyle zdolność rozdzielcza spektrografu zmienia się proporcjonalnie do $\frac{1}{d}$. Wobec tego do celów neutronografii korzystne jest stosowanie kryształów o niewielkiej stałej siatki. W niektórych rozwiązaniach konstrukcyjnych zamiast kryształu płaskiego stosuje się, podobnie jak w spektrografie Cauchois, kryształ wygięty w ten sposób, że jest on poboczną walca o promieniu R , a jego płaszczyzny atomowe odbijające przechodzą przez oś tego walca (rys. 10). Kryształ taki ma tę cenną własność, że skupia w jednym punkcie (leżącym na kole o promieniu $\frac{R}{2}$) neutrony o tej samej długości fali bez względu na to, na które miejsce w kryształach wiązka pada.



Rys. 10

Schemat spektrografu neutronowego wg Sawyera i inn. [10]

3. Wyznaczanie długości rozpraszania

Bardzo ważną wielkością we wszelkich pracach neutronograficznych jest długość rozproszenia, zwana również często amplitudą rozproszenia. O ile w przypadku promieni X amplituda rozproszenia może być wyznaczona bądź to teoretycznie (np. metoda Hartree lub Thomasa-Fermiego),

bądź to doświadczalnie, o tyle informacje odnośnie do amplitud neutronowych można uzyskać jedynie na drodze doświadczalnej: dzisiejszy stan wiedzy o jądrze, niestety, nie rokuje nawet nadziei, by w najbliższej przyszłości sytuacja pod tym względem mogła ulec zasadniczej zmianie. W paragrafie tym omówimy pobieżnie sposoby doświadczalnego wyznaczania neutronowych długości rozpraszania.

W przypadku gdy ciało rozpraszające ma tylko jeden izotop, którego spin przy tym równa się zeru, wówczas całkowity przekrój rozpraszania σ , odpowiednio skorygowany ze względu na temperaturę, można uważać za równy przekrojowi rozpraszania spójnego. Wobec tego długość rozpraszania y da się wyznaczyć wprost ze wzoru (8)

$$y = \left(\frac{\sigma}{4\pi} \right)^{1/2}. \quad (23)$$

σ wyznacza się w przypadku ciał o pomijalnie małej absorpcji w sposób bardzo prosty. Wyznacza się mianowicie stosunek natężenia v wiązki neutronów przepuszczonej przez warstwę badanego ciała do natężenia v_0 wiązki padającej na tę warstwę. Stosunek ten związany jest z przekrojem σ prostą zależnością

$$\frac{v}{v_0} = e^{-\sigma N}, \quad (24)$$

gdzie N jest liczbą jąder w warstwie absorbenta o przekroju jednostkowym (1 cm^2). Ze stosunku tego wyznacza się σ i otrzymuje się natychmiast y . Obliczona w ten sposób długość rozpraszania odnosi się oczywiście do atomu związanego. Chcąc więc znaleźć długość rozpraszania atomu swobodnego stosujemy wzór (11), z którego łatwo znajdziemy

$$y_{\text{swob}} = y_{\text{związ}} \cdot \frac{\mu}{m} \quad (25)$$

albo

$$y_{\text{swob}} = y_{\text{związ}} \cdot \frac{A}{A+1}. \quad (26)$$

Inny sposób wyznaczania długości rozpraszania polega na wykorzystaniu zjawiska całkowitego odbicia od kryształu. Współczynnik załamania n_z dla fali neutronowej o długości λ można przedstawić za pomocą wzoru

$$n_z = 1 - \lambda^2 \frac{N_a y}{2\pi}, \quad (27)$$

gdzie N_a jest liczbą atomów w 1 cm^3 kryształu-zwierciadła, y — długością rozpraszania, λ — długością fali. Jeżeli więc y jest dodatnie, a tak jest dla

olbrzymiej większości jąder, to $n_z < 1$ i przy padaniu neutronów na kryształ pod bardzo małym kątem granicznym Θ_0 będzie się obserwować zjawisko całkowitego odbicia, przy czym

$$\Theta_0 = [2/(1 - n_z)]^{1/2} = \lambda(N_a y \pi)^{1/2}. \quad (28)$$

Wyznaczając doświadczalnie Θ dla fali o znacznej długości λ można znaleźć y . Pomiar ten stanowi równocześnie dowód, że długość rozpraszania jest dodatnia.

Dla większości zbadanych dotychczas jąder kąt graniczny Θ_0 jest rzędu 10 minut, wynosi on więc np. dla berylu 12', dla grafitu 10,5', dla miedzi 9,5' itd.

Taka metoda wyznaczania y jest jednak bardzo mało dokładna, przede wszystkim ze względu na trudności pomiaru małych kątów. Lepsze wyniki daje pomiar amplitudy rozpraszania za pomocą metody proszków krystalicznych. Otrzymane neutronogramy z charakterystycznymi szczytami dyfrakcyjnymi pozwalają obliczyć $\sigma_{spój}$ i stąd długość rozpraszania. Nie będziemy teraz omawiać tego szczegółowo, ponieważ stanowi to przedmiot dalszych paragrafów.

W tabelicy II, zaczerpniętej z pracy Shulla i Wollana [25], podajemy dane dotyczące zmierzonych przekrojów czynnych rozpraszania i długości rozpraszania kilkudziesięciu pierwiastków.

Tabelica II

Badane próbki	Z	Pierwias-tek	Izotop	Spin jądra	$y_{spój}$ 10 ⁻¹² cm	$\sigma_{spój}$ 10 ⁻²⁴ cm	σ 10 ⁻²⁴ cm ²
NaH	1	H	H ¹	1/2	— 0,40	2,0	80
NaD, ThD ₂ , D ₂ O			D ²	1	0,64	5,2	7,4
LiF, LiCl	3	Li	Li ⁶	1	— 0,18	0,4	
			Li ⁷	3/2	0,7	~ 6	
BeO, Be	4	Be	Be ⁹	3/2(?)	— 0,25	0,8	~ 2
diamant, grafit	6	C	C ^{12d}	0	0,78	7,7	7,5
KN ₃	7	N	N ^{14d}	0	0,64	5,2	5,2
różne tlenki	8	O	O ^{16d}	1	0,85	9,1	10
NaF, CaF ₂	9	F	F ¹⁹	0	0,58	4,2	4,2
Na, NaCl, NaF, NaBr	11	Na	Na ²³	1/2	0,55	3,8	~ 3,5
Mg, MgO	12	Mg		3/2	0,35	1,5	3,5
Al	13	Al	Al ²⁷	5/2	0,44	2,4	4,2
PbS	16	S			0,33	1,5	1,5
NaCl, KCl, CuCl	17	Cl			0,31	1,2	~ 1,2
					0,39	12,2	15

C. d. Tablicy II

Badane próbki	Z	Pier- wias- tek	Izotop	Spin jądra	$\gamma_{spój}$ 10 ⁻¹² cm	$\sigma_{spój}$ 10 ⁻²⁴ cm	σ 10 ⁻²⁴ cm ²
KCl	19	K			0,35	1,5	~ 2
CaO, CaF ₂	20	Ca			0,49	3,0	3,5
			Ca ⁴⁰	0	0,49	3,0	3,2
			Ca ⁴⁴	0	0,18	0,4	
Ti, TiC	22	Ti			-0,38	1,8	~ 6
V, VC	23	V	V ⁵¹	7/2	< 0,09	< 0,1	5
Cr, FeCr	24	Cr			0,37	1,7	3,8
MnO, Ni ₃ Mn	25	Mn	Mn ⁵⁵	5/2	-0,33	1,35	2,2
Fe, FeO, Fe ₂ O ₃	26	Fe			0,96	11,4	11,7
			Fe ⁵⁴	0	0,42	2,2	2,5
			Fe ⁵⁶	0	1,00	12,6	13
			Fe ⁵⁷	(?)	0,23	0,64	2
Co, CoO, FeCo	27	Co	Co ⁵⁹	7/2	0,28	1,0	~ 5
Ni, NiO, Ni ₃ Mn	28	Ni			1,03	13,4	17,3
			Ni ⁵⁸	0	1,47	27,0	27,0
			Ni ⁶⁰	0	0,28	0,97	1
			Ni ⁶²	0	-0,85	9,1	9
					0,76	7,3	7,8
Cu, Cu ₂ O, CuCl	29	Cu			0,59	4,3	4,2
Zn, ZnO, CuZn	30	Zn			0,84	8,8	8,5
Ge, GeO ₂	32	Ge			0,63	5,0	~ 7
As, As ₂ O ₃	33	As	As ⁷⁵	3/2	0,63	5,0	~ 7
MnSe	34	Se			0,89	10,0	~ 10
NaBr, KBr	35	Br			0,67	5,7	6,0
RbCl	37	Rb			0,55	3,8	5,5
SrO	38	Sr			0,57	4,1	9,5
ZrC, ZrN	40	Zr			0,62	4,9	~ 7
Cb	41	Cb	Cb ⁹³	9/2	0,69	6,0	6,2
Mo	42	Mo			0,64	5,2	7,4
Pd	46	Pd			0,63	5,0	4,8
Ag, AgCl	47	Ag			0,61	4,6	7
			Ag ¹⁰⁷	1/2	0,83	8,7	10
			Ag ¹⁰⁹	1/2	0,43	2,3	6
					0,61	4,6	4,9
Sn, SnO, SnO ₂	50	Sn			0,54	3,7	4,2
Sb, Sb ₂ O ₃	51	Sb			0,52	3,4	3,8
NaJ, KJ	53	J	J ¹²⁷	5/2	0,49	3,0	~ 7
CsCl	55	Cs	Cs ¹³³	7/2	0,49	3,0	~ 7
Ta, TaC	73	Ta	Ta ¹⁸¹	7/2	0,70	6,1	7,0
W, WO ₃	74	W			0,51	3,3	5,7
Pt	78	Pt			0,95	11,2	11,2
Au, Cu ₃ Au	79	Au	Au ¹⁹⁷	3/2	0,77	7,5	~ 9
Pb, PbS	82	Pb			0,96	11,5	11,6
Bi	83	Bi	Bi ²⁰⁹	9/2	0,89	10,1	10
Th, ThO ₂	90	Th	Th ²³²	0	1,01	12,8	12,8

Większość wyników dla pierwiastków była wyznaczona parokrotnie w niezależnych badaniach różnych związków chemicznych i stopów, które zostały wyszczególnione w kolumnie 1 tablicy II. Dokładność większości wyników pomiaru długości rozpraszania wynosi wg autorów 3—4%, a w niektórych przypadkach 5—8%. Dokonujący się jednak z roku na rok rozwój techniki doświadczalnej i doskonalenie się metod pomiarowych pozwalają przypuszczać, że dokładność tego rodzaju pomiarów zostanie znacznie zwiększona.

4. Badanie neutronograficzne ciał krystalicznych

Zagadnienie użycia rozpraszania spójnego neutronów do badań struktury ciał krystalicznych było wielokrotnie opracowywane teoretycznie, przede wszystkim przez Goldhabera i Seitz'a [13] (dla monokryształu) oraz przez Halperna i in. [14], Weinstocka [15] i Fermiego [16] (dla ciał polikrystalicznych).

Z rozważań tych wynikają analogiczne jak dla promieni X związki, z jednej strony między przekrojem czynnym na rozpraszanie spójne a długością fali neutronów, z drugiej zaś strony między różniczkowym przekrojem rozpraszania, to jest przekrojem przypadającym na jednostkę kąta bryłowego, a kątem rozproszenia.

1) Okazuje się mianowicie, że przekrój czynny na rozpraszanie, odpowiadający odbiciu od jednego zespołu płaszczyzn (o odległości d), jest proporcjonalny do kwadratu długości fali λ^2 i do ilorazu $\frac{d}{n}$, gdzie n jest rzędem odbicia braggowskiego (por. wzór (2)).

Przekrój teoretyczny, uwzględniający wszystkie możliwe układy płaszczyzn, można wyrazić zgodnie z Fermim [16] następująco:

$$\sigma_{spój} = \sum_{n/d < 2/\lambda} \frac{4\pi FM \lambda^2 d}{8gV\pi n} \exp[-W(n/d)^2], \quad (29)$$

gdzie F jest czynnikiem strukturalnym kryształu zdefiniowanym w § 1, wzór (9),

M — liczbą takich różnych orientacji komórki jednostkowej, dla których warunek Bragga dla danego układu płaszczyzn jest spełniony,

λ — długością fali neutronów,

V — objętością komórki podstawowej,

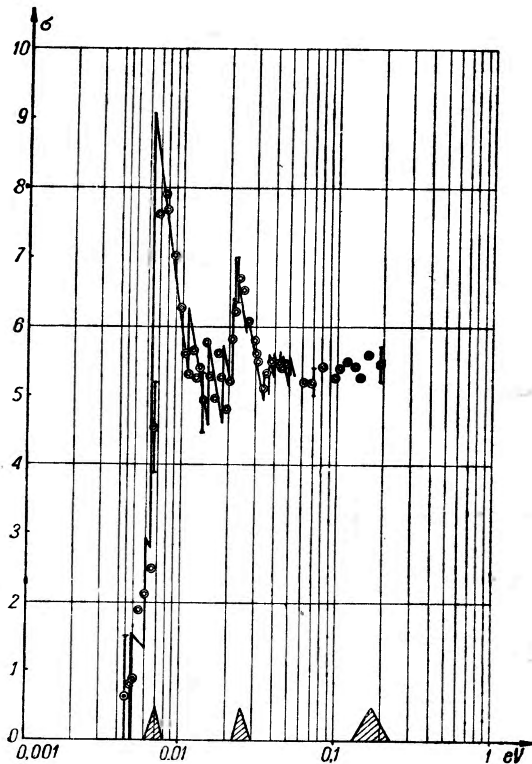
d — odległością między sąsiednimi płaszczyznami dla danego układu płaszczyzn,

n — rzędem odbicia,

g — liczbą atomów (cząsteczek) w jednej komórce,

w — jest funkcją temperatury Debye'a określoną w końcu § 1 (str 6).

Pomiary wykazane przez Fermiego i współpracowników [16] odnośnie do rozpraszania neutronów na próbce polikrystalicznej berylu wykazały zgodność z przewidywaniami teoretycznymi. Doświadczenie było w zasadzie bardzo proste. Neutrony monoenergetyczne z selektora mechanicznego, opisanego w § 2 (rys. 5), o energii regulowanej w granicach od 0,004 eV do 0,20 eV przepuszczone były przez próbkę wykonaną ze sproszkowanego berylu, przy czym mierzono stosunek natężeń $\frac{v}{v_0}$ wiązki po przejściu przez próbkę i wiązki padającej. Opierając się na wzorze $\frac{v}{v_0} = e^{-\sigma N}$ (23), wyznaczano przekrój σ dla różnych energii neutronów.



Rys. 11
Neutronogram berylu

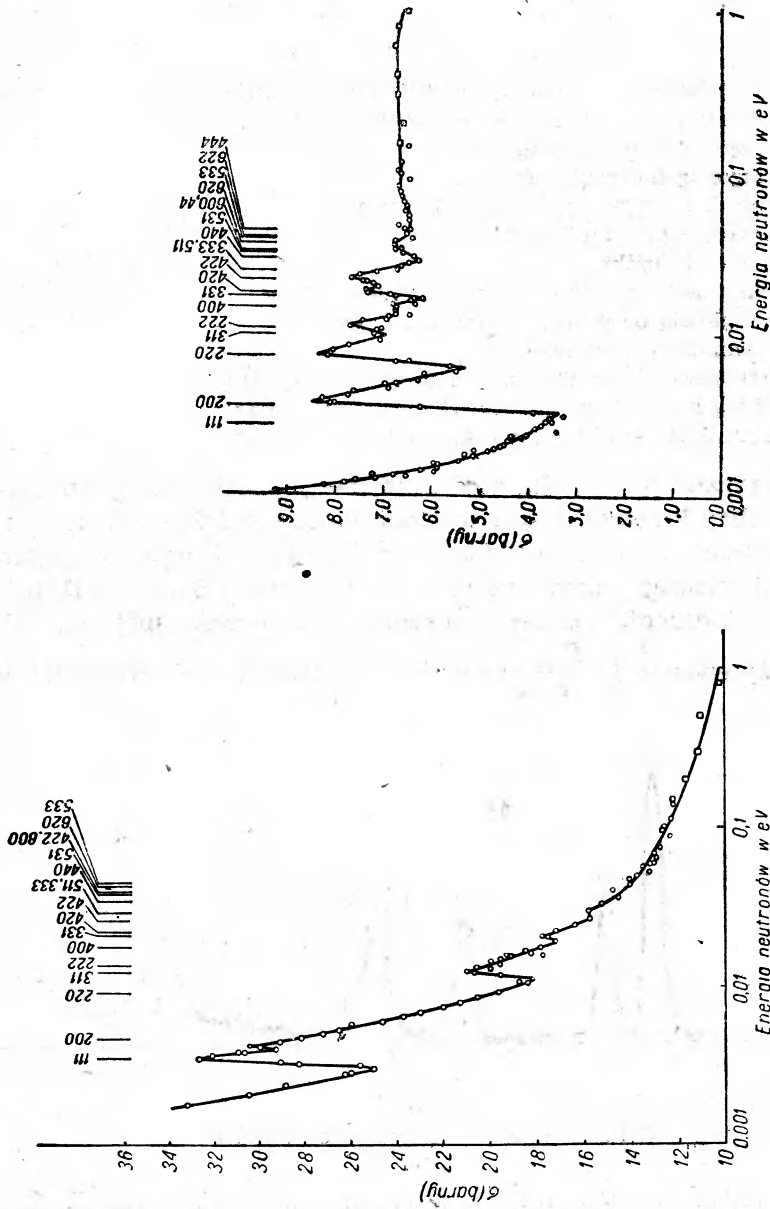
substancji dwuatomowych, jak np. ZnO, TlBr, CaO itd. Niektóre wyniki tych pomiarów pokazane są na rys. 12 [17], na którym poszczególnym maksimum krzywej $\sigma(E)$ przyporządkowane zostały odpowiednie płaszczyny (hkl).

2) Zależność przekroju czynnego na rozpraszanie od kąta rozproszenia była również badana doświadczalnie.

Wyniki przedstawia rys. 11; zaznaczono na nim linią ciągłą przekrój teoretyczny.

Kiedy zwiększamy od zera energię neutronów, nie obserwujemy rozpraszania braggowskiego, dopóki długość fali de Broglie'a nie stanie się mniejsza od podwójnej odległości sieciowej $2d$ jednego z możliwych zespołów płaszczyn odbijających. Rozpraszanie spójne przyjmuje wówczas pewną skończoną wartość, malejącą przy dalszym wzroście energii proporcjonalnie do kwadratu długości fali. Kiedy długość ta stanie się równa podwójnej odległości sieciowej $2d'$ innego zespołu płaszczyn, następuje znowu skok wielkości przekroju itd.

Podobne doświadczenia wykonano również dla wielu innych ciał polikrystalicznych



Rys. 12

Tu także eksperyment wykazał dobrą zgodność z wynikami przewidywań teoretycznych, z których wynika związek

$$\frac{P_{hkl}}{P_0} = \frac{\lambda^3 l}{4\pi r} \frac{b \rho'}{\rho} \frac{e^{-\mu b \sec \Theta}}{\sin^2 2\Theta} j_{hkl} N^2 F_{hkl}^2. \quad (30)$$

We wzorze tym

P_{hkl} jest natężeniem rozproszonych neutronów odpowiadających wybranemu odbiciu braggowskiemu od płaszczyzny (hkl) (jedno maksimum na neutronogramie),

P_0 — natężeniem wiązki padającej,

λ — długością fali neutronów,

ρ — gęstością kryształu przed sproszkowaniem,

ρ' — gęstością proszku krystalicznego,

b — grubością próbki,

l — wysokością szczeliny okienka licznika,

r — odległością od próbki do okienka licznika,

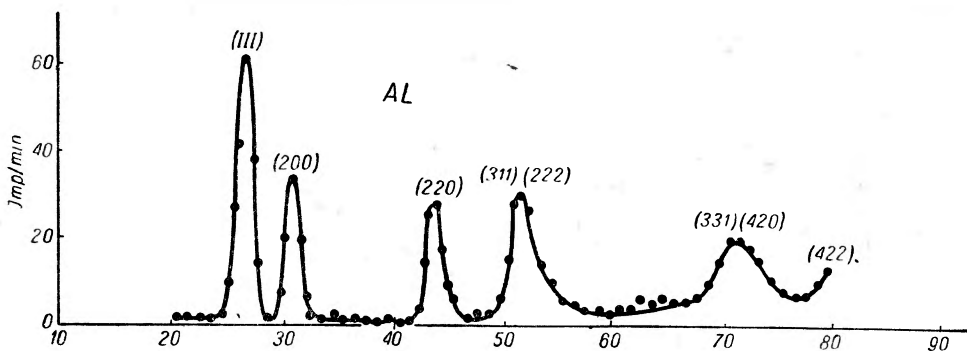
j_{hkl} — czynnikiem powtarzalności,

μ — współczynnikiem absorpcji neutronów w próbce,

N — liczbą komórek podstawowych w 1 cm^3 kryształu,

F_{hkl} — czynnikiem strukturalnym kryształu.

Jeżeli kryształ jest zbudowany z atomów jednego rodzaju, to na podstawie analizy krzywej doświadczalnej, dającej zależność liczby neutronów rozproszonych od kąta Θ (patrz np. rys. 13 i 14 przedstawiające niektóre neutronogramy uzyskane przez W o l f a n a i S h u l l a [18]), łatwo jest obliczyć długość i przekrój czynny rozproszenia spójnego. W tym celu należy wyznaczyć $\frac{P_{hkl}}{P_0}$ i ze wzoru (30) znaleźć F_{hkl} , który jak widać



Rys. 13

Neutronogram próbki sproszkowanego glinu.

ze wzoru (9) jest funkcją liniową długości rozproszenia atomów komórki podstawowej kryształu. Następnie, uwzględniając poprawkę temperaturową (wzór (19)), znajduje się w oparciu o wzór (9) długość rozpraszania y i $\sigma_{spój}$.

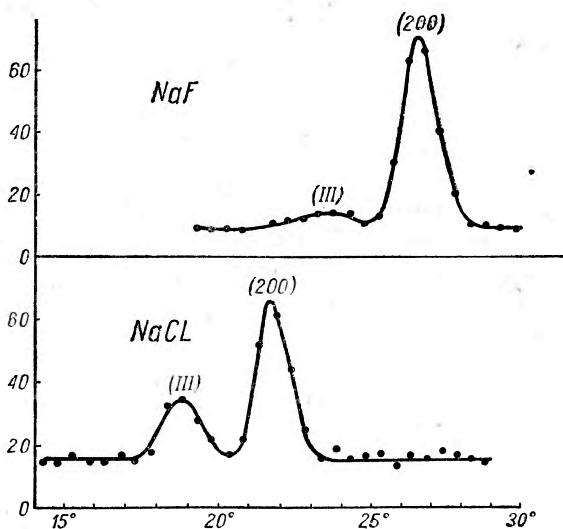
Jeżeli kryształ zbudowany jest z różnych atomów, to trzeba dokonać pomiaru $\frac{P_{hkl}}{P_0}$ dla dwóch lub więcej szczytów dyfrakcyjnych.

Porównując teraz w ten sposób znaną wartość $\sigma_{spój}$ z wartością $\sigma_{całk}$, wyznaczoną na podstawie pomiarów całkowitego rozpraszania, można w oparciu o wzór (20) oszacować przekrój rozproszenia dyfuzyjnego.

Metoda taka stosowana była przez Wollana i Shulla; kilka z uzyskanych przez nich neutronogramów podajemy na rys. 13 i 14.

Doświadczenia, o których pisaliśmy powyżej, aczkolwiek bardzo interesujące i ważne z punktu widzenia rozwoju metod neutronograficznych, nie przynosiły zasadniczo

żadnych nowych informacji o budowie ciał: ich wyniki były pod tym względem właściwie tylko potwierdzeniem faktów znanych już dawniej z pomiarów rentgenowskich. Swą ważność dla badań strukturalnych ukazała neutronografia po raz pierwszy dopiero w zetknięciu się z problemami, którym rentgenografia nie mogła podołać. Należy tu wspomnieć o pięknej pracy Shulla, Wollana i Davidsona [42], w której została ustalona

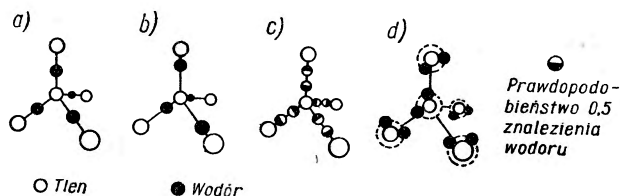


Rys. 14

struktura kryształów NaH i NaD. W pracy tej wykazano, a tego właśnie nie można było wykazać metodami rentgenowskimi, że budowa tych kryształów jest analogiczna do budowy NaCl.

Obszerniej omówimy tu drugi sukces neutronografii, a mianowicie sprawę *budowy lodu*. Otóż struktura lodu była od kilkudziesięciu lat przedmiotem licznych badań. Metodami rentgenowskimi udało się ustalić dokładnie położenie atomów tlenu w sieci; stwierdzono mianowicie, że lód krystalizuje w układzie heksagonalnym, przy czym jeden atom tlenu znajduje się w środku tetraedru o krawędzi 2,76 Å, a cztery inne w jego wierzchołkach. Subtelne metody rentgenowskie okazały się jednak bezsilne wobec problemu położenia atomów wodoru. Bardzo mała zdolność wodoru rozpraszania promieni X w porównaniu z tlenem zmuszała do rezygnacji z metod rentgenograficznych, kładąc szukać innych źródeł in-

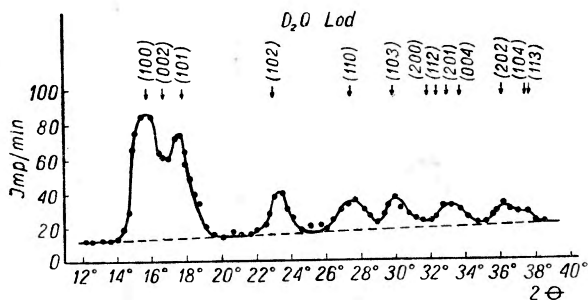
formacji. I tak oto rozmaite badania własności mechanicznych, ciepłych, elektrycznych lodu doprowadziły do powstania kilku rywalizujących ze sobą, wzajemnie sprzecznych modeli. Jeden z nich, proponowany przez B a r m e s a [19] (rys. 15a), zakładał, że atom wodoru znajduje się w środku odcinka łączącego dwa sąsiednie atomy tlenu i że wobec tego podstawowa komórka zawiera 4 cząsteczki H_2O , B e r n a l i F o w l e r [20] proponowali model siatki krystalicznej taki, jak w przypadku pary wodnej, co do



Rys. 15

Różne modele sieci krystalicznej lodu.

której posiadano informacje spektroskopowe. W modelu tym (rys. 15b) komórka podstawowa lodu zawierała 12 cząsteczek, przy czym w pobliżu każdego atomu tlenu w odległości 0,96 Å byłyby 2 atomy wodoru, leżące na krawędzi tetraedru. Model ten został zmodyfikowany przez P a u l i n g a [21] (rys. 15c),



Rys. 16

Neutronogram lodu „ciężkiego“ D_2O

który przyjął, że kryształ lodu ma budowę jak w modelu Bernala-Fowlera, z tą jednak różnicą, iż może on być w każdej konfiguracji, w której 2 atomy wodoru są przy czterech otaczających je atomach tlenu, ale że tylko jeden atom wodoru leży na linii łączącej dwa atomy tlenu.

W ostatnim wreszcie modelu (rys. 15d) atomy wodoru wirują wokół atomów tlenu w ten sposób, że zawsze dwa atomy wodoru znajdują się blisko ($\sim 0,96$ Å) tlenu.

Przez szereg lat pytanie, który z tych modeli odpowiada rzeczywistej budowie, pozostawało bez odpowiedzi. Dopiero w 1949 roku sprawę rozstrzygnęła neutronografia. W roku tym Wollan, Shull i Davidson [22] przeprowadzili badania rozpraszania spójnego na próbce wykonanej ze sproszkowanego kryształu lodu. Zamiast lodu „lekkiego“ (H_2O) użyli oni lodu „ciężkiego“ — D_2O , a to z dwóch powodów: 1) prze-

krój czynny deuteru na rozpraszanie neutronów jest większy niż wodoru (5 barnów i 2 barny), 2) rozpraszanie dyfuzyjne deuteru jest o wiele mniejsze niż wodoru. Dla zmniejszenia wpływu drgań sieci (tj. rozpraszania dyfuzyjnego termicznego) próbka utrzymywana była w czasie pomiarów w temperaturze -90°C .

Wyniki pomiarów, uzyskane przy zastosowaniu neutronów o długości fali $\lambda = 1,06 \text{ \AA}$, pokazuje rys. 16. Można je również przedstawić w postaci tablicy III, w której dla różnych wartości $\sin \Theta/\lambda$ podane są obserwowane

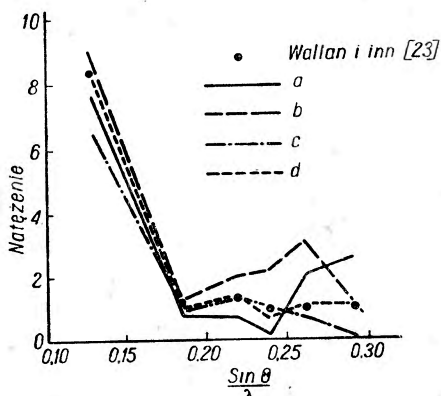
Tablica III

$\sin \Theta/\lambda$	Bernal Fowler hkl	P_{hkl}	hkl	Barnes P_{hkl}	Wirująca cząstka P_{hkl}	Pauling P_{hkl}	Obser- wowane P_{hkl}
0,1271	100	406	100	363	304	389	830
0,1358	002	240	002	202	166	219	
0,1442	111	253	101	212	177	230	
0,1860	112	128	102	79	97	104	118
0,2206	300	199	110	72	131	140	130
0,2401	113	212	103	14	101	70	95
0,2542	220	571	200	41	14	6	98
0,2590	302	47	112	15	47	3	
0,2639	221	66	201	67	9	63	
0,2717	004	32	004	78	0	41	
0,2745	311	102					
0,2836	213	29					
0,2885	222	35	202	199	6	77	97
0,3000	114	54	104	54	0	29	

liczby impulsów P_{hkl} , odpowiadających całkom szczytów dyfrakcyjnych otrzymanych na neutronogramie (rys. 16). W tej samej tabeli umieszczone zostały wartości P_{hkl} obliczone teoretycznie dla każdego z czterech podanych modeli kryształu lodu z uwzględnieniem poprawek spinowych i temperaturowych, a także poprawek wynikających z wielokrotnego rozpraszania neutronów. Potrzebne do tych obliczeń wielkości i znaki długości rozproszenia dla jąder tlenu i deuteru zostały wzięte z innych pomiarów. Porównanie wyników doświadczenia z wartościami obliczonymi (rys. 17) wykazało, że trzeci spośród omówionych modeli teoretycznych (rys. 15 c) jest zgodny z wynikami eksperymentu.

Neutronografia oddała również cenne usługi przy badaniu budowy cząsteczki KHF_2 . Z badań rentgenowskich było wiadomo, że dwa jej atomy fluoru znajdują się w odległości wzajemnej $2,26 \text{ \AA}$, natomiast położenia atomu wodoru nie można było ustalić. Tymczasem informacja

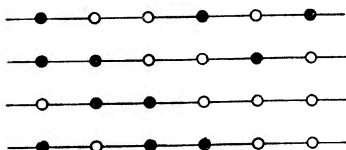
ta była bardzo potrzebna, ponieważ na jej podstawie można by sądzić o charakterze sił wiązania. Gdyby bowiem siły te w cząstce KHF_2 miały charakter elektrostatyczny, to należałoby oczekiwać, że proton będzie znajdował się w środku pomiędzy dwoma atomami fluoru; gdyby zaś główną rolę grały siły wymienne, można by przypuszczać, że potencjał



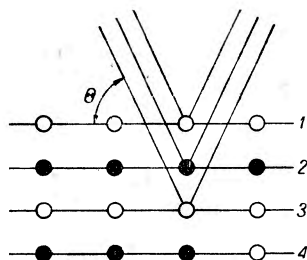
Rys. 17

będzie miał dwa minima odpowiadające najprawdopodobniejszym położeniom protonu w pobliżu atomów fluoru. W badaniach neutronograficznych, które zostały w ubiegłym roku przeprowadzone przez Petersona i Levy [24] przy użyciu neutronów z reaktora w Oak Ridge i monokryształu KHF_2 , określono położenie protonu w sieci krystalicznej z dokładnością do $\pm 0,1 \text{ \AA}$. Okazało się, że leży on w połowie odległości pomiędzy dwoma atomami fluoru.

Jako przykład innego zastosowania neutronografii do badań strukturalnych można wymienić chociażby prace dotyczące uporządkowania stopów dwóch metali o mało różniących się liczbach atomowych. Przy roz-



Rys. 18



Rys. 19

Stop uporządkowany

- atomy pierwiastka X
- atomy pierwiastka Y

puszczeniu metalu X w metalu Y atomy X wchodzi do siatki rozpuszczalnika Y bądź to zajmując miejsca jego atomów, bądź też umieszczając się w pozycjach międzywęzłowych. Zazwyczaj układ jest taki, że we wszelkich płaszczyznach krystalicznych otrzymuje się jednakowy stosunek obu metali (rys. 18). Stop taki nazywa się stałym roztworem nieuporządkowanym. W pewnych jednak warunkach, przy określonym stosunku zawartości procentowej obu składników i pod wpływem określonych procesów termicznych, roztwór ulega uporządkowaniu i pewne płaszczyzny zostają obsadzone wyłącznie przez atomy jednego tylko pierwiastka, nie-

które zaś inne — wyłącznie przez atomy pierwiastka drugiego (rys. 19). Stop taki nazywa się stałym roztworem uporządkowanym.

Dzięki takim zmianom struktury mogą w obrazie dyfrakcyjnym kryształu pojawić się pewne nowe linie, tak zwane „linie nadstruktury“, pochodzące od zespołu płaszczyzn, które w stopie nieuporządkowanym dawały odbicie wygaszające się wzajemnie. Wyjaśnimy to na prostym przykładzie, w którym kryształ zawiera jednakową ilość atomów X i Y (rys. 19). Jeżeli promienie odbite pod pewnym kątem Θ od płaszczyzny 1, obsadzonej przez atomy Y , przesunięte są w fazie o 180° w stosunku do promieni odbitych od płaszczyzny 2 obsadzonej przez atomy X , to w ogólnym przypadku, mimo że fazy są przeciwne, otrzymamy obraz interferencyjny, bowiem amplitudy rozproszenia atomów X i Y są na ogół różne. Amplituda wypadkowa będzie więc różnicą amplitud obu tych rodzajów atomów:

$$A_{hkl} = A_X - A_Y,$$

a więc i wypadkowy czynnik strukturalny jest

$$F_{hkl} = f_X - f_Y. \quad (31)$$

W stopie nieuporządkowanym promienie odbite od płaszczyzn 1 i 2 wygaszają się wzajemnie, ponieważ amplitudy są jednakowe ze względu na statystycznie jednakowe obsadzenie obu płaszczyzn:

$$F_{hkl} = f_1 - f_2 = 0.$$

Przy odbiciu takim, dla którego fazy są zgodne (np. od płaszczyzn 1 i 3), otrzymuje się w obu przypadkach prążki interferencyjne, ponieważ amplitudy dodają się do siebie

$$A_{hkl} = A_X + A_Y$$

i

$$F_{hkl} = f_X + f_Y. \quad (32)$$

Na rys. 23 podajemy rentgenogram stopu Cu_3Au uporządkowanego i nieuporządkowanego. Widzimy, że oprócz linii odpowiadających płaszczyznom (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) itd., obserwowanych w widmie stopu nieuporządkowanego, wystąpiły po uporządkowaniu „linie nadstruktury“ (110), (210), (211), (300), (310), (320) itd.

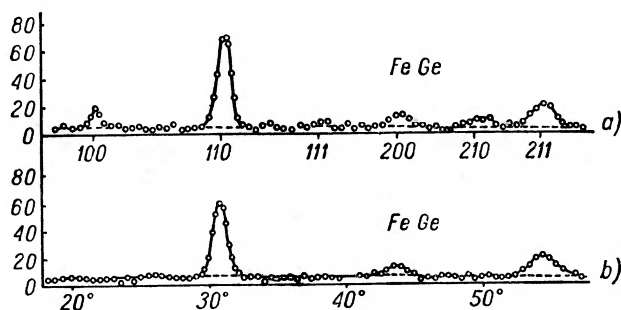
Ponieważ natężenie prążka dyfrakcyjnego J_{hkl} jest proporcjonalne do kwadratu czynnika strukturalnego, F_{hkl}^2 , zatem ze wzoru (31) wynika wniosek, że linie nadstruktury występują szczególnie silnie, gdy amplitudy atomów stanowiących składniki stopu różnią się znacznie między sobą, gdy zaś są sobie równe, linie te nie występują zupełnie. Dlatego właśnie w przypadku stopu o składnikach mających zbliżone liczby ato-

mowe, a więc i zbliżone wartości amplitud rentgenowskich rozpraszania, wykrycie linii nadstruktury jest trudne. I tu właśnie pomocną okazuje się neutronografia. Neutronowe amplitudy rozpraszania (długości rozpraszania) poszczególnych jąder stojących blisko siebie w układzie periodycznym są często bardzo różne, a to właśnie pozwala na łatwe wykrycie linii nadstruktury.

Tablica IV

Pierwiastek	Z	Amplituda rentgenowska rozpraszania	Neutronowa amplituda rozpraszania (długość rozpraszania)
—	—	10^{-12} cm	10^{-12} cm
Mn	25	4,17	-0,32
Fe	26	4,33	+0,91
Co	27	4,54	+0,37
⁵⁸ Ni	28	4,74	+1,04
Cu	29	4,95	+0,76
Au	79	14,90	+0,77

W tablicy IV podane są rentgenowskie i neutronowe amplitudy rozpraszania dla kilku pierwiastków.



Rys. 20

Neutronogram stopu Fe-Co. Próbkę sproszkowaną. Neutrony o długości fali $\lambda=1,06$ Å. Stop uporządkowany (a) i nieuporządkowany (b)

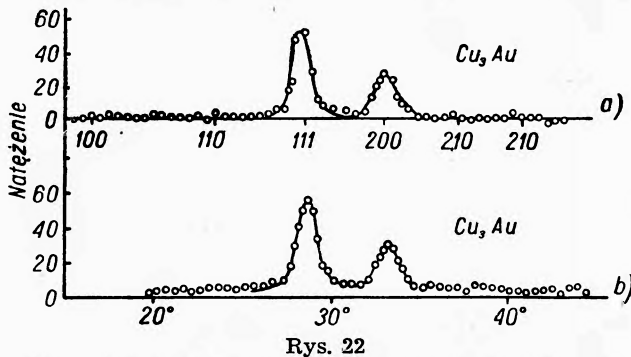
W świetle tej tablicy występują wyraźnie trudności, na jakie napotykają badania rentgenowskie uporządkowania stopów takich, jak Fe-Co, Ni-Mn itp. Nie trudno jest obliczyć, że np. natężenie rentgenowskiej linii nadstruktury J_{100} stopu Fe-Co jest przeszło 1000 razy słabsze od występującej także i w stopie nieuporządkowanym linii J_{110} , wobec czego wykrycie jej jest bardzo trudne. Tymczasem dla analogicznych linii

w obrazie dyfrakcyjnym neutronów stosunek natężeń wynosi aż 1:6, a więc natężenia te są tego samego rzędu.

Te przewidywania teoretyczne potwierdziły eksperymenty wykonane przez Shulla i Siegela [23]. Dały one piękny obraz dyfrakcji neutronów o długości fali 1,06 Å na sproszkowanej próbce Fe-Co dla przypadków stopu uporządkowanego i nieuporządkowanego (rys. 20). Stosunek

$\frac{J_{110}}{J_{100}}$ okazał się istotnie bliski 6.

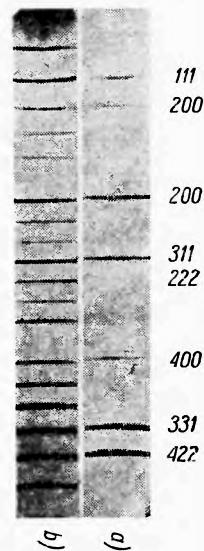
Ci sami autorzy zbadali również nie nadający się do badań metodami rentgenograficznymi proces porządkowania stopu Ni₃Mn. Na obrazie dy-



Obraz dyfrakcyjny neutronowy stopu Cu₃Au. Stop uporządkowany (a) i nieuporządkowany (b)

frakcyjnym stopu uporządkowanego (rys. 21a) widoczne są wyraźnie maksima odpowiadające płaszczyznom (100), (110), (210), (211); nie występują one natomiast w neutronogramie stopu nieuporządkowanego.

Zupełnie inaczej przedstawia się sprawa stopu Cu₃Au. Ze względu na dużą różnicę liczb atomowych miedzi i złota duża jest różnica rentgenowskich amplitud rozproszenia (por. tabl. IV), tymczasem różnica amplitud neutronowych jest bardzo mała. Z tego powodu linie nadstruktury wystąpiły na fotografii rentgenowskiej bardzo wyraźnie (rys. 21), podczas gdy neutronogram wykazał zaledwie słabe ich ślady (rys. 22).



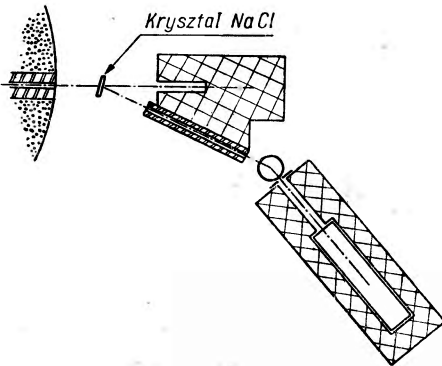
Obraz dyfrakcyjny rentgenowski stopu Cu₃Au. Stop uporządkowany (a) i nieuporządkowany (b)

5. Neutronografia w badaniach ciał gazowych

Badania dotyczące dyfrakcji neutronów przeprowadzono również i odnośnie do gazów. Celem tych prac było zarówno wyznaczenie przekroju czynnego neutronów o różnych energiach rozpraszania, jak i uzyskanie

informacji o budowie niektórych cząsteczek gazowych. Wykonywano również liczne badania, których przedmiotem było rozpraszanie neutronów na gazach dla wzbogacenia wciąż jeszcze ubogiej wiedzy o charakterze sił oddziaływań jądrowych — ten jednak zespół badań nie będzie zupełnie dyskutowany w naszym artykule.

Zjawisko interferencji w procesie rozpraszania neutronów w gazie ujawnia się wyraźnie, gdy długość fali de Broglie'a jest rzędu wymiarów cząsteczki lub większa. Przekrój



Rys. 23

Układ doświadczalny do badania dyfrakcji neutronów na cząsteczkach gazowych wg Alcocka i Hursta [28]

czynny cząsteczki na rozpraszanie takich neutronów okazuje się wówczas znacznie większy od sumy przekrojów czynnych jej składowych atomów. Oto na przykład pomiary dokonane przez Fermiego i Marshalla w 1947 r. [26] z neutronami o długości fali $\lambda=5,1 \text{ \AA}$ wykazały, że przekrój czynny rozpraszania cząsteczki CO_2 wynosi 24,5 barna, podczas gdy suma przekrojów atomu węgla i dwóch atomów tlenu wynosi zaledwie 13 barnów. Podobnie dla cząsteczki O_2 przekrój czynny okazał się równy 16,2 barna, a suma dwóch atomów tlenu — 8,2 barna, dla cząstki N_2 — 47,4 barna, suma zaś — 30 barnów itd.

Obrazy neutronowe dyfrakcyjne cząsteczek gazowych, dające rozkład kątowy neutronów powolnych, otrzymano dotychczas tylko dla niewielu przypadków H_2 , D_2 [27]; O_2 , CO_2 [28]; N_2 , CF_4 , CH_4 [29]. Typowy dla tych pomiarów układ doświadczalny przedstawia rys. 23 [28]. Gaz badany znajdował się w butli stalowej B pod ciśnieniem od kilku do kilkudziesięciu atmosfer, w osobnym pomiarze pomocniczym wyznaczone było „tło“ pochodzące od rozpraszania neutronów na grubych ściankach butli. Uwzględniono również rozpraszanie dwukrotne neutronów przez sprężony gaz; warto zaznaczyć, że poprawka ta, jak się okazało, nie jest bynajmniej tak znikomo mała, jak przy rozpraszaniu promieni X, lecz że wynosi kilka procent. Dla ilustracji podajemy w tabelicy V kilka liczb charakterystycznych dla tych pomiarów [29], wykonanych przy użyciu neutronów o długości fali $\lambda=1,063 \text{ \AA}$, przy 23°C .

Rysunek 24 przedstawia wyniki pomiarów. Przekrój teoretyczny obliczony na podstawie półklasycznej teorii rozpraszania, o której będzie mowa, podany został linią ciągłą.

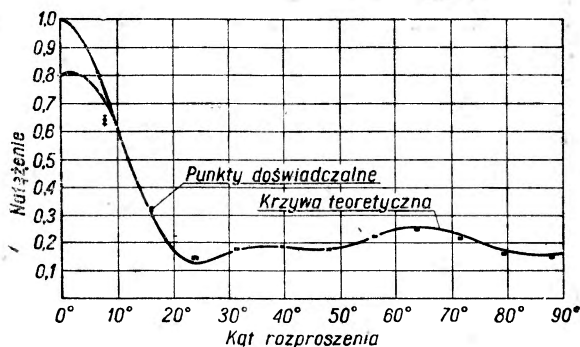
Tablica V

Gaz	Ciśnienie atm.	Tło		Poprawka na rozproszenie dwukrotne w % natężenia mierzonego	Natężenie mierzone • $10^4 \text{ imp/cal}^3 \text{ gazu}$	
		w % natężenia mierzonego			kąta rozproszenia	
		7,7°	87,7°		7,7°	87,7°
N ₂	30	50	16	2—4	300 ± 10	161,6 ± 4,8
CF ₄	31	34	18	1—4	602,4 ± 12	134 ± 2,4
CH ₄	14,7	23	7	3—11	1043 ± 16	390 ± 5
CH ₄	5	44	16	2—5	398 ± 12	152 ± 4

Badania doświadczalne ugięć neutronów w gazach są trudne i wymagają bardzo dużych natężeń neutronowych i długotrwałych pomiarów. Podobnie i opracowania teoretyczne tego zagadnienia związane są z poważnymi trudnościami. Jeśliby rozwiązywać problem ten dokładnie, to należałoby uwzględniać wszelkie przejścia rotacyjne cząsteczki, możliwe przy zderzeniu z neutro-

nem o danej energii. Oczywiście należałoby tu uwzględnić również energię ruchu cieplnego cząsteczki. Próby takich rozwiązań były czynione na gruncie mechaniki kwantowej odnośnie do rozpraszania na wodorze H₂ (np. [31]) oraz na deuterze D₂ (np. [32]). Dla innych ciężkich cząsteczek złożoność i tak już skomplikowanych rachunków silnie

wzrasta, chociażby z tego powodu, że wraz ze wzrostem masy cząsteczki maleje odległość między poziomami rotacyjnymi, dzięki czemu jest możliwa większa liczba przejść. Dlatego właśnie trzeba zadowolić się, przynajmniej na razie, półklasycznymi metodami obliczeń. Traktuje się mianowicie rozpraszanie neutronów na cząsteczkach gazu jako rozpraszanie fali na sztywnym układzie punktowych centrów rozpraszających, zakłada się przy tym, że w akcie rozpraszania nie następuje zmiana długości fali. Postępuje się zatem w sposób zupełnie analogiczny jak w przypadku promieni X.



Rys. 24

Neutronogram CF₄ uzyskany przez Alcocka i Hursta [29]

Nateżenie $J(\Theta)$ rozproszenia spójnego promieni rentgenowskich na cząsteczce gazowej można przedstawić w postaci

$$J(\Theta) = \sum_i \sum_j f_i f_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}, \quad (33)$$

$$\text{gdzie } x_{ij} = \frac{4\pi r_{ij}}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2},$$

i, j — wskaźniki atomów cząsteczki

f_i, f_j — amplitudy rozpraszania atomu i -tego i j -tego,

Θ — kąt rozpraszania,

r_{ij} — odległość między atomem i -tym i j -tym.

Sumowanie rozciągnięte jest na wszelkie i i j nie wyłączając $i = j$.

Zupełnie podobne wyrażenie dostajemy na przekrój czynny $\sigma(\Theta)$ rozpraszania neutronów na cząsteczce pod kątem Θ :

$$\sigma(\Theta) = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{A}{A+1} \right)^2 \sum_i \sum_j (\sigma_i \sigma_j)^{1/2} \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}, \quad (34)$$

gdzie A jest stosunkiem masy cząsteczki do masy neutronu, σ_i, σ_j — całkowitymi przekrojami czynnymi na rozpraszanie jąder i -tego i j -tego, $x_{ij} = \frac{\pi 4 r_{ij}}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}$, jak poprzednio. Zależność x_{ij} i $\sigma(\Theta)$ od odległości międzyatomowej r_{ij} wskazuje na przydatność badań dyfrakcji w gazach do wyznaczania parametrów geometrycznych cząsteczek.

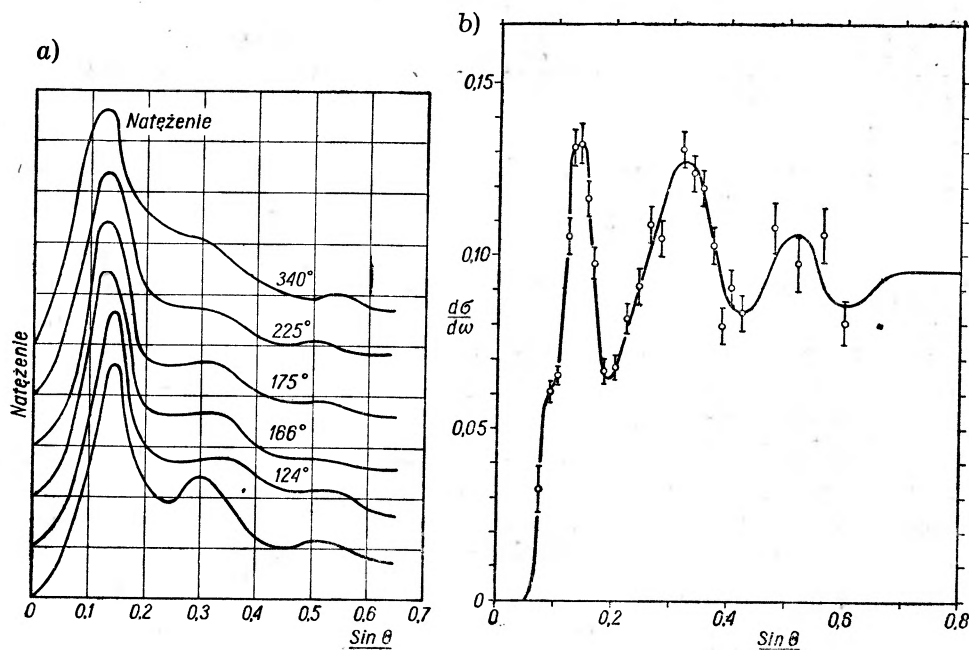
Otóż właśnie należy powiedzieć w związku ze wspomnianymi badaniami neutronograficznymi CF_4 , że obliczenia teoretyczne, które bardzo dobrze zgadzają się z eksperymentem, oparte zostały na założeniu, iż odległość między atomem węgla i fluoru w cząsteczce CF_4 wynosi 1,33 Å, a nie 1,36 Å, jak przyjmowano dotychczas na podstawie badań dyfrakcji elektronów. Wszelkie inne założenia co do tej odległości prowadziły do sprzeczności z wynikami pomiarów.

6. Badania neutronograficzne cieczy

Stosunkowo najslabiej, jak dotychczas, związała się neutronografia z badaniami cieczy. Jednakże już i te nieliczne pierwsze prace, jakie wykonano w tej dziedzinie [33, 34], świadczą, że i tutaj to nowe narzędzie badań strukturalnych znajdzie liczne zastosowania. Popatrzmy na rys. 25, który podaje zestawienie rentgenogramu otrzymanego przez G i n g r i c h a [35] dla siarki stałej i ciekłej z neutronogramem siarki ciekłej uzyskanym przez C h a m b e r l a i n a [33]). Na uwagę zasługuje tu nie tylko doskonała zgodność położenia prążków dyfrakcyjnych, lecz również znacznie większa ich ostrość w obrazie neutronowym.

Interpretacji neutronogramów dokonywa się, jak dotąd, w oparciu o teorię rozpraszania promieni X przez ciecze (Z e r n i k e i P r i n s [36],

Gingrich [35]) przystosowaną do dyfrakcji neutronów [33]. Teoria ta, w której nie uwzględnia się oddziaływań spinowych, a wszystkie atomy uważa się za identyczne, daje zależność różniczkowego przekroju czyn-



Rys. 25

a) rentgenogram siarki stałej i ciekłej (124° i 166°) otrzymany przez Gingricha [35],
b) neutronogram siarki ciekłej uzyskany przez Chamberlaina

nego, to jest przekroju przypadającego na jeden atom i na jednostkę kąta bryłowego, $\frac{d\sigma}{d\omega}$, od długości fali λ kąta rozpraszania φ i od średniej gęstości atomów ρ :

$$x \left(\frac{4\pi}{\sigma_s} \frac{d\sigma}{d\omega} - 1 \right) = \int_0^{\infty} R(\rho - \rho_0) \sin(4\pi xR) dR. \quad (35)$$

We wzorze tym oprócz podanych poprzednio oznaczeń mamy

$$x = \frac{\sin \Theta}{\lambda};$$

R — odległość od pewnego atomu przyjętego za początek układu,

$\rho(R)$ — średnia gęstość atomów w odległości R od początku układu,

ρ_0 — średnia gęstość atomów w cieczy,

σ_s — całkowity przekrój czynny jądra związanego na rozpraszanie neutronów.

Z doświadczenia otrzymuje się $\frac{d\sigma}{d\omega} \frac{1}{\sigma_s}$ w funkcji $\frac{\sin \Theta}{\lambda}$ (patrz rys. 25), wobec czego przy pomocy wzoru (35) znajduje się i przebieg funkcji $\rho(R)$, z której można obliczyć odległość największego zbliżenia atomów badanych cieczy. Okazało się więc m. in., zgodnie z badaniami rentgenowskimi, że gęstość ρ jest większa od gęstości średniej ρ_0 dla $R=4-5 \text{ \AA}$, nieco zaś mniejsza od ρ_0 dla odległości $R=6 \text{ \AA}$. Taki rozkład gęstości zdaje się wskazywać na to, że siarka w stanie ciekłym tworzy zamknięte pierścienie złożone z ośmiu atomów.

Zakończenie

Dotychczasowe osiągnięcia neutronografii w badaniach struktury ciał są niewątpliwie znacznie uboższe od sukcesów metod rentgenowskich. Jednakże trzeba pamiętać, że znajduje się ona dopiero na pierwszym kilometrze swej drogi rozwojowej, że boryka się jeszcze z kłopotami, które rentgenografia ma już daleko poza sobą. Kłopoty te dotyczą przede wszystkim trudności aparaturowych. Mimo szybkiego rozwoju techniki jądrowej i budowy wielkich reaktorów wiązki neutronów monochromatycznych, stojących do dyspozycji neutronografii, są wciąż jeszcze słabe i uzyskanie jednego obrazu dyfrakcyjnego przy pomocy neutronów wymaga wciąż jeszcze znacznie dłuższego czasu niż wykonanie rentgenogramu. Zagadnienie to wiąże się ściśle także i ze sprawą wykrywania neutronów. I pod tym względem rentgenografia znajduje się w o wiele lepszym położeniu: klisze rentgenowskie nie mają niestety równie wygodnego i sprawnego odpowiednika w dziedzinie badań neutronów termicznych.

Poza tym liczba istniejących na świecie reaktorów jądrowych jest niewielka, a odpowiednio do tego i garstka uczonych pracujących pioniersko w neutronowych badaniach strukturalnych jest nieporównywalnie mniejsza od licznych zastępów pracowników rentgenografii.

Jednakże już w ciągu pierwszych lat rozwoju neutronografii pokazała ona swój lwi pazur — dowiodła, że w niektórych rejonach badań strukturalnych jest niezastąpiona. Badania związków wodorowych, stopów i cząsteczek o składnikach mających zbliżone albo, przeciwnie, bardzo różne liczby atomowe — oto przykłady zastosowania neutronografii, o których mówił ten artykuł. Bardziej wyczerpujące informacje znaleźć może Czytelnik w cytowanych pracach oryginalnych oraz w referacie O z i e r o w a [44].

LITERATURA

1. W. H. Z i n n, Phys. Rev. **71**, 754 (1947).
2. W. J. S t u r m, Phys. Rev. **71**, 757 (1947).
3. E. F e r m i, Ricerca Scient. **7**, 2, 13 (1936).

4. G. Wick, *Physik. Zeitsch.* **38**, 403 (1937).
5. H. Halban, P. Preiswerk, *C. R.* **203**, 73 (1936).
6. A. C. Mitchel, P. N. Powers, *Phys. Rev.* **50**, 486 (1936).
7. P. Preiswerk, *Helv. Phys. Acta*, **10**, 400 (1937).
8. I. Pomerantschuk, *Physik. Zeits. Sowjetunion*, **13**, 65 (1938).
9. L. Seren, H. N. Friedlander, S. H. Turkel, *Phys. Rev.*, **72**, 888 (1947).
10. R. Sawyer, E. O. Wollan, S. Bernstein, K. Peterson, *Phys. Rev.*, **72**, 109 (1947).
11. E. Fermi, J. Marshall, L. Marshall, *Phys. Rev.*, **72**, 193 (1947).
12. E. O. Wollan, C. G. Shull, M. C. Marney, *Phys. Rev.*, **73**, 527 (1948).
13. M. L. Goldhaber i F. Seitz, *Phys. Rev.* **71**, 294 (1947).
14. O. Halpern, M. Hamermesh, M. H. Johnson, *Phys. Rev.*, **59**, 981 (1941).
15. R. Weinstock, *Phys. Rev.*, **65**, 1 (1944).
16. E. Fermi, W. J. Sturm, R. G. Sachs, *Phys. Rev.*, **71**, 589 (1947).
17. L. Winsberg, D. Meneghetti, S. Sidhu, *Phys. Rev.*, **75**, 975 (1949).
18. E. O. Wollan, C. G. Shull, *Phys. Rev.*, **73**, 830 (1948).
19. W. H. Barnes, *Proc. Roy. Soc., A* **125**, 670 (1929).
20. J. D. Bernal, R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1935).
21. L. Pauling, *J. Chem. Soc.*, **57**, 2680 (1935).
22. E. O. Wollan, W. L. Davidson, C. G. Shull, *Phys. Rev.*, **75**, 1348 (1949).
23. C. G. Shull, S. Siegel, *Phys. Rev.*, **75**, 1008 (1949).
24. S. W. Peterson, H. A. Levy, *J. Chem. Phys.*, **20**, 704 (1952).
25. C. G. Shull, E. O. Wollan, *Phys. Rev.*, **81**, 527, (1951).
26. E. Fermi, L. Marshall, *Phys. Rev.*, **71**, 666 (1947).
27. D. G. Hurst, N. Z. Alcock, *Can. J. Phys.*, **29**, 36 (1951).
28. N. Z. Alcock, D. G. Hurst, *Phys. Rev.* **75**, 1609 (1949).
29. N. Z. Alcock, D. G. Hurst, *Phys. Rev.*, **83**, 1100 (1951).
30. M. Hamermesh, J. Schwinger, *Phys. Rev.*, **69**, 145 (1946).
31. E. Teller, J. Schwinger, *Phys. Rev.* **52**, 286 (1937).
32. A. H. Compton, S. K. Allison, *X-rays in Theory and Experiment*, D. Van Nostrand, New York.
33. O. Chamberlain, *Phys. Rev.*, **77**, 805 (1950).
34. A. H. Weber, *Nucleonics*, **7**, No 6, 31 (1950).
35. N. S. Gingrich, *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 90 (1943).
36. Z. Zernike, *Prins, Zeits. f. Physik*, **41**, 184 (1927).
37. E. Melhoniam, *Phys. Rev.*, **76**, 1750 (1949).
38. M. S. Livigston, *J. Appl. Phys.*, **12**, 339 (1941).
39. M. v. Laue, *Die Naturwissenschaften*, **38**, 55 (1951).
40. T. Brill, H. Lichtenberger, *Phys. Rev.*, **72**, 585 (1947).
41. L. W. Alvarez, *Phys. Rev.*, **54**, 609 (1938).
42. C. G. Shull, E. O. Wollan, W. L. Davidson, *Phys. Rev.*, **73**, 842 (1947).
43. L. J. Rainwater i W. W. Havens, *Phys. Rev.*, **70**, 136, 153 (1946); **71**, 65 (1947):
44. P. Л. Озеров У. Ф. H. XLV, 481 (1951).

Roman Mierzecki

Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego

Widma ramanowskie roztworów i mieszanin ciekłych

Inter palmarias operationes chymicas est corporum solutio, quae ante reliquas meretur, ut examini physico subjiciatur... verae tamen causae ejus nondum ita perspectae habentur, ut phaenomena, quae in hoc negotio sese exerunt, inde explicari possint.

(Pomiędzy najważniejszymi operacjami chemicznymi rozpuszczanie ciał zasługuje przed innymi na to, aby było poddane badaniom fizycznym; prawdziwe jednak jego przyczyny nie są jeszcze na tyle zrozumiane, aby zjawiska, które zachodzą w czasie tego działania, mogły być wyjaśnione).

ŁOMONOSOW [1] (1743)

Wstęp

Zagadnienie roztworów i rozpuszczania substancji to zagadnienie bardzo złożone i nie łatwo jest zdać sobie sprawę z poszczególnych procesów, które w czasie „tego działania“ zachodzą. Już samo znaczenie słowa „solutio“, pod którym dziś rozumiemy roztwór i rozpuszczanie, ulegało w miarę rozwoju nauki znacznym ewolucjom. Jeszcze z końcem XVII wieku Jan Joachim B e c h e r [2] pod tym słowem rozumie wszelkie rozdrabnianie i rozdzielanie substancji, takie jak mechaniczne dzielenie lub odcinanie, destylację, wreszcie spalanie.

W połowie XVIII wieku Ł o m o n o s o w [1] przypisuje mu znaczenie bardziej zbliżone do dzisiejszego i odróżnia „rozpuszczanie pośrednie“ (solutio mediata) od „rozpuszczania bezpośredniego“ (solutio immediata). W pierwszym przypadku, przy którym „powstaje ciepło“, „rozpuszczalnik odrywa cząsteczki rozpuszczanego ciała za pośrednictwem odradzającej się prężności powietrza“, w drugim przypadku, przy którym „powstaje zimno“, „rozpuszczalnik działa swoimi własnymi cząsteczkami“.

Z zasadniczej różnicy zjawisk zachodzących w czasie rozpuszczania soli w wodzie i działania kwasu na metal zdaje sobie sprawę L a v o i s i e r, który nazywa pierwsze zjawisko rozpuszczaniem (solutio), a drugie roz-

tworzeniem (*dissolutio*)¹⁾. Zaś w VI rozdziale II wydania swojego podręcznika „Początki chemii“ [4] Ś n i a d e c k i pisze: „Pod imieniem rozpuszczenia (*solutio*) zajmujemy wszystkie te przypadki, w których ciało stałe w płynie jakim zanurzone bierze na siebie postać ciekłą lub w istocie lotnej lotną; . . . Można rozpuszczenie podzielić na proste, złożone i zawikłane. W pierwszym ciało stałe lub płynne przechodzi do stanu ciekłego lub lotnego bez rozkładu i zmiany własności chemicznych. . . . W tem rozpuszczeniu każde ciało zostając przy swoich własnościach nie można przypuścić kombinacji.

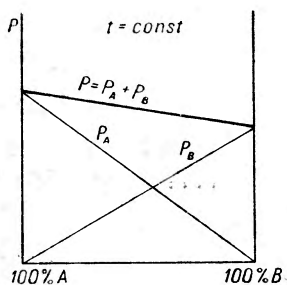
Rozpuszczeniem złożonym nazywam ten przypadek, w którym ciało bądź stałe, bądź płynne kombinuje się z ciekłym, lub lotnym i razem do jednego z tych stanów skupienia przechodzi. . . . Przypadek ten dlatego nazywam złożonym, że się składa z prawdziwego dwóch ciał połączenia i rozpuszczenia prostego nowo utworzonej istoty w wodzie. . . . W czasie rozpuszczania zawikłanego zachodzi wg Ś n i a d e c k i e g o kilka kolejnych reakcji chemicznych.

Jędrzej Ś n i a d e c k i zatem jeden z pierwszych ściśle rozróżnia roztwory, w których składniki nie ulegają zmianom chemicznym, od roztworów, w których zmiany takie zachodzą. Dziś jednak wiemy, że taka schematyzacja, choć słuszna, jest bardzo uproszczona. W stanie ciekłym cząsteczki działają na siebie siłami *van der Waals*a, których energia wynosi ok. 3 kcal/mol (0,15eV). W roztworach cząsteczki działać mogą na siebie różnymi siłami pośrednimi, począwszy od sił *van der Waals*a, a skończywszy na zwykłym wiązaniu chemicznym o energii rzędu 100 kcal/mol (ok. 4eV). Wiemy również, że często i cząsteczki czystych substancji wiążą się ze sobą siłami większymi niż siły *van der Waals*owskie, tworząc mniej lub więcej trwałe zespoły — asocjaty. W czasie rozpuszczania takiej cieczy w odpowiednich rozpuszczalnikach asocjaty te mogą się rozpadać, może następować, jak to mówimy dezasocjacja, a cząsteczki bądź pozostają w stanie nie związanym, bądź wchodzą w reakcje chemiczne z cząsteczkami rozpuszczalnika, bądź wreszcie tworzą z nimi asocjaty mieszane o różnej trwałości.

Pogląd ten ustalił się na podstawie przeprowadzanych w ostatnich 60 latach badań prężności par roztworów i mieszanin ciekłych. W roku 1886 R a o u l t stwierdził, że prężność pary rozpuszczalnika maleje w stałej temperaturze proporcjonalnie do ilości moli rozpuszczonej w nim substancji. Jeśli substancją rozpuszczalną jest ciało stałe, jego prężność jest tak niska, że możemy ją pominąć w porównaniu z prężnością pary rozpuszczalnika, a tę ostatnią przyjąć jako całkowitą prężność pary nad roz-

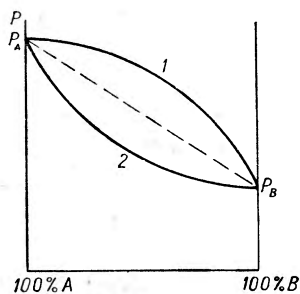
¹⁾ Wg Jędrzeja Ś n i a d e c k i e g o [3], który zresztą tłumaczy „*solutio*“ jako roztworzenie, a „*dissolutio*“ — jako rozpuszczanie, odwrotnie niż jest to w użyciu dzisiaj. (przyp. autora).

tworem. Jeśli jednak obie mieszane substancje są cieciami, całkowita prężność pary jest sumą prężności par obu składników. Ponieważ prężność par każdej substancji jest proporcjonalna do jej molowej zawartości w mieszaninie, zatem całkowita prężność pary nad roztworem będzie liniową funkcją molowego składu mieszaniny (rys. 1). Tak zachowywać się



Rys. 1

Ilustracja prawa Raoula

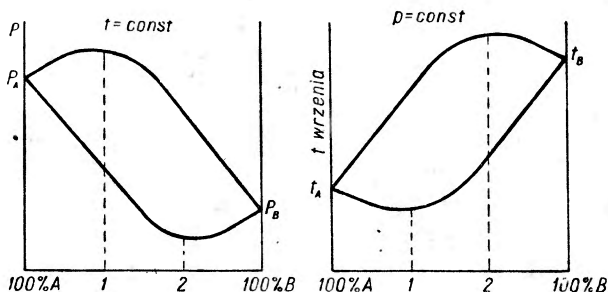


Rys. 2

1 — mieszanina zeotropowa dodatnia, 2 — mieszanina zeotropowa ujemna

jednak będą tylko te mieszaniny, w których nie następuje zmiana sił międzycząsteczkowych, tzw. mieszaniny doskonałe. Do tego typu mieszanin zbliżają się najbardziej np. mieszaniny dwu izomerów tego samego węglowodoru, mieszaniny węglowodorów nasyconych, mieszanina benzenu i toluenu. Większość jednak rzeczywistych mieszanin wykazuje odchylenia od omówionego powyżej schematu. Jeśli prężności par nad roztworem są większe niż wynika ze stosowania praw Raoula, mówimy, że odchylenia są dodatnie, jeśli prężności par są mniejsze, odchylenia są ujemne (rys. 2). Odchylenia dodatnie świadczą o powstawaniu asocjatów mieszanych, ujemne — o rozpadzie asocjatów utworzonych przez cząsteczki w czystych składnikach. Mieszaniny takie nazywamy zeotropowymi [5]. W wielu mieszaninach prężności par nad nimi osiągają dla pewnych składów wartości ekstremalne, większe lub mniejsze niż prężności par składników czystych. Mieszaniny takie nazywamy azeotropowymi dodatnimi bądź ujemnymi, a odpowiednie składy składami azeotropowymi lub krótko azeotropami. Prężność pary wiąże się ściśle z temperaturami wrzenia, zatem azeotropy dodatnie będą miały przy normalnym ciśnieniu temperaturę wrzenia niższą niż ich składniki, azeotropy zaś ujemne wyższą (rys. 3). Najczęściej spotykanym azeotropem dodatnim jest mieszanina wody i alkoholu etylowego o zawartości 95% alkoholu, przykładem mieszaniny azeotropowej ujemnej jest układ woda — chlorowódór. Azeotrop nie jest jednak nowym indywiduum chemicznym, bo-

wiem skład jego zależy od ciśnienia. Jeśli przy różnych ciśnieniach skład mieszaniny o ekstremalnej temperaturze wrzenia jest stały, należy przypuszczać, że tworzy się nowy związek chemiczny. Układ taki składa się właściwie z dwu niezależnych od siebie układów. Przykładem takiej mieszaniny, która tworzy nowe indywiduum chemiczne, jest mieszanina wody



Rys. 3

1 — azeotrop dodatni, 2 — azeotrop ujemny

i bezwodnika octowego. Przy równych ilościach molowych obu składników mamy do czynienia z kwasem octowym.

Podobne wnioski, jak na podstawie badań prężności pary i temperatur wrzenia roztworów, wyprowadzić można na podstawie pomiarów ich refrakcji, ciepła mieszania, momentów dipolowych, napięcia powierzchniowego itd. Wyniki pomiarów wykonanych tymi wszystkimi metodami są jednak zależne od wszystkich rodzajów cząsteczek istniejących w danej mieszaninie; są to więc wyniki statystyczne, będące sumą wpływów poszczególnych rodzajów cząsteczek.

Odchylenia od addytywności prężności pary i innych własności mieszanin to zewnętrzne przejawy procesów zachodzących wewnątrz poszczególnych cząsteczek pod wpływem sąsiedztwa cząsteczek obcych. A te właśnie procesy wzbudzają największe zainteresowanie badaczy; zrozumienie właściwości indywidualnych cząsteczek pozwoli bowiem przewidzieć własności mieszanin. Wnioskowanie o zachodzących zmianach wewnątrz cząsteczkowych na podstawie zakrzywień i załamania otrzymanych doświadczalnie wykresów wyników statystycznych jest bardzo trudne i nie zawsze jednoznaczne. O wiele łatwiej wyprowadzić można wnioski z danych doświadczalnych, pochodzących tylko od jednego rodzaju cząsteczek. Danych takich dostarcza analiza widm oscylacyjnych.

W cieczy każda cząsteczka znajduje się w polu otaczających ją cząsteczek. W tych warunkach atomy wchodzące w jej skład wykonują określone drgania, których wynikiem są charakterystyczne widma oscylacyjne cząsteczek. Gdy w otoczeniu rozpatrywanej cząsteczki znajdzie się pewna ilość obcych, innych niż poprzednie, cząsteczek, ich pole może wpłynąć

między innymi na zmianę oscylacji atomów, na zmianę widma oscylacyjnego. Jeśli nie wszystkie, lecz tylko pewna część cząsteczek badanej substancji ulegnie w trakcie rozpuszczania pewnym zmianom, w widmie oscylacyjnym pojawią się nowe prążki obok dawnych. Z pomiarów częstości drgań i natężeń poszczególnych prążków można wtedy wnioskować o zachowaniu się różnych rodzajów cząsteczek niezależnie od siebie. Tak więc analiza widm oscylacyjnych (ramanowskich oraz widm pochłaniania w podczerwieni) wnosi poważny wkład do wyjaśnienia procesów zachodzących podczas rozpuszczania i mieszania się cieczy.

Otrzymywanie widm ramanowskich wymaga znacznie mniej skomplikowanej aparatury niż otrzymywanie widm w podczerwieni i w niniejszym artykule zajmiemy się zastosowaniem właśnie widm ramanowskich do badania mieszanin i roztworów ciekłych, zwracając szczególną uwagę na mieszaniny cieczy. Między pojęciami roztworu i mieszaniny nie ma przy tym zasadniczej różnicy. Mówimy o roztworze, gdy jednego ze składników rozpuszczalnika jest co najmniej 10 razy więcej niż substancji rozpuszczalnej. Gdy ilości składników są tego samego rzędu, mówimy o mieszaninie dwu lub kilku substancji czy cieczy.

Pierwsze prace dotyczące widm ramanowskich mieszanin cieczy pojawiły się bardzo niedługo po ogłoszeniu przez R a m a n a [6] faktu zaobserwowania nowego zjawiska. Już niespełna w trzy miesiące po opublikowaniu pierwszej pracy R a m a n a — D a u r e [7] donosi, że widmo ramanowskie mieszaniny benzenu i toluenu składa się z prążków obu substancji. V e n k a t e s w a r a n [8] już w tym samym roku dopatruje się wpływu rozpuszczalnika (wody) na cząsteczki substancji rozpuszczonej (glicerolu) w osłabieniu ciągłego widma rozproszenia, które to osłabienie przypisuje zresztą zmianie lepkości mieszanin ze zmianą zawartości glicerolu. W r. 1930 D a u r e i K o h l r a u s c h [9] badają 17 mieszanin różnych substancji organicznych i stwierdzają przesunięcia niektórych prążków. Badania mieszanin ogłaszane w ciągu kilku pierwszych lat po odkryciu zjawiska wykonywane były jednak mało dokładnymi przyrządami i mają tylko znaczenie orientacyjne. Niektóre z nich dały nawet, jak to wykazały późniejsze badania [10], wyniki zupełnie fałszywe i należy je zrewidować. Po raz pierwszy dla celów technicznej analizy mieszanin ciekłych zastosowano widma ramanowskie w roku 1935 [11], ale właściwe systematyczne badania mieszanin metodą widm ramanowskich zaczęły się dopiero kilkanaście lat temu. Ich celem było zbadanie zmian widm ramanowskich czystych substancji obserwowanych podczas ich rozpuszczania, aby wyprowadzić na tej podstawie wnioski o zjawiskach zachodzących w czasie tego procesu. To zagadnienie ma również duże znaczenie dla przemysłu chemicznego. Większość reakcji chemicznych zachodzi w roztworach. Dokładna więc znajomość struktury roztworów pozwoli na

lepsze zrozumienie przebiegu reakcji chemicznych, pozwoli lepiej pokierować nimi, otrzymać ich produkty z lepszą wydajnością. Przemysł zorientował się też, że metoda widm ramanowskich pozwala możliwie szybko, prosto i dokładnie oznaczyć jakościowy i ilościowy skład mieszaniny związków organicznych, nieraz bardzo złożonych. Przeprowadzenie takiej analizy niektórych mieszanin innymi metodami chemicznymi i fizykochemicznymi było w wielu wypadkach zupełnie niemożliwe.

Widma mieszanin doskonałych

W mieszaninach doskonałych, jak to wynika z ich definicji, cząsteczki obce wywierają na cząsteczki badanej substancji takie same wpływy, jak cząsteczki badanej substancji wzajemnie na siebie. Jeśli zatem w pobliżu takiej cząsteczki znajdzie się cząsteczka obca, pole tej ostatniej nie będzie zmieniać warunków, w jakich się ona znajduje. Nie zmieniają się zatem również i jej wewnętrzne drgania, a więc i widma oscylacyjne. Widmo ramanowskie mieszanin doskonałych będzie więc nałożeniem widm ich składników. Jak dotychczas nie stwierdzono też doświadczalnie w widmach takich mieszanin zmian częstości prążków ramanowskich ich składników.

Wydawało się również oczywistym, że skoro badana cząsteczka nie ulega żadnym zakłóceniom, energia strumienia świetlnego φ , rozproszonego w kierunku spektrografu przez jedną cząsteczkę, pozostaje w mieszaninach doskonałych stała. Wynika stąd, że całkowite natężenie badanego prążka Φ będzie proporcjonalne do ilości moli N badanego składnika w mieszaninie, a zatem i do jego stężenia molowego. Założenie to wydawało się tak oczywistym, że stosowano je początkowo bez sprawdzania. Pomiary natężeń prążków były zresztą obarczone tak dużymi błędami, że możliwe odchylenia od proporcjonalności były od nich mniejsze. Dopiero w r. 1941 G o u b e a u [12] sprawdza proporcjonalność natężenia prążków w układzie benzen — toluen, uznanym na ogół za bardzo zbliżony do doskonałego i otrzymuje wyniki niezgodne z tym założeniem. W późniejszych badaniach w ogóle odrzuca on założenie proporcjonalności i nie stosuje jej nawet do badań mieszaniny izomerów przestrzennych sześciocloro-benzenu $C_6H_6Cl_6$ [13].

T r a y n a r d [14] oblicza energię strumienia świetlnego φ dzieląc natężenie badanego prążka Φ przez liczbę moli N badanego składnika w mieszaninie. Oczekiwana stałość φ znajduje on tylko dla mieszaniny izomerów optycznych pinenu, w innych zaś mieszaninach stwierdza odchylenia od stałej wartości. W mieszaninie benzenu i cykloheksanu odchylenia te sięgają 10%. Badania zmian natężeń prążków tej mieszaniny wyko-

nywane przez różnych uczonych nie dają wyników zgodnych. G o u b e a u [12] również stwierdza nieregularności natężeń, inni jednak [15, 16] doszukują się ściślejszej zależności liniowej natężeń prążków cykloheksanu i benzenu od składu mieszaniny, mimo że mieszanina ta jest mieszaniną azeotropową. Z badań natomiast S u s z c z y ń s k i e g o [17] wynika, że oba stanowiska mogą być słuszne, ponieważ różne prążki różnie się zachowują.

Z rozważań tych widzimy, że poglądy nie są ustalone. pomiary bardzo trudne i wiele pozostaje tu jeszcze do zrobienia. Nie są również ustalone poglądy odnośnie do wielu innych mieszanin, np. odnośnie do uważanej za bardzo zbliżoną do idealnej mieszaniny dwu cieczy bezdipolowych benzenu i dioksanu [18].

Mimo tych rozbi zności wydaje się jednak logiczne założenie, że energia rozpraszana przez pojedynczą cząsteczkę nie zmienia się w mieszaninach doskonałych, a zatem natężenia prążków ramanowskich składników będą proporcjonalne do stężenia molowego mieszaniny. Obserwowane odchylenia od tej proporcjonalności przypisać należy bądź błędom pomiarów, bądź zakłócającemu wpływowi sąsiednich słabych prążków, których często nie można prawie odróżnić. Nie będą się, oczywiście, zmieniać proporcjonalnie do stężenia natężenia prążków takich składników w mieszaninach, które wchodzą ze sobą w określoną reakcję chemiczną, jak również tych, w których między cząsteczkami powstają wiązania międzycząsteczkowe.

Reakcje chemiczne pomiędzy składnikami mieszaniny

Jeszcze w r. 1930 T r u m p y [19] badał widma ramanowskie mieszanin niepolarnych cieczy nieorganicznych: czterochlorku i czterobromku cyny. Zaobserwował on w nich kilka nowych prążków nie występujących w widmach substancji czystych. Prążki te miały największe natężenie w mieszaninach o różnych składach, podczas gdy natężenie prążków substancji czystych było mniejsze. Na tej podstawie T r u m p y wysunął przypuszczenie, że związki te w mieszaninie wchodzą ze sobą w reakcję chemiczną, w czasie której powstają chlorobromki cyny. W podobny sposób interpretowano pojawienie się nowych prążków w mieszaninach trójchlorku i trójbromku fosforu powstawaniem w tych mieszaninach odpowiednich chlorobromków [20, 21, 22]. Nie można było jednak tych rozumowań poprzeć porównaniem z widmami czystych chlorobromków, ponieważ związki te są bardzo nietrwałe. Podobnie na podstawie samego tylko zestawienia widm dwuchlorofluorku fosforu PFCl_2 i dwubromofluorku fosforu PFBr_2 , oraz mieszanin tych dwu cieczy [23] odkryto po raz pierwszy istnienie chlorobromofluorku fosforu PFBrCl , związku dotychczas nie spotykanego.

Z drugiej strony nie badano widm mieszanin o różnych stężeniach dwu tak dobrze znanych cieczy, jak bezwodnik octowy i woda, mieszanin, w których powstaje związek równie dobrze znany — kwas octowy. Kilku tylko badaczy [24, 25] zestawiło widma bezwodnika i kwasu octowego. Zwracają oni uwagę, że prążki wynikające z drgań wiązań C—H i C—C ulegają małym zmianom, prążki zaś wynikające z drgań wiązań C=O i C—O — dużym.

Badania widm ramanowskich tego typu mieszanin są, jak widzimy, bardzo niekompletne i niesystematyczne, choć dostarczają znacznie więcej wiadomości niż inne metody badawcze i pozwalają wykryć istnienie nie znanych dotychczas związków.

Widma roztworów elektrolitów

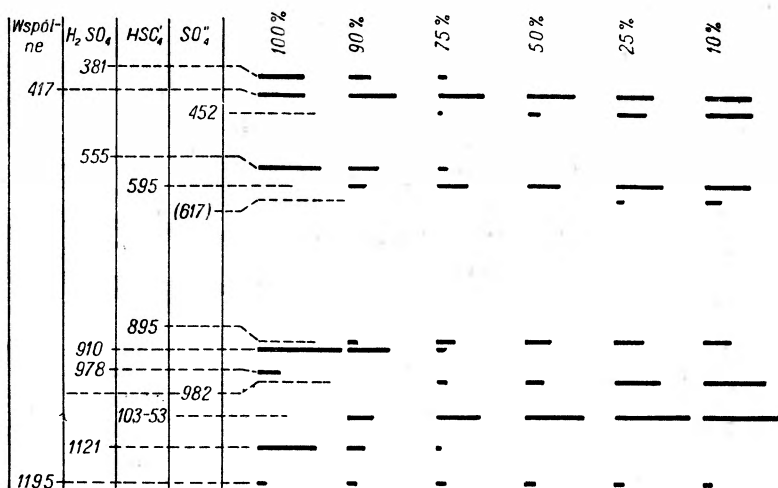
Pojawianie się nowych prążków podobne do omówionego w poprzednim rozdziale zauważono w widmach roztworów elektrolitów. W świetle poprzednich rozważań jest to zupełnie oczywiste, ponieważ związki te, jak wiadomo, ulegają dysocjacji elektrolitycznej, która jest też rodzajem reakcji chemicznej. Należy jednak przy tym pamiętać, że ładunek cząsteczki²⁾ nie ma zasadniczego wpływu na widma oscylacyjne. Widmo oscylacyjne pochodzi bowiem od drgań atomów w cząsteczce a ładunek odgrywa przy jego powstaniu mniejszą rolę. Dysocjacja elektrolityczna polega jednak często na przyłączeniu bądź odłączeniu dodatniego jonu wodorowego (protonu) od pierwotnie obojętnej cząsteczki. Dzieje się tak prawie zawsze przy dysocjacji elektrolitycznej kwasów. Tego rodzaju jony cząsteczkowe będą miały inną budowę atomową, a zatem i inne widma oscylacyjne niż obojętne cząsteczki, z których powstały. Analiza widm ramanowskich roztworów kwasów nieorganicznych i ich soli dostarcza cennego materiału pozwalającego prześledzić zjawiska jonizacji podczas rozpuszczania.

Rozpatrzmy dla przykładu kwas siarkowy. Porównajmy schematy widm ramanowskich wodnych roztworów kwasu siarkowego o różnych stężeniach zaczerpnięty z pracy Woodwoda i Hornera [26] (rys. 4). Ze schematów tych widzimy, jak w miarę rozcieńczania pojawiają się kolejno i znikają pewne prążki, przy czym zauważono w tej mieszaninie 3 grupy prążków, których nateżenia różnie się zachowują w różnych mieszaninach. Na podstawie analogii z roztworami innych związków i na podstawie zmian nateżeń prążków w roztworach stwierdzono, że te trzy grupy prążków świadczą o istnieniu w roztworach trzech rodzajów czą-

²⁾ Pod określeniem „cząsteczka“ rozumiemy tutaj również jony cząsteczkowe występujące w roztworach, np. rodniki kwasowe.

steczek H_2SO_4 , HSO_4' i SO_4'' i odpowiednio, jak to widzimy na rys. 4, przypisano im obserwowane prążki.

Poprzednio już wysunięto na podstawie pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego roztworów wodnych tego kwasu wniosek, że dysocjacja elektrolityczna kwasu siarkowego przebiega w miarę rozcieńczania w dwu stadiach: od cząsteczki obojętnej H_2SO_4 najpierw odrywa się jeden proton i powstaje jon HSO_4' , a następnie w bardziej rozcieńczonych roztworach odrywa się drugi proton i pozostaje jon SO_4'' . Wniosek ten był jednak wnioskiem pośrednim; wszystkie trzy rodzaje cząsteczek występują



Rys. 4

Schemat widm wodnych roztworów kwasu siarkowego

w roztworach obok siebie. Nie udało się w żaden sposób wyodrębnić z roztworów poszczególnych jonów ani też zbadać oddzielnie wpływu każdego z nich. Dopiero, jak widzieliśmy, analiza widm ramanowskich tych roztworów pozwoliła wyodrębnić zjawiska pochodzące oddzielnie od każdego rodzaju cząsteczki. Zagadnienie roztworów wodnych kwasów nieorganicznych omówione jest obszernie w monografiach poświęconych zjawisku Ramana [27, 28].

Obok roztworów wodnych kwasów nieorganicznych duże zainteresowanie wzbudzają widma ramanowskie bezwodnych mieszanin kwasów. Do ostatnich lat prowadzone są wnikliwe badania mające na celu wyjaśnienie, jakiego rodzaju jony powstają podczas zmieszania bezwodnych kwasów azotowego i siarkowego [29, 30, 31]. Mieszanina taka znana pod nazwą mieszaniny nitrującej używana jest powszechnie do wprowadzania do związków aromatycznych grupy NO_2 , podstawowej reakcji dla otrzymywania większości barwników i leków. Mechanizm przebiegu tej reakcji

jest jednak zupełnie nie wyjaśniony, nie wiemy bowiem do dzisiaj, jakie cząsteczki znajdują się w samej mieszaninie nitrującej. Wydaje się jednak, że dużą rolę odgrywa w niej zidentyfikowany niedawno również i na drodze spektroskopowej dodatni jon nitroniowy NO_2^+ .

Zainteresowano się również mieszaniną kwasów azotowego i octowego [32] ze względu na jej własności wybuchowe. Wysunięty jednak w czasie tych badań wniosek, jakoby powstawał w niej związek pomiędzy jedną cząsteczką kwasu azotowego i jedną cząsteczką kwasu octowego, wydaje się zbyt mało uzasadniony.

Wpływ ugrupowań międzycząsteczkowych

Zmiany widm występujące w mieszaninach, w których zachodzą wyraźne reakcje chemiczne, są zupełnie oczywiste i łatwe do interpretacji. Znamy jednak wiele mieszanin, w których nie powstaje nowy związek chemiczny, ani nie zachodzi dysocjacja elektrolityczna, a mimo to w ich widmach ramanowskich obserwujemy pojawianie się nowych prążków i wyraźne osłabienie natężenia prążków składników a także zmiany częstości tych prążków. Interpretacja tych zjawisk jest bardzo trudna i nie zawsze wykonalna. Zaobserwowano je w mieszaninach, w których, jak sądzono na podstawie badań fizyko-chemicznych, powstają ugrupowania międzycząsteczkowe. Badania te jednak nie mogły często wyjaśnić, w jaki sposób cząsteczki je tworzą, ile rodzajów ugrupowań powstaje. Widma ramanowskie pozwoliły w dużej mierze wyjaśnić te zagadnienia. Wspominaliśmy już, że gdy w pobliżu cząsteczki badanej substancji znajduje się obca cząsteczka, jej pole może zakłócić drganie atomów badanej cząsteczki. Może to doprowadzić do powstania wiązań międzycząsteczkowych, w niektórych przypadkach nawet bardzo trwałych. Im jest ono trwalsze, tym wyraźniejsze spowoduje zmiany widma.

Wpływ wiązania międzycząsteczkowego może się przejawiać w sposób czworaki. Po pierwsze nowe wiązanie, o ile jego energia zbliżona jest do normalnego wiązania chemicznego, może spowodować pojawienie się jemu właściwych drgań, a więc i jemu właściwych prążków ramanowskich. Do dziś takiego zjawiska z całą pewnością nie stwierdzono. Może nie natrafiono jeszcze na odpowiednią mieszaninę, może prążki takie są nawet obserwowane, lecz mylnie interpretowane, może wreszcie mieszaniny, w których powinno ono być wystąpić, badane były dawniej z niedostateczną precyzją. Prążki takie musiałyby bowiem być bardzo słabe oraz posiadać niewielką częstość drgań. Jeżeli bowiem cząsteczki, między którymi istnieje wiązanie międzycząsteczkowe, rozważać jako elementy układu drgającego, wtedy częstość drgań ν prążków oscylacyjnych będzie funkcją współczynnika f tzw. siły quasi sprężystej wiązania (wielkości odpowiadającej sile kierującej w drgającym układzie mechanicznym) oraz masy

zredukowanej układu drgającego μ (odwrotność masy zredukowanej jest sumą odwrotności mas drgających układu):
$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}.$$

Współczynnik f siły wiązania dla wiązań międzycząsteczkowych jest jednak na ogół mniejszy niż dla wiązania chemicznego i liczb falowych (ν/c) odpowiadających tym wiązaniom drgań powinny być mniejsze niż 300 cm^{-1} .

Z wzoru tego wywnioskować można też i o wpływie drugiego rodzaju. Skutkiem powstania wiązania międzycząsteczkowego cząsteczka znajdzie się w polu drugiej cząsteczki. Może wtedy zwiększyć się masa zredukowana układu drgającego lub też osłabić siła wiązania chemicznego wewnątrz cząsteczkowego, w pobliżu którego wpływ zakłócającej cząsteczki jest największy. Wpływy te powinny obniżyć częstość drgań obserwowanego prążka. Obserwowane często zwiększenie częstości drgań prążków w roztworach tłumaczyć można bądź jako skutek rozerwania wiązań międzycząsteczkowych, występujących w czystym składniku, bądź też, zgodnie z hipotezą Szorygina [33], sprzężeniem oscylacji dwu cząsteczek.

Po trzecie wreszcie, pojawienie się wiązania międzycząsteczkowego lub też wpływ pola sąsiednich cząsteczek mogą w pewnych przypadkach zmienić symetrię układu i w związku z tym zmodyfikowane cząsteczki mogą mieć zupełnie inne drgania i zupełnie inne widma niż cząsteczki substancji czystej. Wydaje się też logiczne przypuszczenie, że zmiana symetrii zmieni polaryzację prążków. Jednak badania polaryzacji prążków w mieszaninach nie były dotychczas, o ile wiadomo autorowi, przeprowadzane.

Powstawanie ugrupowań międzycząsteczkowych powoduje zatem pewne zmiany wewnętrznej budowy cząsteczki, a stąd może oczywiście zmienić i energię strumienia świetlnego φ rozpraszanego przez pojedynczą cząsteczkę. Nie możemy tu więc nawet oczekiwać proporcjonalności natężenia prążków do zawartości molowej składnika w mieszaninie. Należy tu spodziewać się znacznych rozbieżności, a nawet wartości ekstremalnych natężeń prążków dla pewnych składów, dla których liczba zmodyfikowanych cząsteczek jest największa. Przewidziane teoretycznie przez Buchheima [34] rozszerzenie prążków w mieszaninach nie było dotychczas badane.

a) Związki koordynacyjne

Zwrócono przede wszystkim uwagę na substancje, pomiędzy którymi powstało wiązanie koordynacyjne o energii zbliżonej do zwykłego wiązania chemicznego. Zwykle wiązanie chemiczne powstaje, gdy dwa elektrony o przeciwnych krętach, pochodzące od dwu różnych atomów, znajdują się na wspólnej orbicie cząsteczkowej. Jeśli para elektronów, która znajdzie się na wspólnej orbicie wiążącej, pochodzi od jednego atomu, następuje

wiązanie koordynacyjne. Wiązanie takie jest szczególnie możliwe wtedy, gdy któryś z atomów jednej cząsteczki posiada wolny (nie wiążący) dublet elektronowy, a atom drugiej ma zupełnie nie obsadzony poziom energetyczny, tzw. lukę elektronową. Na przykład tlen posiada dwa wolne dublety elektronowe, a lukę elektronową ma atom boru, lub proton. Związki powstałe skutkiem wytworzenia wiązania koordynacyjnego przez atom tlenu nazywamy związkami oksoniowymi. Wytworzenie takiego wiązania pomiędzy dwiema cząsteczkami powinno bardzo silnie wpłynąć na ich wewnętrzną budowę, a więc i na ich widma ramanowskie. Pierwsze badania związków oksoniowych eterów i chlorowodoru [35] wykazywały jednak tylko nieznaczne stosunkowo zmiany częstości drgań prążków, a dopiero w późniejszych dokładniejszych pracach [36] stwierdzono pojawienie się w widmach tych związków dwu nowych prążków, z których jeden o liczbie falowej $\nu=2400\text{ cm}^{-1}$ przypisano ugrupowaniu $(\text{CH}_3)_2\text{O}^+-\text{HCl}^-$, drugi zaś, o liczbie falowej $\nu=500\text{ cm}^{-1}$, zmianom własności chlorowodoru.

b) Zmiana symetrii cząsteczki.

W roku 1946 badany był związek oksoniowy $(\text{CH}_3)_2\text{O}\rightarrow\text{BF}_3$, [37], tworzący specjalnie silne wiązanie koordynacyjne. W widmie ramanowskim tego związku znaleziono 13 silnych prążków bądź nie występujących zupełnie ani w czystym eterze, ani czystym BF_3 , bądź takich, które w czystych substancjach są bardzo słabe. Należy przypuszczać, że skutkiem powstania wiązania koordynacyjnego początkowo płaska trójkątna cząsteczka BF_3 o symetrii D_{3h} zmienia się na piramidę trygonalną o symetrii C_{3v} . Pojawienie się nowych prążków jest prawdopodobnie związane z omówioną właśnie zmianą symetrii. Podobnie zmianą symetrii cząsteczek czterochloru cyny w roztworach alkoholowym i eterowym oraz cząsteczek trójchloru glinu w roztworze eterowym tłumaczono już 10 lat temu pojawienie się w tych roztworach kilku nowych prążków [38]. We wspomnianych roztworach związki te dają, jak wiadomo skądinąd, dosyć trwałe związki addycyjne.

Spektroskopia wiązania wodorowego

Omawialiśmy dotychczas mieszaniny, w których powstają związki między cząsteczkami mieszanych cieczy o zupełnie określonym składzie i budowie. Energia wiązania pojawiającego się była bliska energii zwykłego wiązania chemicznego. Wspominaliśmy już we wstępie, że w mieszaninach cieczy, a nawet w cieczach czystych, cząsteczki mogą być zasocjowane. Według dzisiejszych poglądów jedną z głównych przyczyn asocjacji jest powstawanie pomiędzy cząsteczkami wiązań wodorowych. Wiązanie takie może zaistnieć, gdy atom wodoru jednej cząsteczki, zwią-

zany z atomem elektroujemnym (np. atomem fluoru, tlenu, azotu), znajdzie się w pobliżu należącego do innej cząsteczki atomu elektroujemnego a zarazem posiadającego wolny dublet elektronowy (nie tworzący wiązania z innym atomem)³⁾. Proton taki znajdzie się wówczas w polu obu atomów elektroujemnych i osłabione zostanie jego wiązanie z pierwotną cząsteczką, a powstanie nowe z drugą. Skutkiem tego pojawia się dodatkowe oddziaływanie, które powoduje związanie takich dwu cząsteczek. Oddziaływanie to nazywamy wiązaniem wodorowym. Energia wiązania wodorowego waha się w granicach 3 do 7 kcal/mol. (0,15 do 0,35 eV).

Specjalnie duże znaczenie ma wiązanie wodorowe, które wiąże cząsteczki zawierające atomy tlenu. Atom tlenu ma aż dwa wolne dublety elektronowe, a przy tym jest pierwiastkiem wybitnie elektroujemnym. Tę odmianę wiązania wodorowego nazywamy wiązaniem wodorotlenowym. Występuje ono na przykład w wodzie, w alkoholach, ketonach i kwasach organicznych. W cząsteczce wody atom tlenu wytworzyć może dzięki swoim dwu wolnym dubletom aż dwa wiązania wodorotlenowe, oba zaś atomy wodoru mogą ze swej strony również powodować pojawienie się jeszcze dwu takich wiązań. Tak więc cząsteczka wody może wiązać się za pomocą wiązań wodorotlenowych z czterema innymi cząsteczkami wody. Skutkiem tego tylko w stanie gazowym możemy znaleźć pojedyncze cząsteczki wody; w stanie ciekłym woda jest zawsze zasocjowana i występuje przeważnie pod postacią dwu- i trójcząsteczkowych ugrupowań. Ugrupowania takie nie są trwałe. Łatwo się one rozpadają i łatwo powstają nowe.

a) Powstawanie pasma 3200—3400 cm^{-1}

Wiązanie wodorowe musi więc wpływać na zmianę struktury cząsteczki, a więc i na zmianę oscylacji atomów, z których jest zbudowana, oraz jej widm oscylacyjnych. Prążek związany z drganiem walencyjnym wiązania O—H pojedynczej cząsteczki ma w wodzie i alkoholach liczbę falową ok. 3650 cm^{-1} . W stanie ciekłym obserwujemy w wodzie szerokie pasmo posiadające maksimum około 3420 cm^{-1} , w alkoholach zaś pasmo 3200—3400 cm^{-1} [39]. Badając widma roztworów, np. alkoholu etylowego, w nieasocjującym rozpuszczalniku CCl_4 , M a ł y s z e w [40] stwierdził występowanie prążka o liczbie falowej 3647 cm^{-1} w roztworach zawierających poniżej 2% alkoholu, na którego miejsce w bardziej stężonych roztworach pojawiało się normalnie obserwowane pasmo.

W latach powojennych uczeni radzieccy podjęli próby wyjaśnienia na drodze teoretycznej zmian widm oscylacyjnych, zachodzących skutkiem działania wiązań wodorotlenowych. Uważają oni, że pod wpływem drgań

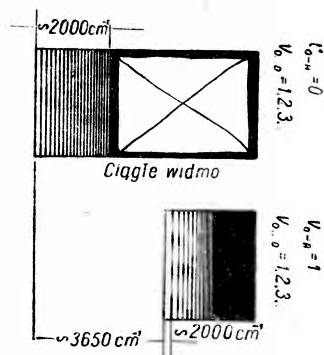
³⁾ Por. R. Mierzecki, *Wiadomości Chemiczne*, 3, 143 (1949).

wiązania wodorowego $O \cdots O$ liczba falowa wiązania $O-H$ 3600—4200 cm^{-1} ulega zmianie. Prążki ramanowskie związane z drganiem samego wiązania wodorowego mają, ich zdaniem, liczbę falową ok. 200 cm^{-1} .

Aby wyjaśnić, w jaki sposób te drgania na siebie oddziałują, B a t u j e w [41] wysunął tzw. teorię modulowanej częstości. Jego zdaniem drgania wodoru względem całej reszty cząsteczki o liczbie falowej ν około 3600 cm^{-1} jest modulowane przez drgania całych cząsteczek sąsiednich o liczbie falowej ω ok. 200 cm^{-1} . Stąd w widmie pojawi się szereg prążków o liczbach falowych $\nu \pm n\omega$ równo odległych od siebie (w skali częstości), położonych po obu stronach pierwotnego prążka. Pojawienie się pasma jest wynikiem rozmycia tych prążków.

S t i e p a n o w [42], który w odróżnieniu od B a t u j e w a zakłada tylko drganie atomów tlenu, a nie całych cząsteczek, tłumaczy pojawienie się pasma o liczbie falowej 3200—3400 cm^{-1} opierając się na kwantowo mechanicznej teorii predysocjacji. Jego zdaniem struktura oscylacyjna wiązania wodorotlenowego nakłada się na strukturę oscylacyjną grupy wodorotlenowej w podobny sposób, jak poziomy oscylacyjne nakładają się na poziomy elektronowe w widmach emisyjnych cząsteczek (rys. 5). Różnica energetyczna pierwszego poziomu wzbudzonego i poziomu podstawowego grupy $-OH$ jest jednak większa niż energia dysocjacji wiązania wodorotlenowego. Na pierwszy poziom wzbudzony grupy OH oddziałują więc według S t i e p a n o w a ciągle widmo energetyczne wiązania wodorotlenowego, co powoduje rozmycie poziomów oscylacyjnych wiązania wodorotlenowego, nałożonych na ten wzbudzony poziom grupy hydroksylowej, a więc i rozmycie ostrych pierwotnie prążków w pasmo.

Na gruncie rozwijanej przez siebie teorii S t i e p a n o w wyjaśnia również przesunięcie się pasma. Jak obliczono na podstawie analizy struktury rotacyjnej widm grupy $O-H$, w stanie wzbudzonym odległość q_1 atomów tlenu i wodoru w tej grupie wzrasta o 0,039 Å. Ponieważ odległość dwu atomów tlenu związanych wiązaniem wodorotlenowym jest stała, zmniejszyć się musiała długość q_2 i energia wiązania $H \cdots O$. To z kolei powoduje, zdaniem autora, przesunięcia pasma ramanowskiego. Odległości poziomów pasm oscylacyjnych wiązania wodorotlenowego nie są stałe i maleją w miarę, jak przechodzimy do poziomów wyższych. Struktura oscylacyjna pasma powinna zatem również (przeciwnie niż wg B a t u j e w a) wykazywać prążki o zmniejszających się odległościach.



Rys. 5

Nałożenie widm oscylacyjnych $O-H$ i $O \cdots O$

Opierając się na tej rozbieżności wniosków Gross i Wołkow [43] próbowali znaleźć czyste prążki wiązania wodorotlenowego o małej liczbie falowej 170—300 cm^{-1} . Badali oni widma wody, kwasu mrówkowego, lodu oraz zawierających wodę krystalizacyjną kryształów siarczanu wapnia, chlorku magnezu i ałunu potasowo glinowego. Badania ich nie dostarczyły jednak dostatecznie przekonywającego materiału, a dalsze zapowiedziane prace, jak na razie, nie zostały ogłoszone.

W międzyczasie na VII ogólnozwiązkowej konferencji spektroskopowej w Swierdłowsku w maju 1950 r. [44] obie teorie zostały przedyskutowane i stwierdzono, że są one jeszcze nie wystarczające, lecz dalszy rozwój teorii predysocjacji może rzucić pewne światło na spektroskopię wiązania wodorowego.

Teorie te ujmowały zagadnienie oddziaływania wiązań jakościowo. Ilościowo próbował je ująć w ubiegłym roku Sokołow [45], który na drodze kwantowo mechanicznej obliczał przesunięcie prążka pochodzącego od drgań grupy O—H, zakładając zaburzające oddziaływanie na to wiązanie zarówno $\text{H} \cdots \text{O}$, jak i $\text{O} \cdots \text{O}$. Otrzymane przez niego wyniki są dwu i trzykrotnie większe niż obserwowane doświadczalnie.

b) Przesunięcia prążków o liczbie falowej około 1700 cm^{-1}

Wiązanie wodorowe wpływa nie tylko na częstość drgań grupy hydroksylowej, ale również, jak to zauważyli już w r. 1930 Dadiou i Kohlrusch [9], na prążek związany z drganiami grupy karboksylowej $\text{C}=\text{O}$ o liczbie falowej ok. 1700 cm^{-1} . Tlen grupy karboksylowej tworzy szczególnie łatwo wiązanie wodorotlenowe. Do badań tych wrócił bezpośrednio przed wojną Koteswaram [46], który stwierdził, że w miarę rozcieńczania kwasów organicznych częstość drgań tego prążka rośnie. W okresie wojny hinduscy badacze Murty i Seshardi wykazali w szeregu prac [47], obejmujących roztwory kwasów i ketonów w różnych rozpuszczalnikach, że zasadniczą rolę w zmianie częstości odgrywa powstawanie lub znikanie wiązań wodorowych.

Do podobnych wniosków dochodzą Goubeau i Heerdt [48] na podstawie badań roztworów acetonu w różnych rozpuszczalnikach. Stwierdzają oni, że prążek związany z drganiami grupy karboksylowej, który w czystym acetonie ma liczbę falową 1708 cm^{-1} , obniża tę wartość do 1700 cm^{-1} w roztworach alkoholu metylowego i wody, cieczy łatwo tworzących wiązania wodorotlenowe. W roztworach chloroformu i czterochlorku węgla wartość ta nieco rośnie, do 1714 cm^{-1} , w roztworach zaś cykloheksanu i oktanu rośnie do 1740 cm^{-1} .

Zjawiska te można wytłumaczyć w sposób następujący: aceton w stanie czystym jest zasocjowany. Występują wiązania wodorotlenowe po-

między grupami —C=O jednej cząsteczki i —CH_3 innych cząsteczek. W cykloheksanie i oktanie, a również w mniejszym stopniu w czterochlorku węgla i chloroformie, wiązania te rozrywają się i pojawiają się niezasocjowane cząsteczki acetonu. W roztworach wodnych i alkoholowych dzięki powstawaniu nowych wiązań wodorotlenowych pojawiają się asocjaty mieszane. G o u b e a u i H e e r d t zwracają uwagę, że moment dipolowy rozpuszczalnika nie odgrywa w przesuwaniu prążków zasadniczej roli, ponieważ trzy z nich: cykloheksan, oktan i czterochlorek węgla nie posiadają momentów dipolowych, momenty dipolowe natomiast trzech pozostałych rozpuszczalników są do siebie zbliżone.

Z rozważań teoretycznych Szorygina [33] wynika jednak, że momenty dipolowe rozpuszczalnika winny wpływać na częstość drgań prążka. Można stąd wyprowadzić wniosek, że wpływ wiązania wodorotlenowego na drgania cząsteczki, a więc i na jej strukturę, znacznie przewyższa wpływ momentów dipolowych.

c) Roztwory kwasu octowego

Spośród związków zawierających grupę karboksylową szczególnie wiele uwagi zwrócono na niższe kwasy tłuszczowe, a specjalnie na kwas octowy. Związek ten może tworzyć dwa wiązania wodorotlenowe, jedno dzięki obecności grupy karboksylowej, drugie poprzez wodór grupy hydroksylowej. Dzięki temu obok pojedynczych cząsteczek CH_3COOH mogą występować i cząsteczki podwójne, dimery. Należy sądzić, że w stanie czystym ciekły kwas octowy występuje prawie wyłącznie w postaci dimerów; są one tak trwałe, że nie rozpadają się nawet podczas parowania kwasu, bo pomiary ciężaru cząsteczkowego jego par w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia dały wynik dwa razy większy, niż to wynika ze wzoru strukturalnego.

Widma ramanowskie roztworów kwasu octowego w różnych rozpuszczalnikach badane były wielokrotnie począwszy od roku 1930 i bynajmniej nie są jeszcze ukończone [9, 46, 49, 50, 51, 52]. W ostatnich ogłoszonych na ten temat badaniach F é n é a n t [52] znajduje w czystym ciekłym kwasie octowym obok słabych prążków o liczbach falowych 617, 900 i 1670 cm^{-1} kilka słabych o nieco się różniących liczbach falowych 600, 880, 1715 i 1760 cm^{-1} , których natężenie rośnie w miarę dodawania takich rozpuszczalników, jak woda, dioksan eter, acetonitryl i nitrometan, a więc związków zawierających elektroujemny atom tlenu. W roztworach w czterochlorku węgla i w chloroformie zmian tych nie obserwowano. Na tej podstawie badacz francuski próbuje wyjaśnić budowę wspomnianych powyżej dimerów. Zakłada on istnienie dwojakiemu rodzaju dimerów: pierścieniowego (wzór I) i łańcuchowego (wzór II).

Grupę prążków posiadających w widmie czystego kwasu octowego duże natężenie przypisuje on dimerom pierścieniowym, grupę zaś prążków o natężeniu niewielkim, rosnącym początkowo w miarę rozcieńczania kwasu octowego wodą — dimerom łańcuchowym. Stąd wyprowadza on wniosek, ku któremu zresztą stopniowo zmierzały i wcześniejsze prace, że w czystym kwasie octowym występują przeważnie dimery pierścieniowe, a w miarę rozcieńczania kwasu octowego rozpuszczalnikami mogącymi tworzyć wiązania wodorotlenowe naprzód przerywa się jedno z wiązań wodorotlenowych tych dimerów. Przyjmują one wtedy postać łańcuchową, a następnie w czasie dalszego rozcieńczania dopiero powstają asocjaty mieszane pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika i dimerowymi lub monomerowymi cząsteczkami kwasu octowego.

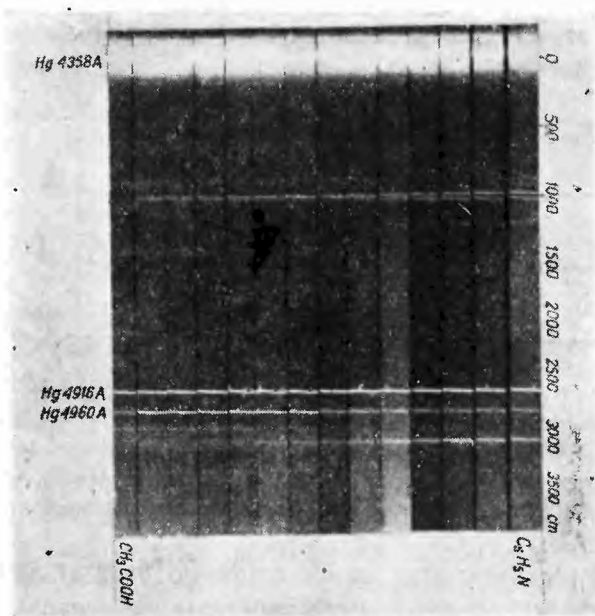
Podobnie zmiany widm kwasu octowego znalazł autor niniejszego artykułu w jego bezwodnych mieszaninach z pirydyną [53]. Prawdopodobnie więc i w tych mieszaninach najpierw następuje przemiana dimerów pierścieniowych na dimery łańcuchowe, a potem rozbitcie na monomery.

Badania mieszanin trójskładnikowych

Zagadnienia asocjacji i wiązań wodorotlenowych w układach trójskładnikowych są oczywiście jeszcze znacznie bardziej zawikłane. Dotychczas pojawiła się zaledwie jedna praca wykonana przez J o e r g e s a i N i k u r a d s e [54], w której próbowano analizować na podstawie przesunięć prążków i zmian ich natężenia wpływ trzeciego składnika (dwusiarczku węgla) na asocjację dwu innych (acetonu i alkoholu metylowego). W mieszaninach tych zauważono bowiem, że różnica między objętością mieszaniny, a sumą objętości składników była inna niż oczekiwano. Aby to wyjaśnić, przebadano trzy układy dwuskładnikowe, utworzone przez wymienione trzy ciecze, a następnie do mieszaniny dwusiarczku węgla i metanolu, wykazującej największą różnicę objętości (17,05% mol CS_2 , 82,95% mol metanolu), dodawano określone ilości acetonu. Badacze ci mierzyli zmiany położenia prążków oraz stałość stosunku energii strumieni świetlnych, przeliczanych na jedną cząsteczkę badanych substancji. Największe zmiany zaobserwowali w mieszaninie acetonu i metanolu. Stosunek strumieni światła rozpraszanego miał wartość najmniejszą dla mieszaniny o składzie, w którym na 1 cząsteczkę acetonu przypadają 4 cząsteczki metanolu. Należy przypuszczać, że jest to stosunek powstania ugrupowania o tym składzie. Badania mieszanin trójskładnikowych przeprowadzano tylko dla mieszanin, w których stosunek metanolu i dwusiarczku węgla był stały, a nie dla mieszanin o różnych składach. Nic więc dziwnego, że wnioski wysnuwane na temat wpływu dwusiarczku węgla na powyższe asocjaty są bardzo nieprzejrzyste. Metoda badania była zbyt uproszczona.

Widma mieszanin i roztworów pirydyny

Niezmiernie charakterystyczne zmiany wykazały widma ramanowskie mieszanin bezwodnych pirydyny i kwasu octowego, obserwowane przez autora artykułu [10,55], oraz widma mieszanin pirydyny i alkoholu etylowego [51]. Jeśli przyrzeć się załączonej fotografii widm (rys. 6), rzuca się przede wszystkim w oczy pojawienie się w widmach mieszanin pomiędzy dwoma prążkami pirydyny o bardzo dużym natężeniu (990 i 1030 cm^{-1}) nowego prążka o liczbie falowej ok. 1005 cm^{-1} . Jego natężenie początkowo rośnie, a następnie maleje w miarę zwiększenia ilości kwasu. Przy



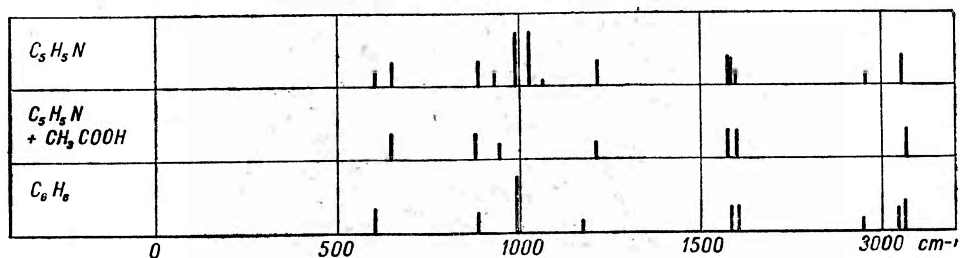
Rys. 6

Widma ramanowskie mieszanin pirydyny ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)
i kwasu octowego (CH_3COOH)

dokładnej analizie fotogramów wydaje się, że na jego skrzydle długofalowym pojawia się w widmach mieszanin zawierających ponad 60% moli kwasu octowego jeszcze jeden prążek o liczbie falowej 1020 cm^{-1} . Analiza taka wykazuje ponadto, że w widmach mieszanin o różnych stężeniach pojawiają się różne prążki charakterystyczne dla tych mieszanin. Na fotografii widm widać też interesujące zmiany widma w obszarze 1600 cm^{-1} . W widmie czystej pirydyny w tym obszarze obserwujemy dwa prążki o dość dużym natężeniu o liczbach falowych 1570 i 1574 cm^{-1} oraz

słaby prążek o liczbie falowej 1595 cm^{-1} . W widmach mieszanin natomiast zamiast nich występują dwa prążki o dosyć dużym natężeniu o liczbach falowych 1571 i 1594 cm^{-1} .

Zaobserwowane zmiany widma ramanowskiego pirydyny w mieszaninach świadczą o modyfikacjach, jakim ulega budowa wewnętrzna cząsteczki pirydyny w polu cząsteczek alkoholu czy kwasu. Pirydyna ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) jest związkiem aromatycznym zawierającym azot w pierścieniu. Azot ten może tworzyć tylko bardzo słabe wiązania wodorowe ze związkami posiadającymi grupę wodorotlenową, podczas gdy obserwowane zmiany widm ramanowskich wskazują, że oddziaływanie cząsteczek alkoholu i kwasu na cząsteczkę pirydyny jest dosyć duże. Z drugiej strony zarówno pirydyna, jak i alkohol etylowy i kwas octowy mają dosyć znaczne momenty dipolowe, których pola mogą wzajemnie na siebie oddziaływać. Istnieje więc możliwość, że słabe wiązanie wodorowe wiąże w pewien spo-



Rys. 7

Schematy widma pirydyny, widma mieszaniny pirydyny i kwasu octowego oraz widma benzenu. (W schemacie widma mieszaniny zaznaczono tylko prążki pojawiające się przy niewielkich zawartościach kwasu oraz prążki pirydyny, których natężenie maleje w mniejszym stopniu niż innych)

sób cząsteczki pirydyny oraz kwasu octowego bądź alkoholu etylowego, a pod wpływem ich pól dipolowych zmieniają się drgania atomów w jej cząsteczce. Tak więc wiązanie wodorowe powoduje powstanie ugrupowań międzycząsteczkowych, a pole przyłączonych cząsteczek obejmuje cały pierścień pirydynowy.

Podobne wnioski nasuwają się, gdy porównamy widma ramanowskie pirydyny, mieszaniny równych ilości pirydyny i kwasu octowego oraz widmo benzenu (rys. 7). Podobieństwo tych dwu ostatnich widm jest uderzające, jest ono znacznie większe niż podobieństwo widm mieszaniny i czystej pirydyny. Świadczy to, że wpływ przyłączonych do cząsteczek pirydyny przez wiązanie wodorowe cząsteczek kwasu octowego zwiększył symetrię jej drgań, upodabniając je do drgań benzenu; pierścień benzenowy bowiem, choć pod względem budowy jest zbliżony do pierścienia pirydynowego, ma znacznie wyższą symetrię (D_{6h}) niż ten ostatni (o sy-

metrii C_{2v}), a co za tym idzie, jego widmo zawiera znacznie mniej prążków. Pojawienie się natomiast kilku rodzajów nowych prążków w mieszaninach o różnych zawartościach kwasu wskazuje, że w mieszaninach tworzą się różne asocjaty.

Również w mieszaninach pirydyny i alkoholu etylowego pojawia się, jak to zauważyli jeszcze w r. 1949: Hatem, Valladas-Dubois i Volkingger [56], nowy prążek o liczbie falowej 1002 cm^{-1} . Natężenie jego zachowuje się podobnie, jak natężenie prążka o liczbie falowej 1005 cm^{-1} obserwowanego przez autora.

W mieszaninie pirydyny i fenolu Taboury i Lesbade [57] nie wykryli natomiast nowych prążków. Nie jest wykluczone, że przesunięty prążek pirydyny, który analogicznie do wyników autora artykułu [10, 55] i badaczy francuskich [56] powinien mieć liczbę falową ok. 1000 cm^{-1} , pokrywa się bardzo silnym prążkiem fenolu o liczbie falowej 1004 cm^{-1} . Na podstawie samych przesunięć prążków Taboury i Lesbade zakładają dwa rodzaje ugrupowań między cząsteczkami fenolu i pirydyny. W pierwszym jedna cząsteczka pirydyny łączy się z jedną, w drugim z dwiema cząsteczkami fenolu.

Jak wykazały natomiast badania orientacyjne mieszanin pirydyny i wody [58], w ich widmach ramanowskich nie występuje żaden prążek pomiędzy prążkami pirydynowymi o liczbie falowej 990 i 1029 cm^{-1} . Zauważono jednak charakterystyczne zmiany pasma mającego maksimum o liczbie falowej 3420 cm^{-1} . Obok niego pojawiły się dwa słabsze maksima. Pojawiły się również dwa prążki w obszarze 2500 i 2900 cm^{-1} .

Na podstawie omówionych widm ramanowskich mieszanin pirydyny można wysunąć przypuszczenie, że między zjawiskiem zeotropii a azeotropii nie ma istotnej różnicy. Różnica taka zachodzi natomiast między mieszaninami, które wykazują dodatnie i ujemne odchylenia od addytywności prężności par. Mieszanina pirydyny i kwasu octowego jest mieszaniną azeotropową ujemną, mieszanina zaś pirydyny i etanolu jest ujemną mieszaniną zeotropową. Pojawienie się tego samego prążka w obu tych mieszaninach świadczy, że zarówno w ujemnych mieszaninach zeotropowych, jak i ujemnych mieszaninach azeotropowych zachodzi prawdopodobnie to samo zjawisko, o różnym tylko natężeniu. Różnica więc między ujemną zeotropią i azeotropią byłaby jedynie ilościowa, a nie jakościowa. Od azeotropii ujemnej różni się natomiast jakościowo azeotropia dodatnia. Ilustrują to również widma ramanowskie dodatniej mieszaniny azeotropowej pirydyny i wody, w których nie znaleziono prążka o liczbie falowej ok. 1000 cm^{-1} .

Trudno dziś jeszcze ustalić, co jest bezpośrednią przyczyną zmiany drgań pierścienia pirydynowego w omawianych mieszaninach. Może należy to przypisać zasadowemu charakterowi pirydyny, może zaś jej wyso-

kiemu momentowi dipolowemu. Za mało jeszcze mamy danych, aby móc wyprowadzić tego rodzaju wnioski. Wydaje się bowiem, że moment dipolowy musi odgrywać dużą rolę w zjawisku asocjacji, choć, jak widzieliśmy, nie ujawnia to się w sposób wyraźny w widmach ramanowskich. W ostatnich dopiero miesiącach zwrócono uwagę na różnice natężeń prążków pochodzących od symetrycznych drgań walencyjnych grupy NO_2 związku o bardzo dużym momencie dipolowym, p-nitrobromobenzenu, rozpuszczonego w bezdipolowym czterochlorku węgla oraz dipolowym chloroformie [59]. W tym drugim przypadku natężenie tych prążków było prawie dwa razy większe.

Añaliza jakościowa i ilościowa mieszanin metodą widm ramanowskich

Wspominaliśmy już, że przemysł wcześniej zorientował się, jakie usługi mogą oddać widma ramanowskie w analizie chemicznej mieszanin, dostarczając metodę stosunkowo szybką, mało kłopotliwą i dość dokładną. Zwrócono przede wszystkim uwagę na mieszaniny substancji zbliżonych do siebie pod względem chemicznym, których analiza chemiczna była skutkiem tego bardzo żmudna, a często w ogóle niewykonalna. Dziś oznaczanie jakościowego składu mieszanin nie napotyka specjalnych trudności. Powszechnie stosuje się widma ramanowskie w wielkim przemyśle naftowym zarówno socjalistycznym, jak i kapitalistycznym do oznaczania składu lżejszych frakcji destylacji ropy naftowej i do analizy mieszaniny węglowodorów parafinowych. Były również próby stosowania ich do analizy otrzymanego na drodze fermentacji alkoholu propylowego [11], olejków eterycznych [60], tłuszczu [61], terpentyn [62], produktów odbromowania trójbromopentaerytrołu [63] i innych.

Zastosowanie widm ramanowskich do ilościowej analizy składu mieszanin opartej o pomiary natężeń prążków ramanowskich napotyka, jak widzieliśmy, duże trudności w związku z omawianą nieliniową zależnością natężeń prążków od składu w wielu mieszaninach. Wpływa to bardzo na dokładność wyników. Analizę ilościową przeprowadza się obecnie kilku metodami, pozwalającymi znacznie uprościć postępowanie [64]. Można porównywać natężenia prążków w mieszaninie z natężeniem prążków: 1) czystych substancji, 2) z przygotowanymi specjalnie mieszaninami badanych substancji, zawierających równe ilości cząsteczek każdej z nich, 3) przez porównanie z natężeniem prążków szeregu uprzednio przygotowanych wzorców o znanych składach, 4) przez porównanie z natężeniem prążków specjalnie do badanych mieszanin dodawanego w ściśle określonych ilościach czterochlorku węgla (metoda wzorca wewnętrznego). Można wreszcie — 5) dodać do badanej mieszaniny określoną ilość jednego z jej składników i ze zmian natężenia prążków obliczyć jego pier-

wotną zawartość. Wszystkie te metody, z wyjątkiem metody wielu wzorców, zakładają liniową zależność natężenia prążków od składu.

Metody te, oparte na fotometrii fotograficznej, wymagają uprzedniego wycechowania kliszy, co jest dodatkowym źródłem błędów. Toteż w latach powojennych zaczęto opracowywać fotoelektryczne metody pomiaru natężeń prążków [65]. Analizę mieszaniny metodą fotoelektryczną wykonać można w czasie 30 minut. Dla precyzyjnych pomiarów przesunięć i kształtu prążków jak i dla stwierdzenia obecności słabych prążków metoda ta jednak się nie nadaje [66].

Bardzo oryginalną metodę ramanowskiej analizy ilościowej mieszanin podali kilka lat temu D u y k e a r t s i M i c h e l [67] opierając się na zaproponowanej do analizy widmowej metali przez C o h e u r a [68] metodzie tzw. szerokości fotometrycznej prążka. Mierzą oni szerokość prążka badanej substancji fotometrowanego za pomocą samozapisującego mikrofotometru na wysokości szczytu prążka drugiego składnika. Metoda wymaga przygotowania uprzednio szeregu wzorców, jest jednak, zdaniem autora, szybsza i dokładniejsza od fotometrycznego pomiaru natężeń. Nie wymaga ona cechowania kliszy, a szerokość fotometryczna nie zależy od czasu naświetlania. Dokładność ramanowskiej analizy ilościowej zależy w dużej mierze od badanych związków. W przypadku najkorzystniejszych do badań związków aromatycznych wykryć można w mieszaninie już ilości poniżej jednego procentu, a dokładność oznaczenia wynosi kilka procent w stosunku do ilości zawartej w mieszaninie.

Zakończenie

Zagadnienie widm ramanowskich roztworów i mieszanin ciekłych nie jest więc problemem oderwanym. Łączy się ono z całym szeregiem innych zagadnień o dużym znaczeniu naukowym i technicznym, zagadnień, dla których bardzo istotne są te wszystkie do dziś jeszcze nie wyjaśnione procesy, przebiegające w trakcie rozpuszczania i mieszania cieczy. Metoda widm ramanowskich może oddać duże usługi i w znacznym stopniu ułatwić wyjaśnienie zjawisk *quae in hoc negotio sese exserunt* (które zachodzą podczas tego działania).

LITERATURA

1. L o m o n o s o w M., *Dissertatio de actione menstruorum chemicorum in genere. Novi Commentarii Academiae Scientiarum Imperialis Petropolitanae*, 1, 245 (1750) (wg M. B. Ломоносов Полное собрание сочинений t. I Москва-Ленинград 1950, str. 337-383, 566-572).
2. J. J. B e c h e r, *Laboratorium Portatile, Francofurti ad Moenum 1689*, str. 45.
3. Ś n i a d e c k i Jędrzej, *Rzecz o rozpuszczeniu, Roczniki Towarzystwa Przyjaciół Nauk* (Warszawa), 5, 521 (1808).

4. Śniadecki Jędrzej, *Początki Chemii*, wyd. II, t. I. Wilno 1807, str. 65.
5. Świętosławski W., *Ebuliometria*, Warszawa 1936, §§ 15—28.
6. Raman C. V., *Nature*, **121**, 501, 619, 711 (1928).
7. Daure P., *C. R.*, **186**, 1833 (1928).
8. Venkateswaran S., *Ind. J. Phys.*, **3**, 105 (1928).
9. Dadiou A., Kohlrausch K. W. F., *Phys. Zs.*, **31**, 513 (1930).
10. Mierzecki R., *Acta Physica Polonica*, **12**, 26 (1953).
11. Dupont G., Dulon R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **2**, 2156 (1935).
12. Goubeau J., Thaler L., *Zs. f. angew. Chemie*, **54**, 26 (1941).
13. Luther H., Lampe F., Goubeau J., Rodewald B., *Zs. f. Naturforsch.*, **5a**, 34 (1950).
14. Traynard Ph., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **12**, 961 (1945).
15. Rank D., Scott R., Frenske M., *Ind. Eng. Chem. Anal.*, Ed. **14**, 816 (1942).
16. Duykaerts G., Michel G., *Bull. Soc. Roy. Science Liège*, **21**, 102 (1950).
17. Suchtchinski M., *C. R. Acad. d. Sciences USSR*, **33**, 18 (1941).
18. Hanle W., Heidenreich F., *Phys. Zs.*, **37**, 594 (1936); Richards C., Nielsen J., *Anal. Chem.*, **21**, 103 (1949).
19. Trumphy B., *Zs. f. Phys.*, **68**, 790 (1930).
20. Trumphy B., *Zs. f. Phys.*, **68**, 675 (1931).
21. Burkard O., *Zs. f. Phys. Chem.*, **B. 30**, 298 (1935).
22. Theimer O., *Acta Physica Austriaca*, **1**, 188 (1947).
23. Delwaule M., Francois F., *C. R.*, **225** 796 (1946).
24. Parthasaraty S., *Phil. Mag.*, **17**, 471 (1934).
25. Angus W., Leckie A., Wilson C., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **155**, 183 (1936).
26. Woodward L., Horner R., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **144**, 129 (1934).
27. Hibben J. H., *The Raman Effect and its Chemical Application*, New York (1939) str. 356—365.
28. Kohlrausch K. W. F., *Ramanspektren*, Leipzig (1943); Кольрауш К. *Спектры комбинационного рассеяния*, Москва 1952 str. 342—355.
29. Bennet M., Brand L., Williams W., *J. Chem. Soc. (London)* 869 (1946).
30. Chedin J., Fénéant S., *J. Chim. Physique*, **45**, 66 (1948).
31. Millen D., Ingold C., Pool H., Gouldou J., *J. Chem. Soc. (London)* 2576, 2589, 2600, 2612, 2620 (1950).
32. Chedin J., Fénéant S., *Mem. services chim. état*, **32**, 92 (1945).
33. Шорьгин П., *Ж. Физ. Хим.*, **23**, 873 (1949).
34. Buchheim W., *Phys. Zs.*, **36**, 694 (1935).
35. Briegleb G., Lauppe W., *Zs. phys. Chem.*, **B. 28**, 154 (1935); **37**, 260 (1937). *Nature*, **140**, 236 (1937); Волькенштейн М., Сыркин Я., *Nature* **139**, 288 (1937).
36. Гантмахер А., Волькенштейн М., Сыркин Л., *Acta Phys. Chim. U.S.S.S.*, **12**, 786 (1940); **14**, 236 (1941).
37. Dunderman F., Bauer S., *J. Phys. Chem.*, **50**, 32 (1946).
38. Briegleb G., Laupe W., *Zs. phys. Chem.*, **B. 35**, 42 (1937).
39. Hibben J. H., *The Raman Effect and its Chemical Application*, New York 1939, str. 319—329.
40. Малышев В., *Д. А.Н.СССР* **23**, 553 (1938); *Изв. А.Н.СССР сер. физ.* **9**, 198. (1945)
41. Батуев Н., *Ж. Физ. Хим.* **21**, 197 (1947); **23**, 1399 (1949); **24**, 281 (1950); *Изв. А.Н. СССР сер. физ.* **14**, 429 (1950).
42. Степанов Б., *Ж. Э. Т. Ф.* **15**, 435 (1945); М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, *Колебания молекул*, Москва — Ленинград (1949).

43. Гросс Б., Волков, Д. А.Н. СССР 67, 619 (1948); 68, 473, 1310 (1949) Изв. А. Н. СССР сер. физ. 14, 426 (1950)
44. Изв. А.Н. СССР сер. физ. 14, 447 (1950).
45. Соколов Н., Ж. Э. Т. Ф. 23, 315, 404 (1952).
46. Koteswaram P., Zs. f. Phys., 110, 116 (1938); 112 395 (1939).
47. Murty S., Seshardi T., Proc. Ind. Acad. Scien., A 14, 593 (1941); 15, 154, 230 (1942); 16, 50, 244, 264 (1942); 17 35 (1943).
48. Goubeau J., Heerdt Z., Naturwissenschaften, 35, 33 (1948).
49. Leitman S., Ukholin S., J. Chem. Phys., 2, 825 (1934).
50. Koteswaram P., Ind. J. Phys., 14, 333, 341 (1940).
51. Traynard Ph., Bull. Soc. Chim. Fr., 4, 316 (1937).
52. Fénéant S., C. R., 235, 240, 1292 (1952).
53. Mierzecki R. Praca w druku.
54. Joerges M., Nikuradse A., Zs. f. Naturforschung, 5a, 25 (1950).
55. Mierzecki R, Praca w druku.
56. Hatem S., Valladas-Dubois S., Volkinger H., C. R., 228, 75, 182 (1949).
57. Taboury F., Lesbade, Bull. Soc. Chim. Fr., 14, 1026 (1947).
58. Leśniak B., Mierzecki R. Praca nie ogłoszona.
59. Хахилев А., Шорыгин П., Ж, Физ. Хим. 27, 335 (1953)
60. Lebaume L., Rev. des marques parfum. & savon, 14, 145 (1936).
61. v. d. Hende A., Bull. Soc. Chim. Belge, 54, 83 (1945).
62. Бардышев И., Пирятинский А., Бардышева К., Чернеева О., Ж. Прикл. Хим. 23, 552 (1950).
63. Goubeau J., Sander J., Chem. Ber., 82, 176 (1943).
64. Stam R., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, 319 (1945); Гулановский В. М., Введение в молекулярный спектральный анализ. Москва — Ленинград (1950) стр. 306—316.
65. Rank D., Wiegand P., J. Opt. Soc. Am., 36, 325 (1946).
66. Сущинский М., Изв. А.Н. СССР сер. физ. 14, 387 (1950).
67. Duykearts G., Michel P., Anal. Chim. Acta, 2, 750 (1948).
68. Coheur P., J. Opt. Soc. Am., 36, 498 (1946).

Ludwik Natanson

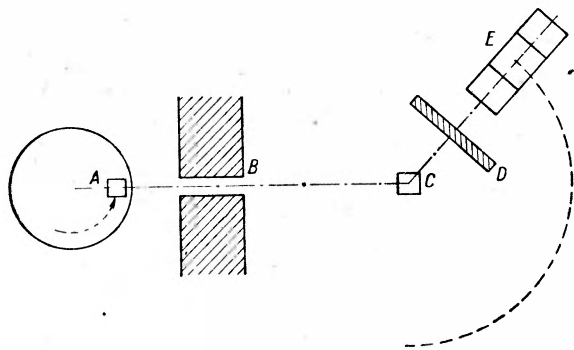
Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego

Fotoprotony wysokiej energii

Wśród reakcji jądrowych, których badanie może dostarczyć cennych wiadomości o budowie jądra i o charakterze wiązania pomiędzy jego składnikami, szczególnie interesujące są reakcje wywoływane przez fotony wysokiej energii. Do tej grupy należą reakcje typu (γ, p) , zachodzące w różnych tarczach poddanych promieniowaniu X z synchrotronu elektronowego, jakie ostatnio były przedmiotem badań w Berkeley. Protony wyzwalane w takich reakcjach nazywamy fotoprotonami.

Rosengren i Dudley [1] posłużyli się wiązką promieniowania X powstającą z hamowania elektronów o maksymalnej energii dochodzącej

do 322 MeV wewnątrz synchrotronu na tarczy platynowej. Wiązka ta była kolimowana za pomocą otworu o średnicy $\frac{3}{4}$ cala w przesłonie ołowianej grubości 9 cali. Tarcze badane jako źródła fotoprotonów umieszczane były na drodze wiązki w odległości 50 cali od wylotu kolimatora. Natężenie wiązki było kontrolowane za pomocą monitora złożonego z dwóch komór jonizacyjnych, bezwzględnie wycechowanych. Przez odpowiedni dobór napięcia



Rys. 1

Schemat aparatury Rosengrena i Dudleya

- A — Tarcza wewnętrzna synchrotronu (źródło promieni X); B — Kolimator; C — Tarcza (źródło fotoprotonów); D — Płytkę pochłaniająca; E — Teleskop liczników błyskowych

zmiennego z częstością radiową przyspieszającego elektrony w synchrotronie uzyskano tak zwane długie impulsy, to znaczy że elektrony padały na platynową tarczę wewnętrzną impulsami o czasie trwania po około 3×10^{-3} sek. Energia elektronów zawarta była w przedziale od 298 do 324 MeV.

Otrzymywane fotoprotony wykrywane były za pomocą teleskopu złożonego z trzech ciekłych liczników błyskowych z roztworem terfenylu w toluenie. Błyski odbierane były przez fotopowielacze elektronowe RCA 1P21. Układ był tak zestawiony, że liczył jedynie protony o energii ponad 65 MeV. Zasięg cząstek wpadających do teleskopu określony był warunkami doświadczenia, gdyż układ reagował tylko na cząstki przebiegające przez pierwszy licznik i zatrzymywane w drugim. Usuwanie tła cząstek o niższej zdolności jonizacyjnej (elektronów i mezonów) uzyskiwane było przez ustalenie minimalnej wysokości impulsu z pierwszego licznika. W tych warunkach nie można było wyróżnić impulsów pochodzących od protonów o energii ponad 65 MeV od impulsów wywołanych deuteronomi o energii odpowiednio wyższej, to jest ponad 90 MeV. Autorowie sądzą jednak, że liczba takich deuteronomów jest mała w stosunku do liczby rejestrowanych protonów. Średnią energię protonów wpadających do teleskopu można było zmieniać przez ustawianie przed pierwszym licznikiem płytek miedzianych. Cała aparatura licznikowa zamknięta była w ołowianym pudle ochronnym o ściankach grubości 3 cali. W przedniej ściance był otwór średnicy $1\frac{1}{2}$ cala. Obwód tego otworu wyznaczał kąt bryłowy, z którego cząstki mogły wchodzić do układu rejestrującego. Pudło zmontowane było na podstawie obracalnej dookoła tarczy poddawanej promieniowaniu X.

Przedmiotem pomiarów były przede wszystkim rozkłady kątowe fotoprotonów. Rozkład kątowy protonów z tarcz: litowej, węglowej i tantalowej w zakresie od 30° do 150° podany jest na wykresie (rys. 2) w postaci zależności różniczkowego przekroju czynnego*) od kąta emisji fotoprotonów w układzie odniesienia laboratorium. Poszczególne pomiary dokonywane były w przedziałach co 6° . Wartości przekrojów czynnych są względne, obliczone przy założeniu, że

$$d\sigma/Qd\Omega dE=1 \text{ dla kąta } \Theta=90^{\circ}$$

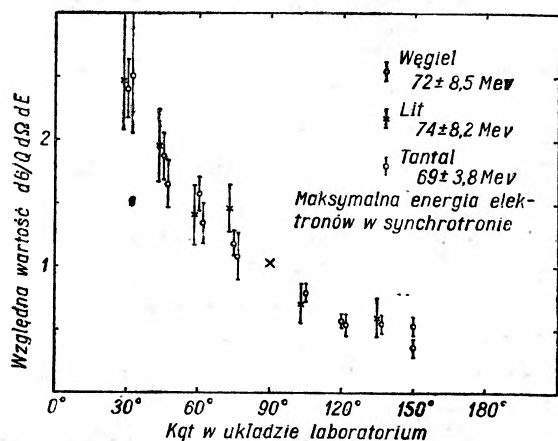
(gdzie σ oznacza przekrój czynny, Q — natężenie promieniowania X, Ω — kąt bryłowy objęty otworem układu rejestrującego protony, E — energię fotonów, Θ — kąt między kierunkiem biegu fotonów a kierunkiem emisji protonu).

Do wyników wprowadzone zostały poprawki (poniżej 5%) celem usunięcia błędów wynikających z różnic dróg protonów w samej tarczy przy różnych kątach emisji i przy różnych tarczach.

Wyniki podane na rys. 2 wskazują, że różnice budowy między tak złożonym jądrem, jak tantalowe, a stosunkowo prostymi, jak węglowe i litowe, nie mają dostrzegalnego wpływu na rozkład kątowy fotoprotonów. Na

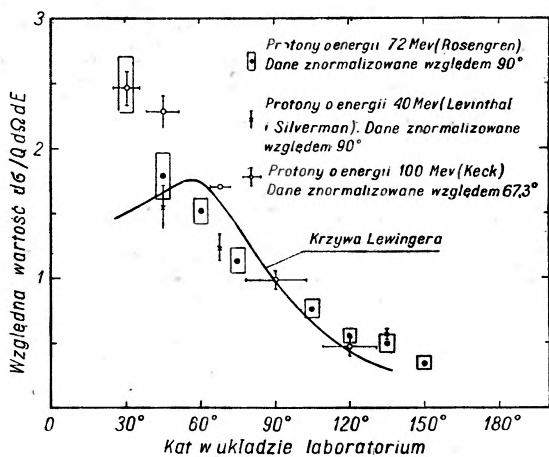
*) Przekrój czynny różniczkowy jest miarą wydajności reakcji liczonej na jedno jądro tarczy, na jednostkowy przedział energii i na jednostkę kąta bryłowego.

rys. 3 zestawione są wyniki Rosengrena i Dudleya z poprzednio otrzymanymi wynikami Levinthala i Silvermana [2] oraz Kecka [3]. We wszystkich tych pracach do wywoływania fotoreakcji używano fotonów o energii około 300 MeV, ale Levinthali i Silverman rejestrowali fotoprotony już od energii 40 MeV, Rosengren i Dudley od 72 MeV, Keck zaś od 100 MeV. Według opinii Rosengrena i Dudleya z zestawienia tego można wyciągnąć wniosek, że w badanym zakresie kątów rozkład kątowy staje się bardziej stromy ze wzrostem energii liczonych fotoprotonów.



Rys. 2

oretycznie przez Levingera [4] dla fotoprotonów o energii 70 MeV z węgla. Wprawdzie krzywa ta ma odpowiadać energii fotonów 200 MeV podczas kiedy pomiary doświadczalne dokonywane były przy energii fotonów około 300 MeV, ale różnica stąd wynikająca powinna się okazać tylko przez to, że krzywa przebiegałaby nieco wyżej w zakresie dużych kątów. Rachunki Levingera oparte są na modelu quasi-deuteronowym. Reakcję rozważa się tu jako fotodysocjację zespołu dwunukleonowego poruszającego się wewnątrz jądra. Levinger [4] ekstrapolował obliczenia Schiffa [5] oraz Marshalla i Gutha [6] elektrycznie dipolowej i kwadrupolowej dysocjacji deuteronu. Ostatnio jednak szereg doświadczeń daje wyniki niezgodne z wnioskami tej ekstrapolacji. Poło-



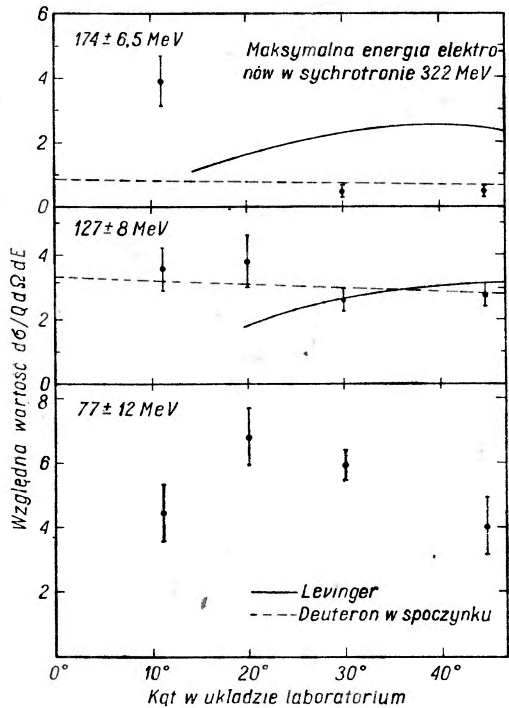
Rys. 3

żone są wyniki Rosengrena i Dudleya z poprzednio otrzymanymi wynikami Levinthala i Silvermana [2] oraz Kecka [3]. We wszystkich tych pracach do wywoływania fotoreakcji używano fotonów o energii około 300 MeV, ale Levinthali i Silverman rejestrowali fotoprotony już od energii 40 MeV, Rosengren i Dudley od 72 MeV, Keck zaś od 100 MeV. Według opinii Rosengrena i Dudleya z zestawienia tego można wyciągnąć wniosek, że w badanym zakresie kątów rozkład kątowy staje się bardziej stromy ze wzrostem energii liczonych fotoprotonów.

zenie maksimum krzywej Levingera na rys. 3 jest w oczywistej sprzeczności z danymi doświadczalnymi.

Jest prawdopodobne, że rozkład kątowy fotoprotonów o energii 70 MeV, podany na rys. 2 i rys. 3, jest wynikiem nie elementarnego zjawiska jednego typu, ale wynikiem nałożenia kilku. Emisji fotomezonu przez spoczywający swobodny nukleon odpowiadałaby energia odskoku 70 MeV przy kącie 30° . Przyjmując zamiast spoczywającego nukleonu swobodnego nukleon poruszający się wewnątrz jądra, można oczekiwać pewnej liczby odskoków o energii 70 MeV pod kątami większymi od 30° . Również reabsorpcja mezonu w jądrze, w którym został wytworzony, mogłaby prowadzić do pojawiania się protonów wysokich energii. Charakter obserwowanego rozkładu kąowego z przewagą protonów wysyłanych wprzód świadczy, że taka reabsorpcja, która dawałaby rozkład izotropowy, nie może być procesem pierwotnym.

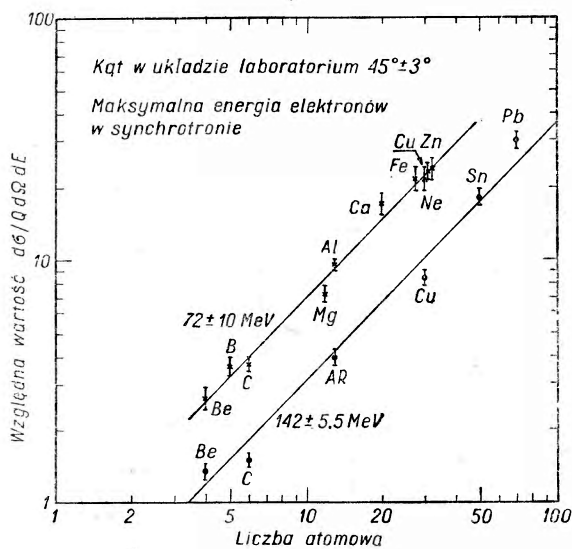
Związek energii fotoprotonów z węgla z ich rozkładem kąowym badany był przez Rosengrena i Dudleya przez porównanie wyników uzyskanych dla trzech różnych wartości energii. Wyniki te są zebrane na rys. 4. Wszystkie trzy wykresy rysowane są w tej samej skali względnych przekrojów czynnych. Aby wejść w zakres małych kątów, aparatura licznikowa została do tych pomiarów odsunięta na odległość 40 cali od tarczy. Otwór pudła teleskopu obejmował kąt bryłowy 2° . Krzywe ciągłe na rys. 4 obliczone są przez Levingera dla protonów o energiach 130 MeV i 175 MeV. Punkty doświadczalne dla tych wartości energii wzięte są z pracy Keka. Wobec tego, że zarówno pomiary, jak wyniki rachunków dają jedynie wartości względne, można było dowolnie dobrać skale tak, żeby krzywe przebiegały możliwie blisko punktów doświadczalnych. Podobnie jak w przypadku protonów o energii 70 MeV, rozkład kąowy obliczony przez Levingera daje za niskie wartości różniczkowego przekroju czynnego dla małych kątów. Krzywe przerywane obliczone są przy założeniu, że następuje dysocjacja deuteronu spoczywa-



Rys. 4

jącego, przy czym przyjmuje się, że powyżej 180 MeV przekrój czynny na tę reakcję jest stały i izotropowy. Takie założenia prowadzą do wniosków bardziej może zgodnych z doświadczeniem niż opieranie się na wartościach teoretycznie obliczonych przez *Levingera*. *Rosengren* i *Dudley* sądzą, że odpowiednio poprawiony model *quasi-deuteronowy* *Levingera* może się jeszcze okazać pożyteczny.

Zależność wydajności fotoprotonów od liczby atomowej Z wyznaczona została przez *Rosengrena* i *Dudleya* przy kącie emisji 45° i przy energii fotoprotonów 72 MeV dla tarcz z 11 pierwiastków od litu do cynku



Rys. 5

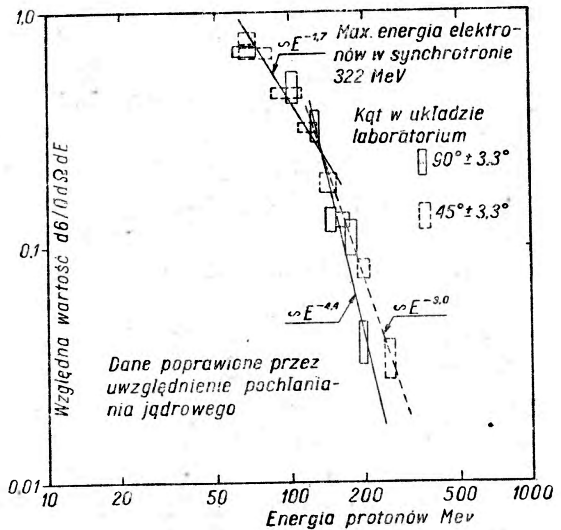
oraz przy kącie emisji 45° i przy energii fotoprotonów 142 MeV dla tarcz z sześciu pierwiastków od berylu do ołowiu. Otrzymane wyniki przedstawia rys. 5. Dla obu wartości energii fotoprotonów wydajności są w przybliżeniu w prostym stosunku do Z . Krzywe na rys. 5 są wykresami funkcji $Z^{1.06}$. Próby znalezienia prostej zależności od jakiejś kombinacji liczby atomowej Z i liczby masowej A nie dały pomyślnego wyniku.

Widmo energii fotoprotonów z węgla w zakresie ponad 70 MeV było zbadane dla kątów emisji 45° i 90° . Wyniki podane na rys. 6 zostały poprawione przez uwzględnienie pochłaniania jądrowego w absorbentach miedzianych, używanych do zmiany średniej energii rejestrowanych fotoprotonów. Do obliczenia tych poprawek przyjęto przekrój czynny równy geometrycznemu, co odpowiada średniej drodze swobodnej 112 g/cm^2 . Otrzymane widmo wydaje się przedłużeniem widma znalezionego przez *Levinthala* i *Silvermana* w zakresie mniejszych energii. Zależność natężenia promieniowania fotoprotonowego od energii daje się wyrazić funkcją $E^{-1.7}$, podobnie jak podali *Levinthal* i *Silverman*, którzy badali widmo fotoprotonów emitowanych pod kątem 90° w przedziale energii poniżej 70 MeV. *Keck* znalazł w widmie fotoprotonów wysyłanych pod kątem $67,5^\circ$ nieciągłość w postaci załamania i zwrócił uwagę na to, że nieciągłość ta występuje przy energii równej połowie maksymalnej energii promieniowania X , które wywołuje emisję

fotoprotonów. Według K e c k a ma to przemawiać na korzyść poglądu, że podstawowym zjawiskiem jest tu dysocjacja deuteronu istniejącego w jądrze. Przy kącie emisji zbliżonym do 90° proton i neutron wyzwolone w takiej dysocjacji otrzymałyby mniej więcej po połowie rozporządzalnej energii. O ile taka interpretacja byłaby słuszna, położenie nieciągłości w widmie musiałyby być zależne od kąta emisji według zwykłych praw dynamiki. Przy energii fotonów 300 MeV energia fotoprotonów wysyłanych pod kątem 90° winna być 123 MeV, a wysyłanych pod kątem 45° — 197 MeV. Niezbyt wyraźne załamanie krzywej rozkładu widmowego, stwierdzone doświadczalnie przez R o s e n g r e n a i D u d l e y a, pojawia się jednak około wartości energii 140 MeV, zarówno przy kącie emisji 90° , jak i 45° . Świadczy to, że prosta interpretacja proponowana przez K e c k a nie jest wystarczająca.

Wartość bezwzględna różniczkowego przekroju czynnego na wytwarzanie fotoprotonów wysyłanych pod kątem 90° z energią 72 MeV wynosi według pomiarów R o s e n g r e n a i D u d l e y a $0,72 \pm 0,29 \mu\text{b}/\text{Q}\cdot\text{MeV}\cdot\text{sterad}$, co dobrze zgadza się z wartością $0,74 \pm 0,022$ uzyskaną przez K e c k a przy zbliżonych energiach fotoprotonów i zbliżonym rozkładzie widmowym fotonów, ale znacznie przewyższa wartość podaną przez L e v i n t h a l a i S i l v e r m a n a 0,15 (z niepewnością rzędu czynnika 2). Z rachunku teoretycznego L e v i n g e r a wypada wartość 0,29.

W ogóle w zakresie energii badanym przez R o s e n g r e n a i D u d l e y a wartości bezwzględne obliczone przez L e v i n g e r a wydają się mniej więcej czterokrotnie za małe. Powyżej progu tworzenia mezonów (~ 140 MeV) stosowana przez L e v i n g e r a ekstrapolacja obliczeń całkowitego przekroju czynnego na fotodysocjacje deuteronu podanych przez S c h i f f a oraz przez M a r s h a l l a i G u t h a prowadzi do wyników sprzecznych z doświadczeniem. Dla energii około 200 MeV znaleziono przekrój czynny od pięciu do dziesięciu razy większy niż przewidywany teoretycznie.



Rys. 6

Zasadniczo możliwe są dwie interpretacje reakcji fotoprotonowych. Można przypuszczać, że jądro tarczy przez pochłonięcie fotonu wielkiej energii przechodzi w stan wysokiego wzbudzenia, stając się w pewnym sensie jądrem złożonym z jądra pierwotnego i z fotonu. To jądro złożone po krańcowo krótkim czasie życia ulegałoby rozpadowi czy wyparowaniu, przy czym wysyłany byłby proton. Z drugiej strony można rozważać reakcję fotoprotonową jako bezpośrednie oddziaływanie między fotonem a jednym protonem w jądrze lub też między fotonem a jakimś małym złożonym zespołem nukleonów, na przykład z deuteronem czy cząstką α . Dane doświadczalne przemawiają na korzyść tego drugiego poglądu. W szczególności zależność przekroju czynnego od energii przebiega zbyt łagodnie w porównaniu z tym, czego należałoby oczekiwać przy zjawisku o charakterze wyparowania jądrowego. Jeszcze może bardziej miarodajna jest wskazówka oparta na pomiarach rozkładu kąтового fotoprotonów, w którym występuje wyraźna przewaga fotoprotonów wysyłanych wprzód, to znaczy z małym odchyleniem od kierunku ruchu fotonów. Przy pochłanianiu fotonów przez stosunkowo ciężkie jądro jako całość rozkład kątowy fotoprotonów winien być bliski izotropowego. Jaka cząstka wewnątrzjądrowa podlega fotodysocjacji, tego nie potrafimy jeszcze ostatecznie rozstrzygnąć. Wspomniane rachunki Levingera opierały się na wynikach uzyskanych przez Schiffa i przez Marshalla i Gutha dla przypadku fotodysocjacji wolnych deuteronów w granicach energii reakcji do 140 MeV. Przechodząc do wyższych energii i do przypadku deuteronu związanego w jądrze Levinger musiał poczynić pewne założenia upraszczające i posługiwać się przybliżeniami. W obecnym stanie teorii nie można przewidzieć, na ile takie postępowanie jest uprawnione. Jak widzieliśmy, wyniki rachunków Levingera daleko odbiegają od danych pomiarowych.

Aby więc lepiej zdać sprawę z obserwowanych zjawisk, a w szczególności wyjaśnić obserwowany charakter widma i rozkładu kąтового fotoprotonów, teoria oparta na modelu quasi-deuteronowym będzie musiała być jeszcze bardzo udoskonalona.

LITERATURA:

1. Rosengren i Dudley, Phys. Rev., 89 603 (1953).
2. Levinthal i Silverman, Phys. Rev., 82, 822 (1951).
3. Keck, Phys. Rev., 85, 410 (1952).
4. Levinger Phys. Rev., 84, 43 (1952).
5. Schiff, Phys. Rev., 78, 733 (1950).
6. Marshall i Guth, Phys. Rev., 78, (1950).

Bronisław Buras

Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego

Masa i energia

I

Pojęcia masy i energii należą do najbardziej zasadniczych pojęć fizycznych, a prawo zachowania masy i prawo zachowania energii — do najbardziej podstawowych praw. W końcu XIX wieku treść tych pojęć i zakres stosowalności tych praw nie budziły wątpliwości. Na przełomie XIX i XX wieku została jednak stwierdzona zmienność masy elektronu, a teoria względności odkryła sprawdzoną potem doświadczalnie zależność $E=mc^2$ (którą dalej będziemy nazywać krótko równością Einsteina) oraz usunęła z fizyki pojęcie eteru. W związku z tym zarówno treść pojęcia masy i energii, jak i zakres stosowalności prawa zachowania masy i prawa zachowania energii przestały być kwestiami bezspornymi.

Na tym tle zaczęły odżywać niektóre idealistyczne koncepcje filozoficzne, znajdując jakoby w nowych badaniach naukowych swoje potwierdzenie. Energetycy, starający się udowodnić, że możliwy jest ruch bez materii, próbowali z równości Einsteina (wyrażającej związek między masą i energią dla tego samego obiektu dla dowolnej chwili) uczynić prawo dowodzące możliwości przemiany materii w energię, czyli dowodząc możliwości znikania materii. Rozgorzała trwająca po dziś dzień walka pomiędzy przedstawicielami kierunku materialistycznego i idealistycznego. Obecnie możemy nieco dokładniej, niż to było możliwe na początku tego wieku, przeanalizować pojęcia masy i energii oraz treść równości Einsteina. Z taką analizą spotykamy się m. in. w numerze październikowym z ubiegłego roku „Uspiechow fizycznych nauk“, radzieckiego czasopisma poświęconego przeglądowi współczesnego stanu najbardziej aktualnych zagadnień fizyki i związanych z nią nauk.

W pierwszej swej części numer ten zawiera pięć artykułów na temat masy, energii i równości Einsteina, napisanych przez A. Butowa i E. Szwidkowskiego [1], W. Focka [2], S. Frisza [3], E. Szpolskiego [4] i S. Suworowa [5]. W drugiej części znajdujemy artykuł I. Kuzniecowa [6], stanowiący rozszerzenie referatu wygłoszonego na posiedzeniu Rady Naukowej Sekcji Dialektycznego Materializmu Insty-

tutu Filozofii Akademii Nauk ZSRR. Artykuł ten został uzupełniony opracowanym przez N. O w c z y n n i k o w a [7] streszczeniem dyskusji, która rozwinęła się po referacie.

Wszystkie te artykuły, obejmujące łącznie około 140 stron druku, zawierają wiele interesującego materiału. Czytelnika, który by wgłębiał się w ich treść bez zapoznania się z krótkim wstępem „Od redakcji“, mogłoby może zdziwić częste powracanie różnych autorów do tych samych spraw, liczne powtórzenia, analogiczne ujęcia. Wyjaśnia się to po przeczytaniu redakcyjnego wstępu, z którego wynika, że „Redakcja uważała za słuszne ogłoszenie w celu przedyskutowania niektórych artykułów nadesłanych do redakcji i rozpatrzenie różnych aspektów tego (tzn. masy, energii, równości Einsteina — B. B.) zagadnienia“ i że „Artykuły drukuje się w tej kolejności, w jakiej zostały nadesłane do redakcji“. Tak więc opublikowany zbiór artykułów *a priori* nie pretenduje do miana wyczerpującego i redakcyjnie ujednoliconego opracowania zagadnienia masy i energii. Wręcz przeciwnie, bardzo silnie jest podkreślony dyskusyjny charakter artykułów i fakt, że „niektóre twierdzenia autorów artykułów są sporne“. Dodajmy jednak od razu, że jednocześnie wiele poruszonych zagadnień — tak przynajmniej można sądzić — już dziś uważa się w Związku Radzieckim w zasadzie za bezsporne. Toteż referowane artykuły pozwalają zapoznać się z wieloma poglądami powszechnie w Związku Radzieckim przyjętymi i jednocześnie wskazują na te zagadnienia, które wymagają dalszej dyskusji, dalszego rozwinięcia i badania.

Zadaniem niniejszej notatki jest krótkie syntetyczne streszczenie wspomnianych artykułów. Takie syntetyczne ujęcie ma zawsze w pewnym przynajmniej stopniu charakter podsumowujący. Tymczasem podsumowanie dyskusji wydaje się przedwczesne¹⁾, toteż wszelkie uwagi w niniejszej notatce, mające charakter podsumowujący, należy traktować raczej jako jeszcze jeden głos w dyskusji. Czytelnik bliżej interesujący się tymi sprawami nie zadowolony zresztą, rzecz jasna, tak z natury rzeczy skrótownym i niepełnym omówieniem, lecz sięgnie do łatwo dostępnego numeru „Uspiechów“, gdzie nie tylko zapozna się z treścią artykułów w oryginale, ale również z żywą i bojową formą prowadzonej dyskusji.

Najpierw zostanie wyjaśniona nieco bliżej, jakkolwiek w dużym uproszczeniu, geneza owych wspomnianych na wstępie wątpliwości, związanych z masą, energią i równością Einsteina, i wskazana będzie droga, która doprowadziła do idealistycznych uogólnień. Następnie zostanie przedstawiony ogólnie obecnie w Związku Radzieckim przyjęty punkt widzenia na

¹⁾ Tego też zdania była prawdopodobnie Redakcja „Uspiechów“, gdyż nie dokonała podsumowania dyskusji.

sprawę masy, energii i równości Einsteina. Na zakończenie zaś będą omówione nieco szczegółowiej bardziej istotne lub bardziej interesujące zagadnienia poruszone w referowanym numerze „Uspiechów“.

II

Pojęcia masy bezwładnej i masy ważkiej wprowadził, jak wiadomo, Newton. Jego też zasługą jest pierwsze wykazanie równości tych mas, stwierdzone również później bardziej precyzyjnymi metodami (Eötvös). W ten sposób na gruncie mechaniki nierelatywistycznej zrodziło się jedno pojęcie masy, którą Newton uważał za miarę ilości substancji. Do końca też XIX wieku masę przypisywano wyłącznie substancji²⁾. Przy takim ujęciu prawo zachowania masy było interpretowane jako prawo niezniszczalności substancji. Wobec tego zaś, że w tym okresie substancję traktowano na ogół jako jedyną formę materii (np. światło, któremu nie przypisywano masy, było pojmowane jako falowanie nieważkiego eteru), więc terminy „substancja“ i „materia“ były uważane za synonimy. Stąd też masę uważano za miarę ilości materii, a prawo zachowania masy było jednocześnie prawem niezniszczalności materii. Niezależnie od tego znane było od połowy XIX wieku prawo zachowania energii, zwane też prawem niezniszczalności energii.

Gdy na początku XX wieku, jak to już wspomniano, eter został „wygnany“ z fizyki, światło, traktowane do tego czasu jako falowanie mechanicznie pojmowanego eteru, zostało pozbawione swego podłoża materialnego. W rozumieniu niektórych stało się „czystą“ energią. Podobnie „czystą“ energią stały się inne pola. Jednocześnie zaś zgodnie z faktami doświadczalnymi i teorią względności światła (ogólnie polu) należało przypisać masę, przy czym wartość tej masy m wynika z równości Einsteina

$$E = m c^2,$$

gdzie E jest energią rozpatrywanej porcji światła, a c — prędkością światła. Stąd wyprowadzany był często wniosek, że energia ma masę. To zaś prowadziło do dalszych już bardziej wyraźnie brzemiennych w konsekwencje filozoficzne wniosków. Powiadano np., że skoro podczas egzotermicznej reakcji chemicznej prowadzonej izotermicznie wydziela się na zewnątrz energia w postaci ciepła i skoro energia ma masę, to podczas takiej reakcji substancje reagujące tracą część swojej masy, a zatem nie jest spełnione prawo zachowania masy substancji (*wieźczestwa*), a więc — zgodnie z ówczesną interpretacją — prawo niezniszczalności materii. Materia, powiadano, zamienia się w energię, wobec tego zaś, że energia nie

²⁾ W braku lepszego odpowiednika użyto w tej notatce terminu *substancja* zamiast rosyjskiego *вещество* lub niemieckiego *der Stoff*.

jest materią, więc jasno widać z tego, że materia znika. Opierając się na tym łatwo już było uzasadniać idealistyczny pogląd na świat. Dodatkowym argumentem była znana z doświadczenia i wynikająca z teorii względności zależność masy od prędkości. Późniejsze badania, zwłaszcza zjawisko powstawania par i zjawisko odwrotne, dostarczyły nowych faktów, przemawiających jakoby za możliwościami przemiany masy lub materii w energię oraz *vice versa* i doprowadziły — zwłaszcza na zachodzie — do rozkwitu znanej już przedtem jednej z odmian idealistycznego poglądu na świat — energetyzmu.

Na gruncie fizyki jednym z przejawów tego kierunku, obok wspomnianych poprzednio, było pojawienie się prawa zachowania masy + energii, mającego zastąpić obalone jakoby prawa zachowania masy i zachowania energii. Tak więc twierdzono, że w układzie zamkniętym we wszelkich przemianach niezmiennikami nie są oddzielnie masa i energia, ale że niezmiennikiem jest dopiero $\sum m$ a masy i energii, jako że masa może zamieniać się w energię i odwrotnie.

III

Obecnie w dużym skrócie zostanie wykazana fałszywość przedstawionego wyżej poglądu. W tym celu trzeba przede wszystkim zwrócić uwagę na zasadniczy błąd popełniony w poprzednio cytowanym poglądzie. Oto nie ma obecnie, jak to dobrze wiadomo, żadnych powodów do nieuznawania światła — a ogólniej mówiąc pola — za jedną z postaci materii. Materia zaś w różnych postaciach — cząstek lub pola ³⁾ — ma zawsze dwie cechy (atrybuty): masę i energię, rozumiane oczywiście w ujęciu fizyki relatywistycznej. Tak np. elektron ma jako cechy całkowitą masę m i całkowitą energię mc^2 , foton zaś o częstości drgań ν ma również jako cechy masę $\frac{h\nu}{c^2}$ i energię $h\nu$, gdzie h jest stałą Plancka.

W tym świetle równość Einsteina jest przede wszystkim wyrazem nierozłączności cech materii: masy i energii. Następnie równość ta wskazuje na prostą proporcjonalność między masą materii i energią materii. Widać już z tego jasno, że niestuszne jest powiedzenie, iż „masa ma energię“ lub „energia ma masę“. Powiedzenie np. „energia ma masę“ oznacza, jak to już wspomniano poprzednio, że masa jest cechą energii, wobec tego zaś, że energia nie jest materią, można by stąd wyciągnąć idealistyczny wniosek, że może istnieć cecha (masa) bez nośnika tej cechy, bez materii. Takie ujęcie usuwa jak gdyby materię, jest wyrazem idei energetyzmu. To nie masa ma energię lub energia masę, ale materia ma masę i energię, przy

³⁾ Podział ten we współczesnej fizyce w związku z rozwojem kwantowych teorii pola zdaje się zacierać.

czym masa materii i energia materii pozostają do siebie w stałym stosunku ilościowym.

Już z tego, co dotychczas powiedziano o masie i energii, widać jasno, że błędne są również powiedzenia o przemianie masy w energię i energii w masę. Skoro masa i energia są nierozłącznymi cechami materii, to nie można, rzecz jasna, zmieniać jednej cechy w drugą, podobnie jak nie można zmieniać np. masy w ciężar lub ciężaru w masę.

W tym świetle, np. we wspomnianej poprzednio reakcji spalania węgla w tlenie, część substancji nie zamienia się w „czystą“ energię, ale z materii w postaci węgla i tlenu otrzymujemy materię w postaci dwutlenku węgla i promieniowania, przy czym masa węgla i tlenu równa się dokładnie masie dwutlenku węgla i masie materii w postaci promieniowania „cieplnego“. Podobnie moglibyśmy powiedzieć, że rozumiana relatywistycznie całkowita energia węgla i tlenu równa się dokładnie relatywistycznie rozumianej energii dwutlenku węgla i promieniowania „cieplnego“. W przypadku przemiany negatonu i pozytonu w dwa fotony gamma mamy do czynienia również jedynie z przemianą jednej formy materii — negatonu i pozytonu — w inną formę materii — fotony gamma. Tu również całkowita masa negatonu i pozytonu równa się dokładnie całkowitej masie powstałych fotonów gamma oraz całkowita energia negatonu i pozytonu równa się dokładnie całkowitej energii powstałego promieniowania gamma.

Nadal więc całkowicie słuszne są oddzielnie wzięte prawa zachowania masy i zachowania energii (masę i energię pojmujemy zgodnie z fizyką relatywistyczną), sugerowanie zaś prawa zachowania masy + energii wprowadza do naszych poglądów tylko zamęt.

Przedstawiony tu skrótkowo pogląd zdaje się być powszechnie przyjęty w Związku Radzieckim. On też przebija się przez wszystkie prawie karty referowanego numeru „Uspiechów fizycznych nauk“. W numerze tym spotykamy się oczywiście z dokładniejszym, niż to mogło być zrobione w ramach krótkiej notatki, omówieniem poruszonych tu praw. Znajdujemy tam również historyczną i filozoficzną analizę pojęć oraz liczne przykłady ilustrujące przedstawioną tu myśl. Ponadto spotykamy się z pewnymi zagadnieniami bardziej specjalnymi. Ciekawsze z nich lub bardziej istotne, jak to zapowiedziano na wstępie, będą tu pokrótce omówione.

IV

Czy masę można uważać za równoważną energii? Zagadnieniem tym zajmuje się W. Fock [2], toteż prześledźmy tok jego myśli, prowadzącej do twierdzącej odpowiedzi na to pytanie.

W. Fock rozpoczyna swoje rozumowanie od przypomnienia pojęć: masa bezwładna i masa ważka. Następnie stwierdza, że bezwładność i wła-

ściwość wytwarzania pola ciężkości są całkowicie różnymi przejawami właściwości materii. Fakt, że miara tych różnych przejawów oznacza się tym samym słowem, nie jest wg F o c k a przypadkiem, lecz wynika z doświadczalnego faktu: równości wartości masy bezwładnej i wartości masy ważkiej (oczywiście przy odpowiednim wyborze jednostek). W związku z tym F o c k stawia pytanie, czy masa bezwładna i masa ważka to jedno i to samo. Biorąc pod uwagę ich przejawy, odpowiada: są one różne, ale ich liczbowe charakterystyki są do siebie wprost proporcjonalne. W związku z tą odpowiedzią proponuje on użycie terminu „równoważny“ (ekwiwalentny), tzn. że wg F o c k a masa bezwładna i masa ważka są sobie równoważne.

Łatwo domyśleć się, do czego zmierza to rozumowanie. Istotnie, omawiając dalej zagadnienie masy i energii dochodzi F o c k przez analogię do wniosku, że w tym samym sensie można mówić o równoważności masy i energii. Z poglądem tym zgodny jest całkowicie S. F r i s z [3], natomiast I. K u z n i e c o w [6] wyraża przekonanie, że termin „równoważny“ ma też inne znaczenie, sugerujące z a m i a n ę energii w masę. Toteż termin ten, jego zdaniem, bywa używany zarówno przez tych, którzy bronią poglądu o możliwości zamiany energii w masę, jak i przez tych, którzy traktują równość Einsteina jako wyraz nierozzerwalnego związku między masą i energią. I. K u z n i e c o w jest zdania, że należałoby zaniechać tego zwrotu. Jeśli przypomnimy sobie, że o równoważności mówimy także np. w przypadku zamiany energii mechanicznej na cieplną, to istotnie trzeba się raczej przychylić do stanowiska K u z n i e c o w a. Zagadnieniem równoważności masy i energii zajmiemy się jeszcze w ustępie VI.

V

W teorii względności, jak wiadomo, prawo zachowania energii jest jednocześnie prawem zachowania masy. W związku z tym W. F o c k wysuwa następujące zagadnienie. Oto, powiada on, doświadczenie pokazuje, że w znacznej większości zjawisk fizycznych oddzielnie zachowuje się masa ciała (wyznaczana przez ważenie), a oddzielnie jego energia (wyznaczana np. przez wydzielone ciepło lub wykonaną pracę). Toteż faktycznie obserwujemy spełnianie się dwóch praw zachowania. Jak to pogodzić z tym, że w teorii względności formuluje się tylko jedno prawo?

Tę pozorną sprzeczność F o c k wyjaśnia tak: „Na pytanie to można dać następującą odpowiedź. Dokładne prawo zachowania jest jedno: dla całkowitej masy ciała m i dla odpowiadającej jej pełnej energii E . Ale przeważająca część energii (i odpowiadająca jej masa spoczynkowa) nie bierze na ogół udziału w przemianach i zostaje zachowana oddzielnie. Tym samym zostaje zachowana również pozostała aktywna część energii, biorąca udział w przemianie“. Ten podział energii (i odpowiadającej jej masy)

na „pasywną“ i „aktywną“ ilustruje F o c k na przykładzie relatywistycznych równań ruchu ośrodka ciągłego, a następnie powiada:

„Mówiliśmy wyżej o tym, że wyznaczana przez ważenie całkowita masa ciała (w której tkwi również jej część zmienna) praktycznie rzecz biorąc zostaje zachowana niezależnie od tego, czy ciało wydziela czy pochłania energię. Wyjaśnia się to w sposób prosty niedostateczną dokładnością ważenia i tym, że przeważającą częścią masy zwykłych ciał jest jej część pasywna. Zmiany natomiast aktywnej części masy mogą być prześledzone z dużo większą dokładnością na drodze pomiarów odpowiadającej jej energii (tj. za pomocą metod kalorymetrycznych, nie zaś przez ważenie)“. Wiąże się to z tym, że gdy chodzi o materię o dużej masie i odpowiadającej jej dużej energii, łatwiej i dokładniej wyznaczyć jest masę, natomiast przy małych masach i odpowiadających jej małych energiach łatwiej jest zmierzyć energię.

Dalej zastanawia się F o c k nad tym, dlaczego w zwykłych warunkach przeważająca część energii jest związana na tyle silnie, że znajduje się w stanie pasywnym. Po omówieniu kilku przykładów dochodzi do wniosku, że przyczyna ta jest charakteru kwantowego.

W zakończeniu swego artykułu zwraca uwagę, że podział na energię pasywną i aktywną jest względny i zależy od warunków, w jakich zachodzą zjawiska. Tak np. w zjawiskach chemicznych energia jądrowa jest pasywna, natomiast w zjawiskach, w których następuje przebudowa jądra atomowego, staje się ona aktywna. „Fakt, że przeważająca część energii (i odpowiadająca jej masa) jest specjalnie silnie związana — wnioskuje w zakończeniu F o c k — pozwala mówić o prawie zachowania masy i o prawie zachowania energii jako o dwóch oddzielnych prawach, jakkolwiek w teorii względności te dwa prawa zlewają się w jedno“.

Rozważania F o c k a na ten temat podejmuje z aprobatą S. F r i s z i ilustruje je na licznych przykładach. On również wskazuje, że podział energii (i odpowiadającej jej masy) na aktywną i pasywną jest względny i zależy od stopnia izolacji układu. Przypomina przy tym, że przy sprawdzaniu spełniania się prawa zachowania masy w przemianach chemicznych — kryterium izolacji układu jest brak wymiany substancji (w stanie stałym, ciekłym i gazowym) z otoczeniem. Mogą natomiast w tym przypadku mieć miejsce różne oddziaływania z zewnątrz, np. ogrzewanie. Takie jednak kryterium izolacji nie jest oczywiście wystarczające przy sprawdzaniu prawa zachowania energii; w tym przypadku kryterium izolacji powinno być bardziej ostre ⁴.

⁴) Z poglądami Focka i Frisza w tej dziedzinie nie zgadza się S. Suworow [5], dowodzący, że wprowadzenie terminów masa aktywna i pasywna może doprowadzić do nieporozumień.

VI

Frisz zajmuje się również bliższą analizą sprawy równoważności masy i energii. (Należy pamiętać, że (patrz IV) Frisz podobnie jak Fock nie rozumieją równoważności w sensie możliwości zamiany energii w masę i odwrotnie). Jak wiadomo, do wolnej zmiany energii ciała o ΔE towarzyszy zmiana masy ciała o $\Delta E/c^2$. W związku z tym Frisz stawia pytanie, czy istnieje możliwość osiągnięcia do wolnej zmiany masy układu na rzecz oddziaływań zewnętrznych, np. wykonywania pracy. Gdyby odpowiedź na to pytanie była pozytywna, to — powiada Frisz — masa i energia byłyby całkowicie sobie równoważne.

Łatwo zauważyć, że poruszona sprawa pozostaje w ścisłym związku z wysuniętym poprzednio przez Focka zagadnieniem, czemu należy przypisać, że w zwykłych warunkach przeważająca część masy znajduje się w stanie pasywnym. Czy jednak — zachodzi pytanie — nie można byłoby dla każdego ciała stworzyć takich warunków, aby cała jego masa stała się aktywna? Jak dobrze wiadomo, jest to możliwe dla negatonu i zachodzi wtedy, gdy negaton wraz z pozytonem przekształcają się w fotony gamma. Z przykładu tego widać, że tylko tam, gdzie możliwa jest całkowita przemiana form materii o masie spoczynkowej nierównej zeru w formy materii o masie spoczynkowej równej zeru, energia i masa mogą być uważane za całkowicie sobie równoważne. Gdyby to było zawsze możliwe, to — zdaniem Frisza — nie byłoby żadnych podstaw do oddzielnego rozpatrywania masy i energii. Rzecz jednak w tym, że przemiany cząstek ze skończoną masą spoczynkową w cząstki z zerową masą spoczynkową są w sposób widoczny związane z istnieniem cząstek symetrycznych (np. negaton i pozyton), tymczasem do tej pory nie znamy cząstki symetrycznej w stosunku np. do protonu, czyli tzw. antyprotonu. W tym stanie rzeczy — kończy Frisz — obecny poziom naszej wiedzy nie pozwala nam na ostateczne rozwiązanie zagadnienia, czy można masę i energię uważać za całkowicie równoważne, tzn. czy można pojęcia masy i energii uogólniać w jedno bardziej ogólne pojęcie, podobnie jak to miało miejsce z masą bezwładną i ważką. Jak we wszystkich zagadnieniach fizyki ostateczne rozwiązanie może dać tylko doświadczenie.

VII

Wiele uwagi poświęcają niektórzy autorzy zagadnieniu energii kinetycznej i związanej z nią sprawie zderzeń.

Butow i Szwidkowski [1] natriafiają na to zagadnienie po stwierdzeniu, że „dla materii w formie substancji przy małych prędkościach ruchu mechanicznego masa jest również ilościową miarą substancji“ i że nie należy z tego wyprowadzać wniosku: „Jeśli przy zderzeniu się kul

energia, a w związku z tym również masa jednej z kul wzrasta, a drugiej maleje, oznacza to, że substancja (cząsteczki) przechodzi z jednej kuli na drugą“. „Wiadomo — piszą dalej autorzy — że podobną wymiana substancji nie zachodzi przy zderzeniu. Stąd nie należy również wyprowadzać wniosku, że «dodatkową» formą materii w poruszającej się kuli jest energia“.

Jak wobec tego należy prawidłowo wyjaśnić zmianę masy zachodzącą podczas zderzenia? Odpowiedź autorów jest, jak to sami zaznaczają, trochę ogólnikowa. Oto czytamy: „Gdy stwierdzamy, że masa kuli wprowadzonej w ruch wzrosła, oznacza to, że materia skonkretyzowana w postaci kuli nie wyczerpuje się naszym pojęciem o substancji (*wieszczestwie*), że w niej (materii — B. B.) zawierają się nie odkryte, ale mogące być odkrytymi formy materialnego ruchu. O ich istnieniu sądzimy po przejawiającym się ruchu“.

Sprawą zderzeń zajmuje się również Sz p o l s k i [4], ale najostrej zaatakował omawianą tu sprawę S. S u w o r o w [5], opisując rozmowę między trzema fizykami, którym nadaje zmyślone nazwiska: I w a n o w, P i e t r o w i J e g o r o w.

I w a n o w, opisując reakcję bombardowania litu protonami, stwierdza zgodnie z rzeczywistością, że suma mas przed i po reakcji jest taka sama. Korzysta przy tym z faktu, że ze wzrostem energii kinetycznej ciała wzrasta jego masa.

W związku z tym P i e t r o w „przyciska go do muru“ i powiada: „Wy chcecie uniknąć odpowiedzi na pytanie, dlaczego zmienia się masa, ale w rzeczywistości odpowiadacie na to pytanie tak: dlatego, że zmieniła się energia; oto i obecnie mówicie o dodatkowej «masie odpowiadającej kinetycznej energii“.

Nie jest to przypadkiem: innej terminologii w fizyce nie ma. Ale ja nie prowadzę polityki strusia i powiadam prosto: zmiana masy jest przyczynowo związana ze zmianą energii i na odwrót“.

Dla uzasadnienia swego twierdzenia P i e t r o w przytacza przykład przemiany pary negaton-pozyton w fotony w naczyniu napełnionym gazem i cieplnie odizolowanym od otoczenia. Włączony do sporu J e g o r o w mówi, że z takim samym zagadnieniem spotykamy się przy bardzo prostym zjawisku zderzenia kul, i zadaje wprost pytanie, skąd wzięło się zwiększenie masy kuli. I w a n o w jest więc zmuszony do stwierdzenia, że masa ciała przy zderzeniu wzrosła dzięki temu, iż przy tym zderzeniu zwiększyła się energia kinetyczna ciała. Chcąc uniknąć takiej odpowiedzi ucieka się do *ad hoc* zbudowanej hipotezy, że przy zderzeniu przechodzi jakaś dotychczas jeszcze nie poznana forma materii. Z tym znowu, słusznie zresztą, nie zgadza się P i e t r o w i obstaje przy swoim. Jednak sta-

nowisko Pietrowa nie jest bezsporne, gdyż Suworow wykazuje dalej, że wiązanie przyczynowe energii i masy prowadzi nieuchronnie do obrony pozycji tych, którzy twierdzą, że masa i energia mogą się wzajemnie zamieniać.

Jakie jest więc prawidłowe rozwiązanie postawionego tu problemu? Wg Suworowa źródłem błędów wielu dyskutujących na ten temat fizyków jest tradycyjny, stary sposób pojmowania natury ruchu mechanicznego, a także ruchu fizycznego w ogóle. Zdaniem Suworowa „Ruch jest zmianą związków ciała ze wszystkimi innymi częściami układu, związków realizowanych przez pole“. Z zależności masy ciała od jego prędkości Suworow wnosi, że „masa ciała powinna określać się wszystkimi jego zewnętrznymi powiązaniem i innymi ciałami (jego polem) i powiązaniem wewnętrznymi. Określenia te, opierające się na starym pojmowaniu mechaniki nie wyczerpują pełnej treści pojęcia masy“. Ostatecznie konkluduje: „Wzrastanie energii kinetycznej ciała i wzrastanie jego masy — to nie dwa procesy znajdujące się we wzajemnym związku przyczynowym; to dwie strony jednego i tego samego procesu, w którym istotna jest także zmiana powiązania ciała z polem. Przy tym zmiana powiązania ciała z polem zachodzi zawsze w miarę zmiany energii ciała. To ostatnie jest właśnie prawem wzajemnego powiązania masy i energii“.

Czytając wywody Suworowa na ten temat — nieco bardziej obszernie niż podane wyżej streszczenie — trudno się oprzeć wrażeniu ogólnikowości i braku mocnego podbudowania tych wywodów konkretną treścią fizyczną. Toteż trudno w tej chwili ustosunkować się do nich. Tylko dalszy rozwój fizyki, zwłaszcza nowe fakty doświadczalne, mogą bliżej wyjaśnić naturę masy i tym samym przybliżyć nas do odpowiedzi na postawione pytania.

*

Oprócz omówionych tu nieco dokładniej niektórych spraw specjalnych czytelnik znajdzie w referowanych artykułach, jak już wspomniano, wiele ciekawego materiału. Dla interesujących się zagadnieniami o charakterze bardziej filozoficznym od omówionych powyżej cenny będzie zwłaszcza artykuł Kuzniecowa, który spotkał się z raczej przychylną krytyką na wspomnianym posiedzeniu Rady Naukowej Sekcji Dialektycznego Materializmu Instytutu Filozofii AN ZSRR. W nim też znacznie więcej miejsca niż w niniejszej notatce poświęcono filozoficznej analizie pojęć i walce z energetyzmem jako odmianą idealizmu fizycznego. Interesujące są także streszczenia głosów w dyskusji, która rozwinęła się po referacie Kuzniecowa. Omówienie tego wykracza jednak poza ramy krótkiej notatki.

\ Literatura

1. А. М. Бутов и Е. Г. Швидковский, У. Ф. Н., 48, 147—160 (1952).
2. В. А. Фок, У. Ф. Н., 48, 161—166 (1952).
3. С. Э. Фриш, У. Ф. Н., 48, 167—190 (1952).
4. Э. В. Шпольский, У. Ф. Н., 48, 190—212 (1952).
5. С. Г. Суворов, У. Ф. Н., 48., 213—220 (1952).
6. И. В. Кузнецов, У. Ф. Н., 48, 221—262 (1962).
7. Н. Ф. Овчинников, У. Ф. Н., 48, 263—285 (1952).

Teodor Kopcewicz

Katedra Fizyki Atmosfery Uniwersytetu Warszawskiego

Doświadczalne potwierdzenie teorii zmian dobowych (S_d) magnetyzmu Ziemi

1. Wstęp

Długoletnie, systematyczne pomiary elementów pola magnetycznego Ziemi pozwoliły przede wszystkim na ustalenie przestrzenno-czasowego ich rozkładu na powierzchni Ziemi oraz dostarczyły materiału dla fizycznej ich interpretacji. Obecnie pole magnetyczne Ziemi rozważa się jako sumę geometryczną kilku pól składowych. Dwa z nich pochodzą z namagnesowania Ziemi.

Pierwsze z nich — tzw. pole magnetyczne regularne — wytworzone jest przez magnetyzm globu ziemskiego. Jeżeli pole to w pierwszym przybliżeniu uważać za wytworzone przez dipol magnetyczny umieszczony w środku Ziemi, to jego moment magnetyczny wg *Chapmana i Bartelsa* [1] musi być równy $8,1 \cdot 10^{25}$ Gauss \cdot cm³. Oś tego dipola przebiega powierzchnię Ziemi w dwu punktach o współrzędnych geograficznych 78,5°N i 69°W na półkuli północnej oraz 78,5° S i 111° E na półkuli południowej.

Natężenie tego regularnego pola magnetycznego we współrzędnych geomagnetycznych wyrażamy następująco:

$$H_R = H_p \cdot \sin \varphi,$$

$$H_\varphi = -\frac{1}{2} H_p \cdot \cos \varphi, \quad (1)$$

$$H_\lambda = 0,$$

gdzie $H_p = \frac{2M}{R^3}$ oraz

$$H = \sqrt{H_R^2 + H_\varphi^2 + H_\lambda^2} = \frac{1}{2} H_p \cdot \sqrt{1 + 3 \sin^2 \varphi}.$$

H_R — oznacza składową pionową tego pola oraz H_φ — składową poziomą.

Z przytoczonego wyrażenia na składową pionową H_R wynika, że zmiana jej zachodzi odwrotnie proporcjonalnie do R^3 , tj. do trzeciej potęgi odległości od środka Ziemi.

Obserwowane pole magnetyczne Ziemi odbiega od tego pola regularnego. Wpływają na to dalsze pola składowe.

Drugie ze wspomnianych wyżej pól, tzw. pole magnetyczne nieregularne, jest następstwem przestrzennej niejednorodności budowy Ziemi i związanym z tym różnym stopniem namagnesowania podłoża. Pole to powoduje występowanie anomalii magnetycznych (lokalnych i regionalnych).

Oddzielenie od siebie obu wymienionych pól składowych jest możliwe na podstawie pomiarów składowych wektora magnetycznego, wykonanych w atmosferze wzdłuż promienia Ziemi.

Wektor magnetyczny pola regularnego w miarę wzrostu wysokości w atmosferze zmniejsza się bardzo powoli, natomiast wektor pola nieregularnego maleje stosunkowo bardzo szybko.

Poza cechami pola magnetycznego Ziemi, wynikającymi z nałożenia się wspomnianych wyżej dwu pól składowych, obserwacje wskazują wyraźnie na istnienie czasowej zmienności wszystkich jego elementów. Można tu znowu wyróżnić dwa rodzaje tej zmienności pola magnetycznego:

Pierwszy rodzaj — to zmiany czasowe, tzw. spokojne, zachowujące dużą regularność oraz powtarzające się periodycznie w okresach: 12 godzin, 24 godziny oraz długookresowe: 27 dni i 11 lat. Wspomniana duża regularność zmian czasowych odnosi się tak do wielkości amplitudy zmian dla składowych wektora magnetycznego, jak również jego nachylenia.

Drugi wreszcie rodzaj czasowych zmian pola magnetycznego Ziemi stanowią zakłócenia nieperiodyczne, których wielkości, charakter i czas trwania mogą zmieniać się w bardzo szerokich granicach.

W interpretacji powstawania i charakteru czasowych zmian pola magnetycznego Ziemi stwierdzono niewątpliwy ścisły związek tych zjawisk z działalnością Słońca i Księżyca. Istnieją jednakże trudności w takiej ich interpretacji i jedna z najważniejszych dotyczy strony ilościowej tego związku.

W niniejszym referacie postaramy się przedstawić szkieletowo zagadnienie tego związku dla spokojnej zmiany dobowej (S_q)¹) biorąc za podstawę najnowsze wyniki dotyczące przewodnictwa górnych warstw atmosfery Ziemi oraz pionowego rozkładu pola magnetycznego Ziemi na dużych wysokościach w atmosferze, otrzymane przy zastosowaniu rakiet.

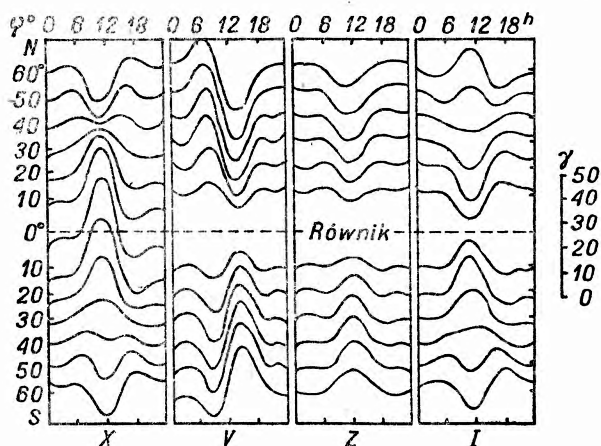
2. Uwagi o teorii Schustera-Chapmana zmian dobowych magnetyzmu ziemskiego

Zmiany czasowe pola magnetycznego Ziemi — niezależnie od ich charakteru, czasu trwania i natężenia — wywołane są przyczynami, których

¹ Solar quiet

należy szukać w górnych warstwach atmosfery, i spowodowane są zmianą aktywnością Słońca oraz ruchami przyływowymi atmosfery. Ze względu na stosunkowo znaczną prostotę szczególnie dużo miejsca zajmuje badanie składowej spokojnej S_q pola magnetycznego.

Dla pełniejszego przedstawienia zagadnienia przypomniemy tu najważniejsze znane właściwości tego pola, a mianowicie: amplituda zmian S_q jest rzędu 0,001 średniego natężenia pola; zmiana nachylenia magnetycznego jest rzędu minut. Charakter tych zmian dla różnych szerokości geograficznych przedstawiony jest na rys. 1, gdzie X,Y,Z oznaczają składowe wektora magnetycznego na osiach xyz prostokątnego układu, którego początek O znajduje się w miejscu obserwacji, płaszczyzna xy jest pozioma,



Rys. 1

Średnie wartości S_q składowych wektora magnetycznego Ziemi na epokę zrównania dnia z nocą (1902) dla różnych szerokości geograficznych (wg Bartelsa). Na osi poziomej — czas miejscowy

też powodować zmiany S_q na powierzchni Ziemi. Należy tu zauważyć, że pogląd Stewarta został przez niego wypowiedziany, zanim jeszcze zostało stwierdzone istnienie jonosfery.

System takich prądów wg Bartelsa [3] dla przytoczonych wyżej zmian S_q przedstawiony jest na rys. 2.

Z rysunku tego widoczne jest, że wg Bartelsa w jonosferze istnieją cztery centra opływane przez prądy elektryczne: dwa z nich przypadające po dziennej stronie Ziemi; środki ich leżą na szerokościach ok. $40^\circ N$ i $40^\circ S$ oraz na południkach odpowiadających 11^h czasu miejscowego i charakteryzują się znacznym natężeniem prądów o przeciwnych sobie kierunkach. Dwa pozostałe, o ośrodkach mniej wyrazistych, przypadają-

przy tym oś Ox skierowana na północ, oś Oy — na wschód, oraz oś Oz — pionowo ku dołowi.

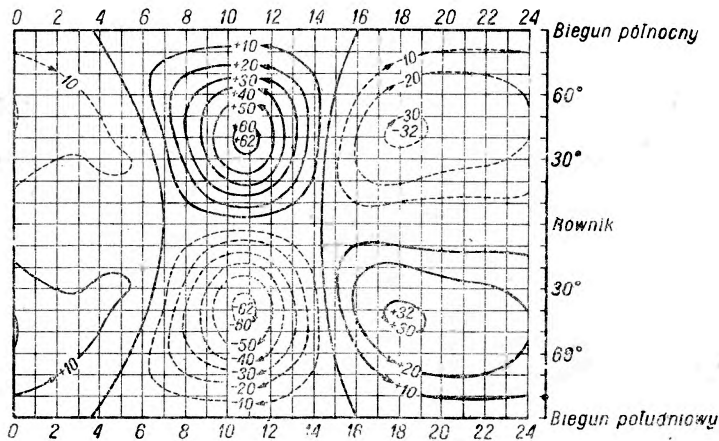
Interpretacja fizyczna tych zmian, zaproponowana przed przeszło siedemdziesięciu laty przez B. Stewarta, a następnie rozwinięta przez Chapmana i współpracowników [2], polegała na przyjęciu istnienia w górnych warstwach atmosfery prądów elektrycznych, wywołanych ruchem przyływowym zjonizowanych części atmosfery w polu magnetycznym Ziemi. Pole magne-

cych w punktach o współrzędnych $40^{\circ}N$ i $40^{\circ}S$ oraz dla południków 18^h czasu miejscowego, wykazują znacznie mniejsze wartości natężenia prądów.

Układy prądów dla tej samej półkuli przypadające po stronie dziennej mają kierunki przeciwne do układów prądów tej samej półkuli, występujących po stronie nocnej.

Ta metoda przedstawienia przyczyn istnienia składowej S_q magnetyzmu ziemskiego przez *Stewart* była w owym czasie tylko czysto formalnym sposobem, nie mającym głębszego uzasadnienia fizycznego.

Możliwość uzasadnienia tego poglądu nastąpiła dopiero z chwilą odkrycia w roku 1925 warstw zjonizowanych w atmosferze.



Rys. 2

Układ prądów elektrycznych w górnych warstwach atmosfery dla S_q przedstawionych na rys. 1 (wg Bartelsa)

Z teorii *Schustera - Chappana* wynika, że natężenie prądu powinno być wprost proporcjonalne do przewodnictwa elektrycznego σ warstwy, jej grubości h , poziomej prędkości U powietrza oraz składowej pionowej Z magnetyzmu ziemskiego, czyli

$$i \sim \sigma U h Z. \quad (2)$$

Przewodnictwo elektryczne σ w nieobecności pola magnetycznego wyraża się następującym wzorem:

$$\sigma = n_e \sigma_e + n_i \sigma_i, \quad (3)$$

gdzie znaczek e odnosi się do elektronów, w których liczba w 1 cm^3 wynosi n_e , i zaś — do obecności jonów, których liczba w 1 cm^3 wynosi n_i oraz

$$\sigma_e = \frac{e^2}{m_e \nu_e}; \quad \sigma_i = \frac{e^2}{m_i \nu_i}, \quad (4)$$

gdzie e oznacza nabój, m — masę, v — liczbę zderzeń w czasie jednej sekundy.

O. P e d e r s e n [4] w roku 1927 wykazał, że obecność pola magnetycznego wpływa na przewodnictwo elektryczne gazów w różnych kierunkach w stosunku do tego pola. Przewodnictwo właściwe gazu σ w kierunku pola magnetycznego pozostaje niezmienione, natomiast w kierunku prostopadłym do pola magnetycznego przewodnictwo to σ' ulega zmniejszeniu w stosunku

$$K = \frac{v^2}{v^2 + \omega^2}, \quad (5)$$

gdzie ω jest prędkością kątową, z jaką nośnik naboju porusza się dokoła linii sił pola magnetycznego.

Wzory (3), (4) i (5) wykazują, że σ' dąży do zera, gdy σ rośnie nieograniczenie. W związku z tym C h a p m a n przypuszcza, że przewodnictwo σ wynika głównie z ruchu elektronów, σ' — głównie skutek ruchu jonów. Wysokość w atmosferze, na której wg C h a p m a n a powinny płynąć prądy powodujące zmiany S_q pola magnetycznego Ziemi, mieści się w przedziale 100—170 km.

Zauważyć tu należy, że dyskusja wzoru (2) nie jest łatwa ze względu na to, że w czasie doby słonecznej zmienia się nie tylko prędkość U wskutek zjawiska przyływu atmosfery, lecz również i przewodnictwo σ w wyniku różnej działalności jonizacyjnej Słońca. Temu przewodnictwu powietrza w wysokich warstwach atmosfery poświęcono w ostatnich latach wiele uwagi [5]. W szczególności B a k e r i M a r t y n reasumują otrzymane ostatnio wyniki. Przewodnictwo właściwe powietrza w jonosferze rozkładają oni na trzy części σ_1 , σ_2 , σ_3 , w zależności od spełnionych warunków przepływu prądu, przy czym

σ_1 oznacza tzw. przewodnictwo Halla, w warunkach gdy kierunki prądu, pola elektrycznego i pola magnetycznego są stale wzajemnie do siebie prostopadłe i gdy nie istnieje hamowanie (np. przez polaryzację elektryczną) ruchu nośników dla prądów, dla których przewodnictwo wynosi σ_2 ;

σ_2 charakteryzować będzie przewodnictwo dla przepływu prądów w przypadku, gdy ruch nośników naboju odbywać się będzie poprzecznie do pola magnetycznego w kierunku pola elektrycznego;

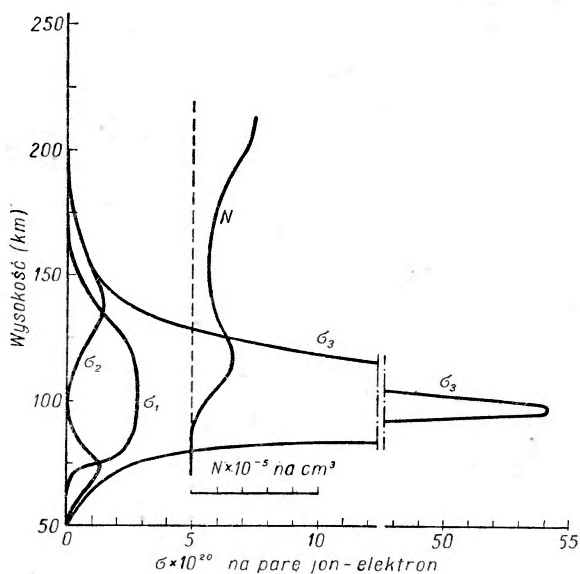
σ_3 oznacza przewodnictwo dla prądów płynących zgodnie z polem elektrycznym poprzecznie do pola magnetycznego w warunkach, gdy prądy Halla nie płyną wskutek istniejącej polaryzacji elektrycznej ośrodka.

Na podstawie przeprowadzonej szczegółowej dyskusji nad wielkościami σ_1 , σ_2 , σ_3 B a k e r i M a r t y n przytaczają trzy krzywe σ_1 , σ_2 , σ_3 jako funkcje wysokości. Rys. 3 został zaczerpnięty z cytowanej wyżej pracy tych autorów. Z rysunku tego wynika, że σ_1 posiada jedno rozmyte maxi-

мум na wysokości 105 ± 35 km, a więc przypadające w obszarze warstwy jonosferycznej E , σ_2 posiada dwa słabo zaznaczone maksima na wysokościach około 75 km i 140 km, to jest w obszarach, w których jonizacja powietrza jest słaba, wreszcie σ_3 wykazuje bardzo znaczne i ostre maksimum na wysokości 100 ± 10 km.

Z powyższego wynika, że średnio nad Ziemią prądy elektryczne wywołujące zmiany S_q magnetyzmu ziemskiego powinny wystąpić w granicach wysokości 110—150 km, a więc nieco węższych od podanych wcześniej przez Chapmana. Wysokości te oczywiście zależne są od pionowego rozkładu jonizacji powietrza oraz od prędkości powietrza w jego ruchu przyływowym. W szczególności na równiku magnetycznym wysokość warstwy, w której wystąpić powinny wspomniane prądy elektryczne, jest lepiej zdefiniowana i wynosi ok. 100 km. Również ze względu na ostre maksimum krzywej σ_3 grubość jej nie będzie wielka.

Ostatnie wnioski dotyczące wysokości i grubości warstwy, w której płyną prądy elektryczne powodujące zmiany S_q magnetyzmu ziemskiego, nadają się do bezpośredniego, doświadczalnego sprawdzenia.



Rys. 3

Zależności współczynników przewodnictwa elektrycznego powietrza σ_1 , σ_2 i σ_3 od wysokości w atmosferze

3. O pomiarach pola magnetycznego Ziemi na dużych wysokościach w atmosferze

Pierwsze próby doświadczalnego stwierdzenia słuszności wniosków dotyczących wysokości oraz grubości warstw zjonizowanych, w których występują prądy elektryczne powodujące zmiany S_q magnetyzmu ziemskiego, zostały przeprowadzone w 1948 r. w White Sands, New Mexico [6]. Według opinii autorów tego pomiaru miał on charakter próbny i jego głównym celem było sprawdzenie samej metody pomiaru, bowiem miej-

scowość White Sands jako odległa od równika magnetycznego (41° szerokości magnetycznej północnej) nie była dla tego celu korzystna.

Pomiary pola magnetycznego jako funkcji wysokości zostały wykonane przy pomocy magnetometru umieszczonego w rakiecie typu „Aerobee“, przeznaczonej do wysokich sondowań atmosfery. W danym przypadku i dwu następnych były one wykonane w granicach od poziomu stacji do wysokości ok. 105 km. Zastosowany przez tych autorów magnetometr składał się w zasadzie z trzech identycznych wzajemnie do siebie prostopadłych cewek, zasilanych z oscylatora. Końcówki wyjściowe cewek połączone były z wycechowanym wzmacniaczem, który w wyniku dawał kwadrat liczbowej wartości natężenia pola magnetycznego Ziemi w danym miejscu. W tych warunkach wobec dokładnej kompensacji magnetycznej całego urządzenia rakiety pomiar pola magnetycznego dawał wyniki niezależne od jej ustawienia w czasie ruchu do góry i spadku na Ziemię.

Szczegóły dotyczące aparatury magnetycznej, wyposażenia rakiety oraz technicznej strony przeprowadzenia pomiarów znajdzie czytelnik w cytowanych wyżej pracach [6] i [7] wspomnianych autorów.

Po wykonaniu tego lotu kontrolnego autorzy przeprowadzili dwa pomiary w obszarach w pobliżu równika magnetycznego (ok. 1800 km na zachód od Huancayo — Peru).

Pierwszy z nich z dnia 17. III. 1949 r. został przeprowadzony w czasie późnego popołudnia, gdy wartość S_q była bardzo mała. Otrzymane wyniki, pomijając istnienie pewnej anomalii magnetycznej lokalnej, całkowicie potwierdziły zanik pola magnetycznego Ziemi zgodnie z przytoczonym wyżej prawem odwrotnej proporcjonalności do R^3 aż do samego wierzchołka toru rakiety. W tym przypadku w granicach lotu rakiety nie stwierdzono żadnej nieciągłości natężenia pola magnetycznego.

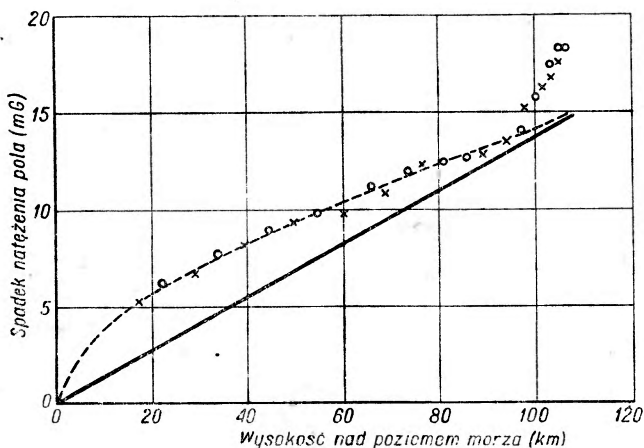
Drugi pomiar został wykonany w dniu 22. III. 1949 r. w godzinach największych wartości S_q (południowych) w miejscu odległym od poprzedniego o około 100 km.

Wyniki tego pomiaru dla zmiany pola magnetycznego z wysokością przedstawione zostały na rys. 4. Z rysunku tego widoczne jest, że odstępstwo od przytoczonego wyżej prawa zaniku pola magnetycznego Ziemi do wysokości ok. 90 km może być przypisane istnieniu lokalnej anomalii magnetycznej.

W obszarze wysokości od 93 km aż do wierzchołka toru rakiety magnetometr wykazał bardzo gwałtowny spadek natężenia pola, wynoszący $4,0 \pm 0,5$ miligaussów, przy tym zgodność wyników w czasie wznoszenia rakiety do góry i jej opadania ku dołowi była zachowana z dokładnością co najmniej do 0,5 mG. Ten niezwykle spadek natężenia pola magnetycz-

nego autorzy uważają za następstwo ciągłego przepływu prądu elektrycznego, płynącego z zachodu na wschód w rozległej poziomej warstwie atmosfery o grubości od 93 km do co najmniej 105 km, tj. do maksymalnej wysokości, osiągniętej w tym przypadku przez raketę.

Przytoczone tu wyniki stanowią całkowity w chwili obecnej dostępny nam materiał doświadczalny i jakkolwiek jest on niezwykle skromny, można już na jego podstawie wyciągnąć kilka ważnych wniosków. Można przede wszystkim uważać przytoczone wyniki za bezpośredni dowód istnienia układu prądów elektrycznych w górnej atmosferze, które powodują znaczne wahania dobowe natężenia pola magnetycznego obserwo-



Rys. 4

Wyniki pomiaru zmiany natężenia pola magnetycznego Ziemi z wysokością w atmosferze

Krzywa ciągła — zanik według prawa odwrotnej proporcjonalności do R^3 ; krzywa przerywana — zanik wg prawa

$$\frac{1}{R^3} \text{ przy uwzględnieniu anomalii lokalnej}$$

ooo — punkty pomiarowe w czasie ruchu rakiety do góry

xxx — punkty pomiarowe w czasie spadku rakiety

wane w Huancayo. Prądy te płyną w warstwie E jonosfery. Ten fakt ma podstawowe znaczenie dla potwierdzenia poglądu B. Stewarta i teorii Chappmana zmian S_q magnetyzmu ziemskiego.

Otrzymane wyniki w sposób niewątpliwy pozwalają stwierdzić niewystępowanie takich prądów w atmosferze poniżej warstwy E , a więc w szczególności i w warstwie D . W związku z tym przeczą one poglądom Martina [8] oraz Batesa i Masseya [9], dotyczącym ważności warstwy D dla przepływu prądów elektrycznych i ich znaczenia dla zmian magnetyzmu Ziemi.

Ważnym zagadnieniem pozostaje nadal zmierzenie grubości tej warstwy prądowej. Autorzy porównując wielkości zmian pola magnetycznego we wspomnianej warstwie (4 mG) oraz na powierzchni ziemi w Huancayo (2 mG) wysuwają pogląd, że grubość tej warstwy nie może być duża, że zatem na wysokości nieco większej od 105 km przewodnictwo elektryczne powietrza maleje szybko do zera. Pogląd ten wymaga oczywiście bezpośredniego, doświadczalnego potwierdzenia.

4. Uwagi końcowe

Po przeszło 70 latach wysunięta przez S t e w a r t a myśl, dotycząca fizycznej interpretacji zmian S_q magnetyzmu ziemskiego, teoretycznie rozwinięta przez C h a p m a n a, doczekała się potwierdzenia. Jakkolwiek jest ono jeszcze niepełne, wymaga bowiem dokładniejszego pomiaru grubości warstwy prądowej oraz jej położenia na różnych szerokościach geograficznych nad Ziemią, to już sam fakt bezpośredniego stwierdzenia oczekiwanej zmiany pola magnetycznego z wysokością stanowi poważne osiągnięcie na drodze doświadczalnego badania wysokich warstw atmosfery. Omówione zagadnienie poza tym świadczy dobitnie o trudnościach tego rodzaju pomiarów.

Literatura

1. S. Chapman i J. Bartels, Geomagnetism, Clarendon Press, Oxford (1940)
2. S. Chapman, Proc. Roy. Soc., Ser. A, **122**, 369—386 (1929) oraz S. Chapman i J. Bartels, Geomagnetism, Clarendon Press, Oxford (1940).
3. J. Bartels, Erg. d. Exakt. Naturwiss., **7**, 112 (1928).
4. O. Pedersen, The Propagation of Radio Waves, Copenhagen (1927).
5. T. G. Cowling, Proc. Roy. Soc., **A 183**, 453 (1945); D. F. Martyn, Nature, **162**, 142 (1948); T. G. Cowling i R. Berger, Nature, **162**, 143 (1948); A. A. Ashour i A. T. Price, Proc. Roy. Soc., **A 195**, 198 (1948); D. R. Bates i H. S. W. Massey, Journ. of Atmosph. and Terr. Phys., **2**, 1 (1951); W. G. Baker i D. F. Martyn, Nature, **170**, 1090 (1952).
6. E. Maple, W. A. Bowen i S. F. Singer, Journ. Geophys. Res., **55**, 115 (1950):
7. E. Maple, W. A. Bowen i S. F. Singer, Phys. Rev., **77**, 398 (1950); Nature, **170**, 1093 (1952).
8. D. F. Martyn, Nature **160**, 535 (1947), oraz Proc. Roy. Soc. **A 191**, 445 (1948)
9. D. R. Bates i H. S. Massey, Journ. of Atmosph. and Terr. Phys., **2**, 1 (1951).

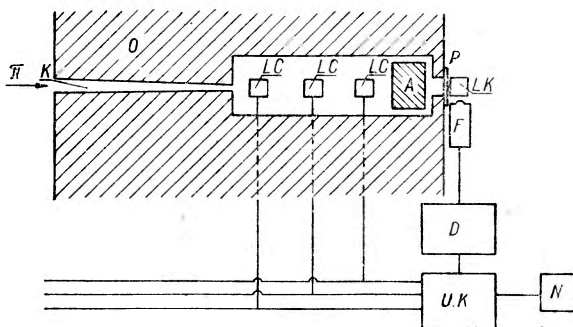
Julian Auleytner

Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego

Promienie Roentgena wysyłane w aktach wchłaniania mezonów przez atomy

Zagadnienie dotyczące przebiegu procesu wchłaniania przez atomy ujemnych mezonów π lub μ , spowalnianych w ośrodku substancjalnym, powstało w związku z pracami doświadczalnymi M. C o n v e r s i, E. P a n c i n i i O. P i c c i o n i z roku 1946 i było szeroko dyskutowane między innymi przez F e r m i e g o, T e l l e r a, W h e e l e r a i M a r s h a k a [1, 2]. C o n v e r s i i jego towarzysze badali zachowanie się dodatnich i ujemnych mezonów μ^- , hamowanych w żelazie i graficie. Stwierdzili oni, że jeżeli użyjemy jako ciała zatrzymującego mezony żelaza, to rejestruje się elektrony pochodzące tylko z rozpadu mezonów dodatnich. W przypadku stosowania jako warstwy hamującej grafitu rejestrowano opóźnione elektrony rozpadu prawie w tej samej liczbie dla mezonów ujemnych, co i dodatnich. Według F e r m i e g o i T e l l e r a opisane wyżej zjawiska wskazywałyby na to, że wzajemne oddziaływanie mezonów z jądrami jest o wiele słabsze, niż uprzednio przypuszczano. Proces zaniku mezonu ujemnego podczas aktu wchłaniania go przez atom można by rozważać jako proces zbliżania się mezonu do jądra i proces chwytania mezonu przez jądro w wyniku krótko zasięgowego wzajemnego oddziaływania. Energia mezonu wchodzącego do ośrodka hamującego wynosi około 10^8 eV, po upływie 10^{-10} sek około $2 \cdot 10^8$ eV. Tak spowolniony mezon może być schwytyany na „orbitę Bohrowską“ i rozpocząć ruch wokół jądra. Promień takiej orbity byłby rzędu 10^{-12} cm. Schwytyany mezon potrzebowałby czasu rzędu 10^{-13} sek na znalezienie się na orbicie K najbliższej jądra (czas ten jest b. krótki w stosunku do średniego czasu życia mezonu, który jest rzędu 10^{-6} sek). Mezon znajdujący się na orbicie K może być wchłonięty przez jądro. Promień mezonowej orbity K jest 200 razy mniejszy od orbity K elektronowej, 10 razy większy od promienia jądra atomu węgla oraz 2 razy większy od promienia jądra atomu żelaza. Prawdopodobieństwo znalezienia się więc mezonu ujemnego μ^- w jądrze atomu węgla wynosi 1/1000, a w jądrze atomu żelaza 1/10. W świetle tych rozważań F e r m i e g o i T e l l e r a stają się zrozumiałe wyniki doświadczeń C o n v e r s i'ego i jego towarzyszy. Ale jak dalece prawdziwy jest model: dodatnio naładowane jądro i krążący dookoła niego przez ułamek mikrosekundy

mezon ujemny, który przechodzi na orbity coraz to bliższe jądra? Czy rzeczywiście powstają takie układy, które nazwano „atomami mezonowymi“? Na to pytanie muszą odpowiedzieć nowe doświadczenia. W latach 1949 i 1950 przeprowadzono badania, które w sposób pośredni wskazały, że takie zjawiska istotnie zachodzą [3, 4]. W roku 1952 została ogłoszona praca M. Camaca, A. D. Mc Guire'a, J. B. Platta i H. J. Schulte'a dotycząca bardziej bezpośredniej metody śledzenia zjawisk tworzenia się podobnych układów w aktach wchłaniania mezonu π^- przez atomy:



Rys. 1

Schemat doświadczenia M. Camaca

- K — kanał wejściowy mezonów π^-
- O — osłona mosiężna
- LC — licznik „ciekły“
- A — pochłaniacz mezonów
- P — filtr Al lub Pb
- LK — licznik krystaliczny
- F — fotomnożnik
- D — Dyskriminator
- UK — układ koincydencyjny
- N — numerator

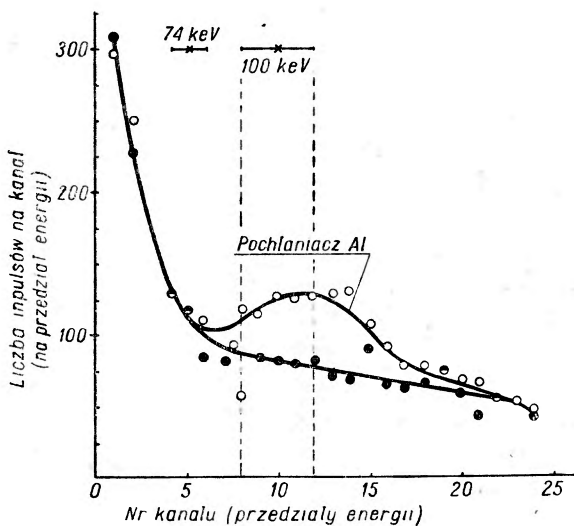
węgla, tlenu i berylu, a mianowicie na drodze analizy promieniowania X [5]. Za pomocą tej metody wykryto promienie X, powstające równocześnie z hamowaniem ujemnych mezonów π^- w wyżej wymienionych substancjach, oraz zanalizowano widmo energetyczne tego promieniowania.

Mezony π^- otrzymywano przez bombardowanie tarczy miedzianej protonami. Strumień ich o energii 40 ± 3 MeV wydzielano za pomocą pola magnetycznego cyklotronu o średnicy 130 cali. Mezony przechodziły przez zespół trzech liczników błyskowych („ciekłych“), ustawionych jeden za drugim, a następnie były hamowane w tarczy z badanej substancji, np. węgla. Z drugiej strony tarczy hamującej umieszczono detektor błyskowy na promieniu X, składający się z warstwy NaJ(Tl) o grubości 0,145 cala oraz z fotomnożnika. Powierzchnia warstwy krystalicznej wynosiła 2,35 cala kwadratowego. Napięcie impulsów świetlnych było analizowane za pomocą 24-kanalowego dyskriminatora. Zestawiona aparatura pozwalała wykryć równoczesność między impulsami „ciekłych“ liczników błyskowych a impulsami detektora.

Dla usunięcia tła detektor promieni X oddzielono od pozostałych części cyklotronu warstwą mosiądzu o grubości 5 stóp, pozostawiając w niej tylko kanał dla mezonów π^- . Między detektor i tarczę hamującą mezony można było wstawiać płyty ołowiane lub aluminiowe o grubości 0,55 g/cm².

Płyty te były dość grube, by pochłaniać również cząstki naładowane. Promienie X były przez nie pochłaniane różnie, zależnie od ich twardości. Układ wykrywający promienie X był wycechowany z dokładnością do 10%. Do cechowania użyto promieni X o energiach 44 keV, 74 keV, 100 keV i 140 keV. Energia 74 keV odpowiada energii prążka K_{α} promieniowania rentgenowskiego, które otrzymywano przez pobudzenie ołowiu do fluorescencji. Impulsy świetlne detektora krystalicznego można było zsynchronizować z uderzeniami protonów o tarczę.

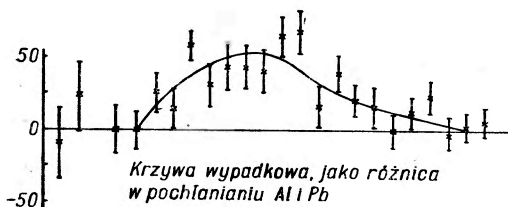
Dyskryminator pozwalał na pomiar natężenia promieniowania X w 24 zakresach energetycznych. Największa liczba impulsów



Rys. 2

przypadła dla węgla na energię około 100 keV. Energia ta odpowiadałaby przejściu mezonu π z poziomu mezonowego atomu $2p$ na $1s$, jak to wynika z rachunku (jeśli się przyjmie oddziaływanie sił coulombowskich między jądrem a schwytanym mezonem).

Pomiary te powtarzano 26 razy. Wyniki ilustrują krzywe na rys. 2 i rys. 3 (substancja pochłaniająca mezony — węgiel). Na osi odciętych odłożono zakresy energii odpowiadające poszczególnym kanałom dyskryminatora wg wzrastającej wartości, natomiast



Rys. 3

na osi rzędnych — liczby impulsów przypadających na dany zakres energetyczny. Zakres od 7,5 do 12,5 odpowiadałby energii 100 keV (krzywa z białymi kółkami). Krzywa na rys. 2 przedstawia różnicę między liczbami impulsów przypadających na dany zakres energii (dany kanał) w przypadkach glinu i ołowiu.

Dla małych energii, tzn. od 44 do 0 keV tło jest tak silne, że tę część krzywej trudno jest analizować. Z tego też powodu autorom nie udało się

stwierdzić występowania wyraźnego maksimum w przypadku berylu. Dla berylu przejście ze stanu $2p$ do $1s$ odpowiadałoby energii $44,3$ keV. Na jeden mezon π^- zahamowany w węglu liczba wysłanych kwantów X wynosi $0,13 \pm 0,03$.

Według autorów główną przyczyną niedokładności w wynikach ich pracy jest trudność w wyznaczaniu liczby zahamowanych mezonów π , które są odpowiedzialne za powstawanie promieni X , oraz to, że 2% cząstek zahamowanych stanowią ujemne mezony μ^- .

Zjawisko powstawania promieni X w aktach wchłaniania przez atomy ujemnych mezonów zostało również stwierdzone w przypadku ujemnych mezonów μ^- [6,7].

Ujemny mezon μ^- , tak jak i mezon π^- , w ośrodku substancjalnym ulega bądź rozpadowi, bądź zostaje schwytyany przez jądro. Mezon schwytyany na jedną z orbit kwantowych zostaje z jądrem związany siłami elektrycznymi. Podczas tego procesu zostają bądź wysłane promienie X przy przejściu mezonu z orbity kwantowej o energii wyższej do niższej, bądź wyrzuczone z atomu elektrony.

Doświadczenia wykonane przez Rainwatera i Fitcha z mezonami μ^- pozwoliły wykryć promieniowanie X , towarzyszące opisanemu wyżej procesowi, oraz zbadać jego widmo energetyczne. Na podstawie tych doświadczeń autorzy ci wnioskuje, że orbity w atomie mezonowym tego typu mają charakter podobny do orbit elektronowych w atomie zwykłym. Są one jednak około 200 razy mniejsze na skutek dużej masy mezonu. Energia promieni X jest około 200 razy większa niż w przypadku promieni X wysyłanych przez atom „elektronowy“. Orbity mezonowe w przypadku ciężkich jąder są porównywalne co do liniowych wymiarów z liniowymi wymiarami jądra. Rainwater i Fitch wnioskuje na podstawie swych pomiarów, że nabój jądra jest skoncentrowany widocznie znacznie bliżej środka. Według nich efektywny promień jądra jest o 15% do 20% mniejszy niż wyznaczony na podstawie energii wiązania jądra lub rozproszenia neutronów. Według ich obliczeń promień jądra wynosi $1,2 \cdot 10^{-13} \cdot \sqrt[3]{A}$ gdzie A równa się sumie protonów i neutronów w jądrze, a nie — jak dotychczas przyjmowano — $1,4 \cdot 10^{-13} \sqrt[3]{A}$ [6].

Jeśli się przypomni doświadczenia sprzed około 40 lat, które kształtowały nasze pojęcia o budowie atomu, nie można nie stwierdzić roli, jaką w nich odegrała analiza energetyczna promieniowania rentgenowskiego. Analiza ta pozwoliła ustalić strukturę wewnętrznych warstw elektrónowych atomu oraz wyznaczyć jego wewnętrzne poziomy energetyczne. Jak wynik z opisanych tu doświadczeń, również i obecnie analiza widm energetycznych promieni X staje się głównym narzędziem poznawczym tych nowych dla nas tworów, jakimi są „atomy mezonowe“.

Literatura

1. M. Conversi, E. Pancini i O. Piccioni, *Phys. Rev.*, **71**, 209 (1947).
2. E. Fermi, E. Teller, *Phys. Rev.*, **71**, 314 (1947); **72**, 399 (1947).
3. W. Y. Chang, *Rev. Mod. Phys.*, **21**, 166 (1949).
4. W. K. H. Panofsky, R. L. Aamodt, H. F. York, *Phys. Rev.*, **78**, 825 (1950).
5. M. Camac, A. D. McGuire, J. B. Platt, H. J. Schulte, *Phys. Rev.*, **88**, 134 (1952).
6. *Nature*, **171**, 1097 (1953).
7. J. Rainwater, Fitch, *Scientific American*, **189**, 41 (1953).

ZE ZJAZDÓW I KONFERENCJI

Konferencja fizyków teoretycznych we Wrocławiu

W dniach 1—3 czerwca br. odbyła się we Wrocławiu konferencja fizyków teoretycznych, poświęcona zagadnieniom *teorii pola*. Celem jej było przedyskutowanie w szczuplejszym gronie (ok. 35 osób) prac z tej dziedziny. Program konferencji przedstawiał się następująco:

Poniedziałek, 1 czerwca 1953 r.

Otwarcie konferencji

Prof. dr J. Rzewuski — Ogólna klasyfikacja teorii pola (referat wstępny)

Prof. dr W. Rubinowicz — Z teorii fal de Broglie'a

Prof. dr J. Weysenhoff — Uwagi o niezmienniczych funkcjach niewłaściwych

Prof. dr R. S. Ingarden — Teorie pięciowymiarowe.

Wtorek, 2 czerwca 1953 r.

Prof. dr L. Infeld — Równania ruchu w ogólnej teorii względności metodą funkcji delta

Prof. dr J. Rayski — Dowody zbieżności w teoriach nielokalnych

Prof. dr J. Rayski — Quasi-kanoniczne kwantowanie pól nielokalnych

Doc. J. Werle — Próba nowego sformułowania procesów wyższych rzędów w teoriach mezonowych.

Środa, 3 czerwca 1953 r.

Doc. dr M. Günther — Relatywistyczna teoria stanów związanych

Prof. dr J. Rzewuski — Prawa zachowania w teoriach nielokalnych

Doc. J. Plebański — Relatywistyczna teoria skalarna

Prof. dr R. S. Ingarden — Zagadnienia interpretacyjne teorii pola.
Zakończenie konferencji.

Niestety, z wielką szkodą dla konferencji zabrakło na niej prof. Infelda, który zachorował. Zachorował także doc. Plebański i również jego referat musiano skreślić z programu.

Obradom przewodniczył prof. W. Rubinowicz (Warszawa). Sekretarzem był mgr J. Łopuszański (Wrocław).

Pierwszego dnia, po otwarciu konferencji, referat wstępny wygłosił prof. J. Rzewuski (Wrocław). Prelegent podkreślił doniosłość intensywnie rozwijającej się teorii pola, która ze względu na swą ogólność ma znaczenie podstawowe w fizyce teoretycznej. Następnie prof. Rzewuski sklasyfikował teorie polowe dzieląc je na liniowe i nieliniowe oraz

lokalne i nielokalne. Przeciw tezie, że teoria pola obejmuje właściwie, z wyjątkiem ewentualnie termodynamiki i fizyki statystycznej, całą fizykę, wystąpił w dyskusji dr R. K o ł o d z i e j s k i (Warszawa).

Prof. W. R u b i n o w i c z (Warszawa), zreferował krótko swą pracę o ruchu „obciętej“ fali elektromagnetycznej. Ograniczając się do tego szczególnego przypadku autor uzyskał ściśle rozwiązanie. Prof. R u b i n o w i c z wskazał na ewentualną możliwość stosowania metody do zagadnienia ruchu fal w falowodach.

Prof. J. W e y s s e n h o f f (Kraków) podał uwagi interpretacyjne o funkcji delta kauzalnej, oparte na pracach P a u l i e g o i F i e r z a.

Referaty prof. J. R a y s k i e g o (Toruń) poświęcone były przedstawieniu dotychczasowych wyników badań autora nad teoriami nielokalnymi.

Obok kanonicznego formalizmu kwantowania pól, który ma szereg braków, rozwinął się ostatnio inny sposób. Prof. R a y s k i pokazał, jak nowy formalizm przenieść na teorie nielokalne. W drugim referacie autor wykazał, że trudności w zagadnieniu zbieżności teorii pola dadzą się usunąć, przy dość szerokich założeniach, w teorii nielokalnej.

W toku są prace prof. J. R z e w u s k i e g o (Wrocław), który omawiał prawa zachowania w teoriach nielokalnych.

Doc. M. G ü n t h e r (Warszawa) referował nową część swojej pracy z elektrodynamiki kwantowej, poświęconej stanom związanym. Metoda ta, rozwijana także przez innych autorów, dała bardzo dobre wyniki w zastosowaniu np. do problemu pozytu.

Doc. J. W e r l e (Warszawa) referował część swojej pracy z mezodynamiki. Autor podał rozwinięcie równań kwantowej mezodynamiki, które umożliwia nowe ujęcie procesów wyższych rzędów w oddziaływaniach jądrowych. Referat wywołał ożywioną dyskusję.

Odrębne zagadnienia były przedmiotem referatów prof. R. S. I n g a r d e n a (Wrocław). W pierwszym referacie omówił prelegent swoją próbę stworzenia teorii pięciowymiarowej, próbę, która, zdaniem autora, nie doprowadziła do pozytywnego rezultatu. W drugim referacie prof. I n g a r d e n wypowiedział szereg ogólnych poglądów na temat interpretacji teorii pola. Poglądy te związane są częściowo z tendencjami „uklasyfikowania“ teorii kwantów.

Konferencja została zamknięta 3 czerwca, po przemówieniach końcowych prof. W. R u b i n o w i c z a i prof. R. S. I n g a r d e n a oraz uchwaleniu rezolucji w sprawach związanych z wydawaniem *Acta Physica Polonica*. Umożliwiła ona zapoznanie się z pracami i poglądami fizyków pracujących nad zagadnieniami teorii pola. Atmosfera konferencji sprzyjała temu celowi, co w dużym stopniu jest zasługą gościnnych gospodarzy-fizyków wrocławskich, którzy wiele trudu włożyli we wzorową organizację.

M. Korsunski — Jądro atomowe, Państwowe Wydawnictwo Naukowe,
Warszawa 1953, stron 403

Jeżeli książka popularnonaukowa potrafi dać niewyrobionemu nawet czytelnikowi uproszczony wprawdzie, lecz bezbłędny i jasny obraz trudnej dziedziny wiedzy i nie znuży go przy tym, nie zniechęci, a przeciwnie skłoni do dalszej poważniejszej lektury, to powiemy, że spełniła swe zadanie. Jeżeli ponadto autorowi uda się uniknąć nadmiernego spłylenia przedmiotu i dzięki zaletom stylu, oryginalności doboru i ujęcia materiału napisać książkę popularną, którą i specjalista przeczyta z przyjemnością, powiemy, że spełniła ona swe zadanie dobrze.

Wydaje się, że o „Jądrze atomowym“ Korsunskiego to właśnie można i należy powiedzieć.

Jest to dziełko obejmujące dość rozległy obszar zagadnień fizyki jądrowej. Na czterystu stronach swej książki, przeznaczonej, jak można sądzić, głównie dla starszych uczniów szkół średnich i dla nauczycieli oraz dla studentów nie-fizyków, Korsunski w sposób bardzo prosty i jasny szkicuje główne problemy tej — bądź co bądź — niełatwej do popularnego przedstawienia — dziedziny fizyki.

W pierwszym, dużym rozdziale autor omawia rozwój badań nad promieniotwórczością naturalną, przy czym szczególnie plastycznie przedstawione są pierwsze doświadczenia Becquerela. Rozdział ten zapoznaje również z niektórymi narzędziami fizyki jądrowej: licznikiem G-M, komorą Wilsona, kliszą fotograficzną. Rozdział II informuje czytelnika o eksperymentach, które doprowadziły do powstania rutherfordowskiego modelu atomu, oraz podaje króciutki zarys teorii Bohra budowy atomu i widm optycznych. W rozdziale III mówi się o masie jądra i metodach jej pomiaru oraz o rozdzielaniu izotopów. Żywo i barwnie została tu przedstawiona historia wykrycia i wyodrębnienia deuteru. Rozdział IV, noszący tytuł „Rozbijanie jąder atomowych“, jest dobrze zilustrowany liczbowym przykładem bilansu energetycznego (czyli, jak mówi autor, buchalterii jądrowej) — historycznej reakcji ${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$. Jedną z ciekawszych części książki jest paragraf o wykryciu neutronu. Osobny krótki rozdział poświęcony jest odkryciu pozytonu oraz procesowi anihilacji i tworzenia się par. Akceleratory omawia rozdział VI, zaś promieniotwórczość wzbudzoną — rozdział VII. Wiele informacji o promieniach kosmicznych i mezonach podaje rozdział VIII. O widmie beta, wychwycie K i neutrino mówi rozdział IX. Informacje tu podane pochodzące sprzed roku 1944 wymagałyby choćby króciutkiego przypisku redakcji tłumaczenia. Rozdział następny zawiera m. in. paragrafy: „z czego zbudowane są jądra atomów“, „O promieniotwórczości neutronu“, „Siły jądrowe“. Omówiono w także model kroplowy i przedstawiono poglądy na mechanizm reakcji jądrowych. Dwa ostatnie rozdziały książki dotyczą rozszczepienia jąder reakcji łańcuchowych, reaktorów jądrowych i ich zastosowań.

W układzie tego bogatego materiału dostrzega się troskę autora o przedstawienie fizyki jądra atomowego w jej historycznym rozwoju, o ukazanie jej dynamiki.

Korsunski zwraca często uwagę czytelnika na powiązanie wzajemne różnych odcinków badań, pokazuje drogi wiedzące badacza od jednego odkrycia do dalszych. Niekiedy zatrzymuje się dłużej na jakimś etapie i barwnie opisuje dzieje odkrycia, malując trudności i przeszkody, jakie piętrzą się na drodze uczonego, ze swadą godną literata przedstawia jego porażki i triumfy. Te właśnie stronicie książki decydują o jej uroku, nadają jej rumieńców życia, czynią jej lekturę chwilami pasjonującą. Opisy badań Becquerela, historia odkrycia radonu, dzieje pierwszych badań nad promieniotwórczością wzbudzoną obfitują w momenty dramatycznego niemal napięcia. Bez uderzenia w patetyczne struny prostymi środkami wyrazu udaje się niekiedy Korsunskiemu obdarzyć czytelnika cząstką tego wzruszenia, jakie rodzi poznanie nowego zjawiska. Dokonać tego może chyba tylko ten autor, który sam podobne wzruszenia przeżywał w laboratorium.

Za zasługę autora książek popularnonaukowej należy poczytać bardzo umiarkowane i oględne używanie narzędzia matematycznego. Wzorów jest tu bardzo niewiele i to tylko zupełnie proste i wyczerpująco objaśnione. Rysunki dobrane zostały również trafnie. Są one przejrzyste i stanowią dobre uzupełnienie tekstu. Na uwagę zasługuje także częste podawanie nazwisk autorów ważniejszych prac omawianych w książce. Szczególnie dobitnie podkreślona została rola fizyków radzieckich.

Do obowiązków recenzenta należy wytknięcie usterek książki. Możemy na ten temat powiedzieć tylko bardzo niewiele. Wydaje się że nie jest uzasadnione, iż na opis generatora udarowego, który dzisiaj nie odgrywa w fizyce jądra atomowego praktycznie żadnej roli, poświęcono więcej miejsca niż na omówienie tak ważnego akceleratora, jak cyklotron. Natomiast zbyt pobieżnie i lakonicznie potraktowane zostały zastosowania promieniotwórczości wzbudzonej. Kilka mocno już wytartych od częstego użycia przykładów tych zastosowań, podanych przez autora, oraz także fotografia fosforu w liściach i owocach pomidora na pewno nie nasyci ciekawości czytelnika.

Podobnie inna sprawa. W paragrafie noszącym tytuł: „Metody obserwacji neutronów“ znajdujemy jedynie opis metody liczenia odskoków protonowych w komorze Wilsona i wzmiankę, że „później wynaleziono metody inne — prostsze a zarazem lepsze“. To za mało, jak na obszerną książkę popularną o jądrze atomowym.

Należy tu również sprostować pewną, całkiem zresztą drobną nieścisłość historyczną: stosunek e/m cząstek beta wyznaczyli po raz pierwszy nie małżonkowie Curie, lecz Dorn i niezależnie od niego Becquerel.

Na stronicy 246 znajdujemy zdanie: „Bardzo często przemiana jądra, które wychwytiło neutron, może zachodzić różnymi drogami (zależnie od energii bombardującego neutronu)“. Oczywiście wstawka w nawiasie, której zresztą nie znajdujemy w oryginale rosyjskim, jest dodatkiem niepotrzebnym, gdyż i przy danej energii neutronów mogą przebiegać równocześnie konkurujące ze sobą rozmaite reakcje jądrowe.

Tłumaczenie książki zostało dokonane zupełnie poprawnie, dobrym językiem. Oszcędne przypiski tłumacza są celne i użyteczne. Książkę wydano starannie. Fotografii, lepsze i w większej ilości niż w oryginale, są dużą ozdobą książki. Należy jedynie ubolewać nad tym, że cena jej jest bardzo wysoka, 32 zł 50 gr wobec 3 zł, jakie płaci w Polsce nabywca oryginału rosyjskiego. Szkoda również, że ta niewątpliwie dobra książka popularna ukazała się w polskim tłumaczeniu dopiero w cztery lata po jej pierwszym rosyjskim wydaniu, podczas gdy w kraju jej autora zdążono w tym czasie wypuścić aż cztery wydania.

Z. Wilhelmi

Józef Domanus — Nowe kierunki rozwoju techniki rentgenowskiej, PWN 1952, str. 94

Praca J. Domanusa z całości obszernego zakresu zagadnień naukowych, technicznych i lekarskich, jakie związane są z zastosowaniami promieni X, omawia jeden tylko dział, mianowicie dział budowy aparatów rentgenowskich, stosowanych w medycynie i przemyśle. Na podstawie obszernej literatury, cytowanej na końcu książki, oraz własnego doświadczenia na terenie Instytutu Elektrotechniki omawia autor nowe ulepszenia w konstrukcjach aparatów rentgenowskich, stosowanych w medycynie i technice przemysłowej. Autor postawił sobie za zadanie takie przedstawienie całości omawianych zagadnień, aby książka mogła być również pożyteczna przy produkcji krajowej sprzętu rentgenowskiego, przeznaczonego dla służby zdrowia i rozwijającego się przemysłu.

Książka obejmuje dwa zasadnicze działy: radiologia lekarska i radiologia przemysłowa. W dziale radiologii lekarskiej mamy omówione następujące zagadnienia: radiografia, radioskopia i terapia rentgenowska. Specjalny rozdział poświęcony jest planowaniu aparatów produkcji krajowej. Nasuwa się uwaga ogólna dotycząca wszystkich działów książki: w opisach urządzeń oraz stosowanych metod pracy zbyt mało, a czasami wcale nie poświęcono uwagi podbudowie zjawiskowej omawianych zagadnień. Z treści książki widzimy, iż zasadnicza linia rozwoju w konstruowaniu aparatów rentgenowskich dni dzisiejszego idzie w dalszym ciągu w kierunku otrzymywania promieniowania X o dużym natężeniu i o dużej przenikliwości. Jeden i drugi cel jest osiąganym przez stosowanie coraz to wyższych napięć.

Dość dużo miejsca poświęca autor radiografii i radioskopii lekarskiej, ujmując te zagadnienia rzetelnie, w oparciu o obszerną współczesną literaturę tej dziedziny badań, jednakże czasem występują pewne niejasności. Tak np. opis aparatu soczewkowo-zwierciadłowego Schmidta, łącznie z podanym rysunkiem, nie pozwala zorientować się w istocie zagadnienia, które związane jest z usuwaniem występującej przy powstawaniu obrazu aberacji sferycznej. Mówi się o płycie poprawczej nie wyjaśniając zasady jej działania. Znajdujemy kilkakrotnie wzmiankę o zastosowaniu tzw. czasownika fotoelektrycznego, lecz szkoda, że nie ma zwięzłego opisu zasady jego działania; jest jedynie odsyłacz do odpowiedniej broszury autora. Podrozdziały omawiające przyrząd do badania przewodu pokarmowego oraz technikę zdjęć angiokardiograficznych są bardzo ogólnikowe. W pewnych przypadkach autor zdaje sobie sprawę z konieczności omawiania podstaw fizycznych rozpatrywanego zjawiska, np. tam, gdzie wyjaśniane są właściwości ekranów fluoryzujących, autor uważa za konieczne bliższe omówienie budowy oka i jego fizjologicznych właściwości. Jednakże stosunkowo za wiele miejsca poświęca temu zagadnieniu, nie biorąc pod uwagę, iż jest ono dobrze znane lekarzom, a nawet przeciętnemu czytelnikowi. Ujawnia się tu dysproporcja w traktowaniu tematów. Niektóre z nich ujmuje porównując od podstaw, w innych natomiast zakłada istnienie dużego zasobu wiadomości czytelnika, np. przy omawianiu możliwości wzmacniania obrazów zakłada autor znajomość pojęcia fluktuacji i pewnego zrozumienia zasad tej teorii. Próby omówienia fizycznej strony zagadnień nie zawsze są fortunate. I tak np. usiłując opisać w sposób zwięzły istotę zjawisk fluorescencji i fosforescencji ujmuje je autor zbyt powierzchownie i nieściśle; przyjęta przez autora terminologia jest niejednokrotnie różna od przyjętej w fizyce (np. zamiast natężenie prądu użyte jest wyrażenie „prąd“). Jako przykład nieściśłości naukowej, spotykanej w pracy Domanusa, możemy zacytować urywek ze s. 24, gdzie czytamy: „potrzebne są olbrzymie ilości promieniowania X do wywołania fluorescencji“. Jest oczywiste, iż nie można tu stosować wyrażenia „ilość promieniowania“

Dla podkreślenia zalet książki należy zaznaczyć, iż w sposób bardzo ładny i poglądowy przedstawił autor zasadę wzmacniania elektronowego obrazów na ekranie fluoryzującym. W pewnych przypadkach jednak określenia są nieścisłe. Tak np. omawiając rozwiązania praktyczne tej kwestii używa autor słowa „lampa“ dla określenia zespołu: lampa rentgenowska i urządzenie wzmacniające obrazy.

We współczesnej terapii rentgenowskiej dla utrzymania wiązek wnikających w głąb tkanki stosuje się napięcia rzędu 1 i więcej megawoltów. Autor opisuje różne rodzaje generatorów wysokich napięć od 1 do kilkudziesięciu milionów woltów. Szeregując je według rosnących napięć mamy tu opisane: generator Van de Graaffa, generator o transformatorze rezonansowym, betatron, synchrotron; w opisie pominięty jest natomiast akcelerator liniowy stosowany już w lecznictwie. Autor poświęca opisowi tych generatorów zbyt wiele miejsca, bo aż 37 stron z 89 stron objętości całej książki. Objasnienia budowy nie są przejrzyste, roją się od wielu technicznych szczegółów, które mogłyby się przydać jedynie konstruktorowi, a przecież omawiana książka nie może być uważana za dzieło źródłowe w tej mierze i do takiego tytułu zresztą nie pretenduje. Te same uwagi można uczynić pod adresem rysunków, które nie ułatwiają zrozumienia zasady działania reprezentowanych przyrządów. Opis synchrotronu jest bardzo zwięzły, nie celowe jest zatem wprowadzanie wzorów matematycznych dla wyjaśnienia zasady synchronizacji. Tutaj, jak i w innych miejscach tej książki, sens fizyczny zjawiska gubi się w nadmiernej liczbie szczegółów technicznych, utrudniających technikowi, inżynierowi i lekarzowi, dla których podręcznik jest głównie przeznaczony, uchwycenie zasadniczej idei przyrządu. Bardzo niewiele uwagi poświęca autor opisowi lamp rentgenowskich megawoltowych; nie jest dość mocno podkreślona ich zasadnicza cecha charakterystyczna, a mianowicie, że są to lampy o tzw. wydrążonej anodzie, jak również wyjaśniona konieczność dzielenia rury przyspieszającej lampy megawoltowej na segmenty, umożliwiające równomierny rozkład pola elektrycznego wzdłuż lampy. Przy omawianiu właściwości promieni X otrzymywanych za pomocą źródeł o wysokich napięciach autor nazywa je promieniowaniem megawoltowym, przy czym zaznacza, że pewnymi właściwościami odróżniają się one od zwykłych promieni Roentgena. Takie ujęcie nie jest ani dydaktyczne ani naukowo słuszne, bo czytelnikom nie orientującym się w zagadnieniu nasunie się przypuszczenie, że istnieje jakieś odmienne od rentgenowskiego „promieniowanie megawoltowe“.

Radiologia przemysłowa obejmuje $\frac{1}{3}$ całości podręcznika wobec $\frac{2}{3}$ poświęconych radiologii lekarskiej. Ten stosunek treści poświęconej obu działom wyraźnie mówi o upośledzeniu tematu pierwszego. Wrażenie to nie zaciera się nawet po uwzględnieniu uwagi autora wypowiedzianej we wstępie do działu drugiego, gdzie jest podkreślane podobieństwo lamp przemysłowych i lekarskich, terapeutycznych. Tak ważny warunek konstrukcyjny lamp lekarskich i przemysłowych, jak małe wymiary ogniska, nie jest dostatecznie wyraźnie i mocno uwypuklony. Dla uzupełnienia opisu różnych typów lamp autor omawia w osobnym rozdziale zasady rentgenografii udarowej; ciekawe to zagadnienie jest potraktowane w sposób przystępny i poglądowy.

Książka zawiera dość dużo wykresów, ale w większej mierze są to wykresy zbyt specjalne, nadające się do zbioru tablic fizycznych, z których czerpie się dane w razie potrzeby. W książce, która ma za zadanie zorientowanie czytelnika w istocie i rozmiarach zagadnienia, nadmiar tablic i wykresów jest czynnikiem nużącym i raczej utrudniającym osiągnięcie zamierzonego celu.

Dotadnią cechą książki Domanusa jest podanie dość obszernej bibliografii omawianego przedmiotu, która w razie potrzeby ułatwi czytelnikowi rozszerzenie i pogłębienie wiadomości z zagadnienia specjalnie go interesującego. T. Dryński.

Polska Akademia Nauk

W dniu 18 maja odbyło się IX naukowe zebranie Wydziału III Polskiej Akademii Nauk, na którym były referowane następujące prace z fizyki:

J. Werle — „Zagadnienie potencjałów równoważnych w klasycznych równaniach ruchu“. (Praca zgłoszona przez akademika L. Infelda)

H. Niewodniczański i M. Wielowieyska — „Promieniowanie gamma ThD, energii 3,20 MeV wyznaczone metodą emulsji fotograficznych“. (Praca zgłoszona przez akademika H. Niewodniczańskiego).

W części organizacyjnej zebrania sekretarz Wydziału podał do wiadomości, że dla pobudzenia młodych pracowników naukowych do jak najbardziej owocnej działalności, zwłaszcza w dziedzinach wiedzy szczególnie ważnych, PAN przewiduje zorganizowanie w ciągu bieżącego i przyszłego roku ogłaszania konkursów i ustanawiania nagród imienia wybitnych uczonych polskich jak: Kopernik, Skłodowska-Curie, Olszewski, Wróblewski i inn.

W dniu 22 czerwca odbyło się X zebranie naukowe Wydziału III Polskiej Akademii Nauk, na którym referowano następujące prace z fizyki:

H. Niewodniczański i M. Wielowieyska — „Rozkład kątowy fotoneutronów z berylu wyznaczony metodą emulsji fotograficznych“. (Praca zgłoszona przez akademika H. Niewodniczańskiego).

B. Buras i A. Zaręba — „Przewodnictwo fotoelektryczne warstw foto-czułych z siarczku ołowiu i siarczku ta-

lu pod wpływem promieni X“. (Praca zgłoszona przez akademika S. Pieńkowskiego).

W dniu 10 lipca odbyło się XI zebranie Wydziału III Polskiej Akademii Nauk. Porządek dzienny obejmował sprawozdanie z działalności Wydziału w I półroczu 1953 r. oraz plan badań na rok 1953/4.

Działalność Wydziału Nauk Matematyczno-Fizycznych Akademii Nauk ZSRR

Zeszyt 3 czasopisma *Wiestnik Akademii Nauk SSSR* zawiera sprawozdanie sekretarza Prezydium Akademii akademika A. W. Topczijewa z działalności Akademii Nauk ZSRR w roku ubiegłym.

Plan prac badawczych Wydziału Nauk Matematyczno-Fizycznych przewidywał opracowanie 281 tematów. Z tego nie opracowano 13 tematów. Na szczególną uwagę zasługują osiągnięcia w zakresie badań budowy materii w Instytucie Fizycznym Akademii Nauk im. P. N. Lebediewa oraz w zakresie badania własności materii w najniższych temperaturach.

Objawem wysoce znamienym dla świadomości, że styl i sprawność działalności Wydziału powinny być ciągle doskonałe, są śmiałe uwagi krytyczne zawarte w sprawozdaniu. Podkreśla się, że planowanie badań wciąż jeszcze nie jest na właściwym poziomie i że plan Wydziału jest w praktyce niczym innym jak wynikiem zsumowania planów poszczególnych instytutów. Kluczowemu zagadnieniu kadr nie poświęca się do-

syć uwagi. Na przykład uczeni tej miary, co akademicy M. A. Leontowicz, W. A. Fock, G. S. Landsberg i członek korespondent I. E. Tam m nie mają w ogóle aspirantów. Wielu innych poważnych uczonych przyjęło po jednym aspirancie.

Dzięki takiej swobodnej i otwartej krytyce braki i niedociągnięcia mogą być skutecznie ujawniane i usuwane.

Zebranie laureatów nagrody Nobla

Od kilku lat urządzone są w Lindau (Bawaria) zebrania laureatów nagrody Nobla celem nawiązania i podtrzymania kontaktu między najwybitniejszymi przedstawicielami nauk ścisłych a ludźmi, których praca zawodowa oparta jest na wynikach badań tych uczonych. Laureaci wygłaszają odczyty przystosowane do potrzeb tego typu słuchaczy, dając przegląd wyników swoich prac.

W roku bieżącym zebranie takie odbyło się w dniach od 29 czerwca do 2 lipca pod protektorem hr. Lennarta Bernadotte i było poświęcone fizyce. Na program zebrania złożyły się następujące odczyty: prof. M. von Laue — „Interferencje w promieniowaniu Roentgena“, prof. G. von Hevesy — „Biochemiczne skutki promieniowań jonizujących“, prof. O. Hahn — „Nowoczesna chemia“, prof. C. F. Powell — „Wysokie loty balonami wolnymi“, prof. F. Soddy — „Odkrycie naturalnych przemian pierwiastków promieniotwórczych“, prof. P. A. M. Dirac — „Mechanika kwantowa i eter“, prof. H. Yukawa — „Poszukiwanie jednolitej teorii cząstek elementarnych“, prof. W. Heisenberg — „Postępy i trudności kwantowej teorii cząstek elementarnych“.

Nagroda Kossutha

Rząd węgierski przyznaje corocznie nagrody Kossutha za wybitne osiągnięcia w nauce, technice i medycynie. W r. 1953 nagrodę Kossutha w wysokości 20000 forintów otrzymał Prof. K. Nowobacki

(Budapeszt) za prace w dziedzinie teorii kwantowych.

Doświadczenia z bombą wodorową w ZSRR

Jak doniosła Agencja TASS, na terenie Związku Radzieckiego został około połowy sierpnia wywołany doświadczalny wybuch bomby wodorowej. Wskutek wywołania potężnej reakcji termojądrowej nastąpił wybuch o bardzo wielkiej energii, wielokrotnie przekraczającej energię wyzwalaną przez bomby atomowe (to jest uranowe lub plutonowe).

Podany przez Agencję TASS komunikat zawiera oświadczenie, że rząd ZSRR zdecydowanie stoi na stanowisku, któremu dał już niejednokrotnie wyraz, wysuwając propozycje zmierzające do zakazu stosowania broni atomowej i innych rodzajów broni masowej zagłady oraz do ustanowienia w ramach Organizacji Narodów Zjednoczonych ścisłej kontroli nad przestrzeganiem tego zakazu.

Plan pięcioletni CEA

W lipcu roku ubiegłego parlament francuski uchwalił ustawę o pięcioletnim planie prac Komisariatu Energii Atomowej (CEA) na okres 1953—1957.

CEA utworzony w r. 1945 ma już za sobą poważne osiągnięcia. Pierwszym komisarzem, który najwięcej położył zasług przy zorganizowaniu instytucji i kierowaniu jej działalnością w najtrudniejszym okresie, był najwybitniejszy francuski specjalista w dziedzinie fizyki jądrowej, F. Joliot-Curie. Po jego usunięciu pod naciskiem amerykańskim z powodu działalności w Światowym Komitecie Obrońców Pokoju na stanowisko komisarza został powołany F. Perrin.

Pierwszy na kontynencie europejskim reaktor jądrowy „ZOE“ był zbudowany przez CEA pod kierownictwem F. Joliot-Curie i zaczął działać w grudniu r. 1948. W tym samym czasie zdecydowano zorganizowanie w miejscowości

Saclay wielkiego Centrum Studiów Jądrowych, które obecnie jest już czynne. ZOE ma charakter reaktora doświadczalnego. Zawiera on tlenek uranu oraz, jako moderator, ciężką wodę. Ze względu na swoje bardzo proste urządzenie chłodzące ZOE jest reaktorem małej mocy (5kW). W roku ubiegłym zaczął działać w Saclay drugi reaktor, noszący oznaczenie *E. L. 1*, zawierający uran metaliczny i ciężką wodę, chłodzony prądem sprężonego azotu. Moc reaktora *E. L. 1* ma wynosić między 1000 a 1500 kW. Do badań podstawowych z fizyki jądrowej Centrum w Saclay dysponuje generatorem elektrostatycznym typu Van de Graaffa i cyklotronem. Przy energii około 4 MeV w generatorze Van de Graaffa uzyskano prąd jonowy o natężeniu 300 μ A. Specjalne urządzenia pozwalają otrzymać monoenergetyczną wiązkę jonów z dokładnością paruset eV. Cyklotron ma elektromagnes o średnicy 160 cm, wazący 270 ton, z czego rdzeń waży 250 ton, a miedziane uzwojenia 20 ton. Końcowa energia jonów przyspieszanych w cyklotronie dochodzić ma do 25 MeV.

Na okres pięciolatki 1958—1957 ustawa przewiduje wydatki na prowadzenie dalszych prac CEA w ogólnej sumie 37,7 miliardów franków. Plan pięcioletni opracowany był w oparciu o założenie, że ma to być w zasadzie ostatni okres, w którym zagadnienie energii atomowej jest wyłącznie przedmiotem studiów i że celem, jaki sobie należy postawić, jest, aby w końcu r. 1957 stanąć bezpośrednio przed realizacją zastosowań energii atomowej w skali przemysłowej.

Uznano, że bardziej wskazane niż budowanie wielkich urządzeń do rozdzielania izotopów uranu celem wzbogacenia uranu w izotop rozszczepialny 235 będzie zmontowanie reaktorów tzw. pierwotnych, czyli produkcyjnych, z których można będzie otrzymywać pluton jako materiał na reaktory wtórne, mające być źródłami użytecznej energii. Projek-

tuje się dwa duże reaktory pierwotne uranowo-grafitowe G 1 i G 2. G 1 o mocy 40 000 kW ma działać z pełną wydajnością w r. 1957 i do końca tego roku wydać około 15 kg plutonu. Będzie on chłodzony prądem powietrza. G 2 niezależnie od swojej funkcji jako reaktor produkcyjny ma również być eksploatowany jako źródło energii, gdyż sprężone gazy, którymi będzie chłodzony, mają oddawać używane ciepło baterii kotłów parowych zasilających turbiny.

Sukces tych zamierzeń w wielkiej mierze zależy od postępów w technologii tworzyw używanych w budowie reaktorów. W związku z tym przewiduje się obszerny program prac nad zagadnieniami wchodzącymi w zakres metalurgii i ceramiki. Obok ZOE i *E. L. 1* ma być zbudowany specjalnie do tych prac jeszcze jeden reaktor doświadczalny (uranowy z ciężką wodą) pod nazwą *E. L. 3* z możliwie jak największą gęstością strumienia neutronowego.

Oczywiście wiele uwagi zwraca się na zagadnienie zaopatrzenia w minerały zawierające uran. Prowadzi się intensywne poszukiwania złóż uranonośnych zarówno we Francji, jak i na terytoriach zamorskich Unii Francuskiej. Już obecnie zakłady w Bouchez przetwarzają rudy pochodzenia francuskiego.

Drugim problemem jest pokrycie rosnącego zapotrzebowania na ciężką wodę. Planuje się rozpoczęcie jej produkcji, aby przełamać dotychczasowy monopol firmy norweskiej.

Najważniejszym jednak warunkiem rozwoju fizyki jądrowej i postępu technicznego w dziedzinie praktycznych zastosowań jej osiągnięć jest przygotowanie odpowiedniej kadry specjalistów fizyków i inżynierów. Plan pięcioletni przewiduje szeroko pomyślaną akcję szkolenia przyszłych pracowników naukowych i technicznych, częściowo w samym CEA, częściowo zaś w zakładach pośrednio związanych z pracami CEA.

Konferencja na temat ciała stałego

Jak już donosiliśmy, tegoroczne wiosenne zebranie brytyjskiego Towarzystwa Fizycznego odbyło się w Uniwersytecie w Leeds. Przewodniczył prezes Towarzystwa prof. R. Whiddington. Tematem referatów i dyskusji były „Niektóre aspekty fizyki ciała stałego“. W konferencji wzięło udział około 180 osób.

Na pierwszym posiedzeniu zajmowano się zagadnieniem krzywych magnetyzacji.

Wygłoszono następujące referaty: prof. E. C. Stoner (Leeds) — „Krzywe magnetyzacji a ogólna charakterystyka ferromagnetyka“, prof. L. F. Bates (Nottingham) „Metody pomiaru małych zmian temperatury towarzyszących magnesowaniu prętów ferromagnetycznych w słabych i średnich polach“, dr T. S. Tebble (Leeds) — „Eliminacja składowej nieodwracalnej przy pomiarach zjawiska magneto-kalorycznego“, K. L. Hunt (Leeds) — „Postać elektronowej teorii ferromagnetyzmu uwzględniająca wyrazy z czwartą potęgą namagnesowania“.

Tematem ogólnym drugiego posiedzenia była teoria pasmowa metali. Prof. H. Jones (Londyn) wygłosił referat wprowadzający w temat przeprowadzając krytyczny przegląd założeń teorii, Dr E. P. Wohlfarth (Londyn) mówił o metodzie przybliżeń do wyznaczenia formy całkowitej energii metalu opartej na przybliżeniu Blocha. Dr F. E. Hoare (Leeds) przedstawił wyniki pracy doświadczalnej nad własnościami magnetycznymi i elektronowymi stopów pallad-srebro, pallad-rod, platyna-iryd i platyna-złoto. Dr P. Rhodes (Londyn) omówił zależność podatności magnetycznej i ciepła właściwego elektronowego od temperatury na podstawie rozkładu gęstości stanów. E. W. Elcock (Leeds) dał krótki opis zależności niezmiennej składowej podatności diamagnetycznej metali i stopów od ich struktury elektronowej.

Tematem ostatniego posiedzenia były „Luminescencja i ferroelektryczność“. Dr J. van Santen (Eindhoven) przedstawił na gruncie teorii pasmowej własności doskonałych i czystych niemetalicznych ciał stałych oraz wpływ zanieczyszczeń na te własności. Dr E. E. Schneider (Newcastle) referował zagadnienie mozaikowej budowy pojedynczych kryształów, J. Ewles (Leeds) zdał sprawę z badań prowadzonych obecnie w Leeds nad optycznymi i elektrycznymi własnościami fosforów, dr L. E. Cross mówił o ferroelektryczności w ciałach o typie strukturalnym perowskitu, a dr A. F. Devonshire o teorii ferroelektryków.

Konferencja dała sposobność uczestnikom pracującym w zbliżonych dziedzinach do wymiany myśli i poglądów. Prócz referatów i dyskusji ogólnych odbyło się wiele interesujących i pożytecznych dyskusji prywatnych.

Zjazd rentgenowski w Leningradzie

Zeszyt 2 tomu XVII serii fizycznej *Izwestij Akademii Nauk SSSR* (marzec — kwiecień 1953) zawiera referaty wygłoszone na IV wszechzwiązkowej konferencji w przedmiocie zastosowań promieni Roentgena do badań materiałów.

Konferencja, zwołana przez Komisję Rentgenografii Akademii Nauk ZSRR odbyła się w Leningradzie w dniach od 22 do 26 czerwca 1952. Poświęcona była zagadnieniom wprowadzenia w praktykę zakładów przemysłowych i instytutów bezpośrednio związanych z produkcją metod badania materiałów przy pomocy promieni Roentgena promieni elektronowych i promieni γ .

Poza tym przedmiotem konferencji było zagadnienie rentgenowskiej analizy strukturalnej odkształceń metali.

W pracach konferencji wzięło udział 595 delegatów. Odbyło się 8 posiedzeń plenarnych i 11 posiedzeń sekcji. Ogółem wygłoszono 51 referatów.

Wspomniany zeszyt *Izwestij Akademii Nauk SSSR* zawiera następujące z nich:

- G. W. Kurdjumow — „Słowo wstępne“,
- W. I. Archarow — „Rentgenografia strukturalna w służbie przemysłu metalowego“,
- G. S. Żdanow — „Metody rentgenowskie i ich zastosowanie w przemyśle chemicznym“,
- I. B. Borowski — „Zastosowania rentgenowskiej analizy widmowej“,
- Z. G. Pinski — „Zastosowanie elektronografii do badań materiałów“,
- D. B. Gogoberidze — „Pionierzy rosyjskiej rentgenografii“,
- A. N. Chłapowa — „O strukturze tlenków żelaza tworzących się w kotłach“,
- W. P. Czajłyj — „Rentgenowskie badania struktury warstw metalowych napylnych katodowo“,
- A. S. Iwoiłow — „Graficzna metoda określania odległości międzypłaszczyznowych z rentgenogramów proszków“,
- A. Z. Żmudzki — „Rentgenowska analiza strukturalna na dużych odległościach w szeroko rozbieżnych wiązkach“,
- W. I. Kasatoczkin i B. W. Łukin — „Metoda rentgenograficzna wyznaczania uporządkowania cząsteczkowego w amorficznych polimerach“,
- M. A. Błochin — „Zastosowanie metody fotometrycznej do pomiarów natężenia w widmach rentgenowskich“,
- A. I. Froiman — „O niektórych właściwościach metody analizy rentgenowskiej opartej na zastosowaniu liczników“,
- K. M. Gorbunowa i N. A. Szyzjakow — „Elektronograficzne badanie elektrolitycznie osadzonych warstw nikiel“,

W. I. Kasatoczkin, E. J. Zołotarijewskaja i B. W. Łukin — „Elektronograficzne badania składu węgla i antracytów“,

K. I. Narbutt — „Uniwersalny krótkofalowy spektrometr rentgenowski z bezpośrednim odczytywaniem długości fali linii widmowych“,

G. O. Bagdykjan — „Przemysłowy typ elektronografu EM-4“.

Reaktor NRX

Według informacji podanej przez czasopismo *Discovery* działanie reaktora w Chalk River (Kanada) musiało być przerwane na kilka tygodni ze względu na wydzielanie i przedostawanie się na zewnątrz reaktora stosunkowo znacznych ilości ciał promieniotwórczych, co przedstawiało groźne niebezpieczeństwo.

Przy sposobności *Discovery* podaje szereg ciekawych szczegółów o tym reaktorze. W kołach specjalistów kanadyjski reaktor z ciężką wodą, znany pod nazwą NRX, ma już wyrobioną sławę. Z punktu widzenia techniki budowy reaktorów jest on rzeczywiście nadzwyczaj interesujący. W roku ubiegłym sir John Cockroft wyraził się, że NRX jest najlepszym reaktorem na świecie i prawdopodobnie pozostanie nim przez najbliższe lata.

Reaktor NRX, znajdujący się w kanadyjskim ośrodku badań w Chalk River, 125 mil na północ od Ottawy umożliwił szereg badań w dziedzinie fizyki jądrowej, które byłyby nie do przeprowadzenia z innym reaktorem.

W reaktorach zawierających uran naturalny przez rozszczepianie jąder U^{235} wytwarzane są prędkie neutrony, których energia musi być zredukowana do poziomu energii termicznych, aby zmniejszyć prawdopodobieństwo pochłaniania ich przez U^{238} . Osiąga się to, jak wiadomo, przy pomocy tzw. moderatora. We wszystkich istniejących dotychczas reaktorach moderatorem jest albo grafit, albo ciężka woda. W reaktorach budowa-

nych w Stanach Zjednoczonych i w Wielkiej Brytanii używa się z reguły moderatorów grafitowych, gdyż pozwala to na osiągnięcie lepszej wydajności wytwarzania plutonu. W Kanadzie zajęto się natomiast pracą nad reaktorami z ciężką wodą. Najpierw zbudowano reaktor niskiej energii ZEEP, aby uzyskać doświadczenia potrzebne do zaprojektowania reaktora NRX. Reaktorowi z ciężką wodą można nadać znacznie mniejsze rozmiary, co jest jego wielką zaletą w porównaniu z reaktorami z grafitem, szczególnie że pozwala to osiągnąć odpowiednio większy strumień neutronów w stosunku do mocy. Reaktor NRX przy mocy 10 megawatów daje maksymalny strumień 6×10^{13} neutronów/cm².sek., co jest od dziesięciu do dwudziestu razy więcej, niż otrzymuje się w reaktorach z grafitem.

Reaktor NRX składa się z naczynia w kształcie walca o średnicy 8 stóp i wysokości 10 stóp zawierającego ciężką wodę i ze 176 rurek zanurzonych pionowo w tym naczyniu i zawierających pręty uranowe, chłodzone płynącą przez rurki wodą z rzeki Ottawa. Naczynie otoczone jest pasem grafitowym jako reflektorem, od którego odbijają się neutrony uchodzące z reaktora i powracają znowu do niego. Na zewnątrz pasa grafitowego jest pierwsza osłona stalowa, a poza nią grubsza osłona betonowa. Celem ich jest pochłanianie uciekających neutronów i promieniowania, tak aby obsługa mogła pracować bez narażania się na niebezpieczeństwo. Całkowita średnica reaktora wynosi 30 stóp.

Kierowanie działaniem reaktora jest proste. Reakcję łańcuchową rozpoczyna się przez pompowanie ciężkiej wody do naczynia reaktorowego aż do pewnego poziomu krytycznego. Moc reaktora stopniowo narasta i zostaje ostatecznie ustalona przez odpowiedni dobór poziomu ciężkiej wody. Subtelne dostrojenie odbywa się za pomocą pochłaniającego powolne neutrony pręta kadmowego. Pod-

czas normalnego działania reaktora jest on sterowany samoczynnie. Ruchy pręta kadmowego zależne są od prądu biegnącego przez odpowiednio umieszczoną komorę jonizacyjną, wrażliwą na neutrony. Pozwala to na utrzymanie mocy reaktora na poziomie stałym w granicach wahań $1/2\%$. Na wypadek niepożądanych zaburzeń w działaniu reaktora pręty pochłaniające neutrony mogą być wsunięte do naczynia reaktorowego za pomocą sprężonego powietrza, przez co reaktor zostałby natychmiast zatrzymany.

Do naświetlenia różnych substancji neutronami z reaktora istnieją specjalne urządzenia. Substancje, które wymagają wielkiego strumienia neutronowego, jak np. kobalt, są naświetlane wewnątrz centralnego naczynia reaktorowego. Wiele radioizotopów można jednak otrzymać w dostatecznych ilościach wykorzystując neutrony uchodzące z centralnego naczynia. W tym celu umożliwione jest wsuwanie próbek poprzez osłony i reflektor grafitowy aż do ścianki naczynia. Próbki mogą być tam umieszczane i po naświetleniu wyciągane bez przerywania działania reaktora.

Do doświadczeń, w których potrzebne są skolimowane wiązki neutronów lub promieni γ , służy sześć otworów w osłonach. Dwa walce grafitowe przechodzą również przez osłony i służą jako źródło neutronów termicznych. Strumień neutronowy osiągnięty w reaktorze NRX jest największy z dotychczas otrzymanych w jakimkolwiek reaktorze. Pozwoliło to na przeprowadzenie badań skutków działania neutronów na różne tworzywa używane do budowy reaktorów, co miało wielkie znaczenie dla postępu techniki reaktorowej.

Dzięki wielkości strumienia neutronowego można było podjąć przemysłową produkcję ciał promieniotwórczych w nie otrzymywanych dotychczas stężeniach, np. Co⁶⁰ używanego w terapii i radiografii zamiast radu jako źródła przenikliwych promieni γ . Osiemnastomiesięczne

naświetlanie w wielkim strumieniu neutronowym w reaktorze NRX pozwala wytworzyć próbki o aktywności właściwej 35 cur/g. Bryłki kobaltowe o natężeniu promieniowania 1000 cur były wytwarzane dla szpitali kanadyjskich i używane w terapii raka.

Prace nad nowym reaktorem NRU, większym i lepszym niż NRX, są już rozpoczęte.

Defektoskopia ultradźwiękowa w ZSRR

W Moskwie odbył się zjazd poświęcony defektoskopii ultradźwiękowej i niektórym innym zagadnieniom ultraakustyki. Zjazd zwołany był przez Komisję Akustyki Akademii Nauk ZSRR i wzbudził wielkie zainteresowanie w kręgach naukowych i technicznych. Udział wzięli przedstawiciele ministerstw, zakładów przemysłowych, instytutów naukowo-badawczych i wyższych uczelni. Z 15 wygłoszonych referatów 9 poświęconych było defektoskopii ultradźwiękowej, a pozostałe 6 — innym zagadnieniom. Szczególne zainteresowanie wzbudziły pokazy różnych aparatów ultradźwiękowych, opracowanych i wyprodukowanych w kraju. Wysoka jakość kontroli produkcji przy pomocy defektoskopii ultradźwiękowej zaznaczyła się bardzo wyraźnie, jak również wyższość tej metody nad innymi będącymi dotychczas w powszechnym użyciu. W toku ożywionych dyskusji, jakie wywiązywały się po referatach, uczestnicy zjazdu wysunęli szereg cennych uwag co do dalszego rozwoju defektoskopii i innych metod ultraakustycznych oraz co do ich wprowadzania jako narzędzi badań naukowych i technicznych.

Zjazd otworzył członek korespondent Akademii Nauk ZSRR N. N. Andriejew, przewodniczący Komisji Akustyki Akademii. Poszczególne referaty wygłosili:

S. J. Sokołow — „Obecny stan defektoskopii ultradźwiękowej“,

D. S. Szrajber — „O rozwoju ultradźwiękowych metod kontroli“,

N. N. Barysznikow — „O ultradźwiękowej metodzie kontroli stalowych wyrobów kutych“,

W. S. Sokołow — „Niektóre prace w dziedzinie defektoskopii ultradźwiękowej“,

B. M. Wuł — „Piezoelementy z tytanu baru“

A. S. Matwiejew — „O pewnych zastosowaniach defektoskopii ultradźwiękowej“,

J. B. Bogosłowski — „Defektoskop ultradźwiękowy“,

M. R. Gubanowa — „Ultradźwiękowa metoda kontroli tarcz szybkoobrotowych“,

W. W. Rachmanow — „Ultradźwiękowa metoda kontroli szwów nitowniczych“,

N. W. Chinczenko — „Ultradźwiękowa defektoskopia części już zmontowanych przyrządów“

J. N. Sztrimer — „Zastosowanie ultradźwięków do wykrywania defektów szyn“,

L. M. Brechowski — „Rozpraszanie ultradźwięków na powierzchniach chropowatych“,

B. D. Tartakowski — „Teoretyczne i doświadczalne badania ogniskowania ultradźwięków przez soczewki i warstwy przejściowe“,

B. B. Kudriawcew — „Zastosowanie ultradźwięków w badaniach układów fizyko-chemicznych i ich przemian“,

I. E. Elpiner — „O biologicznym działaniu fal ultradźwiękowych“.

N. N. Dołgopółow — „Zastosowania ultradźwięków w chemii i technologii“.

Zjazd powziął szereg uchwał, w których stwierdzając wysoki poziom dotychczasowych osiągnięć naukowych i technicznych w dziedzinie ultradźwięków — zalecił prace nad dalszym rozwojem ultraakustyki i rozszerzenie zakresu jej zastosowań w badaniach naukowych, w technice i w medycynie. Postanowiono

również zwrócić się do Komisji Akustyki Akademii Nauk ZSRR o wydanie zbioru prac zjazdu.

Konferencja na temat budowy cząsteczkowej

Tegoroczne zebranie Francuskiego Towarzystwa Chemii Fizycznej w dniach 6—10 lipca w Paryżu miało charakter zebrania dyskusyjnego na temat ostatnich postępów w badaniach budowy cząsteczkowej.

Dyskusje nad poszczególnymi zagadnieniami były poprzedzane referatami wprowadzającymi: sir John Lennard-Jones (North Staffordshire) — „Ostatnie postępy w badaniach wiązań chemicznych“, prof. R. Mecke (Freiburg in Breisgau) — „Ostatnie postępy w dziedzinie spektroskopii“, prof. Roubine (Lille) — „Spektrografia mikrofalowa“, M. Grison (Bergerac) — „Badania rozmieszczenia atomów wodorowych w cząsteczce metodą dyfrakcji promieni X“, dr L. E. Sutton (Oxford) — „Dyfrakcja elektronowa“, prof. Y. Cauchois (Paryż) — „Widma promieniowania X“, dr G. E. Bacon (Harwell) — „Dyfrakcja neutronów“, dr M. Lederer (Paryż) — „Określanie budowy cząsteczek naturalnych substancji organicznych“.

Atlas widm pasmowych

Opracowanie atlasu widm pasmowych zostało podjęte na prośbę Międzynarodowej Unii Astronomicznej przez laboratorium astrofizyczne w Castel Gandolfo. Pierwszy tom („Widma cząsteczek dwuatomowych zawierających tlen“) powinien ukazać się wkrótce.

W miejsce niedawno zmarłego dra A. Gatterera kierownictwo laboratorium astrofizycznego w Castel Gandolfo objął dr J. Junkes.

„Problemy współczesnej fizyki“

Celem udostępnienia prac publikowanych w czasopiśmie zagranicznych sze-

rokiem kołom fizyków rosyjskich i w ogóle osobom interesującym się fizyką, wydawane jest w ZSRR czasopismo przekładowe *Problemy współczesnej fizyki*. W roku bieżącym charakter tego czasopisma uległ zmianie. Zamiast dotychczasowych publikacji referatowych ukazują się przekłady ważniejszych prac oryginalnych. Poszczególne, co miesiąc wydawane zeszyty zawierają zespoły artykułów związanych wspólną tematyką.

Wśród zagadnień objętych serią tegoroczną znajdują się między innymi emisja jonowa i elektronowa, ferromagnetyzm, powłoki jądrowe, fale radiowe w jonosferze, radioastronomia, półprzewodniki typu germanu i ich zastosowanie, zjawiska w soli Seignett'a, luminescencja, akustyka, metody doświadczalne fizyki jądra, mezony i nowe cząstki ciężkie, zjawisko Czerienkowa, reakcje jądrowe wielkich energii.

Bibliografia prac o licznikach G-M

Krótką, lecz użyteczną bibliografią prac na temat liczników Geigera-Müllera na fotony, publikowanych w okresie 1931—1950, została wydana przez U. S. National Bureau of Standards. Bibliografia zebrana przez J. E. Walkera, pracownika Oddziału Elektroniki National Bureau of Standards, zawiera 81 pozycji ułożonych alfabetycznie wg nazwisk autorów. Przy każdym tytule podane jest streszczenie autorskie lub wyjaśnienia redaktora. Bibliografia jest dość kompletna jeśli chodzi o publikacje angielskie i niemieckie, natomiast niestety publikacje rosyjskie, francuskie i włoskie podane są jedynie w wyborze.

Rozwój fizyki jądrowej w Indiach

Prace w dziedzinie fizyki jądrowej i promieniowania kosmicznego poczyniły w Indiach znaczne postępy od roku 1948, kiedy została powołana indyjska Komisja Energii Atomowej pod kierownictwem znanych fizyków H. J. Bhabhy, S. S. Bhatnagara i K. S.

Krishnana. Z programu prac prowadzonych w Indiach Komisja stanowczo wykluczyła prace nad rozwojem broni masowego zniszczenia. Natomiast prowadzi się intensywne poszukiwania złóż minerałów promieniotwórczych i organizuje się ich wydobycie i obróbkę. Zakłady przerabiające rudę uranową, wydobywaną na wybrzeżu Malabaru, już są czynne. Ocenia się, że zasoby rudy pozwolą w każdym razie na budowę reaktorów projektowaną na najbliższe lata. Pierwszy reaktor ma być zbudowany w okresie około dwóch lat.

Instytut Fizyki Jądrowej w Kalkucie dysponuje cyklotronem o średnicy 90 cm. Fizyczne obserwatorium wysokogórskie zostało ostatnio założone w Kaszmirze. W obserwatorium tym, jak również w pracowniach w Aligarh, Kalkucie, Bombaju i w Delhi, prowadzone są badania promieniowania kosmicznego. Przez terytorium Indii przechodzi równik magnetyczny, co jest jedną z przyczyn szczególnego zainteresowania fizyków indyjskich promieniowaniem kosmicznym. W pracowniach Tata Institute w Bombaju badany jest skład pierwotnego promieniowania kosmicznego, zderzenia ciężkich jąder i czasy życia mezonów na wielkich wysokościach. W Delhi zajęto się zagadnieniem zależności azymutalnej natężenia promieniowania kosmicznego i osiągnięto bardzo interesujące wyniki.

Badania promieni kosmicznych w Himalajach

Czasopismo *Nature* w zeszyte z 12 kwietnia br. podaje opis wyprawy w łańcuch Garwhal w Himalajach z roku 1951. Celem wyprawy były badania promieni kosmicznych metodą emulsji fotograficznych. Klisze były wystawione na promieniowanie kosmiczne na wysokości 18 400 stóp na przełęczy Mana na granicy Indii i Tybetu. W Himalajach istnieje wiele miejsc na wysokościach, do 20 000 stóp, stosunkowo łatwo dostęp-

nych, które by mogły służyć jako tymczasowe stacje przeznaczone do obserwacji promieniowania kosmicznego. Obok metody emulsji można by korzystać z aparatury elektronowej, o ile znalazłyby się fundusze na opłacanie tragarzy.

Wzorce izotopów promieniotwórczych

Cechowanie mierników promieniotwórczości dla różnych instytucji korzystających ze źródeł promieniotwórczych przeprowadza w Wielkiej Brytanii Centrum Badań Energii Atomowej w Harwell. Niezależnie od tego National Physical Laboratory wypuszcza wzorce izotopów promieniotwórczych. Około 15 października br. zostanie wypuszczony wzorzec jodu 131 w dwóch stężeniach: 1 μcur / 1 ml roztworu i 100 μcur / 4 ml roztworu. Dalsze wydania takichże wzorców będą następowały co pół roku — w połowie kwietnia i w połowie października. Wzorce jodu będą miały formę zalutowanych ampułek z roztworem. Wzorce fosforu 32 (100 μcur / 4 ml roztworu) mają być przygotowane na 15 czerwca i na 1 grudnia 1953. Termin wydawania wzorców kobaltu 60 ma być podany wkrótce.

Analiza widmowa krótkofalowych promieniowań X

National Bureau of Standards podaje, że pracownicy biura H. O. Wyckoff, J. W. Motz i W. Miller opracowali nowy typ spektrometru promieni X i γ , działającego na zasadzie analizy elektronów comptonowskich w polu magnetycznym. Spektrometr służy do badania widm w zakresie energii fotonów między 0,2 i 12 MeV. Przyrząd ten będzie użyteczny przy pomiarach natężenia i rozkładu widmowego promieniowania, wysyłanego przez wielkie akceleratory i reaktory jądrowe w związku z wyznaczeniem minimalnych grubości osłon zabezpieczających.

Źródła promieniotwórcze wielkiej mocy

Laboratorium w Brookhaven odstąpiło Uniwersytetowi Columbia i Instytutowi Badań Stanford (Kalifornia) preparaty Co^{60} niezwykle wielkiej mocy, aktywowane w reaktorze. Uniwersytet Columbia otrzymał cylinder kobaltowy o natężeniu promieniowania równemu 5000 cur. Zamierzone są badania zmian w artykułach spożywczych farmaceutycznych i innych pod wpływem promieni γ o wielkim natężeniu. Instytutowi Stanford, gdzie mają być prowadzone badania nad zastosowaniami promieniowań γ do celów przemysłowych, przekazano 4 cylindry i pręt o łącznym natężeniu promieniowania 4500 cur.

Rozwój techniki elektronowej w spektrografii

Grupa spektroskopii przemysłowej brytyjskiego Instytutu Fizyki utworzyła komisję członków zainteresowanych wyposażeniem elektronowym spektrografów, które pozwala na bezpośrednie odczytanie natężeń linii widmowych i ilościowe wyznaczanie zawartości źródła promieniowania. Celem komisji jest udzielanie informacji technicznej użytkownikom tego typu aparatury.

Organizacja prac nad zastosowaniami technicznymi reakcji jądrowych

Instytucje prowadzące w Wielkiej Brytanii badania nad zastosowaniami reakcji jądrowych do celów przemysłowych i innych podlegały dotychczas Ministerstwu Dostaw. Według oświadczenia złożonego przez premiera w Izbie Gmin została powołana komisja z zadaniem zaplanowania nowej organizacji tych prac. Zasadą nowej organizacji ma być wydzielenie instytucji prowadzących badania z Ministerstwa Dostaw i uczynienie z niej samodzielnej jednostki. Ogólny nadzór i kierownictwo pozostaje bezwzględnie w rękach rządu.

Minister Dostaw zakomunikował, że obecnie czynne są następujące ośrodki:

Harwell, gdzie prowadzone są badania podstawowe nad fizyką jądrową, Amersham, które jest oddziałem Harwell i stanowi centrum radiochemiczne, Risley koło Warrington, gdzie znajduje się ośrodek kierujący produkcją materiałów rozszczepialnych. Same zakłady wytwórcze znajdują się w Springfields koło Preston, gdzie otrzymywany jest czysty uran z koncentratów, w Windscale (Cumberland), gdzie w reaktorach wytwarzany jest pluton z uranu i w Capenhurst (Cheshire) gdzie działa aparatura dyfuzyjna, oddzielająca uran 235 od uranu 238.

Akcelerator liniowy wielkiej energii

W roku bieżącym został oddany do użytku akcelerator liniowy Uniwersytetu Stanford (Kalifornia). Akcelerator ma 60 metrów długości. Elektrony są przyspieszane do prędkości różniącej się od prędkości światła o ułamek promila. Końcowa ich energia wynosi miliard eV. Warto zwrócić uwagę, że elektron o takiej energii uzyskuje masę całkowitą 2000 razy większą od swojej masy spoczynkowej, a więc przekraczającą masę spoczynkową protonu.

Reaktor w Belgii

W Belgii planuje się budowę małego reaktora uranowo-grafitowego. Prace miały się rozpocząć w roku 1953. Uniwersytet w Louvain dysponuje już cyklotronem do 30 MeV.

Wielki cyklotron w Delft

Uniwersytet w Delft podjął budowę cyklotronu do 500 MeV, który będzie najpotężniejszym akceleratorem europejskim aż do czasu, kiedy zrealizowane zostaną projekty Europejskiej Rady Badań Jądra Atomowego budowy synchrotronu pod Genewą.

Reaktor do napędu okrętu podwodnego

W ośrodku doświadczalnym badań reaktorów w Arco (Idaho) zaczął działać

próbny model reaktora mającego służyć do napędu USS Nautilus, pierwszego okrętu podwodnego poruszanego energią jądrową. Zarówno model próbny STR (Submarine Thermal Reactor), jak i właściwy reaktor dla USS Nautilus są budowane łącznie przez Argonne National Laboratory, oddział energii atomowej Westinghouse Electric Corporation oraz General Dynamics Corporation. Kil USS Nautilusa został położony w czerwcu ub. roku przez General Dynamics Corporation.

Drugi prototyp reaktora, oznaczony symbolem SIR (Submarine Intermediate Reactor), ma być próbnym modelem reaktora przeznaczonego dla USS Sea Wolf, który będzie również budowany przez General Dynamics. Budowa reaktora SIR została rozpoczęta w ub. r. przez General Electric Company. Część kadłuba, w której będzie ustawiony reaktor, ma być zawarta w kuli stalowej. Kula jest pomyślana przede wszystkim jako zabezpieczająca izolacja reaktora.

Koniec „Klementyny”

„Klementyna”, jeden z najstarszych reaktorów w Los Alamos, w którym jądra były rozszczepiane neutronami prędkimi, został przeznaczony do rozbiórki. Był to jedyny reaktor, w którym materiałem rozszczepialnym był pluton, a materiałem chłodzącym rtęć. „Klementyna” była zbudowana w 1947 r. Działanie jej zakończono głównie ze względu na to, że przestała być interesująca jako przedmiot dalszych badań. Należy oczekiwać, że analiza szczątków „Klementyny” dostarczy interesujących danych co do zmian zachodzących w częściach składowych reaktora po wieloletniej pracy.

II Olimpiada fizyczna

Tegoroczna Olimpiada Fizyczna, tj. zawody dla uczniów X i XI klas szkół ogólnokształcących i zawodowych stopnia licealnego, mające na celu wzmoczenie zainteresowania fizyką i wytypowa-

nie najlepszych kandydatów na wyższe studia, została zakończona. W czerwcu Olimpiada weszła w stadium końcowe, w którym odbyły się eliminacje III stopnia. Zawodnicy dopuszczeni do rozgrywek finałowych przybyli do Warszawy, gdzie w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego rozwiązywali zadania teoretyczne i doświadczalne.

Po rozpatrzeniu wyników uzyskanych przez poszczególnych zawodników Komitet Główny Olimpiady Fizycznej ustalił klasyfikację. Tytuły zwycięzców olimpiady otrzymało 11 zawodników. Za najlepszych uznani zostali: Andrzej Białas (Kraków), Jerzy Bartke (Kraków) i Tomasz Hofmokl (Łódź). Poza 11 zwycięzcami Komitet Główny wyróżnił 4 dalszych zawodników.

Uroczyste zakończenie II Olimpiady i rozdanie nagród odbyło się w Ministerstwie Oświaty w obecności delegata Ministra Oświaty, nacz. J. Karpowicza, reprezentującego Ministra Szkół Wyższych, oraz prof. K. Zarankiewicza, przedstawiciela Komitetu Głównego Olimpiady Matematycznej.

Zebrań otworzył Przewodniczący Polskiego Towarzystwa Fizycznego prof. A. Sołtan i zaproponował na przewodniczącego zebrania prof. T. Skalińskiego. Po przemówieniach przedstawiciela Ministra Oświaty i prof. T. Skalińskiego jako przewodniczącego Komitetu Głównego Olimpiady Fizycznej nastąpiło rozdanie dyplomów i nagród. Dyplomy wręczał przewodniczący, nagrody zaś sekretarz Komitetu Głównego Olimpiady Fizycznej — mgr A. Jabłońska. Zwycięzcy otrzymali nagrody pieniężne oraz nagrody honorowe — dwutygodniowe wczasy, teczki, aparat radiowy, aparaty fotograficzne, przybory kreślarskie, książki oraz komplety *Postępów Fizyki*. Nagrody zostały ufundowane przez Polskie Towarzystwo Fizyczne, Komitet Główny Olimpiady Fizycznej, Ministerstwo Oświaty, Ministerstwo Szkół Wyższych, Centralny

Urząd Szkolenia Zawodowego, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Państwowe Zakłady Wydawnictw Szkolnych i Zarząd Główny Związku Młodzieży Polskiej.

Nauczyciele zwycięzców otrzymali nagrody pieniężne.

W imieniu zawodników przemówił zwycięzca Olimpiady Jerzy Zagrodziński (Warszawa) dziękując władzom państwowym i Polskiemu Towarzystwu Fizycznemu za zorganizowanie Olimpiady. W imieniu nauczycieli przemawiał Eugeniusz Szczygłowski (Myślibórz) również wyrażając wdzięczność organizatorom Olimpiady i podkreślając znaczenie jej w krzewieniu zainteresowania fizyką w szkołach.

Prace ogłoszone

Zostały ogłoszone następujące prace:

J. Auleytner — *X-Ray Investigation of a Group of Fossil Rubbers*. — Biul. PAN W. III, nr 3—4 (1953).

Streszczenie: Próbkki kauczuków kopalnych z okresów Eocenu, Miocenu i Pliocenu poddano analizie strukturalnej promieniami X. Stwierdzono, że jeden układ pierścieni interferencyjnych jest właściwy dla kauczuku, drugi zaś dla gutaperki. Kauczuk eoceński ma strukturę identyczną z kauczukiem obecnie otrzymywanym, mimo znacznych różnic własności fizycznych, jak sprężystości i wytrzymałości. Kauczuk kopalny wykazuje dużą sprężystość, chociaż ma strukturę krystaliczną. Okazy otrzymane z próbek Eucomii okazują się gutaperką i mają strukturę krystaliczną. Próbkki kopalne zawierają również większe krystality dwóch typów, różniące się stałymi siatki. W próbkach kopalnych z Miocenu jedna z tych form występuje w przewodzie. Jest godne uwagi, że pomimo podlegania ogromnym ciśnieniom przez długie okresy i pomimo swej budowy włóknistej kauczuk kopalny nie wykazuje uporządkowania w ustawieniu krystal-

tów. Fakt, że uzyskano rozproszenie niskokątowe na substancjach badanych, świadczy o istnieniu obszarów różniczkowalnych pod względem gęstości elektronowej rozmiarów liniowych od 10 Å do kilkuset Å.

H. Chęcińska — *Photoconductive and Photovoltaic Layers of Lead Selenide*, Biul. PAN W. III, nr 3—4 (1953).

Streszczenie: Celem pracy było uzupełnienie obserwacji własności fotowoltaicznych siarczku ołowiu wynikami badań przeprowadzonych na selenku ołowiu. Znaleziono znaczne podobieństwo zachowania się warstw z PbSe i PbS. Najważniejszą różnicą jest znacznie większa trudność usunięcia centrów tlenowych przez ogrzewanie w próżni. Warstwy wyparowane w próżni wykazują siłę termoelektryczną ujemną. Charakter przewodnictwa zmienia się od typu *p* do typu *n* w zależności od zawartości tlenu. Obserwowane własności warstw PbSe i występowanie wewnętrznego zjawiska fotowoltaicznego dobrze zgadza się z obrazem zjawiska danym przez teorię zaporową zjawisk fotoelektrycznych, wysuniętą przez L. Sosnowskiego.

K. Grotowski, A. Z. Hrynkiwicz i H. Niewodniczański — *Effect of Thermionic Emission at Room Temperatures in Photosensitive Geiger-Müller Tubes*, Biul. PAN W. III, nr 3—4 (1953).

Streszczenie: Badano zależność biegu własnego licznika G-M od temperatury w przedziale 15° C—50° C i stwierdzono, że w danych granicach temperatur bieg własny pozostaje stały. Natomiast po uczuleniu liczników na promieniowanie widzialne i nadfioletowe te same liczniki działające w ciemności wykazują silną zależność biegu własnego od temperatury.

L. Infield — *An Electronic Cloud in a Homogeneous Electric and Magnetic Field according to Dirac's Theory* — Biul. PAN W. III, nr 3—4 (1953).

Streszczenie: Teorię Diraca zastosowano do problemów ruchu chmury elektronowej w jednorodnym polu elektrycznym i jednorodnym polu magnetycznym. Analiza konsekwencji teorii prowadzi na ogół do wyników zgodnych z równaniami Lorentza. W szczególnym przypadku powinno jednak wystąpić nowe zjawisko przy ruchu chmury elektronowej w polu magnetycznym, polegające na obrocie i pulsowaniu chmury z częstością larmorowską.

L. Infeld i J. Plebański — *Electrodynamics without Potentials* — *Acta Phys. Polonica* 12, 123 (1953).

Streszczenie: Dano zarys prawdziwie unitarnej teorii pola elektromagnetycznego scharakteryzowanego przez tensor skośnosymetryczny $P_{\alpha\beta}$. Potencjały wchodzi do teorii dopiero później jako wielkości pochodne. Równania pola otrzymuje się przez wariację względem pola. Ogólnie ta bezpotencjałowa elektrodynamika równoważna jest elektrodynamice Mie'ego, w której potencjały mają znaczenie podstawowe. Jednakże nowa elektrodynamika Diraca może być sformułowana jako bezpotencjałowa teoria unitarna, która nie jest objęta elektrodynamiką Mie'ego.

B. Makiej — *Experimental Evidence that ^{90}Y is not a Pure Beta-Emitter* — *Biul. PAN W. III*, nr 3—4 (1953).

Streszczenie: Analiza krzywych absorpcji promieniowania γ ^{90}Y prowadzi do wniosku, że ^{90}Y wysyła monochromatyczne promieniowanie γ z natężeniem około 5 fotonów na 10^4 przemian β . Energia fotonów wynosi 1,5 MeV.

Z. Małkowski — *Electronic and Vibrational Energy of Tetrahydrofluorocyclohexene in Benzene Solution*, — *Biul. PAN W. III*, nr 3—4 (1953).

Streszczenie: Na podstawie badań widmowych roztworu tetrahydrofluorocyklohexenu w benzenie stwierdzono: a) wyraźną strukturę oscylacyjną widm absorpcji i fluorescencji, b) symetrię zwierciadlaną w rozkładzie maksimów pasm wzdłuż osi liczb falowych oraz c) małą

wartość tzw. częstości Francka-Condona. Na podstawie tych danych należałoby zaliczyć badaną cząsteczkę fluoryzującą do grupy tzw. cząsteczek prostych klasyfikacji Nieporenta. Uproszczony schemat przejść elektronowo-oscylacyjnych wskazuje, że energia elektronowego pobudzenia cząsteczki wynosi około 3 eV. Częstość Francka-Condona w mierze energetycznej jest rzędu 0,04 eV.

J. Olszewski — *Electrostatic Neutron-Electron Interaction*. — *Acta Phys. Polonica* 12, 135 (1953).

Streszczenie: Zagadnienie oddziaływania statycznego neutron-elektron badano za pomocą metody Dysona przy zastosowaniu regularyzacji formalnej. Wykazano, że obok prądu konwekcyjnego również prąd polaryzacyjny daje nie znikający składnik w oddziaływaniu.

J. Rzewuski — *Quantization of a Certain Class of Non-Local Field Theories*. — *Acta Phys. Polonica* 12, 100 (1953).

Streszczenie: Zagadnienie kwantyzacji kanonicznej w nielokalnych teoriach zostało w tej pracy sprowadzone dla pewnej klasy funkcji do zagadnienia kanonicznych kwantyzacji teorii polowych zawierających pochodne pola wyższego (ew. nieskończonego) rzędu. Dla pochodnych skończonego rzędu wprowadzona jest reprezentacja oddziaływania i sformułowane są ogólne reguły komutacji między wielkościami pola w dwóch dowolnych punktach czasoprzestrzeni. Macierz S obliczona jest przy pomocy uogólnionych funkcji Greena.

L. Sosnowski i M. Chmielewski — *Response Time of Photoconductivity of Lead Selenide*. — *Biul. PAN W. III*, nr 3—4 (1953).

Streszczenie: Opracowano metodę badania zjawisk relaksacji w półprzewodnikach. Przeprowadzono pomiary czasu relaksacji warstw PbSe naświetlanych krótkimi impulsami prostokątnymi. Istotnym rysem metody było zastosowanie urządzenia oscylograficznego z wykładniczą podstawą czasu. Otrzymane wartości czasów relaksacji są rzędu

ułamków mikrosekundy. Tak krótkie czasy relaksacji nie były dotychczas obserwowane w żadnym półprzewodniku.

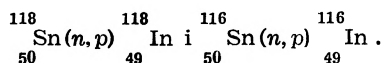
J. Werle — On Mutual Nucleon-Nucleon Interaction through Meson Fields. — Biul. PAN W. III, nr 3—4 (1953).

Streszczenie: Na przykładzie oddziaływania między nukleonami rozważanym na gruncie klasycznej mezodynamiki pokazane jest zastosowanie metody przybliżeń oraz sposób przejścia korespondencyjnego do ujęcia kwantowego.

Z. Wilhelm i, R. Brunz i C. Dąbrowski — Some New Nuclear Reactions produced in Tin by Fast Neutrons. — Biul. PAN W. III, nr 3—4 (1953).

Streszczenie: Próbkę cyny wysokiej czystości (zawartość zanieczyszczeń po-

niżej 0,004%) poddano działaniu prędkich neutronów z reakcji $\text{Li}(d, n)$. Stwierdzono tworzenie się w tarczy cynowej dwóch izotopów indu z reakcyj



Dokonano pomiaru bezwzględnego przekrojów czynnych ${}^{118}\text{Sn}$ i ${}^{116}\text{Sn}$ na reakcje (n, p) . Otrzymane wartości są wartościami średnimi dla energii neutronów zawartych w widmie ciągłym sięgającym do 14 MeV, w którym występują dwa wydajne maksima około 10,5 i około 13,5 MeV. Pomierzone przekroje czynne okazały się bardzo małe, co zapewne wiąże się z liczbą atomową cyny (50), która jest liczbą magiczną

SPIS TREŚCI

1. <i>J. Wilhelmi</i> — Dyfrakcja neutronów jako narzędzie badań strukturalnych	413
2. <i>P. Mierzecki</i> — Widma ramanowskie roztworów i mieszanin ciekłych	448
3. <i>L. Natanson</i> — Fotoprotony wysokiej energii	472
4. <i>B. Buras</i> — Masa i energia	479
5. <i>T. Kopcewicz</i> — Doświadczalne potwierdzenie teorii zmian dobowych (S_q) magnetyzmu Ziemi	490
6. <i>J. Auleytner</i> — Promienie Roentgena wysyłane w aktach wchłaniania mezonów przez atomy	499
Ze zjazdów i konferencji:	
7. Konferencja fizyków teoretycznych we Wrocławiu	504
Recenzje	
8. <i>M. Korsunski</i> — Jądro atomowe (rec. <i>Z. Wilhelmi</i>)	506
9. <i>J. Domanus</i> — Nowe kierunki rozwoju techniki rentgenowskiej (rec. <i>T. Dryński</i>)	508
10. Kronika	510

Zarząd

- Przewodniczący** — Prof. Dr **ANDRZEJ SOŁTAN**, czł. koresp. PAN
Wiceprzewodniczący — **Prof. Dr STEFAN PIEŃKOWSKI**, czł. rzeczywisty PAN
Sekretarz — Prof. Mgr **TADEUSZ SKALIŃSKI**
Skarbnik — Prof. Dr **JERZY PNIEWSKI**
Członek Zarządu — Prof. Dr **LEONARD SOSNOWSKI**

Przewodniczący Oddziałów Towarzystwa

- Gdańsk** — Prof. Dr **IGNACY ADAMCZEWSKI**
Gliwice — Prof. Dr **KAZIMIERZ GOSTKOWSKI**
Kraków — Prof. Dr **BOLESŁAW ŚREDNIAWA**
Lublin — Prof. Dr **STANISŁAW ZIEMECKI**
Łódź — Prof. Dr **FELIKS WIŚNIEWSKI**
Poznań — Prof. Dr **STANISŁAW LORIA**
Toruń — Prof. Dr **ALEKSANDER JABŁOŃSKI**
Warszawa — Prof. Dr **WŁODZIMIERZ ŚCISŁOWSKI**
Wrocław — Prof. Dr **ROMAN S. INGARDEN**

PRENUMERATA NA ROK 1954
czasopism naukowych
POLSKIEJ AKADEMII NAUK I TOWARZYSTW NAUKOWYCH
wydawanych przez
PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

T y t u ł	Ilość nr w roku	Prenu- merata roczna zł	T y t u ł	Ilość nr w roku	Prenu- merata roczna zł
Acta Geologica Polonica	4	80	Geodezja i Kartografia .	4	26
Acta Geophysica Polonica	4	48	Kwartalnik Historyczny	4	60
Acta Microbiologica Pol.	4	40	Kwartalnik HKM . . .	4	60
Acta Physica Polonica .	4	48	Kwart. IPR + Sovietica	4	40
Archiwum Bud. Maszyn	4	60	Kwartalnik Neofilolog. .	4	60
Archiwum Hydrotechn.	4	60	Myśl Filozoficzna . . .	4	60
Archiwum Górn. i Hutn.	4	60	Nauka Polska	4	80
Archiwum Elektrotechn.	4	60	Postępy Fizyki	4	40
Archiw. Mech. Stosow. .	4	60	Postępy Hig. i Med. Dośw.	4	48
Biuł. PAN Wydz. II	4	20	Postępy Wiedzy Med. .	4	48
Biuł. PAN „ III	10	50	Przegląd Geograficzny .	4	28
Biuł. PAN „ IV	4	20	Przegląd Historyczny .	4	48
Biuł. PAN „ II	4	20	Przegląd Statystyczny	4	48
Biuł. PAN „ III	10	50	Przegląd Orientalist. . .	4	48
Biuł. PAN „ IV	4	20	Roczniki Chemii	4	80
Chrońmy Przyr. Ojczyst.	6	18	Sprawozdania z czynno- ści i prac PAN	4	20
Ekonomista	4	60	Wszeczeńświat	10	15
Folia Biologica	4	48			

Organ. Min. Szkol. Wyższego i Głównego Zarz. Zw. Zaw. Nauczycielstwa Polskiego

— **Życie Szkoły Wyższej** — 12 × w roku — 96 zł rocznie.

*

Prenumeratę na rok 1954 przyjmuje Centralna Ekspedycja PPK „Ruch“ Warszawa, Srebrna 12, na konto **PKO 1-110-28504** oraz od dnia 11 listopada — do dnia 10 grudnia br. wszystkie urzędy pocztowe i listonosze. Nakłady ograniczone. Regularną dostawę czasopism zapewni tylko prenumerata.