

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ



TOM XII

ZESZYT 3

1961

RADA REDAKCYJNA

Przewodniczący — Szczepan Szczeniowski (Warszawa),
Członkowie — Władysław Kapuściński (Warszawa),
Karol Majewski (Warszawa), Ludwik Natanson
(Warszawa), Henryk Niewodniczański, czł. koresp.
PAN (Kraków), Wojciech Rubinowicz, czł. rzecz. PAN
(Warszawa), Leonard Sosnowski (Warszawa)

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny — Jan Weyssenhoff, czł. koresp. PAN (Kraków)
Członkowie Redakcji — Antoni Bajorek (Kraków), Andrzej Kisiel (Kraków)
Przemysław Zieliński (Warszawa)

Adres Redakcji: Kraków, Gołębia 13
tel. 267-45

Maszynopisy prac należy nadsyłać w 2 egzemplarzach pod adresem Redakcji. O przyjęciu do druku decyduje Komitet Redakcyjny.

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

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM XII, ZESZYT 3

P A Ń S T W O W E W Y D A W N I C T W O N A U K O W E

1961

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
Oddział Kraków, ul. Smoleńsk 14

Nakład 1642 + 148 egz.	Rękopis dostarczony 31. III. 1961
Ark. wyd. 8,5 — ark. druk. 8. —	Podpisano do druku 7. VIII. 1961
Papier druk. sat. kl. III, 70 × 100, 80 g	Druk ukończono w sierpniu 1961
Zamówienie 192/61	Cena zł 15. — K-12

DRUKARNIA UNIwersytetu Jagiellońskiego, KRAKÓW, CZAPSKICH 4

A. W. Sokołow, W. P. Szyrokowski

Metoda teorii grup w kwantowej fizyce ciała stałego (symetria przestrzenna)*

Treść: 1. Wstęp, 2. Opis operacji symetrii przestrzennej, 3. Pewne wiadomości z teorii grup, 4. Grupy przestrzenne i ich własności, 5. Reprezentacje grup przestrzennych (ogólna teoria), 6. Reprezentacje grup przestrzennych (dopuszczalne uproszczenia), 7. Pasmowa teoria ciał stałych z punktu widzenia teorii grup, 8. Ogólna metoda badania widma energetycznego i klasyfikacja stanów (łańcuch liniowy), 9. Elektrony w polu o symetrii sześcienniej, 10. Zmiany w widmie energetycznym i stanach przy uwzględnieniu spinu. Grupy podwójne, 11. Inwersja czasu, 12. Zakończenie.

Celem niniejszej pracy jest wykład podstawowych idei zastosowania metody teorii grup do kwantowej fizyki ciała stałego, w formie dostępnej dla szerokiego kręgu fizyków. Dotychczas w literaturze radzieckiej nie było dostatecznie systematycznego wykładu tego zagadnienia. Praca zawiera materiał teoretyczny o symetrii przestrzennej i stanowi logiczną kontynuację artykułu autorów poświęconego symetrii punktowej [1].

§ 1. Wstęp

Badanie grup przestrzennych i ich zastosowanie do kwantowej teorii ciała stałego odegrało bardzo ważną rolę w rozwoju wiedzy o kryształach metali i półprzewodników. Postępy osiągnięte w teorii półprzewodników i ich szybkie zastosowanie w technice w ciągu ostatniego dziesięciolecia w dużej mierze były uwarunkowane zastosowaniem metody teorii grup do badania elektronowego widma energetycznego i funkcji polowych półprzewodników.

Zauważmy, że zastosowanie teorii grup przestrzennych do fizyki ciała stałego ma decydujące znaczenie, ponieważ w ciałach stałych nie można zaniedbywać struktury krystalicznej ciał, w związku z czym nie można nie posługiwać się rozwiniętym matematycznym aparatem teorii grup.

* Tłumaczenie artykułu zamieszczonego w czasopiśmie *Uspiechi Fizycznych Nauk* 71, 485 (1960).

Bethemu jako pierwszemu udało się z powodzeniem zastosować teorię grup do fizyki kwantowej ciała stałego. W jego pracy [2] zostało przeprowadzone badanie rozszczepienia przez pole kryształu poziomów zwyrodniałych w atomie swobodnym. Następnym, bardzo ważnym etapem była seria prac Seitza [3], poświęconych teorii grup przestrzennych. Wspomniane prace Seitza i fundamentalna praca Bouckaerta, Smoluchowskiego i Wignera [4] stanowiły podwalinę całego szeregu prac poświęconych pasmowej teorii ciała stałego. Autorzy pracy [4] posługując się pojęciem grupy wektora falowego otrzymali tablicę charakterów nieredukowalnych reprezentacji grup symetrii prostych sieci, zaś w pracach Herringa [5] oraz Döringa i Zehlera [6] metoda ta została rozszerzona i zastosowana do bardziej skomplikowanych sieci. Z późniejszych badań należy wspomnieć prace Herringa [7] i Elliota [8], poświęcone badaniu wpływu na widmo energetyczne elektronów w kryształach, inwersji czasu i oddziaływania spinowo-orbitalnego. Należy także wspomnieć niedawną pracę Kostera [9] z teorii grup przestrzennych, w której podano szczegółowy i dostatecznie jasny wykład własności tych grup.

Rozpatrzenie teorii pasmowej za pomocą ścisłego aparatu teorii grup pozwala wyjaśnić niektóre subtelne zagadnienia, które wymykają się z pola widzenia przy zwyczajnych metodach badania. Na przykład uwzględnienie nie tylko translacyjnej, lecz również obrotowej symetrii sieci krystalicznej doprowadza do zlewania się pasm energetycznych. Teoria zlewania się może wywrzeć istotny wpływ na przykład na pochłanianie infraczerwone w półprzewodnikach oraz na inne zjawiska.

W niniejszej pracy omówione są fizyczne podstawy zastosowania teorii grup do fizyki ciała stałego. Główną uwagę poświęca się teorii grup przestrzennych i zasadniczym własnościom tych grup. W szczególności rozważa się reprezentacje grup przestrzennych i podaje się sposób ich otrzymywania ze znanych 32 reprezentacji grup punktowych. Opisuje się podstawy pasmowej teorii ciał stałych z punktu widzenia teorii grup. Opracowaną przez nas ogólną metodę znajdowania wielkości zachowywanych i pełnego układu [1] stosuje się do badania widma energetycznego i klasyfikacji stanów elektronowych w sieci krystalicznej. Rozpatruje się zmiany elektronowego widma energetycznego i stanów przy uwzględnieniu oddziaływania spinowo-orbitalnego. Wreszcie w ostatnim paragrafie wyłożono problem niezmienniczości hamiltonianu względem zmiany znaku współrzędnej czasowej i podano reguły na pojawienie się dodatkowego zwyrodnienia zarówno dla cząstek bez spinu, jak i dla cząstek o spinie $1/2$.

§ 2. Opis operacji symetrii przestrzennej

Idealne sieci krystaliczne same posiadają pewną symetrię przestrzenną, która składa się z symetrii punktowej i translacyjnej. Dlatego w zastosowaniu do fizyki ciała stałego teoria grup przedstawia w istocie teorię symetrycznych własności układów krystalicznych.

Zanim przystąpimy do rozpatrywania ścisłej teorii grup przestrzennych wyłożymy podstawowe pojęcia geometryczne.

Jeżeli układ τ należy przeprowadzić z położenia τ_1 w położenie τ_2 , to możemy tego dokonać w różny sposób. Jednakże wszystkie ruchy, za pomocą których dokonuje się takiego przejścia, przyjmuje się za równoważne i wybiera się spośród nich zawsze najprostsze. Jako takie najprostsze ruchy można wybrać translacje i obroty. Można pokazać, że dowolny ruch jest w podanym wyżej sensie równoważny jednemu lub zbiorowi kilku takich najprostszych ruchów.

Jeżeli układ τ poddamy działaniu jakiegokolwiek translacji T , to wszystkie punkty tego układu opiszą tory równe co do wielkości i kierunku. Dlatego translacja jest w pełni określona przez zadanie drogi jednego punktu.

Obrót w przestrzeni charakteryzuje się zadaniem położenia pewnej osi a , wielkość obrotu zaś określa kąt obrotu α . Jeżeli dokonamy obrotu nie o kąt α , lecz o kąt $\alpha + 2\pi$, to poruszający się układ zajmie to samo końcowe położenie, jakie zająłby przy obrocie o kąt α . Zatem oba obroty są równoważne. Z tego powodu w naszych rozważaniach będziemy się ograniczali tylko do takich obrotów, których kąty obrotu są mniejsze od 2π . Przejście od położenia początkowego τ_1 do położenia końcowego τ_2 można zrealizować za pomocą obrotu układu τ wokół osi a o kąt $2\pi - \alpha$ w przeciwnym kierunku. Taki obrót nazwiemy ujemnym. Jest rzeczą oczywistą, że każdy obrót układu τ dokoła osi a może być dokonany za pomocą zarówno dodatniego jak i ujemnego obrotu. Ale ponieważ wśród wszystkich równoważnych ruchów zawsze rozpatruje się tylko jeden, więc dla prostoty będziemy operowali tylko obrotami dodatnimi. Obrót o kąt α dokoła osi a oznaczamy symbolem $A(\alpha)$. Jeżeli ciało przechodzi w samo siebie przy obrocie dokoła osi a o kąt $2\pi/n$, to oś tę nazywamy n -krotną osią symetrii.

Ruch śrubowy składa się z obrotu o kąt α wokół pewnej osi a oraz translacji o wielkość t wzdłuż tej osi. Obrót i przesunięcie dokonują się jednocześnie. Otrzymane w wyniku ruchu śrubowego przejście układu τ z położenia τ_1 w położenie τ_2 zawsze można przeprowadzić tak, aby translacja i obrót następowały po sobie w dowolnej kolejności. Ruch śrubowy o kącie obrotu α dokoła osi a i wielkość translacji t oznaczmy symbolem $A(\alpha, t)$. Jeżeli przy obrocie dokoła osi o kąt $2\pi/n$ i jednoczesnej translacji o wielkość t wzdłuż tej osi ciało przechodzi w samo siebie, to mówimy, że ciało to posiada śrubową oś n -go rzędu. Dokonując n razy obrotu i przesunięcia względem osi śrubowej n -go rzędu przesuniemy w rezultacie ciało na odległość nt . Zatem ciało posiadające oś śrubową zawsze musi posiadać zwyczajną periodyczność wzdłuż tej osi z okresem nie większym niż nt . Znaczy to, że śrubowa oś n -go rzędu może być związana tylko z translacjami na odległości

$$t = \frac{p}{n} \cdot a \quad (p = 1, 2, \dots, (n-1)),$$

gdzie a jest najmniejszym okresem wzdłuż osi.

Rozpatrzmy obecnie jednocześnie z układem τ układ $\bar{\tau}$ otrzymany z τ na drodze lustrzanego odbicia w pewnej płaszczyźnie σ . Układu i jego lustrzanego odbicia nie można przemieścić względem siebie za pomocą zwykłych ruchów. Można to uczynić tylko za pomocą lustrzanego odbicia. Jeżeli τ_1 jest pewnym położeniem ciała τ , zaś $\bar{\tau}_2$ jest innym położeniem ciała $\bar{\tau}$, to można najpierw odbić τ_1 w pewnej płaszczyźnie, a następnie otrzymaną tą drogą obraz lustrzany $\bar{\tau}_1$ pokryć z $\bar{\tau}_2$ już za pomocą ruchu. Są to tak zwane operacje drugiego rodzaju. Najprostszymi operacjami drugiego rodzaju są odbicia.

Odbicie charakteryzuje się przez zadanie położenia pewnej płaszczyzny σ . O odbiciu w płaszczyźnie poślizgu mówimy wtedy, gdy do odbicia w σ dochodzi jeszcze równoległe do σ przesunięcie o t . Oznaczmy odbicie w płaszczyźnie σ przez Σ , zaś odbicie w płaszczyźnie poślizgu — przez $\Sigma(t)$, gdzie t jest wielkością translacji równoległej do σ . Mówimy, że ciało posiada płaszczyzną symetrii σ , jeżeli przechodzi ono w samo siebie wskutek odbicia w tej płaszczyźnie. Ciało posiada płaszczyznę lustrzanego poślizgu, jeżeli przechodzi ono w samo siebie przy odbiciu w tej płaszczyźnie i jednoczesnym przesunięciu o odległość t w kierunku równoległym do tej płaszczyzny. Dwukrotne odbicie w płaszczyźnie poślizgu sprowadza się do prostego przesunięcia na odległość $2t$. Z tego powodu ciało może posiadać jedynie takie płaszczyzny poślizgu, dla których wielkość translacji t jest równa $a/2$, gdzie a jest długością najmniejszego okresu w kierunku tej translacji.

Przekształcenie lustrzano-obrotowe składa się z obrotu dookoła pewnej osi a o kąt α i następnego odbicia w płaszczyźnie σ prostopadłej do tej osi. Mówimy, że ciało posiada lustrzano-obrotową oś n -go rzędu, jeżeli przechodzi ono w samo siebie przy obrocie dookoła tej osi o kąt $2\pi/n$ i następnym odbiciu w płaszczyźnie prostopadłej do tej osi. Dla przekształcenia lustrzano-obrotowego wprowadzimy oznaczenie $S(\alpha)$.

Jeżeli kąt obrotu przekształcenia lustrzano-obrotowego $\alpha = \pi$, to operacja ta doprowadza do inwersji względem punktu przecięcia się osi a i płaszczyzny σ .

Symetria kryształu w sposób zupełnie naturalny dzieli się na makroskopową i mikroskopową. Makroskopowa symetria określa te własności kryształu, które zależą tylko od kierunków w kryształach, przy tym kryształ zachowuje się jak jednorodne ciało ciągłe. Tutaj słowo „jednorodne“ podkreśla, że zależność własności fizycznych od kierunków jest taka sama dla wszystkich punktów kryształu. Z czysto strukturalnego, krystalograficznego punktu widzenia symetria makroskopowa jest określona, jak wiadomo, przez 32 klasy krystaliczne. Są to grupy symetrii złożone z elementów symetrii punktowej: obrotów i odbić. Przez symetrię mikroskopową rozumiemy pełną rzeczywistą symetrię sieci krystalicznych. Symetria mikroskopowa określa te własności kryształu, które zależą od położenia atomów w jego sieci. Będziemy rozpatrywali po pierwsze grupy translacyjne, które wyrażają symetrię translacyjną możliwych sieci przestrzennych i po drugie tak zwane grupy przestrzenne, które wyrażają kombinowaną symetrię obrotową i translacyjną.

§ 3. Pewne wiadomości z teorii grup

Niech będzie dany skończony lub nieskończony zbiór \mathcal{G} elementów g_1, g_2, \dots, g_k . Ten zbiór tworzy grupę, jeżeli spełnione są następujące warunki:

1) Iloczyn $g_i g_j$ dwóch dowolnych elementów zbioru wziętych w określonym porządku jest elementem tego zbioru

$$g_i g_j = g_k.$$

2) Zbiór \mathcal{G} zawiera element e spełniający relację

$$e g_k = g_k e = g_k$$

i nazywany elementem jednostkowym.

3) Każdemu elementowi g_k zbioru \mathcal{G} odpowiada w tym samym zbiorze drugi element g_k^{-1} określony przez zależność

$$g_k g_k^{-1} = g_k^{-1} g_k = e$$

i nazywany elementem odwrotnym.

4) Iloczyn elementów podlega prawu łączności:

$$(g_i g_j) g_k = g_i (g_j g_k).$$

Prawo przemienności ogólnie biorąc nie zachodzi, czyli w przypadku ogólnym

$$g_i g_j \neq g_j g_i.$$

Jeżeli liczba g elementów grupy \mathcal{G} jest skończona, to grupę nazywamy skończoną, a jej rząd wynosi g . Kiedy wszystkie elementy komutują między sobą, grupę nazywamy komutatywną, zaś w przeciwnym przypadku — niekomutatywną.

Zbiór złożony z dowolnej liczby elementów grupy \mathcal{H} nazywamy podgrupą grupy \mathcal{G} , jeżeli ten zbiór sam stanowi grupę względem operacji określonej w \mathcal{G} . Liczbę elementów h tej podgrupy nazywamy rzędem podgrupy \mathcal{H} .

Niech grupa \mathcal{G} zawiera podgrupę \mathcal{H} . Jeżeli g_k jest dowolnym elementem z \mathcal{G} , to iloczyn $g_k \mathcal{H}$ nazywamy klasą grupy \mathcal{G} , przyległą lewostronnie względem grupy \mathcal{H} i określoną elementem g_k . Jest rzeczą zrozumiałą, że sam element g_k zawiera się w klasie $g_k \mathcal{H}$, ponieważ podgrupa \mathcal{H} zawiera jedność. Jeżeli g'_k jest dowolnym elementem z klasy $g_k \mathcal{H}$, to lewostronnie przyległe klasy $g_k \mathcal{H}$ i $g'_k \mathcal{H}$ są identyczne. Oznacza to, że każda lewostronnie przyległa klasa jest określona przez dowolny ze swoich elementów. Rzeczywiście, ponieważ $g'_k \in g_k \mathcal{H}$, to $g'_k = g_k h_k$. Wtedy $g'_k \mathcal{H} = g_k (h_k \mathcal{H}) = g_k \mathcal{H}$. Wynika stąd, że dwie lewostronnie przyległe klasy grupy \mathcal{G} albo są identyczne względem grupy \mathcal{H} , albo nie zawierają żadnego wspólnego elementu. Dochodzimy więc do wniosku, że cała grupa \mathcal{G} rozpada się na nieprzecinające się, lewostronnie przyległe klasy względem podgrupy \mathcal{H} . Ten rozkład nazywamy lewostronnym rozkładem grupy \mathcal{G} względem podgrupy \mathcal{H} . Ma on postać

$$\mathcal{G} = \mathcal{H} + g_2 \mathcal{H} + \dots + g_m \mathcal{H}. \quad (3.1)$$

Zamiast rozkładu lewostronnego można otrzymać prawostronny rozkład grupy \mathcal{G} względem podgrupy \mathcal{H} . Można twierdzić, że oba rozkłady każdej grupy \mathcal{G} względem dowolnej podgrupy \mathcal{H} składają się z jednakowej liczby przyległych klas. Jeżeli jeszcze wspomnimy, że dowolna klasa przyległa składa się dokładnie z h elementów, to z rozkładu (3.1) bezpośrednio wynika, że

$$g = hm, \quad (3.2)$$

czyli rząd podgrupy jest podzielnikiem rzędu grupy.

Podgrupa \mathcal{H} grupy \mathcal{G} nazywa się normalnym podzielnikiem tej grupy lub grupą niezmienniczą, jeżeli rozkład lewostronny grupy \mathcal{G} względem podgrupy \mathcal{H} jest taki sam jak prawostronny. Innymi słowy \mathcal{H} będzie normalnym podzielnikiem w \mathcal{G} , jeżeli określone przez element g_k z \mathcal{G} przyległe lewostronnie i prawostronnie klasy względem \mathcal{H} są takie same dla wszystkich g_k :

$$g_k \mathcal{H} = \mathcal{H} g_k. \quad (3.3)$$

Wynika stąd, że podgrupa \mathcal{H} grupy \mathcal{G} wtedy i tylko wtedy będzie normalnym podzielnikiem tej grupy, jeżeli podgrupa ta komutuje z dowolnym elementem grupy \mathcal{G} .

Podamy teraz następującą definicję pozwalającą tworzyć grupy wychodząc z zadanej grupy \mathcal{G} . Niech \mathcal{H} będzie normalnym podzielnikiem grupy \mathcal{G} . Niech dalej N_i i N_j będą przyległymi klasami względem \mathcal{H} : $N_i = g_i \mathcal{H}$, $N_j = g_j \mathcal{H}$. Tworzymy iloczyn $N_i N_j$ i otrzymujemy

$$N_i N_j = g_i \mathcal{H} g_j \mathcal{H} = g_i g_j \mathcal{H} \mathcal{H} = g_k \mathcal{H} = N_k,$$

czyli iloczyn $N_i N_j$ jest także przyległą klasą względem \mathcal{H} . W ten sposób zostało podane prawo mnożenia w mnogości klas przyległych. Pokażemy, że prawo to spełnia grupowe aksjomaty (2)-(4). Łączność jest oczywista, ponieważ ma ona miejsce w \mathcal{G} . Jednością grupy jest \mathcal{H} . Rzeczywiście, jeżeli N_k jest dowolną przyległą klasą, to

$$\mathcal{H} N_k = \mathcal{H} g_k \mathcal{H} = g_k \mathcal{H} \mathcal{H} = g_k \mathcal{H} = N_k.$$

Elementem odwrotnym względem elementu $N_k = g_k \mathcal{H}$ jest $g_k^{-1} \mathcal{H}$, ponieważ

$$(g_k \mathcal{H})(g_k^{-1} \mathcal{H}) = g_k g_k^{-1} \mathcal{H} = \mathcal{H}.$$

Otrzymana w ten sposób grupa przyległych klas nazywa się grupą faktorialną grupy \mathcal{G} względem podgrupy \mathcal{H} . Oznacza się tę grupę symbolem \mathcal{G}/\mathcal{H} .

§ 4. Grupy przestrzenne i ich własności. [9]

Z czysto grupowego punktu widzenia grupy przestrzenne stanowią szczególny przypadek bardziej ogólnych grup przekształceń liniowych, które zachowują długość. W ogólnej postaci takie przekształcenia można napisać

w postaci

$$\begin{cases} x'_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + t_1 \\ x'_2 = a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + t_2 \\ x'_3 = a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 + t_3 \end{cases} \quad (4.1)$$

lub w formie skróconej

$$\mathbf{x}' = \mathbf{ax} + \mathbf{t}. \quad (4.2)$$

W tym celu, by przekształcenia postaci (4.1) zachowywały długość, należy koniecznie żądać, by wektory \mathbf{t} miały rzeczywiste składowe oraz by macierze były rzeczywistymi macierzami ortogonalnymi. Z ostatniego żądania wynika, że za pomocą przekształcenia unitarnego macierze \mathbf{a} zawsze można sprowadzić do postaci

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \pm 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \varphi & -\sin \varphi \\ 0 & \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

W tej formie macierze te można w sposób prosty zinterpretować. Mianowicie macierze ze znakiem (+) odpowiadają obrotom względem osi x_1 o kąt φ (obroty własne), zaś macierze ze znakiem (-) można traktować jako obrót dookoła osi x_1 o kąt φ z następnym odbiciem w płaszczyźnie x_2x_3 (obroty niewłaściwe).

Zatem przekształcenia (4.1) można rozumieć jako obrót \mathbf{a} dookoła pewnej osi z następnym przesunięciem o wektor \mathbf{t} . Tego rodzaju przekształcenia współrzędnych będziemy oznaczali w operatorowej postaci przez

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}. \quad (4.4)$$

W tych oznaczeniach operator $\{\varepsilon|0\}$ jest przekształceniem tożsamościowym, operatory $\{\varepsilon|\mathbf{t}\}$ przedstawiają translacje, zaś operatory $\{\alpha|0\}$ – obroty (właściwe lub niewłaściwe).

Łatwo pokazać, że w postaci operatorowej iloczyn dwóch przekształceń typu (4.1) można napisać następująco

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}\{\beta|\mathbf{u}\} = \{\alpha\beta|\mathbf{au} + \mathbf{t}\}. \quad (4.5)$$

Łatwo także znaleźć operator odwrotny do danego, a mianowicie

$$\{\alpha|\mathbf{t}\}^{-1} = \{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}\mathbf{t}\}. \quad (4.6)$$

Zatem operatory (4.4) tworzą grupę. Wskażemy na dwie oczywiste własności tej grupy:

1) Operatory $\{\alpha|0\}$ tworzą w tej grupie podgrupę.

2) Operatory $\{\varepsilon|\mathbf{t}\}$ także tworzą w tej grupie podgrupę, przy czym jest ona niezmienniczą podgrupą grupy wyjściowej, ponieważ

$$\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}\mathbf{u}\}\{\varepsilon|\mathbf{t}\}\{\alpha|\mathbf{u}\} = \{\varepsilon|\alpha^{-1}\mathbf{t}\}. \quad (4.7)$$

Oznacza to, że każdy element tej podgrupy sprzężony z danym $\{\varepsilon|\mathbf{t}\}$ także należy do niej.

Grupy przestrzenne odznaczają się tym, że posiadają niezmienniczą podgrupę translacji szczególnego rodzaju, a mianowicie: wszystkie czyste translacje grupy przestrzennej mają postać

$$\{\varepsilon|\mathbf{R}_n\}, \quad (4.8)$$

gdzie

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3,$$

n_i — liczby całkowite, zaś \mathbf{t}_i są trzema liniowo niezależnymi translacjami które nazywamy translacjami prymitywnymi. Wobec tego czyste translacje w grupie przestrzennej są kombinacjami liniowymi o niecałkowitych współczynnikach trzech podstawowych translacji prymitywnych. Periodycznie powtarzający się zbiór punktów określonych przez wektory \mathbf{R}_n nazywamy siecią.

Wszystkie własności grup przestrzennych można wyprowadzić z tego faktu, że zawierają one podgrupę niezmienniczą wskazanej postaci. Tak np. widać od razu, że jeżeli \mathbf{R}_n jest dozwoloną translacją, to $\alpha\mathbf{R}_n$, gdzie $\{\alpha|\mathbf{t}\}$ jest elementem grupy przestrzennej, będzie także dozwoloną translacją. Wynika to bezpośrednio z relacji

$$\{\alpha\mathbf{t}\}\{\varepsilon|\mathbf{R}_n\}\{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}\mathbf{t}\} = \{\varepsilon|\alpha\mathbf{R}_n\}.$$

Jednym z następstw tego, że grupy przestrzenne posiadają niezmienniczą podgrupę dozwolonych translacji postaci (4.8), są ograniczenia nakładane na operatory obrotów. Okazuje się, że możliwe są jedynie takie obroty dokoła osi, które są całkowitą wielokrotnością 60° i 90° . Obroty niewłaściwe są iloczynami wskazanych obrotów i inwersji. Przy klasyfikacji możliwych grup, które tworzą w grupach przestrzennych operatory obrotów, okazuje się, że jest ich tylko 32 (32 klasy krystaliczne lub 32 grupy punktowe). Obrotowa część każdej grupy przestrzennej odpowiada jednej z tych 32 grup punktowych.

Z drugiej strony wiedząc, jakiej klasie krystalicznej odpowiada grupa przestrzenna, można otrzymać informacje o możliwych niezmienniczych podgrupach dopuszczalnych translacji. Widzieliśmy już, że jeżeli \mathbf{R}_n jest dopuszczalną translacją i $\{\alpha|\mathbf{t}\}$ jest elementem grupy przestrzennej, to $\alpha\mathbf{R}_n$ także będzie dopuszczalną translacją.

W następstwie tego sieć utworzona przez dopuszczalne translacje grupy przestrzennej winna pozostawać niezmiennicza względem operacji grupy punktowej. Wystarcza to do nałożenia określonych ograniczeń na podstawowe wektory translacji \mathbf{t}_1 , \mathbf{t}_2 , \mathbf{t}_3 , z których otrzymuje się wszystkie \mathbf{R}_n . Badania wykazują, że istnieje 14 różnych sieci (sieci Bravais'a).

Należy zauważyć, że grupa przestrzenna tylko częściowo określona jest przez swoją grupę punktową i typ sieci. Grupy przestrzenne posiadające jednakowe klasy krystaliczne i jednakowe sieci mogą się jeszcze różnić postacią operatorów części translacyjnej (postacią \mathbf{t}). Jednak badania wykazują, że wszystkie operatory danej grupy przestrzennej zawsze można przedstawić w postaci

$$\{\varepsilon|\mathbf{R}_n\}\{\alpha|\mathbf{v}(\alpha)\}, \quad (4.9)$$

gdzie \mathbf{R}_n są wektorami dopuszczalnych translacji, $\mathbf{v}(a)$ jest charakterystycznym dla danego obrotu wektorem równym $\mathbf{0}$ lub nie będącym dopuszczalną translacją (zauważmy, że $\mathbf{v}(\varepsilon) \equiv \mathbf{0}$).

Wszystkie grupy przestrzenne rozpadają się na dwa typy pod względem wektorów $\mathbf{v}(a)$. Do pierwszego typu należą grupy, w których $\mathbf{v}(a) = \mathbf{0}$ dla wszystkich a . Są to tak zwane proste grupy przestrzenne, których istnieje 73. Każdemu operatorowi a grupy punktowej, w prostej grupie przestrzennej odpowiada operator $\{a|\mathbf{0}\}$. Biorąc to pod uwagę oraz uwzględniając równość

$$\{a|\mathbf{0}\}\{\beta|\mathbf{0}\} = \{a\beta|\mathbf{0}\}, \quad (4.10)$$

można twierdzić, że operatory $\{a|\mathbf{0}\}$ tworzą grupę izomorficzną z grupą punktową. Inaczej mówiąc prosta grupa przestrzenna zawiera w całości grupę punktową jako podgrupę. W pozostałych 157 grupach przestrzennych przynajmniej dla jednego a , $\mathbf{v}(a)$ nie może być wybrany jako równy $\mathbf{0}$. Ruchy zawierające przesunięcie o niedopuszczalną translację następującą po właściwym lub niewłaściwym obrocie odpowiadają zwykle płaszczyznom poślizgu i osiom śrubowym.

Grupa punktowa nie jest w tym przypadku podgrupą grupy przestrzennej.

Widzieliśmy jednak, że w każdej grupie przestrzennej dopuszczalne translacje tworzą grupę niezmienniczą. Oznaczając grupę przestrzenną przez \mathcal{G} , zaś niezmienniczą podgrupę translacji przez \mathcal{T} , można utworzyć grupę faktorialną \mathcal{G}/\mathcal{T} . Można łatwo sprawdzić, że ta grupa faktorialna jest izomorficzna z grupą punktową, złożoną z części obrotowej operatorów grupy przestrzennej.

§ 5. Reprezentacje grup przestrzennych. (Teoria ogólna [9])

Znajdowanie i klasyfikację nieredukowalnych reprezentacji grup przestrzennych najlepiej zacząć od opisu nieredukowalnych reprezentacji grupy translacji \mathcal{T} złożonych z elementów postaci $\{\varepsilon|\mathbf{R}_n\}$.

Aby uczynić tę grupę skończoną zakłada się, że

$$\{\varepsilon|\mathbf{t}_1\}^N = \{\varepsilon|\mathbf{t}_2\}^N = \{\varepsilon|\mathbf{t}_3\}^N = \{\varepsilon|\mathbf{0}\}. \quad (5.1)$$

Ponieważ różne translacje $\{\varepsilon|\mathbf{t}_i\}$ komutują ze sobą, więc grupę \mathcal{T} można uważać za proste iloczyny grup stworzonych przez każdy z tych elementów. Dlatego wystarczy znaleźć reprezentacje jednej z takich grup, na przykład grupę stworzoną przez element $\{\varepsilon|\mathbf{t}_1\}$, która jest oczywiście grupą abelową N -go rzędu. Wtedy jej reprezentacje, zgodnie z ogólną teorią, winny mieć postać

$$\exp\left(i\frac{2\pi p_1}{N}\right), \quad p = 0, 1, \dots, N-1. \quad (5.2)$$

Wzajemne iloczyny wszystkich nieredukowalnych reprezentacji jednowymiarowych grup translacji dają nieredukowalne reprezentacje pełnej grupy \mathcal{T} .

Zatem znajdujemy

$$\exp i(2\pi\mathbf{k}\mathbf{R}_n), \quad (5.3)$$

gdzie

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{R}_n &= n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3, \\ \mathbf{k} &= k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3, \end{aligned} \right\} \quad (5.4)$$

przy czym

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{t}_i \mathbf{b}_j &= \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3 \\ k_i &= \frac{p_i}{N}, \quad p_i = 0, \dots, (N-1). \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

W wyniku tego wektor \mathbf{k} w zupełności określa nieredukowalne reprezentacje grupy translacji. Kiedy $N \rightarrow \infty$, to każdemu wektorowi \mathbf{k} o składowych liniowych w przedziałach $(0, 1)$ odpowiada pewna nieredukowalna reprezentacja. Należy tylko zauważyć, że wektor \mathbf{k} jest określony z dokładnością do dowolnego wektora \mathbf{h} o postaci

$$\mathbf{h} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3, \quad (5.6)$$

h_i — liczby całkowite,

(jest to wektor sieci odwrotnej) czyli wektor $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{h}$ charakteryzuje tę samą reprezentację, co i wektor \mathbf{k} .

Przejdziemy obecnie do badania nieredukowalnych reprezentacji grup przestrzennych. Grupę przestrzenną będziemy oznaczać symbolem \mathcal{G} , zaś jej elementy — symbolem $\{\alpha|\mathbf{a}\}$. Macierze reprezentacji nieredukowalnych grupy przestrzennej będziemy oznaczali przez $D(\alpha|\mathbf{a})$. (Nie zmniejszając ogólności można przyjąć, że macierze te są unitarne).

Macierze nieredukowalnych reprezentacji grupy przestrzennej odpowiadające czystym translacjom $D(\alpha|\mathbf{a})$ dają reprezentację grupy translacji \mathcal{C} . Teraz znów, nie zmniejszając ogólności, możemy przyjąć, że wszystkie $D(\varepsilon|\mathbf{R}_n)$ są diagonalne i posiadają postać

$$D(\varepsilon|\mathbf{R}_n) = \begin{pmatrix} \exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \exp(i\mathbf{k}_2\mathbf{R}_n) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \exp(i\mathbf{k}_q\mathbf{R}_n) \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

W poprzednim paragrafie pokazywaliśmy już, że jeżeli \mathbf{R}_n jest pewną dopuszczalną translacją, to i $\alpha^{-1}\mathbf{R}_n$ jest także dopuszczalną translacją. Wynikało to bezpośrednio z równości

$$\{\alpha|\mathbf{a}\}^{-1} \{\varepsilon|\mathbf{R}_n\} \{\alpha|\mathbf{a}\} = \{\varepsilon|\alpha^{-1}\mathbf{R}_n\}. \quad (5.8)$$

Macierz odpowiadająca $\alpha^{-1}\mathbf{R}_n$ ma postać

$$D(\varepsilon|\alpha^{-1}\mathbf{R}_n) = \begin{pmatrix} \exp(i\alpha\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n) & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \exp(i\alpha\mathbf{k}_j\mathbf{R}_n) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & \dots & \exp(i\alpha\mathbf{k}_q\mathbf{R}_n) \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

(Wykorzystano tu zależność $\mathbf{k}(a^{-1}\mathbf{R}_n) = a\mathbf{k}\mathbf{R}_n$). Z ogólnych własności reprezentacji unitarnych wynika związek

$$D(\varepsilon|a^{-1}\mathbf{R}_n) = D^+(a|\mathbf{a})D(\varepsilon|\mathbf{R}_n)D(a|\mathbf{a}). \quad (5.10)$$

Łatwo można spostrzec, że jeżeli dana diagonalna macierz przekształca się w drugą macierz diagonalną przy pomocy pewnej transformacji unitarnej, to odpowiadające sobie macierze mogą różnić się tylko kolejnością elementów diagonalnych. Dlatego jeżeli na głównej przekątnej macierzy (5.7) znajduje się element $\exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n)$, to powinien znajdować się tam też element $\exp(ia\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n)$ dla wszystkich a grupy punktowej. Można twierdzić nawet, że każdy diagonalny element w (5.7) winien posiadać postać $\exp(ia\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n)$, gdzie a jest elementem grupy punktowej¹.

Wtedy macierz (5.7) można napisać w postaci

$$D(\varepsilon|\mathbf{R}_n) = \begin{pmatrix} \exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \exp(ia_2\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \exp(ia_q\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n) \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

Znaczy to, że n -wymiarowa macierz $D(\varepsilon|\mathbf{R}_n)$ rozpada się na q diagonalnych bloków. Wszystkie pozostałe elementy są równe zero. Diagonalne bloki same są diagonalnymi macierzami rzędu $d = n/q$ (co więcej, są one skalarami). Tutaj a_i są elementami grupy punktowej, które przeprowadzają \mathbf{k}_1 w $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_q$ odpowiednio, to znaczy

$$a_i\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_i, \quad (5.12)$$

przy czym \mathbf{k}_i odpowiada różnym reprezentacjom \mathcal{C} .

Macierze dowolnych elementów grupy przestrzennej dla wygody w dalszych rachunkach będziemy zapisywali w postaci

$$D(a|\mathbf{a}) = \begin{pmatrix} D_{11}(a|\mathbf{a}) & D_{12}(a|\mathbf{a}) & \dots & D_{1q}(a|\mathbf{a}) \\ D_{21}(a|\mathbf{a}) & D_{22}(a|\mathbf{a}) & \dots & D_{2q}(a|\mathbf{a}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{q1}(a|\mathbf{a}) & D_{q2}(a|\mathbf{a}) & \dots & D_{qq}(a|\mathbf{a}) \end{pmatrix}, \quad (5.13)$$

gdzie $D_{ij}(a|\mathbf{a})$ ($i, j = 1, 2, \dots, q$) są d -wymiarowymi macierzami. Posługując się tym oznaczeniem macierze (5.11) można zapisać w postaci

$$D_{ij}(\varepsilon|\mathbf{R}_n) = \exp(ia_i\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n)E_d\delta_{ij}. \quad (5.14)$$

Teraz przejdziemy do badania macierzy reprezentujących elementy różne od czystych translacji. Najpierw rozpatrzmy jakikolwiek element $\{\beta|\mathbf{b}\}$ z \mathcal{G} posiadający własność

$$\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) = \exp(i\beta\mathbf{k}_1\mathbf{R}_n) \quad (5.15)$$

¹ Dowód tego twierdzenia opuszczamy.

dla wszystkich R_n . Mówiąc inaczej oznacza to, że zachodzi równość

$$\beta \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_1 + 2\pi \mathbf{h}. \quad (5.16)$$

Zauważmy, że elementy grupy \mathcal{G} posiadające wskazaną własność same tworzą grupę (tzn. tworzą podgrupę grupy \mathcal{G}). Grupę tę będziemy nazywali grupą \mathcal{K}_1 i oznaczali ją symbolem \mathcal{K} . W szczególności grupa ta zawiera w całości grupę \mathcal{C} .

Element $\{\beta|\mathbf{b}\}$ zgodnie z (5.8) winien spełniać równość

$$D(\varepsilon|\mathbf{R}_n)D(\beta|\mathbf{b}) = D(\beta|\mathbf{b})D(\varepsilon|\beta^{-1}\mathbf{R}_n) \quad (5.17)$$

dla wszystkich \mathbf{R}_n . Stąd, wykorzystując (5.13) i (5.14) oraz porównując elementy pierwszych kolumn z prawej i lewej strony, otrzymujemy

$$\exp(i\alpha_j \mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n) D_{j1}(\beta|\mathbf{b}) = D_{j1}(\beta|\mathbf{b}) \exp(i\mathbf{k}_1 \beta^{-1} \mathbf{R}_n) = D_{j1}(\beta|\mathbf{b}) \exp(i\mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n). \quad (5.18)$$

Ponieważ wyrażenie (5.18) można przedstawić w postaci

$$D_{j1}(\beta|\mathbf{b}) [\exp(i\alpha_j \mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n) - \exp(i\mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n)] = 0,$$

oraz dzięki temu, że na mocy umowy można zamienić $\alpha_j \mathbf{k}_1$ na \mathbf{k}_j , widzimy, że $D_{j1}(\beta|\mathbf{b})$ są równe zeru, jeżeli $j \neq 1$. Z unitarności przekształceń jasno wynika, że również $D_{1j}(\beta|\mathbf{b})$ są równe zeru przy $j \neq 1$. Zatem dla wszystkich $\{\beta|\mathbf{b}\}$ należących do grupy będziemy mieli

$$D(\beta|\mathbf{b}) = \left(\begin{array}{c|c} D_{11}(\beta|\mathbf{b}) & 0 \\ \hline 0 & 0 \end{array} \right). \quad (5.19)$$

Znaczy, że macierze $D_{11}(\beta|\mathbf{b})$ stanowią reprezentację grupy \mathcal{K} .

Rozpatrzmy obecnie macierz odpowiadającą elementowi $\{a_j|\mathbf{a}_j\}$, dla którego $a_j \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_j$. Z zależności

$$D(\varepsilon|\mathbf{R}_n)D(a_j|\mathbf{a}_j) = D(a_j|\mathbf{a}_j)D(\varepsilon|a_j^{-1}\mathbf{R}_n) \quad (5.20)$$

wynika, że

$$\exp(i\alpha_j \mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n) D_{11}(a_j|\mathbf{a}_j) = D_{11}(a_j|\mathbf{a}_j) \exp(i\alpha_j \mathbf{k}_1 \mathbf{R}_n) \quad (5.21)$$

dla wszystkich \mathbf{R}_n . Znaczy to, że jedynym różnym od zera blokiem w pierwszej kolumnie $D(a_j|\mathbf{a}_j)$ jest blok j -ty. Macierze reprezentujące $D(a_j|\mathbf{a}_j)$ mogą być wybrane w takiej formie, że $D_{j1}\{a_j|\mathbf{a}_j\} = \exp(i\alpha_j \mathbf{k}_j \mathbf{R}_n) E_d \delta_{j1}$.

W ten sposób scharakteryzowaliśmy pierwszy wiersz i pierwszą kolumnę macierzy reprezentujących elementy typu $\{\beta|\mathbf{b}\}$ i pierwszą kolumnę macierzy reprezentujących $\{a_j|\mathbf{a}_j\}$, gdzie $a_j \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_j$. To wystarcza do scharakteryzowania postaci całej reprezentacji $D(a|\mathbf{a})$.

Przed wszystkim zauważmy, że przy pomocy podgrupy \mathcal{K} i elementów $\{a_j|\mathbf{a}_j\}$ można dokonać rozkładu \mathcal{G} na jej przyległe klasy, to znaczy

$$\mathcal{G} = \mathcal{K} + \{a_2|\mathbf{a}_2\}\mathcal{K} + \dots + \{a_q|\mathbf{a}_q\}\mathcal{K}. \quad (5.22)$$

Rozpatrzmy l -tą kolumnę $D(\alpha|\mathbf{a})$. Zgodnie z (5.22) dla każdego α istnieje pewne α_m z $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_q$ takie, że prawdziwa jest równość

$$\exp(i\alpha\mathbf{k}_l\mathbf{R}_n) = \exp(i\alpha_m\mathbf{k}_l\mathbf{R}_n). \quad (5.23)$$

Mnożąc (5.10) lewostronnie przez $D(\alpha|\mathbf{a})$ i porównując l -te kolumny obu części, dla jl -go bloku otrzymujemy

$$D_{jl}(\alpha|\mathbf{a})\exp(i\alpha\mathbf{k}_l\mathbf{R}_m) = \exp(i\mathbf{k}_j\mathbf{R}_m)D_{jl}(\alpha|\mathbf{a}). \quad (5.24)$$

Wynika stąd, że $D_{jl}(\alpha|\mathbf{a}) = 0$ przy $j \neq m$. W następstwie tego jedynym różnym od zera blokiem w l -ej kolumnie jest blok m -ty, gdzie m jest określone przez równanie (5.23). Możemy teraz znaleźć jawne wyrażenie dla $D_{lm}(\alpha|\mathbf{a})$. Na zasadzie (5.23) można napisać

$$\{\alpha|\mathbf{a}\}\{\alpha_l|\mathbf{a}_l\} = \{\alpha_m|\mathbf{a}_m\}\{\beta|\mathbf{b}\},$$

lub dla macierzy

$$D(\{\alpha|\mathbf{a}\}) = D(\{\alpha_m|\mathbf{a}_m\})D(\{\beta|\mathbf{b}\})D^+(\{\alpha_l|\mathbf{a}_l\}). \quad (5.25)$$

Stąd dla ml -go bloku otrzymujemy

$$\begin{aligned} D_{ml}(\{\alpha|\mathbf{a}\}) &= \sum_{i,j} D_{mi}(\{\alpha_m|\mathbf{a}_m\})D_{ij}(\{\beta|\mathbf{b}\})D_{ij}^+(\{\alpha_l|\mathbf{a}_l\}) = \\ &= \sum_{i,j} E_d \delta_{1i} D_{ij}(\{\beta|\mathbf{b}\}) E_d \delta_{1j} = D_{11}(\{\beta|\mathbf{b}\}). \end{aligned}$$

Zatem ostatecznie znajdujemy

$$D_{ml}(\{\alpha|\mathbf{a}\}) = D_{11}(\{\beta|\mathbf{b}\}). \quad (5.26)$$

W wyniku tego, reasumując, otrzymujemy następujące wyniki: Każdą niezmienniczą reprezentację $D(\alpha|\mathbf{a})$ grupy przestrzennej \mathcal{G} można sprowadzić do postaci, w której niezmiennicza podgrupa translacji \mathcal{T} jest reprezentowana przez macierze diagonalne. Jeżeli n jest wymiarem reprezentacji, to elementy macierzy diagonalnych można rozmieścić tak, by pierwsze d elementów macierzy $D(\varepsilon|\mathbf{R}_n)$ miało postać $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n)$ dla wszystkich \mathbf{R}_n , pozostałe zaś rozpadły się na $(n/d-1)$ grup, tak by w każdej z tych grup znajdowało się d elementów postaci $\exp(i\alpha_j\mathbf{k}\mathbf{R}_n)$, gdzie $j = 1, \dots, n/d = q$. Tutaj α_j oznacza element grupy punktowej odpowiadający elementowi $\{\alpha_j|\mathbf{a}_j\}$ z grupy przestrzennej. Takiemu blokowemu rozmieszczeniu macierzy translacji odpowiada blokowe rozmieszczenie macierzy $D(\alpha|\mathbf{a})$ w nieredukowalnej reprezentacji \mathcal{G} , przy czym macierze $D(\alpha|\mathbf{a})$ rozpadają się na q bloków wymiaru d , które oznaczaliśmy przez $D_{ij}(\alpha|\mathbf{a})$. Elementy $\{\beta|\mathbf{b}\}$ posiadające własność

$$\exp(i\beta\mathbf{k}\mathbf{R}_n) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n), \quad (5.27)$$

tworzą grupę \mathcal{K} , zawierającą w sobie grupę \mathcal{T} . Macierze $D_{11}(\beta|\mathbf{b})$ dają nieredukowalną reprezentację \mathcal{K} .

Elementy $\{a_i|\mathbf{a}_i\}$ i podgrupę \mathcal{K} można wykorzystać w celu rozkładu \mathcal{G} na lewostronnie przyległe klasy.

Dla dowolnego elementu $\{a|\mathbf{a}\}$ grupy \mathcal{G} i dowolnego a_l można znaleźć takie a_m , że

$$\exp(ia_l\mathbf{k}\mathbf{R}_n) = \exp(ia_m\mathbf{k}\mathbf{R}_n). \quad (5.28)$$

Wówczas otrzymujemy wniosek, że jedynym różnym od zera blokiem w $D(a|\mathbf{a})$ jest m -ty blok w l -tej kolumnie i macierz, która stoi w tym miejscu, jest równa $D_{ll}(\beta|\mathbf{b})$. Jedynym różnym od zera blokiem w pierwszej kolumnie bloków dla $\{a_j|\mathbf{a}_j\}$ jest blok j -ty.

Wreszcie można pokazać, że dowolna reprezentacja \mathcal{G} , o rozważanej wyżej postaci, jest nieredukowalną reprezentacją grupy \mathcal{G} .

W dowodzie tego twierdzenia wykorzystuje się fakt, że reprezentacja jest nieredukowalna, jeżeli tylko macierz, która komutuje z tą reprezentacją, jest równa macierzy skalarnej.

§ 6. Reprezentacje grup przestrzennych. (Dopuszczalne uproszczenia [9])

Reprezentację najprościej można zbudować w zależności od funkcji należących do bazy. Niech będzie d ortogonalnych funkcji u'_1, \dots, u'_d , które przy translacji do \mathbf{R}_n zostają pomnożone przez $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n)$ i tworzą nieredukowalną reprezentację \mathcal{K} grupy tych elementów $\{\beta|\mathbf{b}\}$, dla których $\exp(i\beta\mathbf{k}\mathbf{R}_n) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n)$ przy wszystkich \mathbf{R}_n . Wtedy $n = dq$ funkcji

$$\left. \begin{aligned} u'_j &= \{a_i|\mathbf{a}_i\}u'_1, & i &= 1, \dots, q, \\ \{a_1|\mathbf{a}_1\} &= \{\varepsilon|\mathbf{0}\}, & j &= 1, \dots, d \end{aligned} \right\} \quad (6.1)$$

tworzy bazę nieredukowalnej reprezentacji grupy przestrzennej \mathcal{G} . Tutaj $\{a_i|\mathbf{a}_i\}$ oznacza elementy \mathcal{G} , dla których ma miejsce rozkład (5.22). Wykorzystując otrzymane wyżej rezultaty możemy zrozumieć sposób otrzymywania wszystkich nieredukowalnych reprezentacji grupy przestrzennej. Najpierw wybieramy wektor \mathbf{k} wewnątrz lub na granicy strefy Brillouina. Obrotowa część operatora $\{\beta|\mathbf{b}\}$ grupy \mathcal{G} winna spełniać warunek $\beta\mathbf{k} = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{h}$. Postępując się tym związkiem zbudujemy wszystkie nieredukowalne reprezentacje tej grupy elementów, które posiadają tę własność, że diagonalne elementy macierzy reprezentujących czyste translacje mają postać $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n)$. Z powyższego wynika, że takie postępowanie daje wszystkie nieredukowalne reprezentacje \mathcal{G} , które są związane z wektorem \mathbf{k} . Otrzymujemy przy tym wszystkie nieredukowalne reprezentacje grupy \mathcal{G} , ponieważ zakładamy, że wektor \mathbf{k} przebiega wszystkie wartości ze strefy Brillouina.

Przy znajdowaniu odpowiednich nieredukowalnych reprezentacji \mathcal{K} można dokonać uproszczeń. Niech części obrotowe a grupy przestrzennej, której elementami są $\{a|\mathbf{a}\}$, tworzą grupę punktową \mathcal{G}_0 . Grupa ta jest jedną z 32 dopuszczalnych grup punktowych, których nieredukowalne reprezentacje są

dobrze znane. Jest rzeczą oczywistą, że części obrotowe operatorów $\{\beta|\mathbf{b}\}$ w \mathcal{K} także winny tworzyć podgrupę grupy \mathcal{G}_0 . Będziemy ją oznaczali symbolem $\mathcal{G}_0(\mathbf{k})$. Rozpatrzmy najpierw punkt wewnątrz strefy Brillouina. Dla dowolnego punktu wewnątrz strefy Brillouina operatory obrotów w \mathcal{K} spełniają warunek $\beta\mathbf{k} = \mathbf{k}$. Oznaczmy jedną z nieredukowalnych reprezentacji grupy $\mathcal{G}_0(\mathbf{k})$ przez $\Gamma(\beta)$. Pokażemy, że nieredukowalna reprezentacja \mathcal{K} jest określona przez równość

$$D_{11}(\{\beta|\mathbf{b}\}) = \exp[i\mathbf{k}\mathbf{b}\Gamma(\beta)], \quad (6.2)$$

jeżeli operator $\{\beta|\mathbf{b}\}$ należy do \mathcal{K} . Iloczyn dwóch operatorów $\{\beta|\mathbf{b}\}$ i $\{\beta'|\mathbf{b}'\}$ w grupie \mathcal{K} jest równy $\{\beta\beta'|\beta\mathbf{b} + \mathbf{b}'\}$. Mnożąc macierze reprezentujące te operatory otrzymujemy

$$D_{11}(\{\beta|\mathbf{b}\})D_{11}(\{\beta'|\mathbf{b}'\}) = \exp i\mathbf{k}\mathbf{b}\exp i\mathbf{k}\mathbf{b}'\Gamma(\beta)\Gamma(\beta') = \exp i\mathbf{k}(\mathbf{b} + \mathbf{b}')\Gamma(\beta\beta'). \quad (6.3)$$

Macierz reprezentująca iloczyn tych operatorów jest określona przez zależność

$$\begin{aligned} D_{11}(\{\beta\beta'|\beta\mathbf{b} + \mathbf{b}'\}) &= \exp i\mathbf{k}(\beta\mathbf{b}' + \mathbf{b})\Gamma(\beta\beta') = \exp(i\beta^{-1}\mathbf{k}\mathbf{b}')\exp(i\mathbf{k}\mathbf{b})\Gamma(\beta\beta') = \\ &= \exp i\mathbf{k}(\mathbf{b} + \mathbf{b}')\Gamma(\beta\beta'). \end{aligned} \quad (6.4)$$

Z zależności tych wynika, że (6.2) tworzy reprezentację grupy \mathcal{K} , przy czym reprezentacja ta jest nieredukowalna dzięki nieredukowalności reprezentacji $\Gamma(\beta)$.

Zatem mając wszystkie reprezentacje 32 grup punktowych można znaleźć wszystkie nieredukowalne reprezentacje wszystkich grup przestrzennych, związanych z wektorem \mathbf{k} wewnątrz strefy Brillouina.

Rozpatrzmy obecnie punkt na powierzchni strefy Brillouina. W punktach takich może mieć miejsce zależność $\beta\mathbf{k} = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{h}$. W tym przypadku, podane przed chwilą rozważania na temat znajdowania nieredukowalnych reprezentacji grup przestrzennych, ogólnie mówiąc nie są spełnione. Jednak zachowują one swą moc dla grup przestrzennych, dla których $\mathbf{v}(\alpha) \equiv 0$. W tych grupach \mathbf{a} i \mathbf{b} są dopuszczalnymi translacjami. Wybierzemy znów $D_{11}(\{\beta|\mathbf{b}\})$ w postaci $\exp i\mathbf{k}\mathbf{b}\Gamma(\beta)$, gdzie teraz $\{\beta|\mathbf{b}\}$ jest operatorem, dla którego zachodzi równość $\beta\mathbf{k} = \mathbf{k} + 2\pi\mathbf{h}$. Znowu otrzymujemy nieredukowalną reprezentację \mathcal{K} . Równanie (6.3) pozostaje niezmienione, jednak dowód (6.4) należy przeprowadzić w inny sposób.

W tym przypadku mamy

$$\begin{aligned} D_{11}(\{\beta\beta'|\beta\mathbf{b}' + \mathbf{b}\}) &= \exp i(\beta\mathbf{b}' + \mathbf{b})\Gamma(\beta\beta') = \exp i\beta^{-1}\mathbf{k}\mathbf{b}'\exp i\mathbf{k}\mathbf{b}\Gamma(\beta\beta') = \\ &= \exp i(\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{h})\mathbf{b}'\exp i\mathbf{k}\mathbf{b}\Gamma(\beta\beta') = \exp i\mathbf{k}(\mathbf{b} + \mathbf{b}')\Gamma(\beta\beta'). \end{aligned} \quad (6.5)$$

Wzięto tu pod uwagę, że \mathbf{b}' jest dopuszczalną translacją i dzięki temu $\exp i\mathbf{b}'\cdot 2\pi\mathbf{h} = 1$. Zatem możemy znaleźć wszystkie nieredukowalne reprezentacje \mathcal{G} dla prostych grup przestrzennych w punktach leżących na powierzchni strefy Brillouina. W tym celu należy znać nieredukowalne reprezentacje 32 grup punktowych.

Dla punktów w przestrzeni k na granicach strefy Brillouina, której grupa \mathcal{K} zawiera operatory posiadające nieprymitywne translacje, sytuacja jest bardziej złożona. Jednak w tym przypadku można znaleźć nieredukowalne reprezentacje najprostszych grup przestrzennych tego typu związane z punktami na powierzchni strefy Brillouina, wykorzystując szczególne własności każdej grupy.

§ 7. Pasmowa teoria ciał stałych z punktu widzenia teorii grup

Teoria grup umożliwia rozpatrywanie pasmowej teorii ciał stałych z ogólnego punktu widzenia. Takie podejście, oparte na uwzględnieniu wszystkich własności symetrii sieci krystalicznej, prowadzi do wyjaśnienia subtelnych rysów w widmie energetycznym elektronu (na przykład zwyrodnienie) nieosiągalnego w oparciu o najprostszą teorię strefową uwzględniającą jedynie symetrię translacyjną kryształu.

Jak wiadomo, funkcje falowe i poziomy energetyczne odpowiadające różnym stanom kwantowym elektronu w kryształach określa się na podstawie rozwiązania równania Schrödingera, które dla jednoelektronowego przybliżenia w stosowanych zazwyczaj symbolach przyjmie postać

$$[-\Delta + V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (7.1)$$

Najbardziej charakterystyczną cechą energii potencjalnej $V(\mathbf{r})$ dla elektronu w kryształach jest symetria kryształu: potencjał elektronu musi posiadać symetrię taką, jaką posiada kryształ. W szczególności funkcja $V(\mathbf{r})$ musi być niezmiennicza względem dowolnej translacji, w wyniku której kryształ przechodzi sam w siebie.

Zatem

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = V(\mathbf{r}), \quad (7.2)$$

gdzie

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3, \quad (7.3)$$

zaś $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$ są wektorami podstawowymi sieci.

Aby uniknąć komplikacji powstających przy próbie nałożenia na rozwiązanie realnych warunków granicznych, operuje się zazwyczaj tak zwanym „kryształem cyklicznym“. Kryształ cykliczny jest to po prostu część kryształu nieskończonego ograniczona prostopadłością o krawędziach $N\mathbf{t}_1, N\mathbf{t}_2, N\mathbf{t}_3$, którego środek leży w początku układu współrzędnych. Wielkość N jest dowolnie dużą liczbą całkowitą. Łatwo stwierdzić, że kryształ cykliczny zawiera N^3 komórek elementarnych o objętościach $\mathbf{t}_1[\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3]$. Cykliczne warunki graniczne wymagają, aby dwa dowolne punkty przestrzeni różniące się o wektor $N\mathbf{t}$ można było uważać za równoważne fizycznie, czyli

$$\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi(\mathbf{r} + N\mathbf{t}). \quad (7.4)$$

Zatem matematycznie zagadnienie formułujemy w następujący sposób. Należy znaleźć rozwiązanie równania (7.1) przy potencjale $V(\mathbf{r})$ posiadającym

całkowitą symetrię przestrzenną sieci, przy tym rozwiązania te muszą spełniać warunki graniczne (7.4).

Jak po raz pierwszy pokazał Bloch, każde rozwiązanie tak postawionego zagadnienia powinno mieć postać:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (7.5)$$

gdzie $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ jest funkcją periodyczną o okresie równym stałej sieci:

$$u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_n), \quad (7.6)$$

zaś \mathbf{k} jest wektorem falowym, czyli quasi-pędem elektronu w kryształach. Warunek (7.4) może być spełniony tylko w takim przypadku, jeżeli

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{N} (\kappa_1 \mathbf{b}_1 + \kappa_2 \mathbf{b}_2 + \kappa_3 \mathbf{b}_3), \quad (7.7)$$

gdzie $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ są liczbami całkowitymi, zaś $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — wektorami podstawowymi tak zwanej sieci odwrotnej, określonej równaniami

$$\mathbf{t}_i \mathbf{b}_j = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3.$$

Można pokazać, że dwie funkcje Blocha o wektorach falowych różniących się między sobą o wektor sieci odwrotnej

$$\mathbf{h} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$$

(gdzie h_i są liczbami całkowitymi) pomnożonej przez 2π , są fizycznie równoważne. Aby nie rozpatrywać rozwiązań fizycznie równoważnych, należy ograniczyć obszar zmienności \mathbf{k} w przestrzeni odwrotnej. Najłatwiej to osiągnąć żądając, aby wektor \mathbf{k} leżał w środkowej komórce elementarnej sieci odwrotnej. W tym celu wystarczy położyć

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3 \quad (7.8)$$

$$\left(-\frac{\pi}{a} \leq k_i \leq \frac{\pi}{a} \right).$$

Wektory falowe, których wartości leżą w środkowej komórce elementarnej sieci odwrotnej, nazywamy zredukowanymi wektorami falowymi, samą zaś środkową komórkę elementarną określamy nazwą strefy zredukowanej Brillouina. A więc każdą funkcję Blocha można scharakteryzować za pomocą zredukowanego wektora falowego \mathbf{k} . Stąd bezpośrednio wynika, że wartości własne równania (7.1) także będą funkcjami wektora falowego \mathbf{k} . W rzeczywistości równanie falowe (7.1) przy wszelkich dopuszczalnych wartościach $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ ma niejedną wartość własną i funkcję własną. Będziemy numerowali pewnym wskaźnikiem n te różne stany kwantowe, odpowiadające jednej i tej samej wartości wektora zredukowanego, przy czym wskaźnik ten można przypisywać różnym stanom kwantowym w kolejności wzrastania energii tych

stanów. Zatem stany numeruje się wskaźnikiem n , tak by

$$E_1(\mathbf{k}_0) \leq E_2(\mathbf{k}_0) \leq \dots \leq E_j(\mathbf{k}_0) \leq \dots$$

Jeżeli tę operację przeprowadzimy dla wszystkich wartości \mathbf{k} , to otrzymamy układ wartości własnych energii

$$E_1(\mathbf{k}) \leq E_2(\mathbf{k}) \leq \dots \quad (7.9)$$

Przy zmianie \mathbf{k} w strefie zredukowanej Brillouina każda z funkcji określa pewną hiperpowierzchnię w przestrzeni czterowymiarowej. Rzuty tych powierzchni na płaszczyznę układu współrzędnych dają właśnie tak zwane pasma energetyczne. W ten sposób każdy stan jest w zupełności określony przez zadanie dwóch wielkości: zredukowanego wektora falowego i numeru pasma, czyli

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (7.10)$$

$$E = E_n(\mathbf{k}). \quad (7.11)$$

Obecnie rozpatrzmy nieco bardziej szczegółowo stronę teoretyczno-grupową zagadnienia. Jak już zaznaczyliśmy, równanie Schrödingera do określania stanów elektronowych w kryształach powinno być niezmiennicze względem przekształceń przeprowadzających kryształy w samego siebie, które w przypadku kryształu nieskończonego tworzą grupę nieskończoną, zwaną przestrzenną grupą symetrii. Z pełnej grupy przestrzennej zawsze można wydzielić nieskończoną abelowską podgrupę translacji. Funkcjami tworzącymi bazę, które realizują nieredukowalne reprezentacje tej podgrupy, są funkcje Blocha (7.10), a więc działanie operacji translacji sprowadza się do mnożenia przez $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t})$, czyli

$$\{\varepsilon|\mathbf{t}\}\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t})\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (7.12)$$

Wykorzystując te funkcje można zbudować reprezentacje nieredukowalne także dla pełnej grupy przestrzennej. W dalszych rozważaniach chwilowo będą pominięte złożone elementy symetrii, czyli będziemy uważali, że każdą operację grupy $\{\alpha|\mathbf{t}\}$ można przedstawić w postaci $\{\varepsilon|\mathbf{t}\}\{\alpha|0\}$, przy czym $\{\varepsilon|\mathbf{t}\}$ oraz $\{\alpha|0\}$ same są operacjami grupy. Zatem przy badaniu tego rodzaju grup przestrzennych, w uzupełnieniu translacji niezbędne jest rozpatrzenie tylko jeszcze operacji odpowiedniej grupy punktowej. Jak wiadomo, działanie tych operacji sprowadza się do tego, że funkcja o wektorze falowym \mathbf{k} przechodzi w funkcję o wektorze falowym \mathbf{k}' , który otrzymuje się z wektora \mathbf{k} za pomocą danej operacji, tj.

$$\{\alpha|0\}\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \psi_n(\alpha\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (7.13)$$

Rzeczywiście, weźmy funkcję $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ i podziałajmy na nią elementem $\{\alpha|0\}$:

$$\{\alpha|0\}\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\alpha^{-1}\mathbf{r}) u_n(\mathbf{k}\alpha^{-1}\mathbf{r}) = \exp(i\alpha\mathbf{k}\mathbf{r}) u'_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}).$$

Z drugiej strony

$$\psi_n(\mathbf{ak}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{akr})u_n(\mathbf{ak}, \mathbf{r}),$$

a tym samym wzór (7.13) jest udowodniony.

Jeżeli wektor \mathbf{k} leży na kierunku ogólnym, to z tego wynika, że razem z każdą funkcją $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ do tej samej wartości energii należą też funkcje $\psi_n(\mathbf{ak}, \mathbf{r})$. Ta okoliczność z jednej strony określa symetrię $E_n(\mathbf{k})$, z drugiej zaś — wskazuje na zwyrodnienie danej wartości energii, gdyż

$$E_n(\mathbf{k}) \equiv E_n(\mathbf{ak}). \quad (7.14)$$

Należy zaznaczyć, że ponieważ mówimy o badaniu widma w zagadnieniu wielowymiarowym, to zawsze zachodzi zwyrodnienie nieskończeniekrotne, gdyż równanie

$$E_n(\mathbf{k}) = \text{const.}$$

spełnione jest przez nieskończoną liczbę stanów, a mianowicie przez całą powierzchnię w \mathbf{k} -przestrzeni. Jednakże nawet przy nieznacznej zmianie potencjału $V(\mathbf{r})$ na ogół otrzymujemy już inną powierzchnię

$$E'_n(\mathbf{k}) = \text{const.},$$

ale jeżeli symetria nie uległa zmianie, to równanie

$$E'_n(\mathbf{k}) \equiv E'_n(\mathbf{ak})$$

wciąż jeszcze będzie spełnione. Dlatego należy odróżnić zwyrodnienie związane z wielowymiarowością zagadnienia, które będziemy dalej nazywali zwyrodnieniem nieistotnym, od zwyrodnienia wynikającego z symetrii układu. Jednocześnie należy zaznaczyć, że jeżeli wektor \mathbf{k} leży w kierunku ogólnym, to zwyrodniałe względem siebie stany posiadają różne wartości zredukowanego wektora falowego i dlatego w takim przypadku stan układu jest całkowicie określony przez zadanie $E_n(\mathbf{k})$ oraz \mathbf{k}^2 .

Jeżeli natomiast wektor \mathbf{k} nie leży w kierunku ogólnym, czyli istnieją elementy symetrii pozostawiające \mathbf{k} niezmienniczym, to obraz staje się nieco bardziej złożony. Zwyrodnienie związane z symetrią układu w takim przypadku częściowo znika, tj. funkcje $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ i $\psi_n(\mathbf{ak}, \mathbf{r})$ przy

$$\mathbf{ak} - \mathbf{k} = 2\pi\mathbf{h}$$

mogą należeć do różnych wartości energii. Jednocześnie okazuje się, że ponieważ zwyrodnienie znika niecałkowicie, to funkcje zwyrodniałe względem siebie posiadają jednakowe zredukowane wektory falowe \mathbf{k} . Dlatego w celu pełnego scharakteryzowania stanów tego rodzaju niezbędne jest zadanie oprócz wartości $E_n(\mathbf{k})$ i \mathbf{k} , także wartości pewnych innych liczb kwantowych. Te rozważania mają zastosowanie z pewnymi zmianami także i w tym przypadku, gdy grupa zawiera elementy złożone.

² Jest to równoznaczne z zadaniem liczb kwantowych: numeru n pasma energetycznego i składowych quasi-pędu $\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y, \mathbf{k}_z$.

§ 8. Ogólna metoda badania widma energetycznego i klasyfikacja stanów (łańcuch liniowy) [10]

Gdy elektron znajduje się w polu kryształu, to równanie Schrödingera dla tego elektronu jest niezmiennicze jedynie względem operacji symetrii samego pola. Innymi słowy, wśród ruchów pozostawiających niezmienniczym równanie Schrödingera nie będzie już nieskończenie małych, co z kolei prowadzi do naruszenia przyjmowanych zazwyczaj praw zachowania. Teraz rolę wielkości zachowywanych będą odgrywały pewne quasi-wielkości związane z symetrią badanego pola kryształu. Znajomość grupy symetrii danej sieci pozwala określić te quasi-wielkości, wybrać spośród nich jednocześnie mierzalne, szczegółowo rozważyć problem zwyrodnienia, wskazać reguły wyboru itp. Wszystkie te rozważania można przeprowadzić w formie ogólnej i otrzymać wyniki uzupełniające i wyjaśniające materiał paragrafu poprzedniego, my jednak ograniczymy się do przykładów, które wyłożymy możliwie szczegółowo, aby lepiej wyjaśnić metodę badania.

Równanie określające stany elektronowe w jednowymiarowym polu periodycznym można napisać w formie

$$\psi''(x) + [E - V(x)]\psi(x) = 0, \quad (8.1)$$

gdzie potencjał $V(x)$ posiada własności $V(x+a) = V(x)$ oraz $V(-x) = V(x)$. Zatem grupą symetrii badanego zagadnienia jest grupa przestrzenna składająca się z translacji wzdłuż osi x : $\{\varepsilon|t\}$ (tu $t = ap$ oraz $p = 0, \pm 1, \dots$), inwersji $\{i|0\}$ w początku układu oraz iloczynu tych elementów $\{i|0\}\{\varepsilon|t\}$. Jako elementy tworzące grupy przestrzennej można obrać

$$\{\varepsilon|a\} \quad \text{oraz} \quad \{i|0\}, \quad (8.2)$$

zaś wartościami własnymi tych elementów są

$$\exp(ika) \quad \text{oraz} \quad \pm 1. \quad (8.3)$$

Pierwszy z operatorów (8.2) łatwo można wyrazić przez nieskończenie mały ruch $\partial/\partial x$ wzdłuż osi x . Ma on mianowicie postać $\exp\left(a \frac{\partial}{\partial x}\right)$, lub na mocy zależności $\partial/\partial x = i\hat{p}$,

$$\exp(ia\hat{p}). \quad (8.4)$$

W ten sposób można powiedzieć, że operator (8.4) reprezentuje pewną wielkość fizyczną związaną ściśle z pędem elektronu. Ponieważ możemy napisać, że

$$\exp(ia\hat{p})\psi = \exp(iak)\psi, \quad (8.5)$$

to wektor k występujący w tym wyrażeniu nosi nazwę quasi-pędu elektronu w kryształach. Zauważmy, że zamiana k na $k + \frac{2\pi n}{a}$ nie zmienia wartości własnej operatora (8.4), dzięki czemu można wprowadzić zredukowany wektor falowy k , który zmienia się w granicach od $-\pi/a$ do π/a . Na razie tego nie będziemy

robili. Wartości własne operatora inwersji określają parzystość stanów. Należy zaznaczyć, że operatory (8.2) na ogół nie komutują ze sobą i dlatego quasi-pegd oraz parzystość stanu nie mogą być określone jednocześnie.

Rozbijemy teraz elementy grupy na klasy elementów sprzężonych. W tym celu należy transformować każdy element grupy przy pomocy wszystkich pozostałych elementów. Nietrudno zrozumieć, że otrzymamy następujące typy elementów sprzężonych:

$$\begin{aligned} \text{I} & \quad \{\varepsilon|\mathbf{t}\}, \{\varepsilon|i\mathbf{t}\}, \\ \text{II} & \quad \{i|0\}\{\varepsilon|i\mathbf{u}-\mathbf{u}+\mathbf{t}\}, \\ & \quad \{i|0\}\{\varepsilon|i\mathbf{u}-\mathbf{u}+i\mathbf{t}\}. \end{aligned}$$

Stąd łatwo otrzymamy klasy elementów sprzężonych: $\hat{K}_1 = \{\varepsilon|0\}$, \hat{K}_2 składa się z elementów postaci $\{i|0\}\{\varepsilon|(2q+1)\mathbf{a}\}$, \hat{K}_3 — z elementów $\{i|0\}\{\varepsilon|2q\mathbf{a}\}$, a prócz tego istnieje jeszcze nieskończenie wiele klas typu $\hat{K}_p = \{\varepsilon|\pm p\mathbf{a}\}$, gdzie $p = 1, 2, \dots$.

Tworzymy operatory klas:

$$\begin{aligned} \hat{K}_1 &= \{\varepsilon|0\}, \\ \hat{K}_2 &= \{i|0\} \sum_q \{\varepsilon|2q\mathbf{a}\} / \sum_q 1, \\ \hat{K}_3 &= \{i|0\} \{\varepsilon|\mathbf{a}\} \sum_q \{\varepsilon|2q\mathbf{a}\} / \sum_q 1, \\ \hat{K}_p &= \frac{1}{2} [\{\varepsilon|p\mathbf{a}\} + \{\varepsilon|-p\mathbf{a}\}] \end{aligned}$$

i określamy wartości własne tych operatorów:

$$\begin{aligned} \hat{K}_1 \psi(k, x) &= \psi(k, x), \\ \hat{K}_2 \psi(k, x) &= \{i|0\} \delta\left(k, \frac{\pi n}{a}\right) \psi(k, x) = \kappa \psi(k, x), \\ \hat{K}_3 \psi(k, x) &= \{i|0\} \exp(ika) \delta\left(k, \frac{\pi n}{a}\right) \psi(k, x) = \kappa \exp(ika) \psi(k, x), \\ \hat{K}_p \psi(k, x) &= \cos pka \psi(k, x), \end{aligned}$$

przy czym $\kappa = 0$ dla $k \neq \pi n/a$ oraz $\kappa = \pm 1$ dla $k = \pi n/a$.

Przy obliczaniu wartości własnych operatorów korzystamy z faktu, że funkcje własne mają postać funkcji Blocha. Nie jest to jednak konieczne, gdyż wartości własne są określone przez charaktery reprezentacji, a więc nie zależą od postaci funkcji tworzących bazę.

Zgodnie z ogólną zasadą energia będzie zależała od wartości własnych operatorów klas, czyli

$$E = E(\kappa, \cos ka). \quad (8.6)$$

Ponieważ operatory (8.2) nie komutują ze sobą, więc poziomy energetyczne w przypadku ogólnym są zwyrodniałe. Dla numeracji stanów zwyrodniałych można wykorzystać albo wartości własne operatora $\{\varepsilon|a\}$, albo wartości własne operatora $\{i|0\}$. W pierwszym przypadku będzie zadany wektor \mathbf{k} , w drugim — parzystość stanu.

Analiza tablicy wartości własnych operatorów klas prowadzi do następujących wniosków:

1) Przy $k \neq \pi n/a$ energia jest funkcją $\cos ka$ i naturalnie zależy jeszcze prócz tego od konkretnej postaci potencjału

$$E = E(\cos ka). \quad (8.7)$$

Stany o danej energii są dwukrotnie zwyrodniałe, gdyż każdemu poziomowi odpowiadają dwie funkcje, które w szczególności można wybrać w postaci

$$\begin{aligned} \psi^{(1)}(k, x) &= \exp(ikx)u(k, x), \\ \psi^{(2)}(k, x) &= \exp(-ikx)u(-k, x). \end{aligned}$$

2) Przy $k = \pi n/a$ energia posiada nieciągłość, gdyż w tych punktach przejawia się zależność energii od wartości własnych κ . Inaczej mówiąc, w tych punktach jednocześnie mogą być określone zarówno wartości własne operatora (8.4), jak i quasi-impuls \mathbf{k} oraz parzystość stanu. Najprościej można to pokazać posługując się formą macierzową. Jeżeli przyjmiemy, że wartości własne mają postać funkcji Blocha, to operator translacji wzdłuż osi x o odcinek a w formie macierzowej będzie miał postać

$$\begin{pmatrix} \exp(ika) & 0 \\ 0 & \exp(-ika) \end{pmatrix},$$

zaś operator inwersji przyjmie postać

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Przy $k = \pi n/a$ te operatory są przestawialne, a więc mogą być jednocześnie sprowadzone do osi głównych.

W ten sposób energia jest funkcją ciągłą \mathbf{k} przy $k \neq \pi n/a$ i posiada nieciągłość przy $k = \pi n/a$, czyli widmo energetyczne ma strukturę „pasmową”. Wprowadzając zredukowany wektor falowy k zmieniający się w granicach od $-\pi/a$ do π/a oraz numer pasma energetycznego n , dochodzimy do stosowanego zazwyczaj schematu teorii pasmowej, czyli

$$\begin{aligned} E &= E_n(\cos ka), \\ \psi_u^{(1)}(k, x) &= \exp(ikx)u_n(k, x), \\ \psi_n^{(2)}(k, x) &= \exp(-ikx)u_n(-k, x). \end{aligned}$$

W uzupełnieniu zwyczajnej teorii pasmowej otrzymujemy, że stany odpowiadające brzegom pasm powinny charakteryzować się określoną parzystością.

§ 9. Elektrony w polu o symetrii sześcienniej

W przypadku, gdy zachodzi potrzeba uwzględniania pełnej symetrii przestrzennej sieci, badanie widma energetycznego elektronów w kryształach można przeprowadzić dokładnie w ten sam sposób, jak dla dwóch omówionych przypadków. Łatwo wykazać, że wielkościami zachowywanymi dla elektronu będą wtedy: quazi-moment pędu, quazi-pęd oraz parzystość. Widmo energetyczne ma strukturę pasmową oraz energia wewnątrz pasma jest funkcją wielkości

$$\begin{aligned} & \cos k_1 a + \cos k_2 a + \cos k_3 a, \\ & \cos k_1 a \cos k_2 a + \cos k_2 a \cos k_3 a + \cos k_3 a \cos k_1 a, \\ & \cos k_1 a \cos k_2 a \cos k_3 a. \end{aligned} \quad (9.1)$$

Zwyrodniając względem siebie stany można numerować, na przykład wartościami wektora falowego \mathbf{k} .

Szczególnie ciekawe jest zbadanie powstającego w takich przypadkach zjawiska zlewania się pasm energetycznych. Zanim przystąpimy do zbadania konkretnego problemu, wypowiemy kilka uwag o charakterze ogólnym. Wiemy już, że operacje symetrii spełniające równość $\alpha \mathbf{k} - \mathbf{k} = 2\pi \mathbf{h}$ tworzą grupę, która nazywa się grupą wektora falowego. Funkcja falowa $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ o wektorze falowym \mathbf{k} albo pozostaje niezmiennicza względem przekształceń grupy \mathbf{k} , albo zostaje przekształcona w inną funkcję o tym samym wektorze falowym. W pierwszym przypadku będzie istniała tylko jedna funkcja falowa o wektorze falowym \mathbf{k} ; w drugim — kilka funkcji falowych, które pod wpływem przekształceń grupy \mathbf{k} przeobrażają się według pewnej nieredukowalnej reprezentacji tej grupy. W przypadku, gdy grupa wektora falowego zawiera nie tylko przekształcenie tożsamościowe, operatory odpowiadające elementom grupy są przemienne dla funkcji o danym \mathbf{k} względem operatorów translacji i dlatego wartości własne tych operatorów mogą być określone jednocześnie z określeniem \mathbf{k} .

W przypadku, gdy kilka (np. s) funkcji falowych posiada jednakowe wektory falowe \mathbf{k} i gdy wektor falowy \ast jest tak wybrany, że wektor $\mathbf{k} + \ast$ leży na kierunku ogólnym, powstanie s funkcji falowych o energii zbliżonej do wartości $E_n(\mathbf{k})$, a ponieważ w przypadku wektorów falowych leżących w kierunku ogólnym nigdy nie może być tak, aby dwie różne funkcje falowe o jednym i tym samym wektorze falowym należały do jednej i tej samej wartości energii, to z tego wynika, że wszystkie te funkcje należą do różnych pasm energetycznych, które przy małych \ast są sobie bliskie, a w punkcie \mathbf{k} zlewają się ze sobą. Na ogół należy mieć na uwadze jeszcze dwie okoliczności. Po pierwsze \ast może być takie, że $\mathbf{k} + \ast$ wciąż jeszcze zawiera grupę \mathbf{k} . W tym przypadku zetknięcie się brzegów pasm będzie takie jak poprzednio. Po drugie, może się okazać, że grupa $\mathbf{k} + \ast$ jest podgrupą \mathbf{k} , ale wciąż jeszcze zawiera nie tylko tożsamościowe przekształcenie. Wtedy przejściu od \mathbf{k} do $\mathbf{k} + \ast$ będzie odpowiadało częściowe oddzielanie się pasm energetycznych.

To samo rozumowanie można przeprowadzić także w innej postaci. Równanie Schrödingera dla elektronu w kryształach (7.1) jest niezmiennicze względem wszelkich przekształceń symetrii danego kryształu, to znaczy względem translacji, obrotów, odbić itp. Funkcje własne zawsze można wybrać tak, aby miały one kształt funkcji Blocha (7.5). Jeżeli te funkcje podstawimy do równania (7.1), to dla części periodycznej $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ będziemy mieli

$$[-(\nabla - i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})]u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k})u(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (9.2)$$

Operator

$$\hat{H}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = [-(\nabla - i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})] \quad (9.3)$$

wciąż jeszcze jest niezmienniczy względem translacji, ale zastosowanie operacji symetrii punktowej przekształca $\hat{H}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ w $\hat{H}(\alpha\mathbf{k}, \mathbf{r})$.

Oczywiście tożsamość

$$\hat{H}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \equiv \hat{H}(\alpha\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (9.4)$$

zachodzi tylko w przypadku, gdy $\{\alpha|0\}$ należy do grupy danego wektora falowego \mathbf{k} .

Niech teraz grupą wektora falowego \mathbf{k} będzie grupa $\mathcal{G}(\mathbf{k})$. Wtedy operator (9.3) będzie niezmienniczy względem elementów z (9.3) i dlatego funkcje własne $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ i wartości własne $E(\mathbf{k})$ można klasyfikować zgodnie z nieredukowalnymi reprezentacjami tej grupy. W szczególności wymiar reprezentacji jest równy krotności zwyrodnienia danej wartości energetycznej $E(\mathbf{k})$.

Przejście od punktu \mathbf{k} do punktu $\mathbf{k} + \star$ odpowiada przejściu od grupy $\mathcal{G}(\mathbf{k})$ do grupy $\mathcal{G}(\mathbf{k} + \star)$ i jeżeli ma miejsce przejście od punktu o wyższej symetrii do punktu o niższej symetrii, to grupa $\mathcal{G}(\mathbf{k} + \star)$ jest podgrupą grupy $\mathcal{G}(\mathbf{k})$. W takim przypadku nieredukowalne reprezentacje $\mathcal{G}(\mathbf{k})$ będą realizowały na ogół już redukowalne reprezentacje dla $\mathcal{G}(\mathbf{k} + \star)$, a także można będzie je rozłożyć na nieredukowalne składowe grupy $\mathcal{G}(\mathbf{k} + \star)$, co właśnie oznacza rozdział pasm energetycznych stykających się ze sobą w punkcie \mathbf{k} , przy przejściu do punktu $\mathbf{k} + \star$. Taki rozdział może albo zupełnie nie istnieć, jeżeli symetria nie obniża się, albo może być całkowity, jeżeli symetria ulega istotnemu obniżeniu.

Rozpatrzmy teraz to zagadnienie bardziej szczegółowo na przykładzie prostej sieci sześcienniej. Strefą Brillouina w tym przypadku jest sześcian z krawędzi $2\pi/a$, grupy symetrii zaś różne od jednostkowej będą posiadały wektory \mathbf{k} leżące na elementach symetrii lub kończące się na powierzchni strefy Brillouina.

Jest rzeczą oczywistą, że grupy wektorów falowych muszą być podgrupami pełnej grupy sześcienniej \mathcal{D}_h . Dlatego wystarczy znaleźć wszystkie podgrupy tej grupy i sprawdzić, dla jakich \mathbf{k} słuszne jest równanie

$$\alpha\mathbf{k} - \mathbf{k} = 2\pi\mathbf{h},$$

jeżeli $\{\alpha|0\}$ przebiega przez wszystkie elementy danej podgrupy.

Łatwo widzieć na przykład, że grupa $k = (0, 0, 0)$ jest identyczna z \mathcal{D}_h . Analizując tablicę charakterów tej grupy (tablica I) widzimy, że dla danego k możliwe są następujące stany: niezwyrodniały, zwyrodniały dwukrotnie i zwyrodniały trzykrotnie.

Tablica I

\mathcal{D}_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$	I	$8C_3I$	$3C_2I$	$6C_2I$	$6C_4I$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
Γ_3	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
Γ_4	3	0	-1	-1	-1	3	0	-1	1	-1
Γ_5	3	0	-1	1	1	3	0	-1	-1	1
Γ'_1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
Γ'_2	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
Γ'_3	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
Γ'_4	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
Γ'_5	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

Zobaczymy, co się stanie z tymi poziomami, jeżeli przejdziemy od punktu $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ do punktu $\mathbf{k} = (0, 0, z)$. Grupą tego wektora falowego jest grupa \mathcal{C}_{4v} o charakterach przytoczonych w tablicy II. Rozkładając nieredukowalne reprezentacje \mathcal{D}_h według nieredukowalnych reprezentacji \mathcal{C}_{4v} otrzymujemy tak

Tablica II

	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma'_v$
γ_1	1	1	1	1	1
γ_2	1	1	1	-1	-1
γ_3	1	1	-1	1	-1
γ_4	1	1	-1	-1	1
γ_5	2	-2	0	0	0

zwaną tablicę wspólnoty (tablica III) wskazującą, w jaki sposób przebiega rozdział pasm przy przejściu od środka symetrii do zwierciadlano-obrotowej osi symetrii 4-go rzędu.

Tablica III

\mathcal{D}_h	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ'_1	Γ'_2	Γ'_3	Γ'_4	Γ'_5
\mathcal{C}_{4v}	γ_1	γ_3	$\gamma_1 + \gamma_3$	$\gamma_4 + \gamma_5$	$\gamma_2 + \gamma_5$	γ_2	γ_4	$\gamma_2 + \gamma_4$	$\gamma_3 + \gamma_5$	$\gamma_1 + \gamma_5$

Analogiczne rozważania można przeprowadzić także dla wszystkich innych punktów.

§ 10. Zmiany w widmie energetycznym i stanach przy uwzględnieniu spinu. Grupy podwójne

Równanie Schrödingera dla elektronu w kryształach przy uwzględnieniu oddziaływania spinowo-orbitalnego ma postać

$$\left[-\Delta + V(r) - \frac{i}{2mc^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \nabla \sigma) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (10.1)$$

gdzie $-\frac{i}{2mc^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \nabla \sigma)$ oznacza energię oddziaływania spinowo-orbitalnego, zaś σ – operator spinu.

W tym przypadku hamiltonian

$$\hat{H} = \left[-\Delta + V(\mathbf{r}) - \frac{i}{2mc^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \nabla \sigma) \right] \quad (10.2)$$

(a więc i funkcje falowe) wciąż jeszcze posiada translacyjną i punktową symetrię sieci. Dlatego, tak jak dotychczas, można otrzymać własności symetrii funkcji ψ rozpatrując grupę przestrzenną kryształu. Różnica polega jedynie na tym, że teraz już mamy do czynienia z dwuznacznymi reprezentacjami grupy symetrii.

Dotychczas jako bazy reprezentacji rozpatrywane były funkcje współrzędnych. Należy przeprowadzić pewne uogólnienie dla przypadku, gdy uwzględniamy spin elektronu, a więc gdy operatory działają na spinory.

Własności transformacyjne spinorów względem obrotów określone są przez macierze unimodularnej grupy przekształceń, które można napisać w postaci $\pm U(R_s)$, gdzie

$$U_{11}(R_s) = U_{22}^*(R_s) = \exp \left[-\frac{i(\varphi + \psi)}{2} \right] \cos \frac{\theta}{2},$$

$$U_{12}(R_s) = U_{21}^*(R_s) = \exp \left[i \frac{\varphi + \psi}{2} \right] \sin \frac{\theta}{2}.$$

Ta reprezentacja grupy obrotów jest dwuznaczna, gdyż macierz o zmienionych znakach wszystkich elementów jest także izomorficzna względem obrotu. Jest to dokładnie ta sama dwuznaczność, która jest niezbędna do opisanego spinu. W ten sposób operujemy grupą, w której każdy obrót odpowiada dwom elementom reprezentowanym przez dwie wskazane macierze.

Jeżeli mamy spinor, którego składowe są skalarnymi funkcjami współrzędnych, to pełny operator odpowiadający temu przekształceniu współrzędnych jest równy

$$\pm U(R_s) R_s. \quad (10.3)$$

Tutaj R_s jest operatorem, który działa na dwie składowe spinoru będące funkcjami współrzędnych.

Jeżeli dany jest zbiór g operatorów przestrzennych R_s , które tworzą grupę, to $2g$ operatorów postaci (10.3) odpowiadających operatorom R_s tworzy grupę podwójną. Operatorami grupy podwójnej odpowiadającymi inwersji są operatory

$$\pm U(I_s)I_s, \quad (10.4)$$

gdzie $U(I_s)$ oznacza dwuwymiarową macierz jednostkową, zaś I_s — operator inwersji przestrzennej.

Oznaczmy symbolami R i \bar{R} dwa operatory grupy podwójnej odpowiadające operatorowi R_s , który działa na skalarne funkcje współrzędnych. Oba te operatory odpowiadają zwyczajnemu obrotowi w przestrzeni kartezjańskiej i dlatego ich działanie na pewien wektor jest równoznaczne z działaniem odpowiedniego operatora przestrzennego R_s . Stąd wniosek, że „podwójna“ grupa punktowa może pozostawiać sieć niezmienniczą, jeżeli tylko prosta grupa punktowa odpowiadająca podwójnej pozostawia sieć niezmienniczą. Dlatego możliwe podwójne grupy punktowe są to takie grupy podwójne, które odpowiadają 32 prostym grupom punktowym.

Analogiczne twierdzenie jest słuszne dla przestrzennych grup podwójnych. Operatory części obrotowych w grupie przestrzennej są teraz operatorami 32 podwójnych grup punktowych R i \bar{R} .

Dwuznaczne reprezentacje rzeczywistej grupy przestrzennej będą oczywiście jednoznaczными reprezentacjami odpowiedniej podwójnej grupy przestrzennej, a więc do znajdowania tych reprezentacji można posłużyć się zazwyczaj stosowanymi sposobami. Zadanie polega na znalezieniu nieredukowalnych reprezentacji grupy wektora falowego \mathbf{k} przy założeniu, że grupa punktowa $\mathcal{G}_0(\mathbf{k})$ odpowiadająca grupie wektora falowego jest teraz podwójną grupą punktową. Z tego rozumowania wynika, że znajomość nieredukowalnych reprezentacji 32 podwójnych grup punktowych pozwala na znalezienie nieredukowalnych reprezentacji wszystkich podwójnych grup przestrzennych dla punktów leżących wewnątrz strefy Brillouina.

Dla dowolnego punktu w strefie Brillouina uwzględnienie oddziaływania spinowo-orbitalnego prowadzi do zmiany energii w pasmie, lecz efekt ten na ogół będzie mały, gdyż energia oddziaływania spinowo-orbitalnego jest mała w porównaniu z szerokością pasm. W punktach wysokiej symetrii w strefie Brillouina wprowadzenie spinu może spowodować pewne rozszczepienie. Aby wyjaśnić, kiedy ten efekt zachodzi, rozpatrzmy stan, którego funkcje własne przekształcają się według reprezentacji $\Gamma_i(\mathbf{k})$ grupy wektora falowego \mathbf{k} .

Przy uwzględnieniu spinu funkcja falowa jest iloczynem funkcji współrzędnych przez funkcję spinu przekształcającą się według reprezentacji $D_{1/2}$ grupy obrotów. Pełna funkcja falowa będzie się wtedy transformowała jako prosty iloczyn $\Gamma_i(\mathbf{k}) \times D_{1/2}$. Ten prosty iloczyn można następnie rozłożyć na nieredukowalne reprezentacje grupy podwójnej

$$\Gamma_i(\mathbf{k}) \times D_{1/2} = \sum a_{ij} \Gamma_j(\mathbf{k}) \quad (10.5)$$

Jeżeli dany jest zbiór g operatorów przestrzennych R_s , które tworzą grupę, to $2g$ operatorów postaci (10.3) odpowiadających operatorom R_s tworzy grupę podwójną. Operatorami grupy podwójnej odpowiadającymi inwersji są operatory

$$\pm U(I_s)I_s, \quad (10.4)$$

gdzie $U(I_s)$ oznacza dwuwymiarową macierz jednostkową, zaś I_s — operator inwersji przestrzennej.

Oznaczmy symbolami R i \bar{R} dwa operatory grupy podwójnej odpowiadające operatorowi R_s , który działa na skalarne funkcje współrzędnych. Oba te operatory odpowiadają zwyczajnemu obrotowi w przestrzeni kartezjańskiej i dlatego ich działanie na pewien wektor jest równoznaczne z działaniem odpowiedniego operatora przestrzennego R_s . Stąd wniosek, że „podwójna“ grupa punktowa może pozostawiać sieć niezmienniczą, jeżeli tylko prosta grupa punktowa odpowiadająca podwójnej pozostawia sieć niezmienniczą. Dlatego możliwe podwójne grupy punktowe są to takie grupy podwójne, które odpowiadają 32 prostym grupom punktowym.

Analogiczne twierdzenie jest słuszne dla przestrzennych grup podwójnych. Operatory części obrotowych w grupie przestrzennej są teraz operatorami 32 podwójnych grup punktowych R i \bar{R} .

Dwuznaczne reprezentacje rzeczywistej grupy przestrzennej będą oczywiście jednoznaczными reprezentacjami odpowiedniej podwójnej grupy przestrzennej, a więc do znajdowania tych reprezentacji można posłużyć się zazwyczaj stosowanymi sposobami. Zadanie polega na znalezieniu nieredukowalnych reprezentacji grupy wektora falowego \mathbf{k} przy założeniu, że grupa punktowa $\mathcal{G}_0(\mathbf{k})$ odpowiadająca grupie wektora falowego jest teraz podwójną grupą punktową. Z tego rozumowania wynika, że znajomość nieredukowalnych reprezentacji 32 podwójnych grup punktowych pozwala na znalezienie nieredukowalnych reprezentacji wszystkich podwójnych grup przestrzennych dla punktów leżących wewnątrz strefy Brillouina.

Dla dowolnego punktu w strefie Brillouina uwzględnienie oddziaływania spinowo-orbitalnego prowadzi do zmiany energii w pasmie, lecz efekt ten na ogół będzie mały, gdyż energia oddziaływania spinowo-orbitalnego jest mała w porównaniu z szerokością pasm. W punktach wysokiej symetrii w strefie Brillouina wprowadzenie spinu może spowodować pewne rozszczepienie. Aby wyjaśnić, kiedy ten efekt zachodzi, rozpatrzmy stan, którego funkcje własne przekształcają się według reprezentacji $\Gamma_i(\mathbf{k})$ grupy wektora falowego \mathbf{k} .

Przy uwzględnieniu spinu funkcja falowa jest iloczynem funkcji współrzędnych przez funkcję spinu przekształcającą się według reprezentacji $D_{1/2}$ grupy obrotów. Pełna funkcja falowa będzie się wtedy transformowała jako prosty iloczyn $\Gamma_i(\mathbf{k}) \times D_{1/2}$. Ten prosty iloczyn można następnie rozłożyć na nieredukowalne reprezentacje grupy podwójnej

$$\Gamma_i(\mathbf{k}) \times D_{1/2} = \sum a_{ij} \Gamma_j(\mathbf{k}) \quad (10.5)$$

(w sumie po prawej stronie występują jedynie dwuznaczne reprezentacje grupy podwójnej). Jeżeli w rozkładzie prostego iloczynu występuje więcej niż jedna reprezentacja grupy podwójnej, to będzie to oznaczało rozszczepienie pasm wskutek oddziaływania spinowo-orbitalnego.

Jak już wspomniano, w sieci sześcienniej grupą wektora falowego $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ jest grupa \mathcal{D}_h oraz jej charakterzy przytoczone w tablicy I. Charakterzy reprezentacji dwuznacznych odpowiedniej grupy podwójnej przytoczone są w tablicy IV.

Tablica IV

\mathcal{D}_h	E	\bar{E}	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$3C_2$ $3\bar{C}_2$	$6C_2$ $6\bar{C}_2$	$6C_4$	$6\bar{C}_4$	I	\bar{I}	$8C_3I$	$8\bar{C}_3I$	$3C_2I$ $3\bar{C}_2I$	$6C_2I$ $6\bar{C}_2I$	$6C_4I$	$6\bar{C}_4I$
Γ_6	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
Γ_7	2	-2	1	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	2	-2	1	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
Γ_8	4	-4	-1	1	0	0	0	0	4	-4	-1	1	0	0	0	0
Γ'_6	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	-2	2	-1	1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
Γ'_7	2	-2	1	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	-2	2	-1	1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
Γ'_8	4	-4	-1	1	0	0	0	0	-4	4	1	-1	0	0	0	0

Łatwo widzieć, że na przykład

$$\Gamma_5 \times D_{1/2} = \Gamma_6 + \Gamma_8, \quad (10.6)$$

czyli trzy pasma stykające się dla $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$, przy uwzględnieniu oddziaływania spinowo-orbitalnego rozszczepiają się na dwa pasma stykające się i jedno pasmo niezwyrodniałe.

Można też pokazać, jak będzie przebiegał rozdział pasm przy przechodzeniu od jednego punktu strefy Brillouina do drugiego, czyli zbudować tablice współnoty³.

§ 11. Inwersja czasu

Prócz zwyrodnienia wywołanego przez symetrię przestrzenną może istnieć zwyrodnienie spowodowane niezmienniczością hamiltonianu względem zmiany znaku czasu. Wiadomo, że gdy hamiltonian jest rzeczywisty (a zatem w najprostszej teorii Schrödingera) to istnienie operacji odwrócenia znaku czasu prowadzi tylko do tego, że razem z każdą funkcją ψ do tego samego poziomu energii będzie należała także funkcja ψ^* . Operator inwersji czasu dla cząstek bez spinu jest operatorem sprzężenia zespolonego, czyli

$$\mathbf{K}\psi = \psi^*, \quad (11.1)$$

³ Kompletnie tablice dla podstawowych grup symetrii można znaleźć na przykład w pracy Elliota [8].

podczas gdy odpowiedni operator dla cząstek o spinie $\frac{1}{2}$ jest iloczynem macierzy Pauliego is_y przez operator przekształcający spinor w sprzężono-zespolony.

W przypadku uwzględnienia oddziaływania spinowo-orbitalnego operator Hamiltona przestaje już być rzeczywisty, ale można wykazać, że

$$\hat{H}^* = \hat{\sigma}_y^{-1} \hat{H} \hat{\sigma}_y. \quad (11.2)$$

Stąd bezpośrednio wynika, że działanie operacji inwersji czasu na funkcje własne daje

$$\hat{K}\psi = \hat{\sigma}_y\psi^*. \quad (11.3)$$

Teraz do jednej i tej samej wartości własnej hamiltonianu razem z każdą funkcją ψ należy też funkcja $\hat{\sigma}_y\psi^*$.

W ten sposób istnienie operatora inwersji czasu, ogólnie biorąc, może prowadzić do podwojenia zwyrodnienia.

Operatory te w obu przypadkach przekształcają wszystkie współrzędne w te same współrzędne, zaś wszystkie pędy — w ich wartości ujemne.

Jeżeli na układ stanów własnych o zwyrodnieniu wynikającym z symetrii przestrzennej hamiltonianu podziałamy operatorem inwersji czasu, to otrzymamy nowy układ stanów własnych, który przekształca się za pomocą reprezentacji sprzężono-zespolonej względem reprezentacji wyjściowej. Oczywiście mogą zachodzić dwie możliwości: albo nowy układ stanów jest kombinacją liniową stanów początkowych, albo nowe stany są niezależne liniowo od początkowych. W pierwszym przypadku nie ma zwyrodnienia dodatkowego, w drugim zwyrodnienie takie występuje.

Rozpatrzmy przypadek cząstek bez spinów. Operator inwersji czasu \hat{K} , tak jak każdy inny element symetrii, komutuje z hamiltonianem. Operator ten komutuje także ze wszystkimi przestrzennymi elementami symetrii, tak że pełna grupa symetrii abstrakcyjnie jest prostym iloczynem przestrzennej grupy symetrii i operatora inwersji czasu. Zbadajmy przypadek, gdy dana jest pewna symetria przestrzenna i rozpatrzmy funkcje własne $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l$, które pod względem tej symetrii należą do nieredukowalnej reprezentacji D :

$$O_R\psi_\kappa = \sum_{\lambda=1}^l D(R)_{\lambda\kappa}\psi_\lambda. \quad (11.4)$$

Funkcje falowe ψ_κ , ($\kappa = 1, \dots, l$) spełniają równanie Schrödingera dla stanów stacjonarnych

$$\hat{H}\psi_\kappa = E\psi_\kappa. \quad (11.5)$$

Mnożąc lewą stronę (11.5) przez \hat{K} :

$$\hat{K}\hat{H}\psi_\kappa = \hat{H}(\hat{K}\psi_\kappa) = E(\hat{K}\psi_\kappa) \quad (11.6)$$

widzimy, że ψ_κ i $\hat{K}\psi_\kappa$ są, ogólnie biorąc, zwyrodniałymi funkcjami własnymi. Zaznaczmy, że ponieważ operator inwersji czasu nie jest liniowy, to nie można

stosować teorii reprezentacji w jej zwykłej postaci. Dlatego trzeba zwięzić stosowane założenia i rozważyć trzy przypadki:

- 1) Reprezentacja D jest rzeczywista.
- 2) Reprezentacje D i D^* nie są równoważne.
- 3) Reprezentacje D i D^* są równoważne ale nie są równoważne reprezentacjom rzeczywistym.

Wykażemy, że w pierwszym przypadku operacja inwersji czasu nie powoduje żadnego dodatkowego zwyrodnienia, lecz prowadzi jedynie do tego, że wszystkie funkcje własne, które należą do rzeczywistej formy reprezentacji, można przeprowadzić w funkcje rzeczywiste. Mnożąc (11.4) przez \hat{K} otrzymamy

$$\hat{K}O_R\psi_\kappa = O_R\hat{K}\psi_\kappa = \sum_{\lambda=1}^l D(R)_{\lambda\kappa}\hat{K}\psi_\lambda. \quad (11.7)$$

Z (11.4) i (11.7) wynika, że ψ_κ i $\hat{K}\psi_\kappa$ przekształcają się według jednej i tej samej reprezentacji D . Zamiast funkcji ψ_κ i $\hat{K}\psi_\kappa$ można rozpatrywać ich kombinacje

$$u_\kappa = \psi_\kappa + \hat{K}\psi_\kappa$$

oraz

$$v_\kappa = i(\psi_\kappa - \hat{K}\psi_\kappa), \quad (\kappa = 1, 2, \dots, l),$$

które również spełniają równanie (11.7) i są rzeczywiste.

Zarówno u_κ jak v_κ przekształcają się w same siebie i to zarówno przy transformacjach przestrzennych, jak i przy inwersji czasu, czyli wielkości te na ogół tworzą dwa oddzielne zbiory funkcji. Oznacza to, że między innymi ψ_κ i $\hat{K}\psi_\kappa$ również tworzą dwa oddzielne zbiory.

Zgodnie z (11.6) $\hat{K}\psi_\kappa$ i ψ_κ są funkcjami zwyrodniałymi. Ale ponieważ $\hat{K}\psi_\kappa$ i ψ_κ przekształcają się według jednej i tej samej reprezentacji D , to zwyrodnienie związane z grupą symetrii przestrzennej zawiera już w sobie zwyrodnienie $\hat{K}\psi_\kappa$ i ψ_κ . Jest to możliwe tylko w przypadku 1, gdyż $\hat{K}\psi_\kappa$ są liniowo związane z ψ_κ , czyli oba te układy są tożsame – z dokładnością do przekształcenia równoważnego.

Przejdziemy teraz do rozpatrzenia przypadku 2. Jeżeli wszystkie funkcje własne są rzeczywiste, to odpowiadające tym funkcjom reprezentacje są również rzeczywiste. Wynika to z (11.4):

$$(\psi_\mu, O_R\psi_\kappa) = \int \psi_\mu \sum_{\lambda=1}^l D(R)_{\lambda\kappa}\psi_\lambda d\tau = \sum_{\lambda=1}^l D(R)_{\lambda\kappa} \int \psi_\mu\psi_\lambda d\tau = \sum_{\lambda=1}^l D(R)_{\lambda\kappa}\delta_{\mu\lambda} = D(R)_{\mu\kappa},$$

gdź po lewej stronie zarówno ψ_μ jak $O_R\psi_\kappa$ są rzeczywiste. Jeżeli reprezentacji nie można uczynić rzeczywistymi, to odpowiadające tym reprezentacjom funkcje również nie mogą być rzeczywiste.

Pokażemy, że w tym przypadku operacja inwersji czasu wywołuje zwyrodnienie dodatkowe, nie wymagane przez symetrię przestrzenną.

Mimo iż układ funkcji $\hat{K}\psi_1, \dots, \hat{K}\psi_l$ należy do tej samej wartości własnej, do której należy układ ψ_1, \dots, ψ_l , to jednak funkcje układu ($\hat{K}\psi_n$) nie mogą nadal wyrażać się liniowo przez funkcje ψ_1, \dots, ψ_l , jak to miało miejsce w przypadku 1. Rzeczywiście, z (11.4), uwzględniając nieliniowość operatora \hat{K} , otrzymamy

$$\hat{K}O_R\psi_n = O_R\hat{K}\psi_n = \sum_{\lambda=1}^l D^*(R)_{\lambda n} \hat{K}\psi_n. \quad (11.8)$$

Na podstawie (11.4) i (11.8) widzimy, że funkcjom ψ_n odpowiada reprezentacja D , zaś funkcjom $\hat{K}\psi_n$ — reprezentacja D^* . Jednocześnie zaś oba układy (lub obie reprezentacje D i D^*) należą do jednej i tej samej wartości własnej energii. A więc istnienie operacji symetrii \hat{K} podwaja zwyrodnienie.

Wreszcie w przypadku 3 nowy element symetrii — inwersja czasu — również wywołuje zwyrodnienie dodatkowe.

Rzeczywiście, z przytoczonych rozważań i tego, że D i D^* są równoważne ale różne, można wnosić, że zachodzi tożsamość dwóch wartości własnych energii z reprezentacjami równoważnymi, czyli zwyrodnienie dodatkowe nie wymagane przez symetrię przestrzenną. W tym przypadku reprezentacja D jest zawsze podwójna.

Przy istnieniu spinów zagadnienie wygląda inaczej: zmieniają się role przypadków 1. i 3. Zwyrodnienie pojawia się w przypadku 1. Liczba stanów podwaja się. Liczba stanów podwaja się także w przypadku 2., ale nie w przypadku 3., jak to miało miejsce przy braku spinów.

Fakt, że sytuacja jest różna dla cząstek spinowych i bezspinowych, nie jest nieoczekiwany. Kwadrat operatora inwersji czasu w przypadku cząstek bezspinowych jest równy operatorowi jednostkowemu. Można zawsze wybrać funkcje własne w ten sposób, aby przechodziły w same siebie pod działaniem operacji inwersji czasu, gdyż zawsze można jako funkcje własne wybrać funkcje rzeczywiste. Natomiast nie można tego zrobić dla cząstek o spinie $\frac{1}{2}$. Kwadrat operatora inwersji czasu mnoży każdy spinor przez (-1) . Dlatego nie można utworzyć funkcji własnych operatora inwersji czasu. Następstwem tego jest fakt, że spinor jest zawsze niezależny liniowo od tego samego spinoru odwrotnego w czasie dla cząstek o spinie $\frac{1}{2}$. Zatem jeżeli hamiltonian jest niezmienny względem inwersji czasu, to wartości własne zagadnienia zawsze są co najmniej dwukrotnie zwyrodniałe.

Istnieje proste kryterium pozwalające określić, do którego spośród wskazanych trzech typów należy reprezentacja, a mianowicie mamy odpowiednio dla przypadków 1, 2 i 3:

$$\sum_Q \chi(Q^2) = \begin{matrix} g \\ 0 \\ -g \end{matrix}. \quad (11.9)$$

Tutaj Q oznacza macierz odpowiedniego elementu grupy, zaś g — rząd tej grupy.

W ten sposób dla dowolnej grupy można wykorzystać tablicę charakterów

grupy aby rozstrzygnąć, czy zachodzi zwyrodnienie dodatkowe uwarunkowane przez niezmienniczość hamiltonianu względem inwersji czasu.

Herring [7] rozpatrzył szczegółowo zastosowanie tego kryterium do przypadku grup przestrzennych. Pokazał on, że zależność (11.9) sprowadza się do wyrażenia

$$\sum_{Q_0} \chi(Q_0^2) = g, 0, -g, \quad (11.10)$$

gdzie Q_0 oznacza element grupy przestrzennej, który przekształca \mathbf{k} w $-\mathbf{k}$.

Jeżeli grupa wektora falowego nie zawiera inwersji I , to $Q_0 = I \times \mathcal{K}$. Jeżeli natomiast I zawiera się w \mathcal{K} , to Q_0 jest po prostu elementem grupy \mathcal{K} . Operacja Q_0^2 wchodzi w skład grupy \mathcal{K} i dlatego figurujące wyżej charaktery można brać dla nieredukowalnej reprezentacji grupy wektora falowego \mathbf{k} zawierającego g elementów. W dowolnym punkcie strefy Brillouina grupa faktorialna zawiera grupę translacji oraz jedność, której teraz odpowiadają dwa elementy: ε i $\bar{\varepsilon}$. Jednostkowymi elementami Q_0 przekształcającymi \mathbf{k} w $-\mathbf{k}$ są inwersje $\{i|\mathbf{t}\}$ oraz $\{\bar{i}|\mathbf{t}\}$. Dlatego też, jeżeli grupa przestrzenna zawiera inwersję, to

$$\sum_{Q_0} \chi(Q_0^2) = 2\chi(\varepsilon) = 2. \quad (11.11)$$

Oznacza to, że zachodzi przypadek 1. i w dowolnym punkcie strefy Brillouina zawsze istnieje dwukrotne zwyrodnienie wskutek inwersji czasu. W ten sposób, jeżeli kryształ posiada środek symetrii, to w dowolnym punkcie strefy powinno występować dwukrotne zwyrodnienie. A więc dowolne same przez się zwyrodniałe reprezentacje spotykane w punktach o wyższej symetrii powinny odnosić się do przypadków 1. i 2.

Na zakończenie zaznaczymy, że zagadnienie inwersji czasu w sposób najbardziej ścisły jest omówione w pracy Jonstona [12], który ten problem badał w oparciu o relatywistyczne równanie Diraca.

§ 12. Zakończenie

Wyłożone w niniejszym przeglądzie zasady ogólne badania układów kwantowych za pomocą teorii grup wskazują, że zagadnienia leżące u podstaw fizyki kwantowej ciała stałego najgłębiej i najbardziej wszechstronnie można rozpatrywać jedynie przy wykorzystaniu aparatu teorii grup przestrzennych.

Własności symetrii układów fizycznych muszą być szerzej wykorzystane przy rozwiązywaniu konkretnych zagadnień, a w szczególności w przypadku złożonych układów kwantowych, gdzie nie można przeprowadzić dokładnych rachunków liczbowych i dlatego szczególnie ważne jest otrzymanie możliwie dużej ilości wyników przy pomocy każdej z dwóch metod. Prócz tego wnioski otrzymywane przy pomocy teorii grup są najbardziej ścisłe z uwagi na fenomenologiczny charakter samej teorii symetrii.

Ogólne zasady wyłożone w niniejszym przeglądzie mogą być zastosowane w dowolnych sieciach krystalicznych. Zasady te zostały przedstawione szczegółowo przy rozpatrywaniu pasmowej teorii ciał stałych z punktu widzenia teorii grup oraz zilustrowane na przykładach, w szczególności — na przykładzie badania widma energetycznego i klasyfikacji stanów w łańcuchu liniowym oraz na przykładzie badania własności elektronu w polu symetrii sześcienniej. Zasadniczo metody te można stosować także do sieci o bardziej złożonej symetrii.

Teoria grup przestrzennych zaczyna zajmować wybitne stanowisko w zagadnieniach symetrii magnetycznej. Należy tu podkreślić niezwykłą aktualność badań teorii magnetycznych grup przestrzennych oraz zastosowania tej teorii do ciał ferromagnetycznych i antyferromagnetycznych. Źródła ostatnich prac sięgają jeszcze badań Landaua i Lifszycy [14].

*Tłumaczyli: Michał Montygierd
i Kazimierz Wojciechowski*

Literatura

- [1] A. W. Sokołow i W. P. Szyrokowski, *Uspiechi Fiz. Nauk*, **60**, 617 (1956).
- [2] H. Bethe, *Ann. Phys.*, **3**, 133 (1929).
- [3] F. Seitz, *Z. Kristallogr.*, **88**, 433 (1934); **80**, 289 (1935); **91**, 336 (1935); **94**, 100 (1936).
- [4] L. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner, *Phys. Rev.*, **50**, 58 (1936).
- [5] C. Herring, *J. Franklin Inst.*, **233**, 525 (1942).
- [6] W. Döring, V. Zehler, *Ann. Phys.*, **13**, 214 (1953).
- [7] C. Herring, *Phys. Rev.*, **52**, 361 (1937).
- [8] J. Elliot, *Phys. Rev.*, **96**, 280 (1954).
- [9] G. F. Koster, *Solid State Phys.*, **5**, 174 (1957).
- [10] W. P. Szyrokowski, *Fiz. Metalłów i Metalłowodienije*, **6**, 3 (1958).
- [11] E. Wigner, *Gottingen. Nachr.*, 546 (1932).
- [12] Jonston, *Proc. Roy. Soc., A* **243**, 546 (1958).
- [13] I. J. Działoszynski, *Ż. Eksper. Teor. Fiz.*, **32**, 1546 (1957).
- [14] L. Landau i E. Lifszyc, *Statisticzeskaja Fizyka*, GITTL, M.-L., 1951; E. Lifszyc, *Ż. Eksper. Teor. Fiz.*, **11**, 255 (1941).

Jadwiga Skierczyńska

Uniwersytet im Marii Curie-Skłodowskiej
Lublin

Powierzchnia półprzewodnika

Wstęp

Powierzchnia, jak wykazały doświadczenia, wywiera duży wpływ na szereg fizycznych właściwości półprzewodnika. Określa ona niejednokrotnie ważne parametry półprzewodnikowych przyrządów. (Warto zauważyć, że odkrycie punktowych tranzystorów przez Bardeena i Brattaina było wynikiem przeprowadzanych przez nich badań powierzchniowych właściwości germanu [3]). Badanie powierzchni półprzewodnika posiada więc duże znaczenie przy wyjaśnianiu jego właściwości oraz rozstrzyganiu problemów dotyczących ulepszenia jakości półprzewodnikowych przyrządów.

Charakterystyczną cechą powierzchni półprzewodnika jest ścisła zależność między zachodzącymi na niej procesami fizycznymi i chemicznymi¹. Zależność ta może posiadać szczególne znaczenie przy wyjaśnianiu procesów biologicznych, ponieważ szereg substancji organicznych wykazuje właściwości półprzewodników.

Wszystko to spowodowało, iż w ostatnich latach powierzchnia półprzewodnika stała się przedmiotem bardzo wielu prac doświadczalnych i teoretycznych.

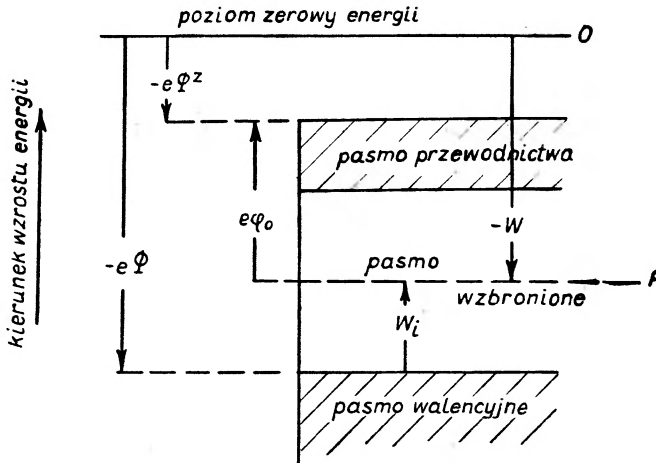
Stany powierzchniowe i ładunek objętościowy

Wpływ powierzchni półprzewodnika na jego właściwości zauważono w wyniku występowania efektów niezgodnych z pierwotnym, nie uwzględniającym tego wpływu modelem półprzewodnika [13].

Aby wyjaśnić, na czym miały polegać zjawiska, które spodziewano się obserwować w półprzewodnikach, oprzemy się na pasmowym modelu półprzewodnika, przedstawionym na rys. 1 (bez uwzględnienia, początkowo, charakterystycznego obszaru na powierzchni).

¹ Gęstość i położenie stanów powierzchniowych wpływa na przebieg adsorpcji obcych atomów na powierzchni, na właściwości katalityczne powierzchni i odwrotnie.

Obierzmy dowolnie zerowy poziom potencjału elektrostatycznego na zewnątrz półprzewodnika, np. w nieskończoności. Będzie to jednocześnie umowny zerowy poziom energii elektronu w spoczynku. Pracę przeniesienia elektronu z tego poziomu na poziom Fermiego w półprzewodniku nazwijmy energią Fermiego i oznaczmy literą $(-W)$. Zgodnie z definicją wielkość ta jest stałe ujemna. Ogólnie przyjmuje się, że $(-W)$ składa się z dwu części: części zależnej tylko od energetycznych i statycznych właściwości otoczenia elektronów półprzewodnika – chemicznego potencjału W_i i części elektrostatycznej $(-e\Phi)$, gdzie $(-e)$ jest ła-



Rys. 1. Model pasmowy półprzewodnika (bez uwzględnienia stanów powierzchniowych)
 F – poziom Fermiego,
 $(-W)$ – potencjał elektrochemiczny (inaczej energia Fermiego),
 $e\varphi_0$ – praca wyjścia,
 W_i – potencjał chemiczny,
 Φ – potencjał elektrostatyczny wewnątrz półprzewodnika.
 Φ^z – potencjał elektrostatyczny tuż na zewnątrz półprzewodnika.
 (Na rysunku zaznaczone są kierunki przejść energetycznych związane z pobieraniem oznaczonej porcji energii (energia wydzielona stanowi pobraną porcję ujemną))

dunkiem elektronu, a Φ – elektrostatycznym potencjałem danego półprzewodnika, określonym względem poprzednio obranego poziomu zerowego.

$$(-W) = W_i + (-e\Phi).$$

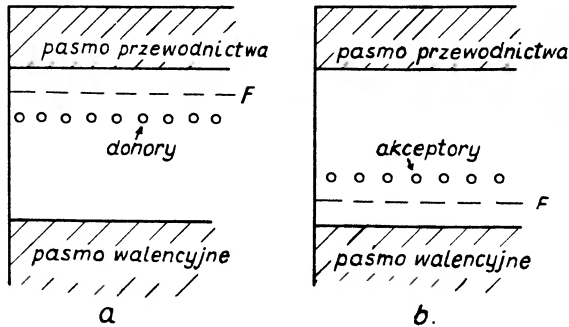
Jeżeli Φ^z jest potencjałem elektrostatycznym tuż nad powierzchnią półprzewodnika, praca wyjścia $e\varphi_0$ jest z definicji równa różnicy $(-e\Phi^z)$ i $(-W)$, czyli $e\varphi_0 = (-e\Phi^z) - (-W)$. Przekształcając to równanie

$$e\varphi_0 = -e\Phi^z - (W_i - e\Phi) = e(\Phi - \Phi^z) - W_i,$$

gdzie W_i jest wielkością zależną tylko od warunków wewnętrznych, natomiast $e(\Phi - \Phi^z)$ zależy tak od warunków wewnętrznych, jak i struktury powierzchni.

W metalach poziom Fermiego jest wielkością charakterystyczną dla danego kryształu, a więc i praca wyjścia nie ulega zmianie przy niewielkich ilościach domieszek. W półprzewodnikach natomiast w zależności od ilości i rodzaju domieszek poziom Fermiego może zajmować różne położenia między pasmem przewodnictwa a pasmem zabronionym (rys. 2) (przy dużej ilości domieszek może znaleźć się nawet w tych pasmach). Należało więc oczekiwać dużej za-

leżności pracy wyjścia od zawartości domieszek: wielkość zmian pracy wyjścia przy zmianie rodzaju domieszek powinna sięgać szerokości pasma zabronionego (np. dla krzemu maksymalna jej wartość powinna wynosić 1,2 eV). Eksperyment nie potwierdził tych przewidywań. Różnica prac wyjścia okazała się znacznie mniejsza od oczekiwanej, stwierdzono natomiast silną zależność pracy wyjścia od otaczającej atmosfery.



Rys. 2.

- a) półprzewodnik z domieszkami donorowymi (czyli typu n),
 b) półprzewodnik z domieszkami akceptorowymi (czyli typu p)

Innym zjawiskiem, którego nie dało się wyjaśnić bez uwzględnienia efektów powierzchniowych, było działanie prostujące na kontakcie metal-półprzewodnik. Z teorii wynikało (przy nieuwzględnianiu efektów powierzchniowych), że powinno ono zależeć od różnicy prac wyjścia. Doświadczenia jednak wykazały bardzo słabą zależność efektu zaporowego od rodzaju metalu.

Małą — wbrew teoretycznym przewidywaniom — zależność pracy wyjścia od zawartości domieszek oraz efektu zaporowego od rodzaju metalu wyjaśnił w 1947 r. Bardeen, przyjmując istnienie tak zwanych stanów powierzchniowych [2].

Koncepcja stanów powierzchniowych została wysunięta jeszcze w r. 1932 przez Tamma i wynika z faktu ograniczenia rozmiarów kryształu [36]. Rozwiązując równanie Schrödingera dla elektronu w jednowymiarowej periodycznej siatce Tamm wykazał, że przy określonych wartościach parametrów siatki prócz zwykłych poziomów energetycznych określanych modulowanymi płaskimi falami mogą istnieć energetyczne poziomy powierzchniowe (zwane stanami powierzchniowymi), określane funkcjami falowymi, gasnącymi po obu stronach od granicy; funkcjom tym odpowiadają poziomy energetyczne, rozmieszczone w pasmie zabronionym². Pomysł Tamma został rozwinięty w pracach szeregu autorów i uogólniony na bardziej skomplikowane modele. Prócz poziomów Tamma, istniejących zawsze w ograniczonym kryształ, mogą

² Istnienie dodatkowej ilości dziur i elektronów w pobliżu powierzchni półprzewodnika nie wynika z rozważań statystycznych. Należy jednak przypuszczać, że rozważania te, słuszne w odniesieniu do objętości kryształu, nie są słuszne w pobliżu powierzchni na głębokości rzędu kilku średnic atomu.

istnieć poziomy powierzchniowe powstałe w wyniku zniekształceń powierzchni (np. pęknięć) lub w wyniku istnienia obcych atomów na powierzchni kryształu [28, 33]. Np. zaadsorbowane neutralne atomy wodoru mają tendencję wiązania elektronów, na skutek czego tworzą się jony ujemne. W języku modelu pasmowego powiemy, że na powierzchni półprzewodnika, mianowicie w miejscach adsorbowanych atomów, powstają nowe, dozwolone dla elektronów poziomy akceptorowe. W odróżnieniu od poziomów Tamma, których gęstość równa się ilości atomów powierzchniowych, gęstość poziomów związanych z defektami i domieszkami może być oczywiście dowolna, przy dostatecznie dużej gęstości poziomy te mogą ulegać rozszczepieniu w pasma. Doświadczalnie nie można na razie stwierdzić, z jakiego rodzaju stanami powierzchniowymi mamy do czynienia, ponieważ nie jest dokładnie sprecyzowana różnica między zachowaniem się elektronów (ewentualnie dziur) zajmujących np. poziomy Tamma a elektronów zajmujących poziomy wytworzone przez zaadsorbowane jony [12].

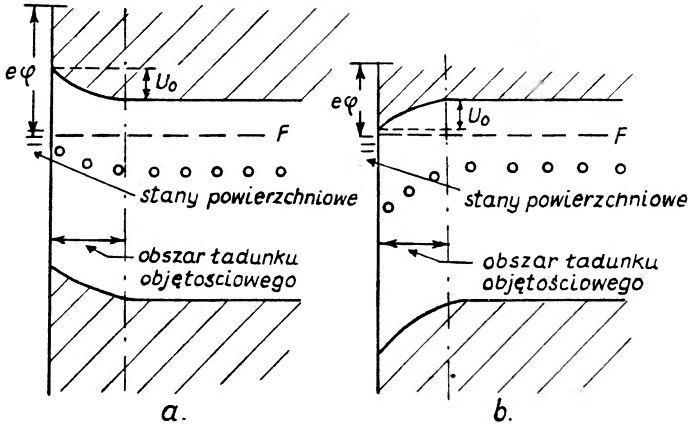
Zasadniczą trudność przy eksperymentalnych próbach badania poziomów Tamma stanowi uzyskanie czystej powierzchni, która nie posiadałaby defektów i atomów domieszek (a więc powierzchni, na której nie istniałyby inne poziomy energetyczne prócz poziomów Tamma). Najczęściej stosowana metoda oczyszczania powierzchni polega na bombardowaniu próbki (umieszczonej w próżni) jonami i wygrzewaniu jej [27, 34, 11]. Duże zainteresowanie budzi ostatnio metoda otrzymywania czystej powierzchni przez rozłamywanie monokryształów w wysokiej próżni [14, 4]. Ponieważ jednak w chwili obecnej występują jeszcze znaczne trudności związane tak z oczyszczaniem powierzchni, jak i określeniem stopnia jej czystości, doświadczalne potwierdzenie istnienia poziomów Tamma oraz ich zbadanie pozostaje nadal problemem otwartym. Chemiczną naturę stanów powierzchniowych stwierdza się doświadczalnie w szeregu wypadków: badania powierzchni poddanej działaniu różnych atmosfer — pary wodnej, tlenu, azotu, ozonu [7, 21, 16, 18], ew. trawionej różnymi roztworami [10, 28] wykazują wyraźny wpływ zaadsorbowanych atomów na procesy charakteryzujące stany powierzchniowe (np. na przewodnictwo powierzchniowe, pracę wyjścia itd.).

Stany powierzchniowe leżące w pobliżu pasma walencyjnego (akceptorowe) wylapują elektrony, tworząc we wnętrzu dziury, natomiast leżące w pobliżu pasma przewodnictwa (donorowe) wzbogacają się w dziury, oddając do wnętrza elektrony. W wyniku tego powstaje na powierzchni półprzewodnika w warstwie grubości 10^{-7} cm ładunek ujemny albo dodatni, skompensowany ładunkiem przeciwnego znaku w objętości. Pole wytworzone przez ładunek stanów powierzchniowych koncentruje ładunek objętościowy w cienkiej warstwie w pobliżu powierzchni (10^{-4} — 10^{-6} cm), na skutek czego powstaje w pobliżu powierzchni warstwa dipolowa.

Jeżeli stany powierzchniowe zajęte są ładunkami ujemnymi, elektrony przy podchodzeniu do powierzchni muszą przewycięzać odpychającą siłę tego ładunku i ich energia na powierzchni będzie większa aniżeli w objętości o pewną wielkość U_0 , jeżeli natomiast ładunek poziomów powierzchniowych jest do-

datni, elektrony przy zbliżaniu się do powierzchni są przyciągane i ich energia na powierzchni jest mniejsza.

Na schemacie pasmowym te zmiany energii elektronu w pobliżu powierzchni przedstawione są zagięciem poziomów energetycznych (rys. 3). Zakrzywienie poziomów prowadzi do zmiany pracy wyjścia $e\varphi$ o wielkość U_0 .



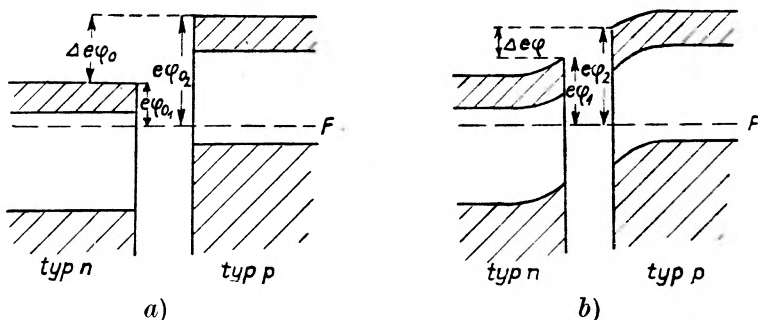
Rys. 3. Półprzewodnik typu n

- a) z akceptorowymi stanami powierzchniowymi,
 b) z donorowymi stanami powierzchniowymi $e\varphi = e\varphi_0 \pm U_0$, gdzie $e\varphi_0$ – praca wyjścia w przypadku, gdy nie istnieją stany powierzchniowe

Spróbujmy posługując się powyższym modelem powierzchni półprzewodnika wyjaśnić wspomniane wyżej efekty: niezbyt dużą zależność pracy wyjścia od domieszek i słabą zależność właściwości prostowniczych od rodzaju kontaktującego z półprzewodnikiem metalu.

Przy niedużej gęstości stanów powierzchniowych (np. przy niewielkiej ilości zaadsorbowanych atomów) wszystkie stany są zajęte i wysokość skoku potencjału na powierzchni zależy od ilości tych stanów [13]. Jeżeli natomiast gęstość stanów powierzchniowych jest bardzo duża (10^{12} atomów/cm²), tak że całkowite ich zapelnienie podnosiłoby je ponad poziom Fermiego – tylko część ich zostanie zajęta przez elektrony (ew. dziury). Praktycznie zmiana potencjału elektrostatycznego na powierzchni przesuną te stany do poziomu Fermiego; dlatego też praca wyjścia, na której wielkość – jak widzieliśmy z poprzedniego – wpływa wielkość zmian potencjału elektrostatycznego, zależna będzie w tym przypadku od położenia stanów powierzchniowych w obszarze zabronionym. Ponieważ na położenie to w istotny sposób wpływają obce atomy, obserwuje się zależność pracy wyjścia od otaczającej atmosfery. W przypadku dużej gęstości stanów powierzchniowych przesunięcie poziomu Fermiego o wielkość ΔW na skutek zmian ilości domieszek powoduje w wyniku odpływu (ew. dopływu) ładunków do stanów powierzchniowych zmianę potencjału elektrostatycznego tych stanów również o wielkość ΔW , toteż praca wyjścia pozostaje stała. Na rysunku 4b przedstawiona jest różnica prac wyjścia półprzewodnika n i p w przypadku istnienia stanów powierzchniowych.

Słaba zależność właściwości prostowniczych kontaktu metal–półprzewodnik od rodzaju metalu spowodowana jest istnieniem dużego skoku potencjału wewnątrz półprzewodnika w obszarze ładunku objętościowego. Na kontakcie metal-półprzewodnik różnica potencjałów Galwaniego wytwarza się — przy dużej gęstości stanów powierzchniowych — przede wszystkim kosztem przesunięć ładunku stanów powierzchniowych, natomiast rozkład ładunku objęto-



Rys. 4. Różnica prac wyjścia z półprzewodnika typu *n* i *p*
 a) w przypadku, gdy nie istnieją stany powierzchniowe,
 b) w przypadku akceptorowych stanów powierzchniowych

ściowego i spadek na nim potencjału nie ulegają istotnej zmianie. Ponieważ spadek potencjału w obszarze ładunku objętościowego decyduje w istocie o właściwościach prostujących, właściwości te w bardzo małym stopniu zależą od rodzaju metalu.

Jednym z najbardziej poglądowych doświadczeń wykazujących istnienie na swobodnej powierzchni germanu warstwy ładunku elektrycznego jest doświadczenie, polegające na doprowadzeniu do kontaktu dwu próbek germanu typu *n*, wyciętych z tego samego monokryształu [29]. Przy przepływie przez te próbki prądu elektrycznego, niezależnie od jego kierunku, zasadnicza część spadku napięcia koncentruje się na kontakcie. Po przekształceniu germanu *n* w german *p* — np. obróbką termiczną albo napromieniowaniem deuteronomi — warstewka zaporowa na kontakcie znika. Dowodzi to, że przyczyną tworzenia się tej warstewki są akceptorowe poziomy powierzchniowe, które warstwę przypowierzchniową wzbogacają w dziury. Przy przewodnictwie dziurowym warstewka taka bardzo dobrze przewodzi prąd, natomiast przy przewodnictwie elektronowym przewodzi bardzo słabo — jest warstewką zaporową.

Metody badań powierzchni i wyniki tych badań

W zasadzie wszystkie prace dotyczące powierzchni półprzewodnika posiadają jeden wspólny cel: dokładne zbadanie stanów powierzchniowych, tj. wyznaczenie ich gęstości, poziomów energetycznych, oddziaływania z pasmem przewodnictwa i walencyjnym oraz określenie, jakiego rodzaju domieszki i defekty wytwarzają te stany.

Najważniejsze dane uzyskane są z pomiarów: a) rekombinacji powierzchniowej, b) pracy wyjścia oraz c) przewodnictwa powierzchniowego [13].

Jako pierwsza zostanie tu krótko omówiona rekombinacja powierzchniowa, ponieważ jest ona dla półprzewodnika zjawiskiem typowym (dwa pozostałe efekty występują również w metalach).

a) Równowaga między znajdującymi się w półprzewodniku elektronami i dziurami może być naruszona przez różne zewnętrzne czynniki: np. oświetlenie ew. wstrzyknięcie nośników mniejszościowych (to ostatnie realizowane jest przez przyłożenie impulsu dodatniego napięcia do półprzewodnika typu n i ujemnego — do typu p). Po usunięciu czynnika powodującego zakłócenie, równowaga ustala się dzięki procesom rekombinacji objętościowej i powierzchniowej³.

Naruszenie równowagi nośników i powrót do niej powodują zmiany natężenia prądu w próbce.

Mierząc spadek natężenia prądu w procesie powrotu do równowagi można określić „czas relaksacji“ dodatkowych nośników prądu. Znając „czas relaksacji“ i „czas życia w objętości“ można z teoretycznych wzorów znaleźć „prędkość rekombinacji na powierzchni“, która zależy m. in. od potencjału powierzchni. Pomiary rekombinacji łącznie z pomiarami przewodnictwa (ściślej — efektu pola) pozwalają w niektórych przypadkach określić poziomy energetyczne powierzchniowych centrów rekombinacji i ich prawdopodobieństwo wychwytu [21, 32, 35].

b) Pomiar pracy wyjścia jest jedną z klasycznych metod badania zjawisk powierzchniowych. Wpływ ładunku powierzchniowego na pracę wyjścia pierwszy opracował teoretycznie Morgulis w 1946 r. [24]. W wyniku swoich rozważań Morgulis podał wzór, który pozwala ze zmian pracy wyjścia, po podstawieniu pewnych wielkości charakteryzujących dany półprzewodnik, określić zmiany gęstości ładunku powierzchniowego. Niestety, nie istnieją dotychczas dostatecznie proste i pewne metody określania stałych występujących we wzorze Morgulisa.

Eksperymentalnych metod pomiaru pracy wyjścia jest cały szereg. Większość z nich opiera się na pomiarach kontaktowej różnicy potencjału, które były omawiane w jednym z poprzednich numerów *Postępów Fizyki*⁴.

Pomiary zmian pracy wyjścia wywołanych zmianami temperatury, adsorpcji, polem elektrycznym bądź naświetlaniem próbek oraz badanie znikania tych zmian — pozwalają wyciągać wnioski dotyczące pochodzenia stanów powierzchniowych oraz ich położenia [np. 19, 6, 7, 31].

c) Inną metodą badania stanów powierzchniowych jest pomiar przewodnictwa powierzchniowego. Ładunek objętościowy zwiększa przewodnictwo w warstewce powierzchniowej półprzewodnika. Ponieważ przyjmuje się, że

³ Rekombinacja powierzchniowa odgrywa decydującą rolę w cienkich próbkach germanu, krzemu i wielu innych półprzewodników o małej ilości domieszek, ponieważ w półprzewodnikach tych ośrodkami rekombinacji objętościowej są właśnie centra domieszkowe.

⁴ J. Skierczyńska, *Postępy Fizyki* 10, 569 (1959).

ruchliwość elektronów zajmujących stany powierzchniowe jest bardzo mała w porównaniu z ruchliwością ich w warstwie ładunku objętościowego, tak że praktycznie nie biorą one udziału w przewodzeniu prądu, mierząc zmiany przewodnictwa powierzchniowego, wywołane np. oświetleniem powierzchni fotonami albo adsorpcją, można określać zmiany ładunku objętościowego. Zmiany te są równe zmianom ładunku w stanach powierzchniowych. Przy pomiarach przewodnictwa należy oczywiście wyizolować przewodnictwo powierzchniowe z całkowitego przewodnictwa (przy stosowaniu do badań bardzo cienkich próbek, o grubości nie większej niż grubość warstewki ładunku objętościowego, mamy do czynienia tylko z przewodnictwem powierzchniowym. Ponieważ jednak struktura takich próbek różni się od struktury płytek grubych — objaśnienie obserwowanych w nich efektów napotyka na duże trudności [9]). Przewodnictwo powierzchniowe można określać z zależności całkowitego przewodnictwa od stosunku wielkości powierzchni próbki do jej objętości [9]. Ostatnio określa się je zazwyczaj ze zmian przewodnictwa wywołanych zmianą stanu powierzchni (np. na skutek adsorpcji), posługując się odpowiednimi teoretycznymi wzorami [21, 30].

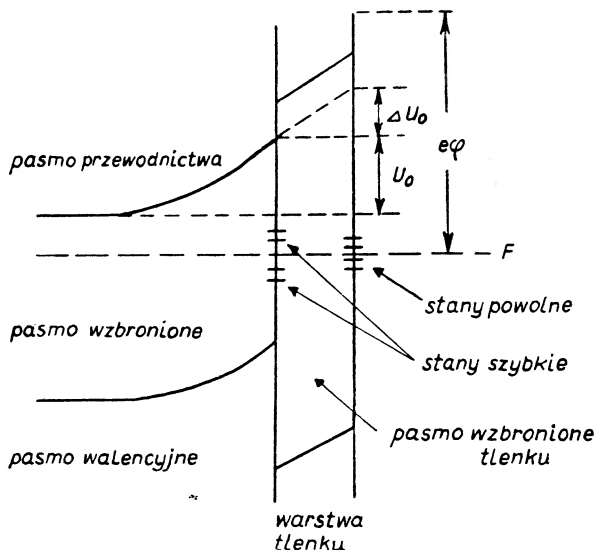
Interesujące wnioski uzyskuje się badając przewodnictwo przy występującym w półprzewodnikach zjawisku „ekranowania zewnętrznego pola“ [29, 20, 8]. Dokładne badania wykazują, że mechanizmem „ekranującym“ półprzewodnik, umieszczony w polu elektrycznym, jest zmiana gęstości elektronów zapęnlających stany powierzchniowe. Ponieważ łącznie z gęstością ładunku zajmującego te stany zmienia się również gęstość ładunku objętościowego, a więc i przewodnictwo powierzchniowe — zmiany przewodnictwa cienkich próbek wywołane przyłożeniem pola pozwalają określać zmiany gęstości ładunku stanów powierzchniowych. Przy metodzie tej, zwanej „efektem pola“, przykłada się między półprzewodnik i przewodzącą elektrodę (oddzielone od siebie izolatorem) poprzeczne pole elektryczne i mierzy zmiany przewodnictwa próbki półprzewodnikowej. Wykorzystując teoretyczne wzory, ze zmian przewodnictwa można określić wielkość ładunku objętościowego oraz wielkość spadku potencjału w warstewce tego ładunku. Z drugiej strony z pojemności kondensatora i wielkości przyłożonego napięcia określa się zmiany całkowitego ładunku przypadającego na jednostkę powierzchni. Ponieważ różnica ładunku całkowitego i objętościowego równa jest ładunkowi stanów powierzchniowych, prowadzi to do określenia zmian tego ładunku.

Znając zależność wielkości ładunku poziomów powierzchniowych od spadku potencjału w warstwie powierzchniowej można wyciągać wnioski dotyczące tych poziomów.

Przy zastosowaniu zmiennego pola można nie tylko określać rozkład stanów powierzchniowych, lecz również badać kinetykę przejść nośników prądu na te stany [21, 22, 23].

Badania powierzchni szeregu półprzewodników i metali przeprowadzone w ostatnich latach wykazują, że struktura powierzchni jest znacznie bardziej skomplikowana aniżeli przyjmowano to w teoretycznych rozważaniach. Wy-

kazano na przykład, że na powierzchni germanu i krzemu (a przypuszczalnie i innych półprzewodników) istnieją dwa rodzaje stanów powierzchniowych: „stany szybkie“ i „stany powolne“ [26]. Czas, w którym ładunki objętościowe zajmują stany szybkie (ewentualnie je zwalniają), czyli tzw. czas przejść tych stanów, jest bardzo krótki – krótszy niż 10^{-7} sek. Gęstość szybkich stanów na dobrze wytrawionych próbkach jest nie większa niż 10^{11} – 10^{12} cm^{-2} . Stany powolne mają natomiast czas przejść rzędu setnych części sekund, a nawet



Rys. 5. Stany powierzchniowe germanu pokrytego grubą warstwą tlenku
 ΔU_0 – spadek potencjału w warstwie tlenku

kilku godzin. Gęstość ich jest znacznie większa, dochodzi do 10^{14} – 10^{15} cm^{-2} [29].

Doświadczenia wykazały, że czas przejść na stany powolne zależy od grubości warstewki tlenku. Przy zmianie otaczającej atmosfery gęstość poziomów powolnych oraz ich położenie w obszarze energii zabronionych zmieniają się w szerokich granicach. Poza tym szereg doświadczeń wykazuje, że na czystej, nie utlenionej powierzchni takie stany nie istnieją. Wszystko to wskazuje na to, że stany powolne znajdują się na powierzchni warstewki tlenku i są związane z absorbowanymi na warstewce tlenku obcymi atomami. Ich długi czas przejść związany jest z przenikaniem ładunku przez warstwę tlenku [1, 17, 15].

Stany szybkie przy dostatecznie grubej warstewce tlenku zmieniają się bardzo niewiele pod wpływem zmian otaczającej atmosfery, podczas gdy na powierzchni świeżo wytrawionej zmiany pod wpływem otaczającej atmosfery są dość istotne i zachodzą znacznie szybciej. Gęstość i położenie tych poziomów zależy poza tym od obróbki powierzchni i właściwości samego materiału. Wszystko to dowodzi że stany te znajdują się na powierzchni germanu pod warstwą tlenku (rys. 5).

Zakończenie

Objętościowe właściwości niektórych półprzewodników (np. germanu) są dziś stosunkowo dobrze znane. Rozwinięto też wiele eksperymentalnych metod pozwalających otrzymywać kryształy o właściwościach z góry określonych. Natomiast znajomość powierzchni kryształu mimo szeregu prac opublikowanych na ten temat jest nadal znacznie mniejsza. Należy to tłumaczyć przede wszystkim bardzo silną zależnością właściwości kryształów od zawartych w nich domieszek. Szczególnie właściwości powierzchni ulegają zmianie pod wpływem minimalnych (nie dających się nawet określić na drodze chemicznej) ilości obcych substancji — co powoduje trudności w wytwarzaniu powtarzalnych warunków eksperymentu.

Ostatnio w pracach doświadczalnych przy określaniu zależności między wielkościami charakteryzującymi powierzchnię półprzewodnika eksperymentatorzy starają się wykonywać jednocześnie pomiary kilku wielkości, co pozwala uniezależnić się od błędów związanych ze zmianami powierzchni.

Biorąc pod uwagę zainteresowania szeregu tak eksperymentatorów, jak i teoretyków przedstawionymi wyżej zagadnieniami oraz wiele pojawiających się w ostatnich latach publikacji dotyczących powierzchni półprzewodników, należy przypuszczać, że stojące przed fizyką zadanie ustalenia zależności między mierzonymi bezpośrednio w doświadczeniu parametrami oraz wyjaśnienie, jakie domieszki i defekty wytwarzają określony rodzaj stanów powierzchniowych, zostanie w niedługim czasie całkowicie rozstrzygnięte — przynajmniej w przypadku najlepiej poznanych półprzewodników: germanu i krzemu.

Literatura

- [1] J. J. Abkiewicz, *Fiz. Twierdого Tiała*, **1**, 1676 (1959).
- [2] J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **71**, 717 (1947).
- [3] J. Bardeen, W. Brattain, *Phys. Rev.*, **74**, 230, 251 (1948).
- [4] G. Barnes, P. Banbury, *Proc. Phys. Soc.*, **71**, 1020 (1958). (Zbiór tłumaczonych artykułów *Fizika powierzchni półprzewodników* — 1959).
- [5] W. H. Brattain, Zbiór tłumaczonych artykułów *Półprzewodnikowyje materiały* (1954).
- [6] W. H. Brattain, W. Shockley, *Phys. Rev.*, **72**, 345 (1947).
- [7] W. H. Brattain, J. Bardeen, *Bell. Syst. Techn. Journ.*, **32**, 1 (1953). (Zbiór tłumaczonych artykułów *Problemy fiziki półprzewodników*. 1957).
- [8] W. H. Brattain, C. G. Garret, *Bell. Syst. Techn. Journ.*, **35**, 1019 (1956).
- [9] E. N. Clarke, *Phys. Rev.*, **91**, 756 (1953).
- [10] S. G. Ellis, *J. appl. Phys.*, **28**, 1262 (1957). (Zbiór artykułów *Fizika powierzchni półprzewodników*, 1959).
- [11] R. Forman, *Phys. Rev.*, **117**, 698 (1960).
- [12] C. G. Garret, W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, **99**, 376 (1955).
- [13] H. U. Harten, W. Schultz, *Halbleiterprobleme*, t. III, 76 (1956).
- [14] W. Kluge, *Phys. Zeit.*, **39**, 582 (1938).
- [15] M. S. Kosman, J. J. Abkiewicz, *Fiz. Twierdого Tiała*, **1**, 378 (1959).
- [16] M. Lasser, C. Wysocki, B. Bernstein, *Phys. Rev.*, **105**, 491 (1957). (Zbiór artykułów *Fizika powierzchni półprzewodników*, 1959).

- [17] W. J. Laszenko, N. S. Czernaja, *Fiz. Twierdого Tiała*, **1**, 1005 (1959).
- [18] W. J. Laszenko, N. S. Czernaja, A. B. Gierasimow, *Fiz. Twierdого Tiała*, **2**, 2421 (1960).
- [19] W. J. Laszenko, W. G. Litowczenko, *Ż. tiechn. Fiz.*, **28**, 447 (1958).
- [20] W. E. Łaszkarjew, W. J. Laszenko, *Sbornik posw. ak. A. F. Joffe*, Izdat. A. N. SSSR (1950).
- [21] A. Many, E. Harnik, Y. Margoninski, Zbiór artykułów *Fizika powierzchni półprzewodników* (1959).
- [22] A. Many, D. Gerlich, Zbiór artykułów *Fizika powierzchni półprzewodników* (1959).
- [23] H. C. Montgomery, Zbiór artykułów *Fizika powierzchni półprzewodników* (1959).
- [24] N. Morgulis, *Ż. ekspier. teor. Fiz.*, **16**, 959 (1946).
- [25] S. R. Morrison, *Phys. Rev.*, **102**, 1297 (1956).
- [26] S. R. Morrison, Zbiór artykułów *Fizika powierzchni półprzewodników*.
- [27] C. W. Oatley, *Proc. Phys. Soc.*, **51**, 318 (1939).
- [28] W. A. Presnow, W. F. Synorow, *Fizika Twierdого Tiała*, **2**, 381 (1960).
- [29] G. E. Pikus, Wstęp do zbioru artykułów *Fizika powierzchni półprzewodników* (1959).
- [30] G. E. Pikus (red.), Tablice funkcji w zbiorze artykułów *Fizika powierzchni półprzewodników* (1959).
- [31] G. W. Pratt, H. H. Kolm, Zbiór artykułów *Fizika powierzchni półprzewodników* (1959).
- [32] A. W. Rzanow, I. G. Nieizwiestnyj, W. W. Roslakow, *Ż. tiech. Fiz.*, **26**, 2143 (1956).
- [33] J. R. Schrieffer, Zbiór artykułów *Problemy fiziki półprzewodników* (1957).
- [34] R. E. Schlier, H. E. Farnsworth, Zbiór artykułów *Fizika powierzchni półprzewodników*.
- [35] O. W. Sorokin, *Pribory i tiechn. eksp.*, **2**, 68 (1959).
- [36] J. Tamm, *Sow. Phys.* **1**, 733 (1932).

M. Kryszewski, M. Skorko

Katedra Fizyki Wydziału Chemicznego
Politechniki Łódzkiej

Podstawowe problemy fizyki polimerów

Od czasu otrzymania pierwszych tworzyw sztucznych i stwierdzenia szerokich możliwości ich użytkowania prowadzone są bardzo intensywne fizyczne i chemiczne badania ich własności. Znajduje to swoje odbicie w licznych publikacjach naukowych mających czy to charakter sprawozdań z oryginalnych prac, czy też charakter referatowy [1, 2, 3], jak również w monografiach [4, 5, 6]. W czasopiśmie chemicznych w Polsce ukazały się nieliczne artykuły referatowe, ale dotychczas brak opracowania podstawowych problemów fizyki polimerów.

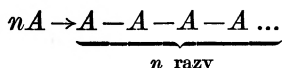
Celem artykułu niniejszego jest wprowadzenie w owe zagadnienia, a równocześnie próba scharakteryzowania bieżącego stanu badań w niektórych dziedzinach fizyki polimerów. Nie jest możliwe w stosunkowo krótkim, jednym artykule podać przegląd wszystkich problemów, metod badawczych, realnych osiągnięć i perspektyw. Wybór problemów, na które zwrócono większą uwagę, jest z konieczności subiektywny.

Ze względu na ogólny charakter artykułu wydaje się celowe wprowadzenie pewnych podstawowych pojęć.

Tworzywa sztuczne otrzymuje się na drodze odpowiedniej obróbki substancji wielkocząsteczkowej czyli polimeru.

Polimer uzyskuje się przez polireakcję (polimeryzację lub polikondensację) odpowiednich produktów wyjściowych niskocząsteczkowych tzw. monomerów.

Polimeryzacja jest to reakcja chemiczna polegająca na wytworzeniu substancji wielkocząsteczkowej przez połączenie jednakowych elementów podstawowych — cząsteczek monomerów. Reakcja polimeryzacji przebiega według schematu:



W przypadku, gdy reakcja przebiega między różnymi monomerami, zachodzi tzw. kopolimeryzacja, a otrzymany produkt wielkocząsteczkowy nazywamy kopolimerem.

Polikondensacja jest to reakcja chemiczna między związkami niskocząsteczkowymi (monomerami), w wyniku której obok związku wielkocząsteczkowego wytwarza się niskocząsteczkowy produkt uboczny (np. H_2O , HCl , NH_3 itp.).

Szerokie zastosowanie polimerów opiera się przede wszystkim na ich własnościach fizycznych. W pierwszym rzędzie wchodzi tu w grę własności mechaniczne i elektryczne. Z własności mechanicznych podstawowe znaczenie mają wyjątkowa wytrzymałość (włókna sztuczne), wysoka elastyczność (kautzuki). Wiele polimerów posiada bardzo cenne własności izolacyjne, mały kąt stratności itp.

Badania substancji wielkocząsteczkowych wskazują, że przez odpowiedni wybór produktów wyjściowych, warunków przeprowadzania polimeryzacji i sposobu obróbki można modyfikować własności otrzymywanych produktów w sposób prawie dowolny. Wobec tego podstawowe problemy fizyki polimerów obejmują powiązanie własności fizycznych z budową chemiczną, metodami syntezy oraz charakterem obróbki prowadzącej do otrzymania tworzywa.

Jedną z najistotniejszych cech polimerów jest niejednorodność ich budowy molekularnej. Polimery stanowią układy polidispersyjne, składające się z cząsteczek o różnym ciężarze cząsteczkowym. Znajomość krzywej rozkładu ciężaru cząsteczkowego w danym polimerze ma pierwszorzędne znaczenie. Do tej krzywej można dojść metodami doświadczalnymi (metoda frakcjonowania, metoda sedymentacji itp.) lub też na drodze teoretycznej, stosując rozważania statystyczne. Metody fizyki statystycznej używane w fizyce molekularnej okazały się nie wystarczające do wyjaśnienia zależności panujących w tak złożonych układach jak tworzywa sztuczne. W odniesieniu do polimerów konieczne okazało się rozwinięcie specjalnych metod statystycznych, stworzenie nowych koncepcji, posiadających szersze znaczenie i znajdujących zastosowanie również w innych dziedzinach fizyki.

Rozważania statystyczne w dziedzinie polimerów odnoszą się do dwóch typów zbiorów. Jeden z nich stanowi odizolowana makrocząsteczka, będąca układem wielu atomów i wiązań tworzących pojedynczy łańcuch. Drugi — to zbiór tych makrocząsteczek, będący już polimerem.

Poznanie własności fizycznych tworzywa odbywa się w dwóch etapach. Konieczne jest określenie własności oddzielnej makrocząsteczki, a następnie poznanie własności ich zbioru. Trudność określenia własności pojedynczej makrocząsteczki wiąże się z niemożliwością przeprowadzania polimeru bez rozkładu w stan pary. Jedyna możliwość badania oddzielnych makrocząsteczek sprowadza się do prac z roztworami polimerów w niskocząsteczkowych rozpuszczalnikach.

Wszystkie zagadnienia dotyczące izolowanych makrocząsteczek należy rozważać zarówno od strony statystyczno-termodynamicznej jak też kinetyczno-hydrodynamicznej.

Badanie własności polimerów w stanie stałym jest jeszcze bardziej utrudnione. W tym przypadku na naczelne miejsce wysuwa się zagadnienie zależności

wielu własności fizycznych polimerów stałych od tego, w jakim stopniu są one amorfne, a w jakim krystaliczne. Pewne własności polimerów stałych, jak na przykład elastyczność, są funkcją wzajemnego oddziaływania między elementami danego łańcucha; zjawiska relaksacyjno-kinetyczne decydują o wytrzymałości.

Żaden z wymienionych problemów nie może być traktowany jako odrębna, zamknięta całość. Na przykład fizyka sprężystości kauczuku wykorzystuje wyniki statystycznych obliczeń, dotyczące średniej konfiguracji łańcucha, jak również opiera się na badaniach współistnienia stanu amorfego i krystalicznego.

Ze względu na złożoność problemów z jednej strony, a ograniczone ramy niniejszego artykułu z drugiej, omówimy w nim kilka najważniejszych zagadnień z dziedziny fizyki roztworów polimerów, pozostawiając wybrane zagadnienia z dziedziny fizyki polimerów stałych do omówienia w następnym artykule.

Konfiguracja łańcuchów polimerów

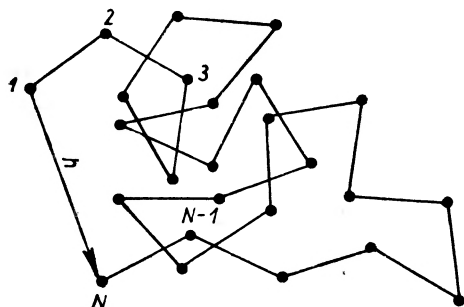
Nazwą makrocząsteczek obejmujemy cząsteczki, w skład których wchodzi od kilkudziesięciu do miliona atomów. Rozmiary makrocząsteczek sięgają od dziesiątków angstromów do dziesiątych części mikrona, a masy cząsteczkowe od tysiąca do kilkunastu milionów.

Charakterystyczną cechą łańcuchowych makrocząsteczek jest możliwość ich występowania w bardzo wielu konfiguracjach. Wynika ona stąd, że elementy polimerowych łańcuchów, zawierające najczęściej pojedyncze wiązania C—C, nie są złączone sztywno, lecz mają znaczną swobodę obrotu dookoła kierunku pojedynczego wiązania. Dzięki temu makrocząsteczka wykazuje „giętkość“ i może występować w licznych konfiguracjach.

Konfiguracja łańcucha makrocząsteczki decyduje o jej kształcie i rozmiarach, a pośrednio o własnościach fizycznych. Liczba możliwych konfiguracji dla danego polimeru rośnie tak jak funkcja eksponencjalna liczby pojedynczych wiązań i staje się bardzo duża już dla przeciętnej liczby wiązań w granicach 100—10 000. Jest więc niemożliwe badanie konfiguracji wszystkich molekuł z osobna. Mamy natomiast doskonale pole do stosowania metod statystycznych i obliczania wielkości średnich. Te fizyczne własności, które zależą od konfiguracji molekularnej polimeru, jak np. lepkość, dwójłomność wypływu, rozpraszanie światła, elastyczność substancji kauczukopodobnych, własności rozcieńczonych roztworów itp. mogą być wyrażone jako funkcje dwóch średnich wymiarów. Są nimi \bar{l} — średnia długość (l — jest odległością obu końców łańcucha — rys. 1) oraz $\sqrt{\bar{R}_0^2}$, który nazywamy średnim promieniem *żiracji*. Poszczególne R odpowiadają odległościom wszystkich atomów wchodzących w skład łańcucha od środka ciężkości makrocząsteczki

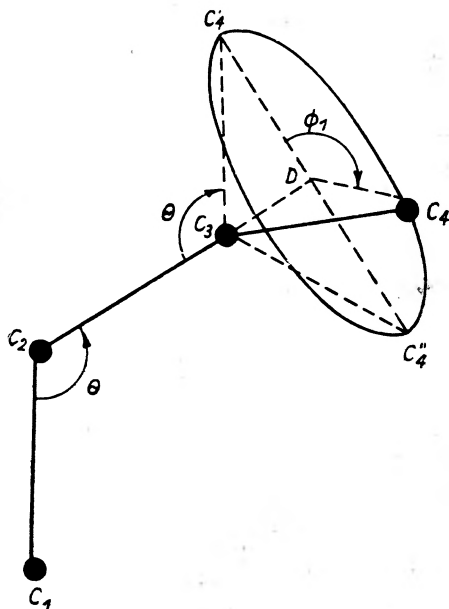
$$\bar{R}_0^2 = \frac{\sum_i R_i^2}{N}.$$

Pojęcie średniego *promienia żiracji* jest związane z pojęciem tzw. cząsteczki równoważnej, tzn. cząsteczki kulistej o promieniu $= \sqrt{R_0^2}$, którą wprowadzamy w zastępstwie rzeczywistej makrocząsteczki, uzyskując dzięki temu uproszczeniu wyjaśnienie szeregu zjawisk natury hydrodynamicznej.



Rys. 1. Charakterystyka rozmiarów makrocząsteczki

Wyżej wymienione średnie wielkości określające rozmiary makrocząsteczki można statystycznie powiązać z wielkościami określającymi elementy łańcucha i układ kolejnych pojedynczych wiązań w makrocząsteczce. Dla przeprowadzenia odpowiednich rachunków pożyteczne jest oparcie rozumowania na pewnych modelach budowy makrocząsteczki [7, 8, 9].



Rys. 2. Przestrzenna konfiguracja łańcucha o pojedynczych wiązaniach

Modelem, który daje dostateczne przybliżenie w większości przypadków, jest model o stałej dla danej struktury długości a wiązania walencyjnego i o stałym kącie θ między kolejnymi wiązaniem. Wykorzystamy ten model, aby za pomocą rys. 2, przedstawiającego wycinek łańcucha węglowego o poje-

dynicznych wiązaniach, uzyskać jasny pogląd na wielką liczebność konfiguracji. Niech C_1 , C_2 i C_3 odpowiadają trzem kolejnym atomom węgla. Ich położenia wyznaczają pewną płaszczyznę, pokrywającą się z płaszczyzną rysunku. Położenie atomu C_4 nie jest jednoznacznie określone. Atom C_4 może się znaleźć w dowolnym punkcie obwodu podstawy stożka opisanego dzięki rotacji wiązania C_3-C_4 dokoła kierunku wiązania C_2-C_3 z zachowaniem kąta θ między tymi wiązaniami. Do określenia położenia czwartego węgla na obwodzie koła może służyć kąt rotacji Φ , który przyjmujemy jako $= 0$ lub $= \pi$ odpowiednio dla położen C'_4 i C''_4 w płaszczyźnie wyznaczonej przez poprzednie węgle łańcucha, tzw. w płaszczyźnie rysunku.

Niech np. pewnej konfiguracji odpowiada położenie czwartego atomu węgla, zaznaczone na rysunku jako C_4 i określone kątem rotacji Φ_1 . Analogicznie prowadząc dalej rozumowanie, przy uwzględnieniu atomów $C_2C_3C_4$ jako wyjściowych, znajdziemy położenie C_5 dla pewnej konfiguracji, określone nowym kątem rotacji Φ_2 itd. Aby konfiguracja łańcucha o n wiązaniach była określona musimy prócz stałych a i θ w tym modelu znać jeszcze $(n-2)$ kątów rotacji Φ .

Zagadnienie komplikuje się jeszcze bardziej, gdy powtarzający się element łańcucha ma wiązania podwójne lub też więcej niż jeden typ wiązania pojedynczego.

Celem obliczenia $\sqrt{\bar{h}^2}$ wprowadzimy do naszego modelu dalsze uproszczenie, sprowadzając w ten sposób model łańcucha ze stałymi kątami między wiązaniami do modelu swobodnie związanego, w którym elementy o długości wiązania a zestawione są kolejno, bez żadnych ograniczeń dla wartości kątów między kolejnymi wiązaniami. Innymi słowy istnieje równe prawdopodobieństwo dla wszystkich kątów θ w granicach od 0 do π i nie ma żadnych ograniczeń dla kąta Φ . W rzeczywistości żaden polimer nie odpowiada takiemu modelowi, ale okazuje się, że statystyczne własności omawianego uproszczonego łańcucha i łańcucha o ustalonym θ i pewnych wybranych możliwych dla danej struktury kątach Φ mają ten sam ogólny charakter.

Uwzględniając ostatni model można porównać obliczenie \bar{h}^2 do wyznaczania średniego kwadratu przesunięcia cząstki wykonującej ruch Browna. Podobnie jak przesunięcie cząstki w ruchu Browna od pewnego punktu początkowego do końcowego jest wynikiem wielkiej liczby prostoliniowych przesunięć o chaotycznym rozkładzie w przestrzeni, tak przejście od początku łańcucha do jego końca jest wynikiem obiegu całej konfiguracji wzdłuż kolejnych Z odcinków prostoliniowych wiązań dowolnie rozmieszczonych względem siebie. Analogia byłaby kompletna, gdyby średnia droga swobodna cząsteczki była równa długości a pojedynczego wiązania.

Z analogii do ruchów Browna wynika wzór:

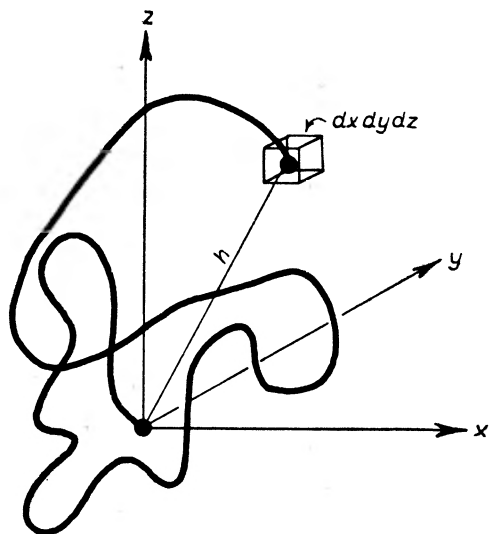
$$\bar{h}^2 = Z \cdot a^2 . \quad (1)$$

Do tego samego wyniku dochodzi się analizując prawdopodobieństwo konfiguracji makrocząsteczki. Rozważmy rzut konfiguracji łańcucha swobodnie związanego na oś x (rys. 3). Wobec założenia, że wszystkie ustawienia kie-

runków wiązań są równie prawdopodobne, średni rzut \bar{a}_x będzie wyrażony równaniem:

$$\bar{a}_x = \int_0^a a_x W(a_x) da_x \quad (2)$$

gdzie $W(a_x) da_x$ jest prawdopodobieństwem, aby długość rzutu zawarta była



Rys. 3. Przestrzenna konfiguracja łańcucha polimeru, którego początek znajduje się w początku układu współrzędnych

w granicach a_x i $a_x + da_x$. Po przejściu do współrzędnych biegunowych otrzymuje się wyrażenie:

$$\overline{a_x^2} = a^2/3. \quad (3)$$

Niech składowe wzdłuż osi współrzędnych prostokątnych interesującej nas odległości h od końca do końca łańcucha będą odpowiednio równe x, y, z . Do wyznaczenia x potrzebne nam jest prawdopodobieństwo $W(x) dx$, że x przyjmuje wartość zawartą między x i $x + dx$. Oznaczając przez Z_+ i Z_- odpowiednio liczbę dodatnich i ujemnych rzutów a_x (przy czym $Z_+ + Z_- = Z$) znajdziemy długość x jako

$$x = (Z_+ + Z_-) \sqrt{\overline{a_x^2}} = (Z_+ + Z_-) \sqrt{\frac{a^2}{3}}. \quad (4)$$

Gdy $|Z_+ - Z_-| \ll Z$, to rachunek sprowadza się do obliczenia prawdopodobieństwa $W(x) dx$ zgodnie z rozkładem Gaussa. Uwzględniając przybliżenie Stirlinga otrzymujemy:

$$W(x) dx = \left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}} \right) e^{-\beta^2 x^2} dx, \quad (5)$$

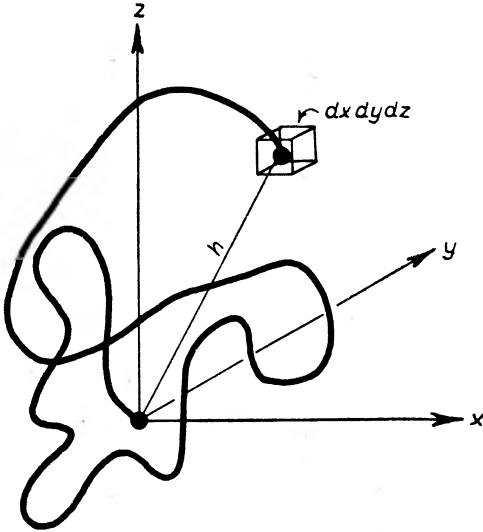
gdzie

$$\beta = \sqrt{\frac{3}{2}} / Z^{1/2} a. \quad (6)$$

runków wiązań są równie prawdopodobne, średni rzut \bar{a}_x będzie wyrażony równaniem:

$$\bar{a}_x = \int_0^a a_x W(a_x) da_x \quad (2)$$

gdzie $W(a_x)da_x$ jest prawdopodobieństwem, aby długość rzutu zawarta była



Rys. 3. Przestrzenna konfiguracja łańcucha polimeru, którego początek znajduje się w początku układu współrzędnych

w granicach a_x i $a_x + da_x$. Po przejściu do współrzędnych biegunowych otrzymuje się wyrażenie:

$$\overline{a_x^2} = a^2/3. \quad (3)$$

Niech składowe wzdłuż osi współrzędnych prostokątnych interesującej nas odległości h od końca do końca łańcucha będą odpowiednio równe x, y, z . Do wyznaczenia x potrzebne nam jest prawdopodobieństwo $W(x)dx$, że x przyjmuje wartość zawartą między x i $x + dx$. Oznaczając przez Z_+ i Z_- odpowiednio liczbę dodatnich i ujemnych rzutów a_x (przy czym $Z_+ + Z_- = Z$) znajdziemy długość x jako

$$x = (Z_+ + Z_-) \sqrt{\overline{a_x^2}} = (Z_+ + Z_-) \sqrt{\frac{a^2}{3}}. \quad (4)$$

Gdy $|Z_+ - Z_-| \ll Z$, to rachunek sprowadza się do obliczenia prawdopodobieństwa $W(x)dx$ zgodnie z rozkładem Gaussa. Uwzględniając przybliżenie Stirlinga otrzymujemy:

$$W(x)dx = \left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}} \right) e^{-\beta^2 x^2} dx, \quad (5)$$

gdzie

$$\beta = \sqrt{\frac{3}{2}} / Z^{1/2} a. \quad (6)$$

W analogiczny sposób można znaleźć wyrażenia $W(y)dy$ i $W(z)dz$. Przy spełnieniu warunków

$$x \ll Za, \quad y \ll Za, \quad z \ll Za,$$

czyli przy założeniu, że łańcuch daleko odbiega od całkowitego rozciągnięcia i że prawdopodobieństwa $W(x)dx$, $W(y)dy$ i $W(z)dz$ są niezależne od siebie, a zależne tylko od x , y i z , znajdziemy prawdopodobieństwo $W(xyz)dx dy dz$ znalezienia h w przedziale h i $h + dh$ jako iloczyn:

$$W(xyz)dx dy dz = W(x)W(y)W(z)dx dy dz$$

czyli

$$W(xyz)dx dy dz = (\beta/\pi^{1/2})^3 e^{-\beta^2 h^2} dx dy dz, \quad (7)$$

gdzie

$$h^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Wyrażenie (7) przedstawia prawdopodobieństwo znalezienia końca łańcucha polimeru w elemencie objętości $dx dy dz$ (rys. 3), gdy początek łańcucha znajduje się w początku układu współrzędnych.

Prawdopodobieństwo $W(h)dh$, by h przyjmowało wartość w przedziale h i $h + dh$ niezależnie od kierunku h w przestrzeni, będzie równe iloczynowi $W(xyz)$ przez łączną objętość wszystkich elementów objętości $dx dy dz$ położonych w odległości h od początku układu. Ponieważ ta łączna objętość = $= 4\pi h^2 dh$, więc uwzględniając (7) znajdujemy:

$$W(h)dh = \left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}}\right)^3 e^{-\beta^2 h^2} 4\pi h^2 dh. \quad (8)$$

Można wykazać, że maksimum tej funkcji przypada dla

$$h = 1/\beta.$$

Średnią wartość \bar{h} znajdziemy według równania:

$$\bar{h} = \int_0^{\infty} h W(h) dh / \int_0^{\infty} W(h) dh.$$

Gdy $W(h)$ jest unormowane, to po uwzględnieniu równania (8) otrzymujemy:

$$\bar{h} = \frac{2}{\pi^{1/2} \beta}. \quad (9)$$

Analogicznie

$$\bar{h}^2 = \int_0^{\infty} h^2 W(h) dh,$$

skąd

$$\sqrt{\bar{h}^2} = \sqrt{\frac{3}{2\beta^2}}. \quad (10)$$

Uwzględniając wzór (6) otrzymujemy:

$$\bar{h} = \sqrt{\frac{8}{3}} \pi a Z^{1/2}$$

$$\bar{h}^2 = Za^2.$$

Doszliśmy więc do wzoru (1) wypisanego w oparciu o analogię z ruchami Browna.

Stosując rozumowanie podobne do powyższego można obliczyć drugą wielkość średnią wynikającą z konfiguracji łańcucha, a mianowicie $\sqrt{R_0^2}$ — średni promień ziracji. Zakładając, że rozkład odległości h_{ij} między dowolnymi elementami i i j łańcucha jest gaussowski, otrzymujemy dla polimerów liniowych:

$$\sqrt{R_0^2} = \sqrt{\frac{\bar{h}^2}{6}}. \quad (11)$$

Wobec tej zależności między $\sqrt{R_0^2}$ i $\sqrt{\bar{h}^2}$ dowolna z tych wielkości może być użyta do definiowania rozmiarów makrocząsteczki.

Założenie gaussowskiego rozkładu jest do przyjęcia w odniesieniu do łańcuchów silnie lub całkowicie rozciągniętych. Dla uzyskania wyników ogólniejszych Kuhn i Grün [7] oraz James i Guth [10] przystosowali do zagadnień polimerowych znaną metodę używaną przy określaniu orientacji magnetycznych i elektrycznych dipoli wywołanej przez zewnętrzne pole tak silne, że powoduje stan zbliżony do nasycenia.

W tych warunkach równanie (8) może być zastąpione przez

$$W(h)dh = \text{const} \exp \left\{ -Z \left[\frac{3}{2} \left(\frac{h}{h_m} \right)^2 + \frac{9}{20} \left(\frac{h}{h_m} \right)^4 + \frac{99}{350} \left(\frac{h}{h_m} \right)^6 + \dots \right] \right\} 4\pi h^2 dh, \quad (12)$$

gdzie $h_m = Za$ i wyraża maksymalną długość całkowicie rozciągniętego łańcucha. Dla dostatecznie małych wartości stosunku h/h_m równanie (12) przechodzi w (8). Wyrażenia w nawiasach występujące w czynniku eksponencjalnym mogą być traktowane jako poprawka wartości h^2 występującej w równaniu (8). Ta poprawka może być zanedbywana dla wartości $h/h_m < 1/2$. Po zastosowaniu tego wyniku do warunków najczęściej występujących w praktyce okazało się, że w większości przypadków można z powodzeniem stosować przybliżenie gaussowskie, m. in. przy badaniu elastyczności kauczuku, pęcznienia, konfiguracji cząsteczek polimeru w roztworach z wyjątkiem polielektrolitów w środowiskach o bardzo małej sile jonowej. W tym ostatnim przypadku ładunki związane z łańcuchem polielektrolitów mogą powodować prawie maksymalne jego rozciągnięcie.

Model przyjęty za podstawę wyżej przeprowadzonych rozważań matematycznych złożony z Z wiązań, każde o długości a i zupełnie dowolnym kącie θ między kolejnymi wiązaniami, odbiega od rzeczywistego łańcucha polimeru. W rzeczywistości kierunek wybranego wiązania w przestrzeni zależy silnie przede wszystkim od kierunku wiązania poprzedzającego, jak również od

kierunków innych, bliskich wiązań. Wskutek tego występują pewne ograniczenia swobody ustawienia kierunków wiązań, charakterystyczne dla każdej struktury jednostki łańcucha.

Kuhn [7] wskazał drogę sprowadzenia łańcucha rzeczywistego do łańcucha równoważnego, swobodnie związanego. Proponuje on wprowadzenie do rozważań zamiast pojedynczego elementu polimeru o stałej długości a elementów statystycznych, które nazywać będziemy segmentami, złożonych każdy z pewnej liczby m wiązań. Długości poszczególnych segmentów (= sumie geometrycznej wszystkich \vec{a} wchodzących w ich skład) będą niejednakowe. Kierunki tych wypadkowych długości będą przy odpowiednio dużym m praktycznie niezależne od kierunków poprzedzających segmentów. Kuhn wykazał, że poprawne wyniki dla statystycznego rozkładu h dla całego łańcucha otrzymuje się wprowadzając segmenty równoważne o długości a' równej $\sqrt{\bar{a}^2}$, obliczonej przy uwzględnieniu rzeczywistych segmentów o m wiązaniach. W ten sposób łańcuch rzeczywisty jest zastąpiony łańcuchem równoważnym o charakterze łańcucha swobodnie związanego, złożonego z Z' segmentów, gdzie $Z' = Z/m$, przy czym długość każdego segmentu = a' . Wyniki statystycznego rozkładu odnoszące się do rzeczywistego łańcucha będą więc miały ten sam charakter (w przybliżeniu Gaussowski) co dla łańcucha swobodnie związanego, ale wzór na β przyjmie postać:

$$\beta = \sqrt{\frac{3}{2Z'a'^2}} \quad (13)$$

Wartości Z' i a' będą zależne od wyboru m , które musi spełniać dwa warunki. Musi ono być dostatecznie duże, aby zagwarantowana była swoboda ustawienia każdego segmentu, lecz równocześnie nie może być zbyt duże, by $Z' = Z/m$ nie spadło poniżej granicy stosowalności przybliżenia gaussowskiego. Spełnienie tych dwóch warunków możliwe jest tylko wtedy, gdy ogólna liczba Z wiązań w łańcuchu jest duża.

Łańcuchowi równoważnemu narzuca się jeszcze dodatkowy warunek, aby długość jego konturu była równa długości konturu łańcucha rzeczywistego

$$Za = Z'a'$$

i aby

$$\sqrt{\bar{h}^2} = a' \sqrt{Z'}$$

Wtedy łańcuch równoważny odpowiada pod względem statystycznym łańcuchowi rzeczywistemu o liczbie elementów Z i średniej długości $\sqrt{\bar{h}^2}$.

Przejdźmy z kolei do krótkiej charakterystyki łańcucha składającego się z n wiązań, każde o długości a , o stałym kącie θ między wiązaniem, lecz z możliwością swobodnej rotacji.

Dla takiego modelu, którego typowym przykładem jest łańcuch polimetylenowy, otrzymuje się

$$\bar{h}^2 = na^2 \left\{ \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} + \frac{2 \cos \theta}{n} \left[\frac{1 - (-\cos \theta)^n}{(1 + \cos \theta)^2} \right] \right\}. \quad (14)$$

Dla dużych n wzór może być wypisany w formie przybliżonej:

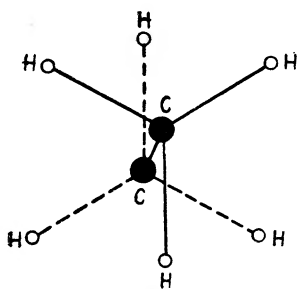
$$\bar{h}^2 = na^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}. \quad (15)$$

W specjalnym przypadku parafin $\theta = 109,5^\circ$, czyli $\cos \theta = -0,333$ i \bar{h}^2 przyjmuje wartość

$$\bar{h}^2 = 2na^2,$$

tzn. jest dwa razy dłuższe niż w przypadku łańcucha swobodnie związanego o tej samej liczbie n elektronów i tej samej długości elementu a .

Średnie rozmiary makrocząsteczek otrzymane przy rozważaniu modelu o stałym kącie między wiązaniami są obarczone błędem, gdyż aczkolwiek model ten jest bliższy rzeczywistości niż model swobodnie związany, to jednak nie uwzględnia on sterycznych oddziaływań między kolejnymi elementami łańcucha. Oddziaływania te narzucają ograniczenia dla kąta rotacji Φ . W ten sposób przechodzimy do następnego modelu łańcucha o stałym kącie θ , lecz bez możliwości swobodnego obrotu. Zagadnienie jest znacznie bardziej skomplikowane niż poprzednie. Zwróćmy uwagę, że nawet w małych cząsteczkach z pojedynczymi wiązaniami odbywa się mniej lub więcej hamowany obrót części cząsteczki dokoła takiego wiązania [11, 12]. Dla przykładu weźmy cząsteczkę etanu $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ o konfiguracji przedstawionej na rys. 4. Obroty



Rys. 4. Budowa cząsteczki etanu

o 120° i 240° dają konfiguracje równoważne, ale przejście do takich konfiguracji związane jest z energią $U_0 = 2750$ cal/mol.

Potencjał wewnętrznego obrotu w etanie wyraża się wzorem:

$$U = \frac{U_0}{2} (1 - \cos \Phi/3), \quad (16)$$

gdzie Φ — kąt wewnętrznego obrotu liczony od konfiguracji *trans* cząsteczki.

Przyczyny hamowania wewnętrznych obrotów nie są dotychczas w pełni wyjaśnione. Hamowanie wynika z wzajemnego oddziaływania — odpychania między nie związanymi atomami — w naszym przypadku między atomami wodoru związanymi z różnymi węglami. Nie ma ono jednak czystego charakteru sił Van der Waalsa, lecz bardziej złożony. Teorie hamowania były opracowane przez Lassetre'a i Deana [12] przy założeniu o kwadrupolowym i oktopolowym wzajemnym oddziaływaniu wiązań. Meson i Krywe [13]

uwzględniali wpływ sił Van der Waalsa, a Pauling [14] wykazał, że hamowanie wewnętrznego obrotu zależy od sił wymiennych odpychania wiązań C—H, w których zaangażowane są zarówno stany elektronowe $s-$ i $p-$ jak $d-$ i $f-$.

W cząsteczkach bardziej złożonych zanika potrójna symetria charakterystyczna dla etanu. Konfiguracje, którym odpowiadają minima energii wewnętrznego obrotu są nierównoważne — mają różne symetrie i różne energie. Takie konfiguracje obejmujemy nazwą izomerów obrotowych [6]. Tak np. cząsteczka n -butanu $H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$ występuje pod postacią 3 izomerów obrotowych, przy czym najmniejszą energię posiada konfiguracja *trans*, w której grupy metylenowe są w przeciwległych położeniach. Energie dwóch pozostałych izomerów są o około 800 cal/mol większe. Izomeria obrotowa zależy od temperatury, gdyż zmiany temperatury wpływają na prawdopodobieństwo wystąpienia danej konfiguracji zgodnie z prawem rozkładu Boltzmann'a.

W przypadku łańcuchów polimerów o symetrycznym potencjale wewnętrznego obrotu (tzn. $U(\Phi) = U(-\Phi)$) otrzymano wzór [15, 9, 16, 17, 18]:

$$\bar{h}^2 = Za^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta}, \quad (17)$$

gdzie nowy symbol η jest średnim cosinusem kąta wewnętrznego obrotu i może być wyrażony wzorem:

$$\eta = \overline{\cos \Phi} = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \Phi e^{-\frac{U(\Phi)}{kT}} d\Phi}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{U(\Phi)}{kT}} d\Phi}. \quad (18)$$

Obliczenie η w ogólnym przypadku jest trudne, gdyż dla złożonych związków nie jest znany ogólny wzór na $U(\Phi)$. Benoit [9] obliczał \bar{h}^2 dla kilku typowych polimerów, zakładając prosty kształt funkcji $U(\Phi)$ podobny do potencjału wprowadzonego przez Taylora [18] dla polimetylenu.

Dalsze rozwinięcie konfiguracyjnej statystyki otrzymuje się w oparciu o teorię izomerii obrotowej, według której łańcuch polimeru może być rozpatrywany jako mieszanina obrotowych izomerów w stanie równowagi, przy czym każde ogniwo łańcucha może przyjmować przy wewnętrznym obrocie tylko pewne określone położenia charakteryzujące się różnymi wartościami energii. Tak np. dla polietylenu stwierdzono metodą badania widm w podczerwieni występowanie izomerii obrotowej. Zakładając istnienie izomerów o kącie $\Phi = 0$ i $\pm 120^\circ$ i zaniedbując różnice entropii obrotowych izomerów otrzymano:

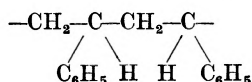
$$\eta = \frac{1 - e^{-\Delta E/kT}}{1 + 2e^{-\Delta E/kT}}. \quad (19)$$

Uwzględniając wzór (17) stwierdzamy, że średnie rozmiary łańcucha w tym przypadku zależą pod względem energetycznym tylko od różnicy ΔE energii

obrotowych izomerów. Wielkość η jest funkcją temperatury z wyjątkiem przypadku swobodnego obrotu, przy którym $\Delta E = 0$.

Jak podkreślaliśmy wzór (17) jest słuszny jedynie dla przypadku symetrii potencjału wewnętrznego obrotu $U(\Phi) = U(-\Phi)$. Odnosi się on do łańcuchów z symetrycznymi grupami bocznymi. Przy braku symetrii rozmieszczenia tych grup można rozróżnić trzy przypadki:

1) grupy boczne mogą się układać po jednej stronie łańcucha tworząc łańcuch polimeru izotaktycznego np. grupy C_6H_5 w polistyrolu



2) grupy boczne mogą występować regularnie na przemian po obu stronach łańcucha tworząc łańcuch polimerów syndiotaktycznych,

3) grupy boczne rozkładają się w sposób dowolny tworząc łańcuch polimeru ataktycznego. Ostatnie badania nasunęły myśl, że polimery ataktyczne składają się z obszarów o charakterze izotaktycznym i syndiotaktycznym.

Pierwszą syntezę stereoregularnych izotaktycznych i syndiotaktycznych polimerów przeprowadził Natta [19]. Było to wielkie osiągnięcie zarówno z punktu widzenia naukowego jak i technicznego, gdyż stereoregularne polimery mają nowe własności. Na przykład ataktyczny polistyrol stanowi amorfna, szklistą masę plastyczną, podczas gdy izotaktyczny polistyrol to materiał krystaliczny nadający się do otrzymywania wytrzymałego włókna.

W wyniku rachunków przeprowadzonych dla stereoregularnych łańcuchów Pticyń i Birsztejn [20, 21] otrzymali dla:

a) izotaktycznego łańcucha $-CH_2-CHR-$ (np. dla polistyrenu R odpowiada C_6H_5)

$$\bar{h}^2 = Za^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \frac{1 - \eta^2 - \epsilon^2}{(1 - \eta)^2 + \epsilon^2} \quad (20)$$

b) syndiotaktycznego łańcucha $-CH_2-CHR-$

$$\bar{h}^2 = Za^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \frac{1 - (\eta^2 + \epsilon^2)^2}{(1 - \eta)^2 + (\eta - \eta^2 - \epsilon^2)^2}, \quad (21)$$

gdzie $\epsilon = \overline{\sin \Phi}$.

Wartości teoretyczne \bar{h}^2 otrzymane na podstawie wzorów (20) i (21) odbiegają od wyników doświadczeń, gdyż przy wyprowadzaniu tych wzorów uwzględnia się tylko wzajemne oddziaływania atomów związanych bezpośrednio z dwoma sąsiednimi atomami węgla w łańcuchu, pomijając oddziaływanie dużych bliskich grup związanych z dalszymi atomami C. Uwzględnienie tych oddziaływań [20, 22, 23] prowadzi do wzorów znacznie bardziej skomplikowanych o większej liczbie parametrów.

Porównanie wyników teoretycznych, otrzymanych z tych wzorów, z doświadczalnymi wymaga znajomości szeregu danych wynikających z izomerii obrotowej w polimerach. Dane takie można uzyskać na drodze rentgenowskich

badania łańcuchów polimerów w stanie krystalicznym. Substancja, będąca w stanie amorficznym mieszaniną obrotowych izomerów, krystalizuje pod postacią jednego izomeru. Z danych rentgenowskich wynika, że jest to albo postać płaskiego łańcucha *trans* (polietylen, syndiotaktyczny polibutadien, itp.) albo pod postacią spirali (poliizobutylen, izotaktyczny polistyrol itp.).

W tym przeglądzie rozwoju statystyki konfiguracyjnej łańcuchów polimerów doszliśmy do punktu, gdzie dzięki teorii izomerii obrotowej rozpatrywana jest korelacja wewnętrznych obrotów w granicach jednego monomeru. To jest oczywiście pewnym przybliżeniem, gdyż w rzeczywistości korelacja wewnętrznych obrotów zachodzi także w sąsiadujących monomerach, a w zasadzie w całym łańcuchu. Wzajemne oddziaływanie wewnętrznych obrotów w sąsiednich polimerach dla łańcuchów o symetrycznych grupach bocznych uwzględnił w swych pracach Gotlib [24]. Okazało się, że nowe wyrażenie na \bar{h}^2 powstaje ze wzoru (17) przez pomnożenie przez czynnik g

$$g = e^{-\Delta U/kT},$$

gdzie ΔU przedstawia różnicę energii kolejnych układów jednakowych i różnych izomerów. Poprawka wynikająca z wprowadzenia g ma istotne znaczenie tylko w przypadku, gdy ΔU nie jest małe w porównaniu z kT .

Tak więc obecna konfiguracyjna statystyka pozwala charakteryzować średnie rozmiary cząsteczek, jak również momenty dipolowe za pomocą molekularnych stałych wewnętrznych obrotów i ich wzajemnych korelacji. Wyniki teoretyczne pozostają w dostatecznej zgodności z doświadczeniem. Należy jednak pamiętać, że uwzględniając istnienie wzajemnych oddziaływań tylko między sąsiadującymi częściami giętkich makromolekularnych łańcuchów, zaniedbywało się efekty objętościowe, tzn. fakt, że żadna para ogniw nie może się równocześnie znaleźć w tym samym elemencie objętości. W zasadzie należałoby uwzględniać siły odpychania między segmentami łańcucha, które znalazły się w bardzo małej odległości i siły przyciągania dalekiego zasięgu w przypadku odległości większych. Zaniedbanie tych efektów objętościowych to uproszczenie zagadnienia, analogiczne do traktowania gazu jako idealnego.

Obecne osiągnięcia z dziedziny konfiguracyjnej statystyki łańcuchów nie są ostateczne, gdyż rozważania oparte na przybliżonej teorii izomerii obrotowej nie uwzględniają energii kinetycznej wewnętrznych obrotów. Uwzględnienie E_{kin} przekształcałoby problem z klasycznego w kwantowo-mechaniczny. Tego rodzaju rozważań jeszcze nie prowadzono, mimo ich ścisłego związku z zagadnieniem kinetycznego zachowania się molekuly, z widmem relaksacji i własnościami z nim związanymi.

Kształt i wielkość makrocząsteczek

Jak już wspominaliśmy, dużo wiadomości o własnościach izolowanych cząsteczek dają badania roztworów. W przypadku roztworów zbliżonych do stanu nieskończonego rozcieńczenia można zaniedbywać wzajemne oddziały-

wania cząsteczek, podobnie jak to ma miejsce w teorii gazów doskonałych. Takie roztwory, których stężeń nie można uważać za nieskończenie małe, należy traktować analogicznie jak gazy rzeczywiste. Należy tu brać pod uwagę efekty objętościowe, które nie tylko wpływają na rozmiary cząsteczek, lecz także zmieniają charakter funkcji rozkładu rozmiarów na niegaussowski. Uwzględnił to w swoich pracach Peterlin [25], opierając się na modelu Rouse'a [26] i pracach Zimma [27].

Teoria podana przez Peterlina została wykorzystana przy interpretowaniu wyników doświadczalnych badania rozmiarów i kształtu makrocząsteczek metodą rozpraszania światła [28], metodą wiskozymetryczną [29], metodą dyfuzji i metodą dwójłomności wypływu [30]. Hermans [31] rozważał efekty objętościowe wyłącznie na gruncie statystycznym.

Obok efektów objętościowych należy brać pod uwagę oddziaływanie między cząsteczkami polimeru i cząsteczkami rozpuszczalnika. W tzw. „dobrych“ rozpuszczalnikach cząsteczki rozpuszczalnika grupują się w najbliższym otoczeniu segmentów polimeru powodując ich rozsuwanie się, a co za tym idzie — powiększanie rozmiarów makrocząsteczki w roztworze. W „złych“ rozpuszczalnikach sytuacja jest odwrotna: cząsteczki rozpuszczalnika wypychane są z najbliższego otoczenia segmentów, dzięki czemu makrocząsteczka kurczy się i przyjmuje postać silniej zwikłaną.

W odpowiednio dobranym układzie polimer-rozpuszczalnik i w charakterystycznej dla tego układu temperaturze zwanej temperaturą θ skurczenie się makromolekuły, wynikające z działania złego rozpuszczalnika, może być całkowicie skompensowane rozszerzeniem wynikającym z efektów objętościowych. W tych warunkach rozmiary makromolekuły zależą wyłącznie od giętkości łańcucha. Zjawisko przebiega na pozór bez wpływu efektów objętościowych. Wyniki doświadczalne otrzymane w przypadku takich idealnych rozpuszczalników w temperaturze θ są zgodne z wynikami teoretycznymi, uzyskanymi na podstawie rozważań statystycznych.

Flory [32] i jego współpracownicy [33] w przybliżonej termodynamicznej teorii efektów objętościowych uwzględniali wpływ oddziaływania dalekiego zasięgu na kształt zwikłanej makrocząsteczki. Otrzymano następujący wzór dla temperatury T i ciężaru cząsteczkowego M

$$\alpha^5 - \alpha^3 = c \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{1/2}, \quad (22)$$

gdzie c — współczynnik stały, zależny od objętości efektywnej segmentu i długości wiązania, a nie zależny od M ,

$$\alpha = \frac{\sqrt{\bar{R}^2}}{\sqrt{R_0^2}},$$

przy czym $\sqrt{\bar{R}^2}$ i $\sqrt{R_0^2}$ są to promienie zwikłanej cząsteczki odpowiednio z uwzględnieniem i bez oddziaływania dalekiego zasięgu.

Podane wyżej równanie (22) prowadzi do wyników zgodnych z danymi doświadczalnymi, przede wszystkim w interpretacji hydrodynamicznych właściwości roztworów polimerów (sedymentacja, lepkość).

To niesłychanie trudne zagadnienie było opracowywane przez szereg badaczy. M. inn. zajmowali się nim Teramoto, Yamamoto, Matsuda [34], Grimley [35], Bueche [36], James [37], Zimm, Stockmayer i Fixman [38], którzy, opierając się na podobnych modelach, lecz stosując inne metody statystyczne, uzyskali analogiczne równania. Ciekawe wyniki można też znaleźć w pracach Prigogine'a i współpracowników [39], którzy rozszerzyli stosowanie modelu sieciowego cieczy na roztwory polimerów, obejmujące cząsteczki o różnych wielkościach. Dotychczas jednak nie ma całkowicie zadowalającej teorii efektów objętościowych i oddziaływań dalekiego zasięgu.

W rozważaniach powyższych nie uwzględnialiśmy bardzo interesujących i ważnych badań dotyczących konfiguracji cząsteczek polielektrolitów. W tym przypadku dodatkowo należy uwzględniać oddziaływania między segmentami posiadającymi ładunki elektryczne oraz jonami występującymi w roztworze. Polielektrolity zwykle badane są w rozpuszczalnikach, w których zachodzi dysocjacja elektrolityczna. Prace z dziedziny polielektrolitów są przede wszystkim prowadzone przez szkołę Katchalsky'ego [40]. Niegaussowski charakter funkcji rozkładu dla łańcucha polielektrolitów wiąże się z dużym rozciągnięciem makrocząsteczki.

Wróćmy raz jeszcze do wzoru określającego średni promień *żiracji*

$$\overline{R_0^2} = \frac{\sum_i R_i^2}{N}.$$

Znajomość tego promienia pozwala na wyznaczenie objętości cząsteczki równoważnej o kulistej symetrii rozkładu elementów łańcucha dokoła środka ciężkości cząsteczki. Objętość ta może być wielokrotnie większa od sumy objętości wszystkich atomów wchodzących w skład makrocząsteczki przy ich najściślejszym ułożeniu. Izolowane cząsteczki badamy w rozcieńczonych roztworach, a więc prócz odległości między segmentami łańcucha musimy brać pod uwagę oddziaływania z cząsteczkami rozpuszczalnika. W ten sposób każdej cząsteczce dodatkowo przypisujemy pewną sferę działania o objętości przekraczającej setki razy sumę objętości atomów zawartych w cząsteczce.

Średnie rozmiary makrocząsteczki charakteryzowaliśmy za pomocą liczby segmentów w cząsteczce. Ta sama liczba decyduje o ciężarze cząsteczkowym. Ciężary cząsteczkowe można wyznaczać metodami chemicznymi i fizycznymi. Metody chemiczne mają zastosowanie tylko w odniesieniu do cząsteczek o $M < 25\,000$, posiadających charakterystyczne grupy końcowe dające typowe reakcje chemiczne. Najbardziej rozpowszechnione polimery raczej mają wyższe ciężary cząsteczkowe i dość rzadko mają odpowiednie grupy końcowe. Metod chemicznych nie będziemy szerzej omawiali.

Obecnie stosowane metody fizyczne pozwalają wyznaczać ciężary cząsteczkowe większe od 5000, a więc mają szersze zastosowanie. Do metod fizycznych

zaliczamy metodę ciśnienia osmotycznego, metodę rozpraszania światła oraz metody hydrodynamiczne, takie jak sedymentacji, dyfuzji, lepkości.

Wszystkie te metody z wyjątkiem metody wiskozymetrycznej dają wartości bezwzględne ciężarów cząsteczkowych. Niektóre z nich pozwalają równocześnie wnioskować o wielkości i kształcie makrocząsteczki. Przy szczegółowej analizie metod będziemy te sprawy od razu uwzględniać.

Wspomniane metody są stosowane wyłącznie w odniesieniu do roztworów rozcieńczonych, w zasadzie o stężeniu mniejszym od 1%, spadającym czasem do kilku dziesiątych procenta. Dzięki temu zapewnione jest działanie indywidualne każdej cząsteczki i oddziaływania między parami lub zespołami cząsteczek mogą być zanedbywane. Np. natężenie światła rozproszonego przez roztwór jest sumą natężeń światła rozproszonego przez poszczególne oddzielne cząsteczki. Warunek braku oddziaływania między cząsteczkami w roztworze jest spełniony tylko w roztworach nieskończenie rozcieńczonych. Toteż wyniki uzyskane w roztworach o malejącym stężeniu c muszą być ekstrapolowane do $c = 0$. Doświadczenia przeprowadzane przy bardzo niskich stężeniach wymagają bardzo czułych metod i wielkiej precyzji pomiarów. Trudności ekstrapolacji tłumaczą rozrzut wyników występujący mimo daleko posuniętej doskonałości metod.

Dodatkowa trudność ściślego określania ciężarów cząsteczkowych wiąże się z tym, że poszczególne metody fizyczne prowadzą do różnych średnich ciężarów cząsteczkowych. Konieczność operowania średnimi ciężarami cząsteczkowymi wynika z tego, że polimer składa się z makrocząsteczek o jednakowych jednostkach strukturalnych, lecz różnych ciężarach cząsteczkowych. Rozróżniamy następujące średnie ciężary cząsteczkowe: a) liczbowo średni, b) wagowo średni, c) Z -średni, d) wiskozymetrycznie średni.

Ciężar cząsteczkowy liczbowo średni M_n definiujemy jako stosunek sumy wszystkich mas makrocząsteczek do ogólnej liczby moli tych makrocząsteczek.

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i},$$

gdzie M_i — masa cząsteczkowa makrocząsteczki i -tego rodzaju,

N_i — liczba moli makrocząsteczek i -tego rodzaju.

Ciężar cząsteczkowy wagowo średni jest zdefiniowany jako:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}.$$

Ciężar cząsteczkowy Z -średni według umowy wyraża się wzorem:

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}.$$

Ciężar cząsteczkowy wiskozymetrycznie średni określany jest jako:

$$M_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a},$$

gdzie $0,50 < a < 1,00$ i jest wykładnikiem potęgowym we wzorze na lepkość istotną $[\eta]$:

$$[\eta] = k M_v^a.$$

Po zdefiniowaniu różnych średnich ciężarów cząsteczkowych przechodzimy do charakterystyki poszczególnych metod.

1. Metoda osmotyczna

Metoda ta opiera się na prawie van't Hoffa, według którego

$$\Pi = \frac{RTc}{M} \quad (23)$$

gdzie Π — ciśnienie osmotyczne,

R — stała gazowa,

T — temperatura bezwzględna,

c — stężenie w g/cm^3 roztworu,

M — ciężar cząsteczkowy.

W przypadku roztworów polimerów pomiary Π wykonujemy dla kilku stężeń i ze względów poprzednio omawianych ekstrapolujemy uzyskane wyniki do $c = 0$. Obliczamy M_n ze wzoru:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_n}.$$

Ekstrapolacja wielkości $\Pi/c = f(c)$ jest utrudniona. Ze względu na odchylenia od prawa van't Hoffa równanie (23) musimy napisać w postaci:

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + Bc + Cc^2 + \dots \quad (24)$$

gdzie B — drugi współczynnik wirialny,

C — trzeci współczynnik wirialny,

lub w postaci:

$$\frac{\Pi}{c} = \left(\frac{\Pi}{c} \right)_0 (1 + \Gamma_2 c + \Gamma_3 c^2 + \dots),$$

gdzie

$$\left(\frac{\Pi}{c} \right)_0 = \frac{RT}{M_n}; \quad \Gamma_2 = \frac{BM_n}{RT}; \quad \Gamma_3 = \frac{CM_n}{RT}. \quad (25)$$

Interpretacja fizyczna drugiego współczynnika wirialnego opiera się na fakcie, że w roztworze polimeru w niskocząsteczkowym rozpuszczalniku nie cała

makrocząsteczka, lecz jedynie jej segmenty mogą być wymieniane z małą cząsteczką rozpuszczalnika. Uwzględniając istnienie wielkiej liczby cząsteczek w danej objętości roztworu i rozpatrując kolejne ruchome segmenty łańcucha jako elementy statystycznej wymiany, łatwo dojdziemy do wniosku, że to niesłychanie powiększa liczbę możliwych konfiguracji.

Zakładając, że całe cząsteczki ciała rozpuszczonego wymieniają się z cząsteczkami rozpuszczalnika — co obowiązuje w odniesieniu do roztworów substancji niskocząsteczkowych — otrzymuje się prawo Raoult'a, określające ciśnienie osmotyczne roztworów idealnych:

$$\Pi = \frac{RT}{V_1} \ln(1 - N_2) = \frac{RT}{V_1} N_2 + \frac{RT}{V_1} \frac{N_2^2}{2} + \dots, \quad (26)$$

gdzie V_1 — cząstkowa objętość molowa rozpuszczalnika,

N_2 — ułamek molowy ciała rozpuszczonego.

Z rozważań teoretycznych dotyczących roztworów polimerów wynika wniosek, że w ich przypadku należy we wzorze (26) zastąpić ułamek molowy N_2 przez ułamek objętościowy V_2 , wyrażający ułamek objętości zajęty przez ciało rozpuszczone. Dla giętkich łańcuchów polimerów obowiązuje:

$$\Pi = \frac{RT}{V_1} \ln(1 - V_2) = \frac{RT}{V_1} V_2 + \frac{RT}{V_1} \frac{V_2^2}{2} + \dots \quad (27)$$

Wprowadza to dość zasadniczą zmianę, gdyż w odniesieniu do polimerów ułamek molowy jest znacznie mniejszy niż ułamek objętościowy (dla roztworów niskocząsteczkowych są to wielkości tego samego rzędu). Huggins [41] dyskutując możliwość rozmaitych konfiguracji makrocząsteczek w roztworze w oparciu o rozważania termodynamiczne doszedł do równania:

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + \frac{RT}{m} \frac{d_1}{d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) c + \frac{RT}{3m} \frac{d_1}{d_2^3} c^2, \quad (28)$$

gdzie m i M_n — odpowiednio ciężary cząsteczkowe rozpuszczalnika i polimeru,

d_1 i d_2 — odpowiednio gęstości rozpuszczalnika i polimeru,

χ — współczynnik Hugginsa.

Równanie (28) jest innym ujęciem równania (24).

W licznych badaniach ciśnienia osmotycznego roztworów polimerów stwierdzono słuszność równania (28). Okazuje się, że w zakresie badanych stężeń (roztwory rozcieńczone) trzeci współczynnik wirialny jest mały, i zaniedbując go sprowadzamy równanie do postaci:

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + Bc. \quad (29)$$

Wykreślając zależność Π/c w funkcji c otrzymujemy prostą, której nachylenie określa współczynnik B i która przecina oś rzędnych w punkcie RT/M_n , co pozwala bezpośrednio obliczać szukaną wartość M_n .

Z porównania wzoru (29) i (28) wynika, że

$$B = \frac{RT}{m} \frac{d_1}{d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$$

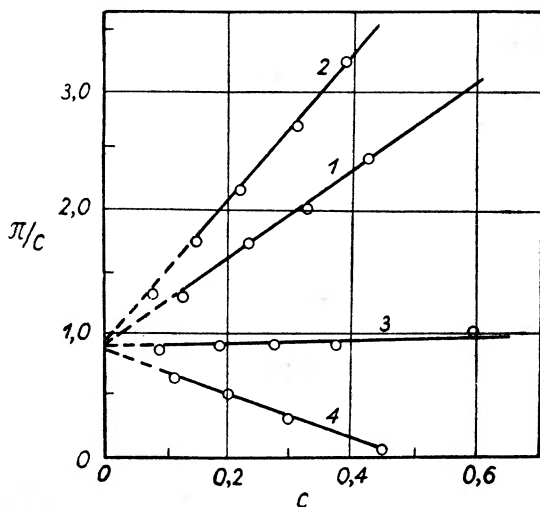
lub

$$B = \frac{RT}{m} \frac{d_1}{d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \beta - \frac{\gamma}{T} \right).$$

Współczynnik B jest charakterystyczny dla układu polimer—rozpuszczalnik.

Przeanalizujemy sens fizyczny wielkości wypisanych w nawiasie. $(\frac{1}{2} - \beta)$ wiąże się ze zmianami entropii wynikającymi z wymiany segmentów polimeru z cząsteczkami rozpuszczalnika z uwzględnieniem faktu, że istnieją ograniczenia tej wymiany wynikające z tego, że segment stanowi część długiego łańcucha. Z analizy statystycznej wynika, że β zależne jest od możliwości rozmieszczenia segmentów długiego łańcucha względem siebie. Dla większości pochodnych poliwinylowych β jest zawarte w granicach 0,20—0,45. Przyjmując średnie $\beta = 0,3$ znajdujemy $\frac{1}{2} - \beta = 0,2$, które jest miarą odchylenia ciśnienia osmotycznego roztworów polimerów od prawa van't Hoffa. Te odchylenia są znaczne, gdy nie mamy do czynienia z rozpuszczalnikiem obojętnym.

γ/T — związane jest z ciepłem mieszania i jest dyskutowane przez Scatcharda i Hildebranda [42].



Rys. 5. Przebieg zależności Π/c od c dla kilku typowych przypadków

Rys. 5 przedstawia przebieg zależności Π/c od c dla kilku typowych przypadków. Prosta 1 o znacznym współczynniku kątowym odpowiada roztworowi polistyrenu o $M = 100\,000$ w obojętnym rozpuszczalniku metyloetyloketonie.

W dobrym rozpuszczalniku ciepło rozpuszczania jest ujemne, współczynnik γ jest ujemny i jego udział w wyrażeniu na współczynnik kątowy B powoduje wzrost tego ostatniego. Odpowiednia prosta 2 na rys. 5 ma bardziej

stromej przebieg. Solwatacja cząsteczek polimeru wywołana przez dobre rozpuszczalniki wiąże się z silnymi odchyleniami od prawa van't Hoffa.

Jeżeli rozpuszczalnik nie wykazuje silniejszego oddziaływania z cząsteczkami ciała rozpuszczonego i ciepło rozpuszczania γ/T jest dodatnie, to odpowiednia prosta ma przebieg bardziej płaski. Tym razem siły przyciągania między segmentami polimeru są większe niż między segmentami i cząsteczkami rozpuszczalnika i łańcuch polimerowy wykazuje tendencję do skłębienia się.

W przypadku specjalnym (prosta 3), gdy $\gamma/T = \frac{1}{2} - \beta$ roztwór polimeru pozornie spełnia prawo van't Hoffa w pewnych granicach stężeń. W tych warunkach doświadczalnych (temperatura, dobór rozpuszczalnika itp.) wpływ entropii i entalpii na B dokładnie się znoszą.

Przy doborze złego rozpuszczalnika z punktu widzenia termodynamicznego ciepło mieszania może mieć dużą wartość dodatnią i współczynnik kątowy może się nawet stać ujemny (prosta 4 na rys. 5). Taki przebieg wiąże się z istnieniem dużych sił wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami polimeru i często wskazuje na to, że ciało rozpuszczone jest bliskie punktu wytrącania się z roztworu. W tych warunkach możliwe jest tworzenie się agregatów.

Z tych uwag widać, że metoda ciśnienia osmotycznego pozwala nie tylko wyznaczać M_n , lecz także dostarcza wiadomości o ciepłe mieszania i entropii rozważanego układu.

W dotychczasowych rozważaniach opieramy się na założeniu, że współczynnik B jest niezależny od M_n . Istnieje szereg wyników doświadczalnych, które to założenie usprawiedliwiają. Tak np. proste (rys. 6) przedstawiające zależność Π/c od c dla różnych frakcji tego samego polimeru (octan celulozy) w tym samym rozpuszczalniku (aceton) można uważać w granicach błędu doświadczenia za równoległe przesunięte. Wchodzi tu w grę zmiana ciężaru cząsteczkowego frakcji od 20 000 do 200 000. Późniejsze badania [43] wykazały jednak, że w odniesieniu do frakcji o szerokich granicach ciężarów cząsteczkowych takich polimerów, jak np. polichlorek winylu, polistyren itp. występują już wyraźne różnice współczynnika B .

Wspomniana poprzednio teoria Flory'ego [44] pozwala na głębszą interpretację współczynnika B z uwzględnieniem efektów objętościowych i prowadzi do wyrażenia:

$$B = \frac{RT}{m} \frac{d_1}{d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) F(X), \quad (30)$$

gdzie $F(X) = 1 - \frac{X}{2^{3/2}2!} + \frac{X^2}{3^{3/2}3!} - \dots$

Wartość X określona jest wzorem:

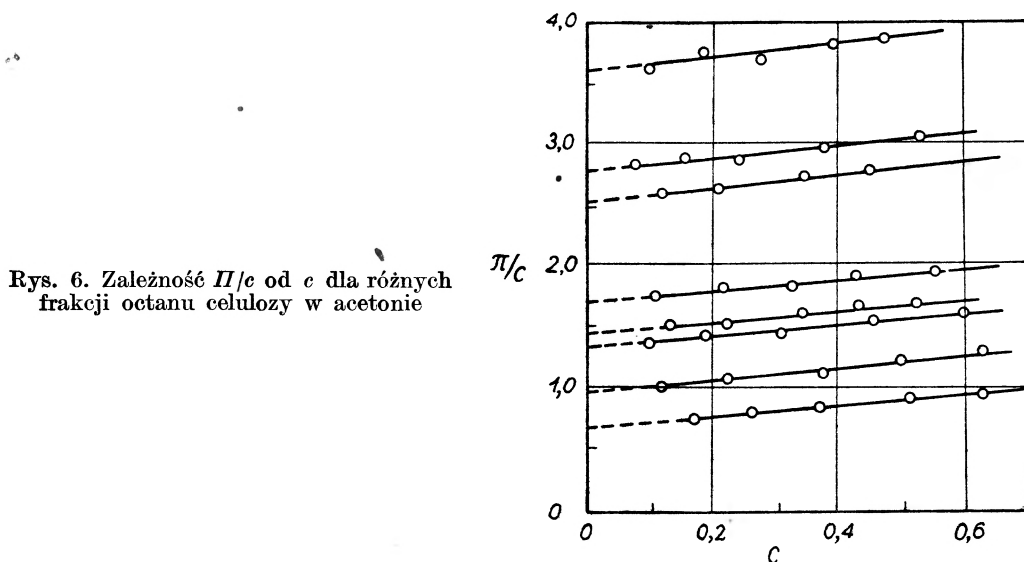
$$X = \frac{2C(1-2\chi)M_n^{1/2}}{\alpha^3},$$

gdzie C jest wartością stałą, a znaczenie pozostałych symboli było już poprzednio omówione.

Jak widać z powyższych wzorów według współczesnego ujęcia drugi współczynnik wirialny jest zależny od ciężaru cząsteczkowego. W tym samym ujęciu zarysowuje się pogląd, że niejednokrotnie nie można pomijać trzeciego współczynnika wirialnego. Można go powiązać z drugim współczynnikiem wirialnym równaniem:

$$\Gamma_3 = g\Gamma_2^2.$$

Znaczenie Γ_2 i Γ_3 wynika ze wzorów (25). Wartość współczynnika g jest różnie oceniana przez różnych badaczy. Np. Flořy i Krigbaum [44] podają $g = 5/8$, a Stockmayer i Casassa [45] wartość $1/4$.



Rys. 6. Zależność Π/c od c dla różnych frakcji octanu celulozy w acetonie

Interesujące wyniki otrzymano również rozważając ciśnienie osmotyczne roztworów w mieszanych rozpuszczalnikach. Szczegóły można znaleźć w oryginalnych pracach [46 i 47]. Opisy osmometrów podane są w licznych publikacjach [48, 49, 50].

Podstawowymi częściami osmometru są dwie komory zawierające roztwór i czysty rozpuszczalnik oddzielone odpowiednią półprzepuszczalną błoną, przepuszczającą swobodnie rozpuszczalnik, lecz nie przepuszczającą ciała rozpuszczonego. Największą trudność stanowi odpowiednie dobranie i przygotowanie półprzepuszczalnej błony głównie z tego względu, że wiele polimerów rozpuszcza się jedynie w silnie aktywnych rozpuszczalnikach niszczących membrany. Dawniej były najczęściej używane błony celulozowe. Ostatnio weszły w użycie błony z alkoholu poliwinylowego, z poliwinylotbutyralu i z polichlorotrójfluoroetyleny (skrót *Kel-F*). Te ostatnie są bardzo korzystne, gdyż nie podlegają działaniu większości rozpuszczalników stosowanych w chemii polimerów.

Pomiary ciśnienia osmotycznego są wykonywane metodami statycznymi i dynamicznymi. W metodzie statycznej ciśnienie osmotyczne jest mierzone jako różnica ciśnień w obu komorach, przy czym ciśnienia te są ustalane z wysokości poziomów rozpuszczalnika i roztworu w rurkach kapilarnych dołączonych do obu komór po ustaleniu w nich równowagi.

Metoda statyczna pomiaru ciśnienia osmotycznego, aczkolwiek dokładniejsza od dynamicznej, jest bardzo czasochłonna. Dlatego też stosuje się często metodę dynamiczną. Np. metoda dynamiczna stosowana przez Żukowa, Poddubnego i Lebiediewa [49] polega na tym, że początkowy poziom cieczy w kapilarze ustawia się nieco powyżej przewidywanego poziomu równowagi i oblicza się szybkość obniżania się menisku, robiąc odczyty co 1 minutę przez 10–20 minut. Następnie powtarza się doświadczenie wychodząc ze stanu początkowego, przy którym poziom cieczy w tej samej kapilarze jest nieco niższy od poziomu równowagi. Obie krzywe zależności zmian wysokości menisku od czasu w odpowiedni sposób zestawione na jednym wykresie mają wspólną asymptotę, która wyznacza poziom równowagi w kapilarze. W ten sposób czas pomiaru redukuje się od kilku godzin (metoda statyczna) do kilkudziesięciu minut (metoda dynamiczna).

Trzeba podkreślić, że wyniki otrzymane metodą osmotyczną są mało wiarogodne, jeśli $M < 10\,000$ lub jeśli polimer zawiera frakcje o ciężarze cząsteczkowym mniejszym od 10 000, gdyż substancje o niskim ciężarze cząsteczkowym dyfundują przez membrany. Flory [50] mierzył ciężary cząsteczkowe do 6000 stosując błony ze spęczniałego celofanu. W przypadku wysokich M rzędu miliona metoda osmotyczna również zawodzi z powodu bardzo małego ciśnienia osmotycznego roztworu. Najdokładniejsze wyniki otrzymuje się dla ciężarów cząsteczkowych zawartych w granicach od 40 000 do 500 000.

Ciekawą inowacją do metody ciśnienia osmotycznego wprowadzili Julander i Svedberg [51]. Zastosowali oni specjalną wagę analityczno-osmotyczną i zastąpili pomiar zmiany wysokości menisku cieczy przez pomiar zmiany ciężaru komórki dyfuzyjnej zanurzonej w rozpuszczalniku. W ten sposób została znacznie powiększona dokładność metody, co umożliwia stosowanie jej nawet w odniesieniu do polimerów o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym.

Omawiając oznaczanie ciężarów cząsteczkowych polimerów metodą osmotyczną uwzględniliśmy podstawowe zagadnienia, pomijając niekiedy niektóre prace nowsze, zawierające pewne modyfikacje aparaturowe lub próby innej interpretacji nie wnoszące jednak elementu istotnej nowości do rozważanego problemu.

2. Metoda rozpraszania światła

Badanie roztworów wysokich polimerów metodą rozpraszania światła датуje się od 1944 r., kiedy Debye wykazał [52], że natężenie światła rozproszonego powstającego przy przejściu wiązki niespolaryzowanej przez roztwór polimeru jest ściśle związane z wielkością i kształtem rozpuszczonej makro-

cząsteczki. Obecnie metoda ta jest podstawowa w dziedzinie badań roztworów polimerów i znajduje coraz szersze zastosowanie. Szczegółowe opracowanie teorii rozpraszania podał Zimm [53].

Wiadomo było już od dawna, że przy przejściu światła przez cieczy nie absorbujące występuje rozproszenie spowodowane niejednorodnością cieczy pod względem gęstości. Wprowadzenie do cieczy cząsteczek ciała rozpuszczonego zwiększa oczywiście jej niejednorodność, powoduje powstanie dodatkowych małych fluktuacji gęstości i stężeń i powiększa natężenie światła rozproszonego. Ze wzrostu natężenia światła rozproszonego można wnioskować o liczbie cząsteczek rozpuszczonych, a z rozkładu kąтового natężenia światła można wyciągać wnioski co do kształtu cząsteczek.

Rozważając rozproszenie światła trzeba rozróżniać dwa przypadki: a) gdy cząsteczki rozpraszające światło są małe w stosunku do długości fali użytego światła i b) gdy rozmiary cząsteczek rozpuszczonych nie są małe w porównaniu z λ . Tylko w przypadku pierwszym można cząsteczkę uważać za punktowe źródło światła. W przypadku drugim trzeba uwzględnić możliwość interferencji promieni pochodzących od różnych części tej samej rozpraszającej cząsteczki, co oczywiście komplikuje zjawisko.

Zatrzymamy się na razie na rozproszeniu wywołanym przez cząsteczki o stosunkowo małych rozmiarach.

Fala elektromagnetyczna o natężeniu I_0 i danej częstości padając na małą cząsteczkę o polaryzowalności α indukuje zmienny dipol, który staje się źródłem promieniowania o tej samej częstości.

W przypadku niespolaryzowanego światła padającego o natężeniu I_0 otrzymujemy w odległości r od cząsteczki natężenie światła rozproszonego I_θ pod kątem θ względem kierunku wiązki padającej:

$$I_\theta = \frac{8\pi^4}{r^2\lambda_0^4} \alpha^2 (1 + \cos^2\theta) I_0, \quad (31)$$

gdzie λ_0 — długość fali światła padającego odniesiona do próżni,

α — polaryzowalność cząsteczki (izotropowej).

To wyrażenie określa światło rozproszone przez pojedynczą cząsteczkę. Zakładając, że w dostatecznie rozcieńczonych roztworach mamy całkowicie chaotyczny rozkład cząsteczek, przez pomnożenie (31) przez N/V , czyli przez liczbę cząstek w jednostce objętości, można znaleźć natężenie światła rozproszonego przez jednostkowy element objętości. Całkując to równanie z uwzględnieniem wszystkich kierunków znajdziemy całkowity ubytek energii promienistej, wynikający z rozproszenia na jednostce objętości roztworu, decydujący o zmianie natężenia światła przepuszczonego I_t w stosunku do padającego I_0 .

Zakłada się, że oba te natężenia są związane równaniem:

$$I_t = I_0 e^{-\tau x}, \quad (32)$$

gdzie x — długość drogi w roztworze,

τ — mętność.

Mętność roztworu — odpowiednik współczynnika ekstynkcji we wzorze Lamberta — jest ułamkiem wyrażającym zmniejszenie natężenia światła w wyniku rozproszenia po przejściu jednego centymetra drogi w roztworze.

Po scałkowaniu równania (31) można znaleźć wyrażenie:

$$\tau = \frac{128\pi^5}{3\lambda_0^4} \alpha^2 \frac{N}{V} \quad (33)$$

lub stosując współczynnik Rayleigha R_Θ zdefiniowany jako

$$R_\Theta = r^2 \frac{I_\Theta}{I_0} \quad (34)$$

można wypisać zależność R_Θ i τ w postaci:

$$R_\Theta = \frac{3}{16\pi} (1 + \cos^2\Theta) \tau. \quad (35)$$

Sprawa się nieco komplikuje, jeśli cząsteczka nie jest izotropowa, tzn. gdy polaryzowalność α jest funkcją kierunku. Okazało się jednak, że poprawki, jakie należałoby wtedy wprowadzać, są małe, więc często można je zaniedbywać.

Inne podejście do zagadnienia wprowadził Einstein [54]. Rozważał mianowicie rozproszenie wywoływane przez elementy objętości małe w porównaniu z λ światła padającego. Polaryzowalność takiego elementu zależy od lokalnych stężeń substancji w przypadku czystej cieczy i od stężeń różnych składników w przypadku roztworu lub mieszaniny. Te lokalne stężenia zmieniają się na skutek statystycznych fluktuacji. Mechanika statystyczna daje wzory wiążące fluktuacje gęstości i stężeń z energią swobodną i potencjałem chemicznym. W przypadku rozcieńczonych roztworów możemy się ograniczać do uwzględnienia rozproszenia wynikającego z fluktuacji stężeń zakładając, że rozproszenie wynikające z fluktuacji gęstości jest takie samo dla rozcieńczonego roztworu jak dla czystego rozpuszczalnika i że jest znane z doświadczenia.

W odniesieniu do roztworu o stężeniu c utworzonego z jednorodnego ciała rozpuszczonego wprowadzonego do czystego rozpuszczalnika otrzymano, że mętność wynikająca z fluktuacji stężeń:

$$\tau = \frac{32\pi^3 c \mu_0^2 (\delta\mu/\delta c)^2}{3\lambda^4 N_0 \frac{1}{RT} \frac{\delta\Pi}{\delta c}}, \quad (36)$$

gdzie μ_0 i μ odpowiadają współczynnikom załamania rozpuszczalnika i roztworu,

N_0 — liczba Avogadra,

Π — ciśnienie osmotyczne.

Okazuje się, że w przypadku rozcieńczonych roztworów polimerów $\mu - \mu_0$ jest wprost proporcjonalne do stężenia, czyli $\delta\mu/\delta c$ może być zastąpione przez $(\mu - \mu_0)/c$.

Wprowadzając oznaczenie

$$H = \frac{32\pi^3}{3} \frac{\mu_0^2}{N_0\lambda^4} \left(\frac{\mu - \mu_0}{c} \right)^2 \quad (37)$$

sprowadzamy równanie (36) do postaci:

$$Hc/\tau = \frac{\delta\Pi}{\delta c}. \quad (38)$$

Ale z rozważań związanych z ciśnieniem osmotycznym znamy wzór:

$$\Pi = \frac{RT}{M} c + Bc^2 + \dots \quad (39)$$

Uwzględniając to równanie otrzymujemy zamiast (38)

$$Hc/\tau = \frac{1}{M} + 2Bc + \dots \quad (40)$$

Liniowy wykres zależności Hc/τ od c pozwala obliczyć M z wielkości rzędnej, jaką prosta wykresu odcina na osi pionowej.

Współczynnik kierunkowy otrzymanej prostej wiąże się znów z drugim współczynnikiem wirialnym. Stąd widać, że metoda rozpraszania światła może też służyć do wyznaczania wielkości termodynamicznych.

Odrzucając założenie o jednorodności rozpuszczonych cząsteczek przechodzimy do rozcieńzonego roztworu polidispersyjnego polimeru. W tym przypadku mętność τ będzie sumą mętności τ_i pochodzących od poszczególnych składników i dla roztworu idealnego otrzymamy:

$$\tau = H \sum c_i M_i. \quad (41)$$

Ponieważ $\sum c_i M_i = M_w \sum c_i$, gdzie M_w jest wagowo średnim ciężarem cząsteczkowym, więc

$$Hc/\tau = \frac{1}{M_w} \quad (42)$$

gdzie c oznacza całkowite stężenie polimeru.

Uwzględniając równanie (35) i wprowadzając czynnik

$$K_\Theta = \frac{3}{16\pi} (1 + \cos^2\Theta) H$$

przepiszemy zależność (42) w postaci:

$$\frac{K_\Theta c}{R_\Theta} = \frac{1}{M_w}. \quad (43)$$

Praktycznie biorąc rozpatrywana metoda obliczania M_w wymaga wykonania serii pomiarów mętności τ przy różnych stężeniach oraz wyznaczenia zależności współczynnika załamania od stężenia. Na ogół wystarcza jednorazowe wyznaczenie różnicy $\mu - \mu_0$, gdyż jak już mówiliśmy $\mu - \mu_0$ jest prawie dokładnie proporcjonalne do stężenia. Ta różnica jest rzędu 0,001 przy stężeniu roztworu

ok. 1%, więc musi być mierzona z dokładnością do piątego miejsca po przecinku, by zapewnić dokładność rzędu 1%. Pomysł odpowiednio czulego różnicowego refraktometru pochodzi od Debye'a [55].

Zagadnienie wyznaczania ciężaru cząsteczkowego polidispersyjnego polimeru można — zawężając problem — ująć w następujący sposób. Podstawową metodą wyznaczania wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego jest obecnie metoda rozpraszania światła. Podstawową metodą wyznaczania liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego jest metoda ciśnienia osmotycznego. Równoczesne stosowanie obu metod do badanego polimeru dostarcza wiadomości o szerokości rozrzutu ciężarów cząsteczkowych.

Rozważania dotychczasowe odnosiły się do rozproszenia światła na cząsteczkach małych w porównaniu z długością fali, gdy można było każdą cząsteczkę traktować jako punktowe źródło promieni. Dopóki największy wymiar rozpuszczonej cząsteczki jest mniejszy od $1/20 \lambda$, natężenie światła rozproszonego jest niezależne od kąta obserwacji. Z chwilą, gdy największy wymiar cząsteczki zbliża się do $1/20 \lambda$, rozproszenie na różnych częściach cząsteczki musi być rozpatrywane oddzielnie z uwzględnieniem różnicy faz wynikającej z różnicy dróg optycznych. Przy spotkaniu spójnych promieni różnice faz decydują o wynikach interferencji: o wzmocnieniu lub osłabieniu światła. Rozpatrywał to szczegółowo Zimm i jego współpracownicy [56]. W wyniku interferencji powstaje asymetria w kątowym rozkładzie natężenia światła rozproszonego. Z rozkładu kąтового można wnioskować o wielkości i kształcie polimeru.

Liczni badacze [57, 52, 58] przeprowadzali analizę zależności kąтового rozkładu natężenia światła rozproszonego od rodzaju zakładanego modelu budowy cząsteczki (kula, sztywna pałeczka, łańcuch gaussowski itp.). Ostatecznie dla dużych cząsteczek zamiast (43) musimy stosować równanie:

$$\frac{K_{\theta}c}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w P(\Theta)} + 2Bc + \dots \quad (44)$$

będące podstawowym przy analizie wyników pomiarów w metodzie rozpraszania światła. Służy ono do sporządzania wykresów Zimma [59], z których po odpowiedniej ekstrapolacji otrzymuje się nie tylko $1/M_w$ i drugi współczynnik wirialny, lecz także średni kwadrat promienia *żiracji*. Benoit i Doty [60] wykazali bowiem, że pierwszy wyraz rozwinięcia $P^{-1}(\Theta)$ stojący po jedynce zawsze, niezależnie od założonego modelu cząsteczki, daje średni kwadrat promienia *żiracji*. Metoda rozpraszania światła dostarcza zatem eksperymentalnie co najmniej jeden parametr związany z wielkością cząsteczki bez jakichkolwiek szczegółowych założeń modelowych co do jej kształtu.

Nie możemy tu omawiać wszystkich zastosowań niesłychanie płodnej metody rozpraszania światła. Wspomnimy tylko na zakończenie, że Debye [55] doszedł do powiązania rozkładu kąтового z charakterystycznymi rozmiarami cząsteczek sferycznych, pałeczkowych i bezładnie skłębionych w odniesieniu do nieskończonego rozcieńczonego roztworów. Podał on teoretyczne wzory wią-

żące czy to długość L pałeczek, czy też $\sqrt{R^2}$ dla chaotycznie skłębionego łańcucha z tzw. współczynnikiem asymetrii q , który zdefiniował jako:

$$q = \frac{I_{\Theta}}{I_{\pi-\Theta}} - 1,$$

gdzie I_{Θ} i $I_{\pi-\Theta}$ odpowiednie natężenia światła rozproszonego pod kątem Θ i $\pi - \Theta$ przez dany roztwór (wchodzi w grę, jak widać, względny pomiar natężeń).

Wyniki są zgodne z otrzymanymi innymi drogami, jeśli rzeczywiście budowa makrocząsteczek badanych polimerów odpowiada założonym modelom i jeżeli spełnione jest założenie, że każda cząsteczka rozprasza światło niezależnie od cząsteczek pozostałych. To założenie jest spełnione dzięki ekstrapolacji współczynnika asymetrii do nieskończonego rozcieńczenia. Jako przykład dokładności metody można przytoczyć dane otrzymane dla roztworów wirusów, o których wiadomo z innych badań, że mają kształt pałeczek. Długość tych wirusów określona metodą rozpraszania światła wynosi 2700 Å, gdy tymczasem z badań za pomocą mikroskopu elektronowego otrzymano 2900 angstromów dla tej samej próbki. Dla frakcji polistyrenu o ciężarze cząsteczkowym między 2 a 10 milionów otrzymano dla $\sqrt{R^2}$ wartość ok. 3,7 razy większą niżby wynikało z założenia całkowicie chaotycznej konfiguracji. Można to przypisać efektom objętościowym, które uniemożliwiają przenikanie się łańcucha, jak również działaniom hamującym dużych fenolowych grup bocznych, które ograniczają swobodę ustawiania się wiązań walencyjnych.

Warto może też wspomnieć, że wielkość cząsteczek może być szacowana w zależności od natężenia światła przepuszczonego. Cząsteczki o większych rozmiarach rozpraszają w analogicznych warunkach mniej niż cząsteczki małe. W pracach Dotye'go i Steinera [57] jak również Billmeyera [61] można znaleźć szersze omówienie tego zagadnienia.

3. Metoda sedymentacji

Zawiesiny ciała stałego znajdujące się w cieczy sedymentują z prędkością określoną przez prawo Stokesa. W przypadku cząsteczek koloidalnych prędkość sedymentacji jest bardzo mała, toteż aby wykonać pomiary prędkości opadania cząsteczek koloidalnych trzeba stosować pola znacznie większe niż pole grawitacyjne. Bardzo duże pola, przekraczające nawet milion razy wartość g , udało się otrzymać Svedbergowi i jego współpracownikom [46] w skonstruowanej przez nich ultrawirówce. Pomiary sedymentacji wykonane za pomocą ultrawirówki pozwalają oznaczać ciężary cząsteczkowe polimerów w zakresie $1 \cdot 10^8 < M < 1 \cdot 10^7$ oraz ustalać dyspersję ciężarów cząsteczkowych.

W użyciu są dwie metody pomiarów ciężarów cząsteczkowych za pomocą ultrawirówek, zwane krótko metodą prędkości sedymentacji i metodą równowagi sedymentacji.

Metoda prędkości sedymentacji daje dobre wyniki w przypadku substancji zbliżonych do jednolitych pod względem ciężaru cząsteczkowego. Przy obrocie

wirówki następuje przesuwanie się makrocząstek w kierunku odśrodkowym. W związku z tym w kiuwecie zawierającej rozpuszczony polimer zmienia się rozkład stężenia. Gdyby masa cząstek polimerów była jednakowa, to wytwarzałyby się ostra granica rozdzielająca czysty rozpuszczalnik od roztworu. Obserwujemy prędkość dx/dt przesuwania się tej granicy.

Cieężar cząsteczkowy M związany jest z tą prędkością sedymentacji równaniem podanym przez Svedberga:

$$\frac{1}{x} \frac{dx}{dt} = \frac{RT\omega^2}{D(1-V\rho)} M \quad (45)$$

gdzie x — odległość wspomnianej wyżej granicy od osi obrotu,

ω — prędkość kątowna obrotu wirnika,

D — stała dyfuzji,

V — objętość właściwa ciała rozpuszczonego,

ρ — gęstość rozpuszczalnika.

Metoda ta wielokrotnie była stosowana do oznaczania ciężarów cząsteczkowych białek.

Metoda równowagi sedymentacji polega na przeprowadzaniu wirowania tak długo, aż osiągnięte zostanie zrównoważenie skutków działania siły odśrodkowej i skutków dyfuzji cząstek. W stanie równowagi ustala się pewien gradient stężenia, który stwierdzamy badając albo absorpcję światła przechodzącego przez kiuwetę albo zmiany współczynnika załamania w funkcji odległości od osi obrotu.

W warunkach równowagi sedymentacyjnej ciężar cząsteczkowy rozpuszczonego polimeru wiąże się ze zmianami stężenia następującą zależnością:

$$M = \frac{2RT \ln c_2/c_1}{(1-V\rho)\omega(x_2^2-x_1^2)}, \quad (46)$$

gdzie c_1 i c_2 — odpowiednio oznaczają stężenia zmierzone w dwu punktach odległych o x_1 i x_2 od osi obrotu. Inne oznaczenia są podobne jak we wzorze (45).

W przypadku polimeru o dużej dyspersji ciężarów cząsteczkowych zbadanie całkowitego gradientu stężenia pozwala obliczyć nie tylko średni ciężar cząsteczkowy badanego polimeru, lecz również pozwala wyznaczyć krzywą rozkładu ciężarów cząsteczkowych.

Metoda sedymentacji opisana jest w monografii Svedberga [46] oraz w licznych artykułach. Nie poświęcamy jej więcej uwagi ze względu na jej stosunkowo małe rozpowszechnienie związane z wysokimi kosztami aparatury i trudnościami pracy.

4. Metoda wiskozymetryczna

Metoda wiskozymetryczna należy ze względu na używaną aparaturę do najprostszych metod oznaczania ciężaru cząsteczkowego polimerów. Mimo że podejmowano wiele prób powiązania własności hydrodynamicznych roztworów polimerów z ciężarem cząsteczkowym nie będziemy w niniejszym artykule bliżej omawiali metody wiskozymetrycznej i jej podstaw teoretycznych. Wy-

daje się bowiem wskazane łączne przedyskutowanie własności hydrodynamicznych roztworów rozcieńczonych i roztworów stężonych, do których należą użytkowe tworzywa o dużej plastyczności, znajdujące się już na granicy ciała stałego. Takie ujęcie pozwoli na lepsze uwypuklenie trudności występujących w rozwijaniu teorii roztworów stężonych. Do tych zagadnień wrócimy w osobnym artykule. Obecnie ograniczymy się do podania zależności określającej związek między ciężarem cząsteczkowym i lepkością roztworu:

$$[\eta] = k M_v^a,$$

gdzie $[\eta]$ — lepkość istotna, tj. $\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{wt.}}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta/\eta_0 - 1}{c}$,

η — lepkość roztworu,

η_0 — lepkość rozpuszczalnika,

k i a — wielkości stałe charakteryzujące układ polimer—rozpuszczalnik,

M_v — wiskozymetrycznie średni ciężar cząsteczkowy.

Lepkość istotną $[\eta]$ znajdujemy przez ekstrapolację stosunku $\eta_{\text{wt.}}/c$ w funkcji c . Na konieczność ekstrapolacji do rozcieńczenia nieskończenie wielkiego zwracaliśmy już poprzednio uwagę, gdyż tylko w takim przypadku możemy mówić o własnościach poszczególnych cząsteczek. Warto podkreślić, że metoda wiskozymetryczna nie daje bezwzględnych wartości ciężaru cząsteczkowego, gdyż stałe k i a dla danego układu wyznacza się w oparciu o inną metodę bezwzględnego oznaczania ciężaru cząsteczkowego, np. metodę osmotyczną. Pewne próby oznaczania bezwzględnej wartości ciężaru cząsteczkowego metodą wiskozymetryczną zostały wykonane, lecz nie zasługują jeszcze na pełne zaufanie.

Ten krótki przegląd podstawowych własności izolowanych makrocząsteczek nie może być kompletny ani pod względem poruszonych problemów, ani pod względem podania najnowszych osiągnięć w omawianych dziedzinach. Zmuszeni byliśmy wskazać główne zagadnienia i powołać się na podstawowe publikacje.

Na zakończenie może warto jeszcze zwrócić uwagę na specjalną rolę, jaką mają makrocząsteczki w biofizyce. Podstawowe substancje, z których zbudowane są organizmy żywe, tj. białka, kwasy nukleinowe itp. są polimerami. Wyjaśnienie szeregu zjawisk biofizycznych i biochemicznych opiera się również na fizycznych teoriach wielkocząsteczkowych związków. Takie procesy jak praca mięśni, przekazywanie impulsów nerwowych itp. mogą być częściowo wyjaśnione specyfiką własności makrocząsteczek w układach biologicznych, tzn. zmianami struktury poszczególnych elementów bez naruszenia całości łańcucha, oraz wielką różnorodnością konfiguracji.

Zaakcentowaliśmy to zastosowanie fizyki substancji wielkocząsteczkowych w dziedzinie biofizyki, aby podkreślić niezwykłą szerokość i kompleksowość problemów fizyki polimerów. Obejmują one nie tylko zagadnienia wyjaśniania i przewidywania własności użytkowych tworzyw, dostarczając wiele wskazówek dla procesów ich wytwarzania, lecz również sięgają do podstaw zjawisk biofizycznych i biologicznych.

Literatura

- [1] M. W. Wolkenstein, *Uspiechi Fiz. Nauk*, **49**, 501 (1953).
- [2] M. W. Wolkenstein, *Uspiechi Fiz. Nauk*, **67**, 131 (1959).
- [3] M. Kryszewski, *Wiadomości. Chemiczne*, **6**, 268 (1954).
- [4] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953.
- [5] *Physik der Hochpolymeren*, pod red. H. A. Stuarta, 4 tomy, Springer Verlag, 1952–1956.
- [6] M. W. Wolkenstein, *Konfiguracyjonaja statistika polimernych cepiej*, Ak. Nauk ZSRR, Moskwa (1949).
- [7] W. Kuhn, H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta*, **26**, 1394 (1934). — W. Kuhn, F. Grün, *Kolloid Z.*, **101**, 248 (1942); **76**, 286 (1936); **87**, 3 (1939). — W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, *Ergeb. Exact. Naturw.*, **22**, 1 (1951).
- [8] C. Sadron, *J. Chim. Phys.*, **43**, 145 (1946); **44**, 22 (1947).
- [9] H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, **44**, 18 (1947); *J. Polym. Sci.* **3**, 376 (1948). — H. Benoit, C. Sadron, *J. Polym. Sci.*, **4**, 417 (1949).
- [10] H. M. James, E. Guth, *J. Chem. Phys.*, **11**, 470 (1943).
- [11] M. W. Wolkenstein, *Strojenije i fiziceskije swojstwa molekul*, Ak. Nauk ZSRR, Moskwa (1955).
- [12] E. Lassetre, L. Dean, *J. Chem. Physics*, **17**, 317 (1949).
- [13] E. Mason, M. Kreevoy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5818 (1955); **79**, 4851 (1957).
- [14] L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **44**, 211 (1958).
- [15] H. Kuhn, *J. Chem. Physics*, **15**, 843 (1947).
- [16] H. Benoit, C. Sadron, *J. Polym. Sci.*, **3**, 473 (1948).
- [17] M. W. Wolkenstein, O. B. Pticyń, *Uspiechi Fiz. Nauk*, **49**, 501 (1953).
- [18] W. J. Taylor, *J. Chem. Physics*, **16**, 257 (1948).
- [19] G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **16**, 143 (1955); *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1953); *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956).
- [20] M. W. Wolkenstein, *J. Polym. Sci.*, **29**, 441 (1958).
- [21] T. M. Birsztejn, O. B. Pticyń, *Ž. Fiz. Chim.*, **26**, 1215 (1952).
- [22] O. B. Pticyń, J. A. Szaronow, *Ž. Tiej. Fiz.*, **27**, 2744, 2762 (1957).
- [23] S. Lifson, *J. Chem. Physics*, **29**, 80 (1958).
- [24] J. J. Gotlib, *Ž. Tiej. Fiz.*, **29**, 523 (1959).
- [25] A. Peterlin, *Coll. Czechosl. Chem. Comm.*, **22**, 84 (1957).
- [26] P. E. Rouse, *J. Chem. Physics*, **21**, 1272 (1953).
- [27] B. H. Zimm, *J. Chem. Physics*, **24**, 269 (1956).
- [28] C. Loucheux, G. Weill, H. Benoit, *J. Chem. Phys.*, **55**, 540 (1958).
- [29] W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1166 (1955).
- [30] V. N. Tsvetkov, *J. Polym. Sci.* **29**, 151 (1957); **30**, 297 (1958).
- [31] J. J. Hermans, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **69**, 220 (1950).
- [32] P. J. Flory, *J. Chem. Physics*, **17**, 303 (1949).
- [33] P. J. Flory, T. Fox, *J. Polym. Sci.*, **5**, 745 (1950).
- [34] E. Teramoto, M. Yamamoto, H. Matsuda, prace japońskie w streszczeniu angielskim w artykule J. P. Flory, *J. Polym. Sci.*, **14**, 1 (1954).
- [35] B. Grimley, *J. Chem. Physics*, **21**, 185 (1953).
- [36] F. Bueche, *J. Chem. Physics*, **21**, 205 (1953).
- [37] H. M. James, *J. Chem. Physics*, **21**, 1628 (1953).
- [38] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Chem. Physics*, **21**, 1716 (1953).
- [39] Prigogine, Trappeniers, Mathot, *Disc. Farad. Soc.*, **15**, 93 (1953).
- [40] A. Katchalsky, *J. Polym. Sci.*, **7**, 393 (1951); **12**, 159 (1954). — A. Katchalsky, S. Lifson, *J. Polym. Sci.*, **11**, 409 (1953); **13**, 93 (1954).
- [41] M. Huggins, *Ind. Eng. Chem.* **35**, 216 (1943); **35**, 980 (1943). — P. J. Flory, *J. Chem. Physics*, **11**, 521 (1943). — A. R. Miller, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **38**, 109 (1942). — B. H. Zimm, *J. Chem. Physics*, **14**, 169 (1946).

- [42] J. H. Hildebrand, *Solubility* Reinhold Publ. Co. 1936.
- [43] W. J. Badgley, *Polym. Bull.*, **1**, 17 (1945).
- [44] W. R. Krigbaum, P. J. Flory, *J. Chem. Physics*, **18**, 1086 (1950).
- [45] W. H. Stockmayer, Casassa, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1560 (1952).
- [46] R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **17**, 279 (1949).
- [47] H. Tompa, *Polymer Solutions*, Butterworths Scient. Public. 1956.
- [48] W. R. Krigbaum, P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1775 (1953).
- [49] J. J. Zukow, J. J. Poddubnyj, A. W. Lebiediew, *Koll. Žur.*, **10**, 423 (1948).
- [50] Fuoss, Mead, *J. Phys. Chem.*, **47**, 59 (1943). — P. J. Flory, *J. Amer. Soc.*, **65**, 392 (1943). — Helfritz, *Macrom. Chem.*, **7**, 184 (1951).
- [51] T. Svedberg, J. Jullander, *Nature*, **153**, 523 (1946). — T. Svedberg, *J. phys. Coll. Chem.*, **51**, 1 (1947).
- [52] J. Debye, *J. Appl. Phys.*, **15**, 338 (1944). — J. Debye, *J. phys. Chem.*, **51**, 18 (1947).
- [53] B. H. Zimm, R. S. Stein, P. M. Doty, *Polym. Bull.*, **1**, 90 (1945). — B. H. Zimm. *J. Chem. Phys.*, **16**, 1099 (1948); **16**, 1093 (1948).
- [54] A. Einstein, *Beibl. Ann. Phys.*, **33**, 1275 (1910).
- [55] J. Debye, *J. Appl. Phys.*, **17**, 392 (1946).
- [56] B. H. Zimm, R. S. Stein, P. M. Doty, *Polym. Bull.*, **1**, 80 (1945).
- [57] P. H. Doty, Steiner, *J. chem. Phys.*, **18**, 1211 (1950).
- [58] W. Kuhn, *Helv. chim. Acta*, **29**, 432 (1946).
- [59] B. H. Zimm, *J. chem. Phys.*, **16**, 1093 (1948).
- [60] H. Benoit, P. M. Doty, *J. phys. Chem.*, **57**, 958 (1953).
- [61] Billmeyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4636 (1954).
- [62] T. Svedberg, K. O. Pedersen, *The Ultracentrifuge*, Oxford University Press, 1940.

Antoni Bajorek

Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego
Kraków

Masery. Część I

I. Wstęp

W ciągu ostatnich kilku lat znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych dziedzinach nauki i techniki, a w szczególności zaś spektroskopii mikrofalowej, radioastronomii, urządzeniach radarowych i komunikacyjnych, przyrządy zwane ogólnie *maserami*¹. Terminem tym, wprowadzonym przez pracowników Uniwersytetu Kolumbijskiego: J. P. Gordona, H. J. Zeigera oraz C. H. Townesa [1], obejmowany jest ogół przyrządów działających na zasadzie wymuszonej emisji promieniowania.

Chociaż zjawisko wymuszonej emisji promieniowania znane było od dawna, to jednak pierwsze próby praktycznego wykorzystania go nastąpiły dopiero w latach 1951—1955. W maju 1951 r. A. H. Nethercot w zastępstwie prof. C. H. Townesa, przedstawił na sympozjum zorganizowanym przez Uniwersytet w Illinois a poświęconym falom submilimetrowym, projekt oscylatora działającego na zasadzie masera. Analogiczna propozycja dotycząca aparatury z wiązką molekularną podana została w grudniu tegoż roku w biuletynie *Columbia Radiation Laboratory Quartely Progress Report for December 31, 1951*. W tym samym roku wymuszoną emisję promieniowania zaobserwowali w obszarze 10 MHz E. M. Purcell i R. V. Pound [2] podczas prac nad indukcją jądrową. J. Weber (1953 r.) [3] wskazał na możliwość wykorzystania wymuszonej emisji promieniowania w procesie wzmacniania mikrofal, sugerując użycie aparatury z wiązką molekularną. Okresem przełomowym w historii maserów są lata 1954—1956, gdyż w roku 1954 J. P. Gordon i współpracownicy [1] uruchomili pierwszy maser w postaci aparatury z wiązką molekularną, mogącej pracować zarówno jako spektrometr mikrofalowy, wzmacniacz czy też generator. W latach 1954—1955 N. Basow i A. M. Prochorow [4] podają teorię trójpoziomowego masera gazowego, a w rok później, niezależnie od nich, N. Bloembergen [5] podaje teorię trójpoziomowego masera stałego (tj. aparatury, w której jako układ emitujący stosowane jest ciało stałe). Pierwszy maser stały zbudowany został przez H. Scovila, G. Fehera

¹ Termin „*maser*“ stanowi skrót wyrażenia „*Microwave Amplification by the Stimulated Emission of Radiation*“

i H. Seidla [6] w 1957 r. W roku następnym (1958) G. Feher i współpracownicy [7] otrzymali warunki oscylacji w dwupoziomowym maserze stałym, a nieco później od nich P. Chester, P. Wagner i J. Castle [8] donieśli o zastosowaniu masera tego typu jako wzmacniacza. W tym krótkim przeglądzie historii rozwoju idei maserów należy wspomnieć jeszcze o K. Shimodzie [9], który jako pierwszy wykorzystał zasadę działania trójpoziomowych maserów gazowych w spektrometrze mikrofalowym (r. 1959).

Celem niniejszego artykułu jest ogólne zapoznanie czytelników z zasadą działania maserów różnych typów, przy czym w części pierwszej omówione zostaną masery gazowe, w części drugiej zaś dokonany zostanie przegląd maserów stałych.

II. Podstawowe procesy fizyczne

2.1. Oddziaływanie układu molekularnego z polem elektromagnetycznym

Zasada działania maserów polega na doprowadzeniu układu molekularnego (zbioru atomów, drobin) do takiego stanu, by w wyniku oddziaływania układu z polem elektromagnetycznym o odpowiedniej częstotliwości, układ mógł przekazać polu ilość energii większą od ilości pobieranej z pola.

Jak wiadomo, oddzielna drobina czy atom, znajdujące się w określonym stanie energetycznym (chodzi nam o stany energii wewnętrznej drobin), może w wyniku oddziaływania z otoczeniem tracić lub zyskiwać określone ilości energii, przechodząc przy tym do innego stanu energetycznego. W przypadku oddziaływania z polem elektromagnetycznym wymiana energii może nastąpić jedynie wtedy, gdy częstotliwość pola związana jest z wartościami energii wewnętrznej drobin warunkiem Bohra $\nu = (W_k - W_i)/h$, gdzie $W_k > W_i$ oznaczają odpowiednio wartość energii wewnętrznej drobin w stanach k i i ; h — stałą Plancka, oraz gdy reguły wyboru zezwalają na przejścia między tymi stanami.

Wymiana energii między drobiną a polem elektromagnetycznym zajść może poprzez: absorpcję, wymuszoną emisję lub emisję spontaniczną. W przypadku absorpcji drobina przechodzi pod wpływem działania pola ze stanu energetycznie niższego na wyższy, pobierając przy tym z pola kwant energii o częstotliwości określonej warunkiem Bohra. Ponieważ proces ten jest procesem wymuszonym (zachodzi pod wpływem pola), prawdopodobieństwo jego zajścia jest proporcjonalne do gęstości promieniowania $\rho(\nu_{ik})$. Ilość energii pobranej z pola przez układ drobin w jednostce czasu (moc) wyrazić można, posługując się fenomenologiczną teorią Einsteina w postaci:

$$P_a = n_i B_{ik} \rho(\nu_{ik}) h \nu_{ik} \quad (1)$$

gdzie B_{ik} — współczynnik absorpcji Einsteina, n_i — liczba drobin w niższym stanie energetycznym.

Wymuszona emisja jest procesem odwrotnym do absorpcji. W tym przypadku drobina przechodzi pod działaniem pola ze stanu energetycznie wyższego

do niższego, oddając przy tym polu kwant energii. Kwanty energii przekazane polu przez drobinę w procesie emisji wymuszonej są koherentne z polem, tj. mają tę samą fazę, częstość, kierunek i polaryzację. Prawdopodobieństwo zajścia emisji wymuszonej jest, podobnie jak w przypadku absorpcji, proporcjonalne do gęstości promieniowania, a moc przekazana polu w wyniku tego procesu wynosi:

$$P_e^W = n_k B_{ki} \varrho(\nu_{ik}) h\nu_{ik} \quad (2)$$

gdzie n_k oznacza ilość drobin w stanie energetycznie wyższym, B_{ki} — współczynnik Einsteina wymuszonej emisji.

Drobina znajdująca się w stanie energetycznie wyższym może przejść do stanu energetycznie niższego z emisją kwantu energii w sposób przypadkowy, niezależny od zewnętrznego pola. Proces ten zwany jest emisją przypadkową bądź spontaniczną. W przeciwieństwie do procesów omówionych poprzednio, prawdopodobieństwo emisji spontanicznej jest niezależne od gęstości promieniowania, tak że moc przekazaną polu w wyniku tego procesu przedstawić można w postaci:

$$P_e^S = n_k A_{ki} h\nu_{ik} \quad (3)$$

gdzie A_{ki} — współczynnik Einsteina emisji spontanicznej.

W przypadku gdy stany energetyczne drobin nie są zdegenerowane, między współczynnikami A_{ki} , B_{ki} , B_{ik} zachodzą następujące zależności statystyczne:

$$B_{ki} = B_{ik} \quad (4a)$$

$$A_{ki} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ki} \quad (4b)$$

Ze wzoru (4a) wynika, że prawdopodobieństwa procesów wymuszonych (absorpcji i emisji wymuszonej) są sobie równe. Wartości współczynników Einsteina A_{ik} oraz B_{ik} wyznaczyć można posługując się metodami mechaniki kwantowej. W przypadku promieniowania dipolowego wynoszą one odpowiednio:

$$A_{ki} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^2} |\mu_{ki}|^2 \quad (5a)$$

$$B_{ki} = \frac{8\pi}{3h^2} |\mu_{ki}|^2 \quad (5b)$$

gdzie μ_{ki} oznaczają elementy macierzowe przejść między stanami k i i . Korzystając z (4b) oraz prawa Plancka na rozkład gęstości promieniowania

$$\varrho(\nu) = \frac{8\pi h \frac{\nu^3}{c^3}}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (6)$$

można ocenić udział emisji spontanicznej i wymuszonej w procesie wymiany energii między polem a układem molekularnym. Mamy bowiem:

$$\frac{P_e^S}{P_e^W} = \frac{A_{ki}n_k}{B_{ki}Qn_k} = e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1. \quad (7)$$

Z powyższego wzoru widać, że w obszarze mikrofalowym widma, gdzie $h\nu/kT \sim 0$, wkład procesów przypadkowych może być zaniedbany w przeciwieństwie do zltrafioletu, gdzie są one tego samego rzędu co procesy wymuszone.

Zaniedbując udział procesów przypadkowych w wymianie energii między polem a układem molekularnym, wypadkową moc wymienianą można wyrazić wzorem:

$$\Delta P = P_a - P_e^W = (n_i - n_k) B_{ik} Q(\nu_{ik}) h\nu_{ik}. \quad (8)$$

W przypadku, gdy układ molekularny znajduje się w stanie równowagi termicznej, tj. gdy, zgodnie z rozkładem Boltzmana stany energetycznie niższe są bardziej obsadzone od stanów energetycznie wyższych ($n_i > n_k$), wyrażenie (8) ma wartość dodatnią, co odpowiada stanowi, w którym układ molekularny pobiera energię z pola. Gdy jednak naruszyć równowagę układu molekularnego w ten sposób, by stany energetycznie wyższe były bardziej obsadzone od stanów energetycznie niższych (czyli, inaczej mówiąc, gdyby układ molekularny znajdował się w stanie o ujemnej temperaturze bezwzględnej), wówczas układ będzie wypadkowo oddawał energię polu. Opisany powyżej przypadek stanowi zasadę działania maserów.

2.2. Zjawiska nasycenia

W procesach oddziaływania układów molekularnych z polem promieniowania elektromagnetycznego dużą rolę odgrywa tak zwane nasycenie przejść. Zjawisko to odgrywa znaczną rolę w przypadku dużych gęstości promieniowania elektromagnetycznego stosowanych między innymi w maserach. Jakościowo rzecz biorąc nasycenie przejść wytłumaczyć można następująco:

Przypuśćmy, że układ molekularny posiada jedynie dwa stany energetyczne, między którymi zachodzą przejścia wywołane przyłożonym polem elektromagnetycznym. W wyniku procesów absorpcji promieniowania pewna ilość drobin będzie przechodziła ze stanu energetycznie niższego do wyższego, powodując tym samym zwiększenie obsady tego stanu w porównaniu do obsady w stanie równowagi termicznej. Z drugiej jednak strony, w tym samym czasie część drobin znajdujących się w stanie energetycznie wyższym przejdzie do stanu energetycznie niższego zarówno pod wpływem pola, jak i pod wpływem procesów relaksacyjnych (zaniedbujemy wpływ procesów spontanicznych). Przy małych gęstościach promieniowania ilość przejść w jednym i drugim kierunku będzie taka sama i obsada stanów energetycznych nie ulegnie zmianie. W miarę wzrostu gęstości promieniowania wzrasta ilość przejść wymuszonych polem,

przy czym zgodnie z (2) i (3) ilość przejść ze stanu niższego do wyższego (absorpcja) jest większa od ilości przejść w kierunku przeciwnym zachodzących pod wpływem pola (emisja wymuszona). Jeżeli obecnie procesy relaksacyjne nie będą w stanie wyrównać zaistniałej różnicy, wówczas obsada poziomów energetycznych ulegnie zmianie, a tym samym układ zostanie wyprowadzony ze stanu równowagi termicznej. Przy odpowiednio dużej gęstości promieniowania może zostać osiągnięty stan, w którym oba poziomy będą tak samo obsadzone. Układ molekularny znajdujący się w takich warunkach pochłania maksymalną ilość energii, tak iż przez dalsze zwiększanie gęstości promieniowania nie można zwiększyć liczby przejść — przejścia między stanami energetycznymi zostały całkowicie nasycone. Teoria zjawiska nasycenia podana została przez szereg autorów, a między innymi przez A. Javana [10], B. Blea-neya [11], V. Griffinga [12]. Nie przytaczając szczegółowych rozważań dotyczących tego zagadnienia, podamy jedynie za A. Javanem wyrażenie określające zależność różnicy obsady stanów energetycznych od natężenia pola elektromagnetycznego przypadku, gdy układ molekularny znajduje się w stanie gazowym:

$$\bar{n}_i - \bar{n}_k = (n_i - n_k) \frac{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 \tau^2 + 1}{1 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 \tau^2 + 4|y|^2 \tau^2} \quad (9)$$

$$y = \mu_{ik} E / 2\hbar$$

gdzie n_i, n_k oznaczają odpowiednio obsady stanów i i k w stanie równowagi termicznej, ν — częstość pola, ν_0 — częstość rezonansowa przejścia, E — natężenie pola, μ_{ik} — element macierzowy. Jak wynika z (9), ze wzrostem y różnica $(\bar{n}_i - \bar{n}_k)$ maleje do zera.

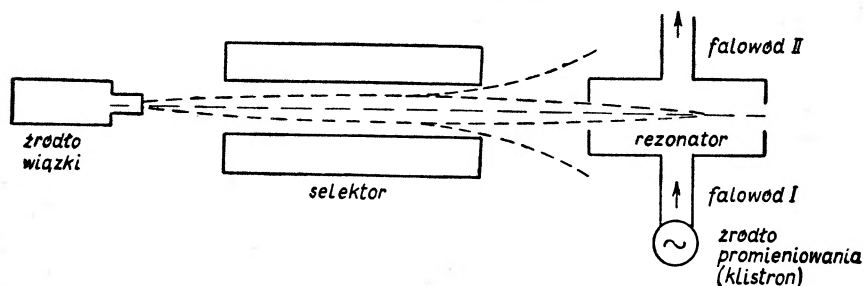
III. Masery z wiązką molekularną

Jak już wspomniano w pierwszej części niniejszego artykułu, zjawisko wymuszonej emisji promieniowania zostało praktycznie po raz pierwszy wykorzystane w aparaturze z wiązką molekularną, zbudowanej przez J. Gordona, H. Zeigera i C. Townesa [1]. Pierwsze masery, podobnie jak i inne aparaty tego typu, okazały się przyrządami o szerokim zastosowaniu: mogą bowiem być użyte jako spektrometry mikrofalowe o dużej zdolności rozdzielczej, wzmacniacze mikrofalowe o niskich szumach oraz standardy częstości o dużej czystości widma. Wiele szczegółów dotyczących maserów tego typu znajdzie czytelnik w pracach oryginalnych, a w szczególności w pracy J. Gordona i in. [1], K. Shimody [16], J. Webera [17].

3.1. Opis aparatury

Schemat masera z wiązką molekularną przedstawiony jest na rys. 1a. Dro- biny gazu utrzymywanego w źródle pod ciśnieniem kilku milimetrów Hg wychodzą do opróżnionej komory w postaci dobrze skolimowanej wiązki. Kie-

runkowość wiązki otrzymuje się za pomocą urządzenia kierującego, umieszczonego w jednej ze ścian zbiornika, składającego się zazwyczaj z szeregu równoległych kanalików, których długość jest znacznie większa od średnicy, a mała w porównaniu do średniej drogi swobodnej drobin gazu. Wiązka przechodzi następnie między elektrodami selektora elektrostatycznego (b), w którym następuje rozdzielenie drobin według ich stanów energetycznych. Drobin



Rys. 1a. Schemat masera z wiązką molekularną

znajdujące się w wybranych stanach energetycznych przechodzą wzdłuż osi rezonatora wnekowego (c) i zostają następnie usunięte z aparatury. Rezonator połączony jest falowodem I ze źródłem promieniowania wysokiej częstości (klistron) oraz falowodem II z układem detekcyjnym. Zbiornik gazu, selektor oraz rezonator umieszczone są w komorze próżniowej. Przekrój masera z wiązką molekularną pokazany jest na rys 1b.

Zasadniczym elementem opisywanej aparatury jest selektor elektrostatyczny stanowiący część aparatury, w której zachodzi proces doprowadzenia układu molekularnego (w tym wypadku wiązki drobin) do stanu umożliwiającego wykorzystanie zjawiska wymuszonej emisji promieniowania. Najczęściej stosowane selektory elektrostatyczne zbudowane są z kilku długich, wzajemnie równoległych elektrod rozmieszczonych symetrycznie na powierzchni cylindrycznej. Elektrody utrzymywane są na wysokich potencjałach — rzędu 5—20 kV — o zmiennej polarności, dzięki czemu pole elektrostatyczne wytwarzane przez selektor ma symetrię osiową o natężeniu wzrastającym w kierunku od osi selektora. Potencjał elektrostatyczny wytworzony przez selektor o $2n$ -elektrodach można w przybliżeniu wyrazić w postaci:

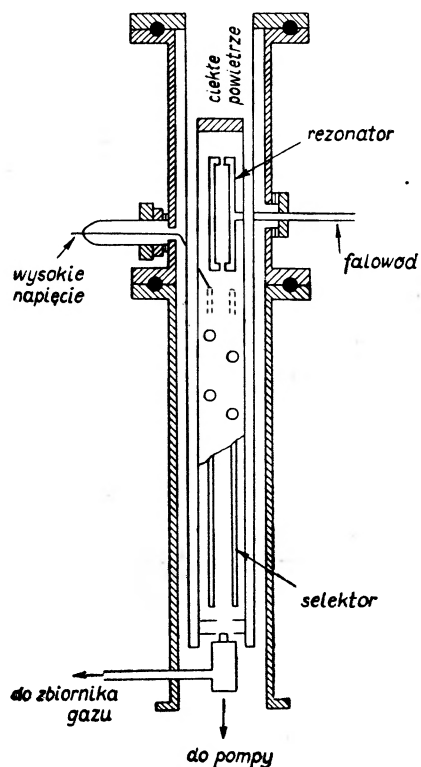
$$\varphi = \frac{V}{2R^n} \operatorname{Re}(x + iy)^n \quad (10)$$

gdzie R — promień powierzchni cylindrycznej, V — potencjał elektrod. Rozkład natężenia pola wytworzonego przez selektor dany jest w dobrym przybliżeniu wzorem:

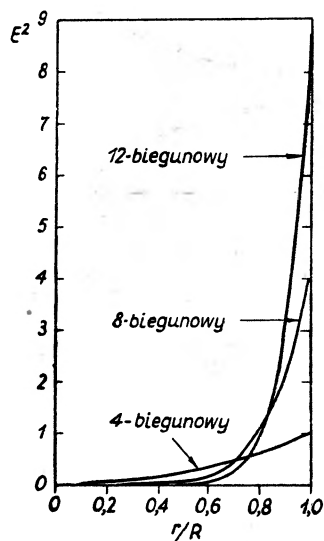
$$E_S = \frac{nr^{n-1}}{2R^n} V \quad (11)$$

gdzie r oznacza odległość od osi selektora. Rysunek 2 przedstawia rozkłady natężenia pola w najczęściej stosowanych selektorach $2n$ -biegunowych.

Drugim ważnym elementem aparatury, którego parametry w znacznej mierze decydują o własnościach masera, jest rezonator wnekowy. Rezonatory wnekowe winny nie tylko odznaczać się wysoką dobrocią (Q), lecz muszą jednocześnie zapewnić długi czas oddziaływania wiązki z polem elektromagnetycznym (stąd wypływa konieczność stosowania długich rezonatorów), dawać odpowiednią konfigurację pola oraz posiadać dużą stabilność pracy. Czułym para-



Rys. 1b. Przekrój podłużny masera z wiązką molekularną



Rys. 2. Rozkład natężenia pola w kilku $2n$ -biegunowych selektorach elektrostatycznych

Tabela I

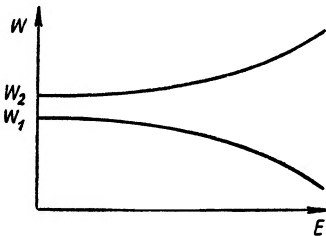
Rodzaj drgań	Promień r w cm	Me wiązka wąska	Me wiązka szeroka	Q_0
TE_{111}	0,37	12,2	5,9	6 100
TM_{010}	0,48	28,4	7,7	10 800
TM_{011}	0,48	22,2	6,0	10 400
TE_{211}	0,61	0	2,9	8 100
TE_{011}	0,76	0	4,1	17 800

$Me = 4.27 \times 10^{-8} (LQ_0/A) (8/\pi)^n$, gdzie $n \neq 0$, gdy natężenie pola wzdłuż osi rezonatora jest stałe, $n = 1$, gdy na długości rezonatora mieści się $1/2$ długości fali.

metrem rezonatorów, określającym zarówno czułość masera jak i jego zdolność rozdzielczą, jest wielkość $M = QL/A$, gdzie L oznacza długość rezonatora, A — jego powierzchnię przekroju. Parametr ten winien być możliwie duży, by obniżyć wartość minimalnego strumienia drobin, dochodzących do rezonatora, niezbędną do pracy masera. Tabela I podaje parametry kilku rezonatorów cylindrycznych obliczone przez K. Shimodę, W. Wanga i C. Townesa [17].

3.2. Zasada działania

Proces doprowadzenia układu molekularnego do stanu „emitującego“ w maserach z wiązką molekularną polega na otrzymaniu wiązki składającej się głównie z drobin, znajdujących się w wyższym spośród dwu stanów ener-



Rys. 3. Wpływ zewnętrznego pola elektrostatycznego na poziomy energetyczny układu molekularnego (zjawisko Starka.)

tycznych, przejścia między którymi wykorzystywane są w procesie wzmacniania. Najczęściej wiązkę taką otrzymuje się wykorzystując oddziaływanie drobin, posiadających elektryczny moment dipolowy, z niejednorodnym polem elektrostatycznym. Zasada tej metody staje się jasna po zapoznaniu się z rysunkiem 3, na którym przedstawiono zależność energii wewnętrznej dwu stanów energetycznych drobin od natężenia pola elektrycznego. Jeżeli drobin, dla których energia stanu energetycznie wyższego rośnie ze wzrostem natężenia pola, podczas gdy zależność energii stanu energetycznie niższego od natężenia pola jest odwrotna, zostaną umieszczone w niejednorodnym polu elektrycznym, wówczas na te spośród nich, które znajdują się w stanie energetycznie niższym, będzie działała siła skierowana w stronę silniejszego pola, podczas gdy drobin znajdujące się w stanie energetycznie wyższym poddane będą działaniu siły skierowanej w stronę pola słabszego. Gdy lekko rozbieżna wiązka drobin o podanej na rys. 3 zależności energii wewnętrznej od natężenia pola elektrycznego przechodzić będzie wzdłuż osi opisanego poprzednio selektora elektrostatycznego, wówczas nastąpi zogniskowanie drobin znajdujących się w stanie energetycznie wyższym, podczas gdy drobin w stanie energetycznie niższym zostaną z wiązki usunięte.

Dokładność selekcji przy zastosowaniu tej metody zależy od własności drobin i własności selektora. Z rysunku 3 widoczne jest, że selekcja będzie szczególnie dobra dla drobin, dla których zależność energii wewnętrznej od natężenia pola jest szczególnie silna. Dokładność selekcji w dużym stopniu zależy też od stopnia niejednorodności pola elektrostatycznego oraz czasu oddziały-

wania drobin z polem. K. Shimoda [16] podał przybliżone kryteria selekcji dla drobin poruszających się pod niewielkimi kątami w stosunku do osi selektora. Według niego drobiny znajdujące się w wyższym stanie energetycznym zostaną zogniskowane, gdy: a) składowa radialna prędkości drobin v_r będzie mniejsza od wartości krytycznej określonej związkami: $1/2 m v_{\text{kryt}}^2 = W_{\text{el}}$, gdzie W_{el} oznacza wartość energii wewnętrznej drobin dla natężenia pola w pobliżu elektrod selektora, b) składowa podłużna prędkości v_{\parallel} , wielkość której określa czas oddziaływania drobin z polem selektora, będzie mniejsza od

$$v_{\parallel} < \frac{2l}{\pi R} v_{\text{kryt}}$$

gdzie l oznacza długość selektora, R — jego promień. Jeżeli drobina posiada szereg innych stanów energetycznych posiadających przedstawioną na rys. 3 zależność energii od natężenia pola, wówczas w wiązce zogniskowanej znajdują się także drobiny będące w innych stanach energetycznych. Gdy częstotliwości przejść między tymi stanami będą znacznie różniły się od częstotliwości pracy aparatury, wówczas obecność tych drobin w wiązce nie będzie powodowała poważniejszych zakłóceń w pracy masera.

Zogniskowana wiązka, składająca się głównie z drobin znajdujących się w wyższych stanach energetycznych, przechodząc przez rezonator będzie pod wpływem pola elektromagnetycznego, istniejącego w rezonatorze nastrojonym na częstotliwość przejścia, emitowała energię. Prawdopodobieństwo, że drobina w czasie przelotu przez rezonator dokona przejścia połączonego z emisją promieniowania, ze stanu energetycznie wyższego do niższego, wynosi:

$$|a|^2 = \frac{L^2 x^2 \sin^2 \theta}{4 \langle v \rangle^2 \theta^2} \quad (12)$$

gdzie

$$\theta = [4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + x^2]^{1/2} \frac{L}{2 \langle v \rangle}, \quad x = \frac{\mu E}{h}.$$

L — długość rezonatora, ν_0 — częstotliwość rezonansowa przejścia, ν — częstotliwość pola, E — natężenie pola w rezonatorze, μ — element macierzy, $\langle v \rangle$ — średnia prędkość drobin. Moc promieniowania przekazanego przez wiązkę polu wyniesie więc:

$$P_W = n \frac{L^2 x^2}{4 \langle v \rangle^2} h \nu_0 \frac{\sin^2 \theta}{\theta^2} \quad (13)$$

gdzie n oznacza liczbę drobin znajdujących się w stanie energetycznie wyższym dochodzących do rezonatora w jednostce czasu.

W zależności od stosunku energii przekazanej przez wiązkę do strat energii w obwodzie rezonatora oraz od sposobu doprowadzania do rezonatora energii z zewnątrz, maser może pracować jako spektrometr mikrofalowy, wzmacniacz rezonansowy czy też jako oscylator.

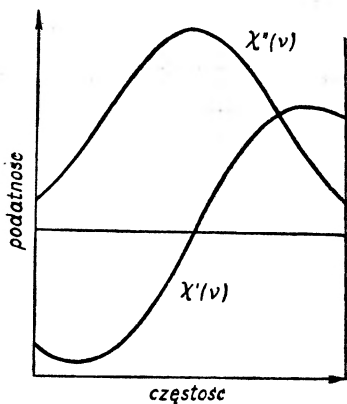
3.3. Maser jako spektrometr mikrofalowy

Jeżeli do rezonatora doprowadzane jest z zewnętrznego źródła promieniowanie o zmiennej częstotliwości, wówczas maser pracuje jako emisyjny spektrometr mikrofalowy. Własności masera jako spektrometru można przedstawić rozpatrując maser jako rezonator wypełniony całkowicie lub częściowo substancją o podatności elektrycznej $\chi = \chi' + i\chi''$, gdzie χ' oznacza składową podatności o fazie zgodnej z polem, a χ'' składową o fazie przesuniętej względem pola o 90° . Wielkości χ' oraz χ'' związane są z własnościami wiązki zależnościami:

$$\chi'' = \frac{P_W}{8\pi^2 W} \quad (14a)$$

$$\chi' = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi''(\nu') d\nu'}{\nu' - \nu} \quad (14b)$$

gdzie P_W oznacza moc promieniowania emitowanego przez wiązkę, W — energię zgromadzoną w rezonatorze. Zależność χ' i χ'' od częstotliwości obliczona przy założeniu, że wiązka składa się z drobin poruszających się z jednakowymi prędkościami wzdłuż osi rezonatora, przedstawiona jest na rys. 4.



Rys. 4. Zależność podatności elektrycznej χ od częstotliwości dla wiązki drobin poruszających się z jednakowymi prędkościami wzdłuż osi rezonatora. χ' — składowa podatności o fazie zgodnej z polem, χ'' — składowa podatności o fazie przesuniętej względem pola o 90°

Rozważmy rezonator o dobroci Q_0 (gdzie Q_0 oznacza dobroć rezonatora nie obciążonego) połączony falowodem I ze źródłem promieniowania oraz falowodem II z układem detekcyjnym. Niech dobroci sprzężenia rezonatora z tymi falowodami wynoszą odpowiednio Q_1 i Q_2 , a dobroć rezonatora obciążonego oznaczmy przez Q_t , przy czym, jak wiadomo, między Q_t a Q_0, Q_1, Q_2 zachodzi związek

$$Q_t^{-1} = Q_0^{-1} + Q_1^{-1} + Q_2^{-1}.$$

Jeżeli moc promieniowania doprowadzanego do rezonatora falowodem I wynosi $P_1(\nu)$, wówczas moc odprowadzaną z rezonatora falowodem II wyznaczyć

można ze związku:

$$P_2(\nu) = \frac{P_1(\nu)}{Q_1 Q_2} \left[\left(\frac{1}{2Q_1} \right)^2 + \left(\frac{\nu - \nu_r}{\nu_r} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (15)$$

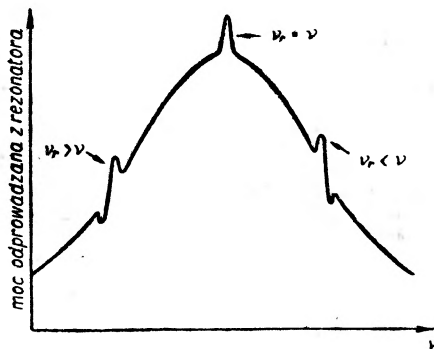
gdzie ν_r — częstość rezonansowa rezonatora.

Gdy teraz rezonator zostanie napełniony substancją o podatności elektrycznej χ (co odpowiada wypadkowi, gdy przez rezonator przechodzi wiązka) wówczas dobroć rezonatora zmieni się o $4\pi\chi''$, tak iż obecnie $Q_1^{W-1} = Q_1^{-1} - 4\pi\chi''$, a częstość rezonansowa rezonatora będzie wynosiła $\nu_r^{W} = \nu_r(1 - 2\pi\chi')$. Uwzględniając powyższe zmiany w wyrażeniu (15) otrzymamy ostatecznie:

$$P_2^{W}(\nu) = \frac{P_1(\nu)}{Q_1 Q_2} \left[\left(\frac{1}{2Q_1} - 2\pi\chi'' \right)^2 + \left(\frac{\nu - \nu_r^W}{\nu_r^W} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (16)$$

Wyrażenie (16) przedstawia widmo masera pracującego jako spektrometr mikrofalowy. Przy niezbyt dużych wartościach χ'' , takich by można było zaniedbać wpływ zjawiska nasycenia, można drogą odpowiednich przekształceń (16) wykazać, że w przypadku, gdy rezonator nastrojony jest na częstość przejścia między danymi stanami energetycznymi drobin wiązki, wówczas linia widmowa ukazuje się jako pik mocy nałożony na widmo rezonatora o kształcie $\chi''(\nu)$, natomiast wówczas gdy częstość rezonatora różni się od częstości przejścia, linia ma kształt $\pm\chi'(\nu)$ (rys. 5). Znak (+) odnosi się do przypadku, gdy częstość przejścia jest mniejsza od częstości rezonansowej rezonatora, znak (−) do przypadku przeciwnego.

Rys. 5. Kształt linii widmowych w maserze z wiązką molekularną. Linia widmowa ma postać pik nałożonego na widmo rezonatora, przy czym jeżeli częstość rezonansowa linii jest równa częstości rezonansowej rezonatora pik ma kształt χ'' , gdy zaś częstość linii różni się od częstości rezonansowej rezonatora, pik ma kształt $\pm\chi'$



Szerokość linii widmowej związana jest w głównej mierze z nieoznaczonością czasu oddziaływania drobin z polem elektromagnetycznym rezonatora w myśl zasady nieoznaczoności $\Delta\nu \cdot \Delta t \sim 1$. Gordon wykazał, że w przypadku, gdy natężenie pola w rezonatorze ma stałą wartość w kierunku rozchodzenia się wiązki, całkowita szerokość linii mierzona w połowie maksymalnego natężenia, spowodowana tym efektem, wynosi: $2\Delta\nu = 0,9 \langle v \rangle / L$, gdy zaś wzdłuż osi rezonatora mieści się połowa długości fali, wówczas czynnik liczbowy wynosi 1, 2. Przy stosowanym przez Gordona rezonatorze o długości $L = 12$ cm i średniej prędkości drobin $\langle v \rangle = 4 \times 10^4$ cm/sek obliczona szerokość linii wynosi około

4 kHz, co dobrze zgadza się z wartością zmierzoną wynoszącą około 6 kHz. Dzięki tak małej szerokości linii zdolność rozdzielcza masera pracującego jako spektrometr mikrofalowy jest duża i wynosi $\Delta\nu/\nu = 3 \times 10^{-4}$ dla masera z wiązką molekularną amoniaku ($\nu = 23\,870$ MHz). Duża zdolność rozdzielcza aparatury tego typu umożliwia wykorzystanie jej do badań nad subtelną strukturą linii.

Czułość masera pracującego jako spektrometr otrzymamy wprost porównując zmiany napięcia na wyjściu rezonatora spowodowane obecnością wiązki z średnim napięciem szumów obwodu detekcyjnego. Korzystając z (15) oraz (16) otrzymamy następujące wyrażenie określające zmianę mocy P_2 spowodowaną obecnością wiązki w rezonatorze:

$$\delta P_2 = P_2^{IV} - P_2 = P_1 \frac{4Q_l^2}{Q_1 Q_2} 8\pi Q_l \chi''(\nu). \quad (17)$$

Odpowiadająca powyższej zmianie mocy napięcia wyjściowego wynosi: $\delta V_2 = (P_2 - \delta P_2)^{1/2} - P_2^{1/2}$, bądź gdy $\delta P_2 \ll P_2$, $\delta V_2 \sim \delta P_2 / 2P_2^{1/2}$. Stąd stosunek napięciowy sygnału do szumów na wyjściu detektora liniowego wyniesie:

$$\frac{\delta V_2}{V_{szum}} = \frac{\delta P_2}{2(FkTP_2\Delta\nu_d)^{1/2}} \quad (18)$$

gdzie $\Delta\nu_d$ oznacza szerokość pasma detektora, F — liczbę szumową układu detekcyjnego. Uwzględniając w (18) wpływ zjawiska nasycenia otrzymamy ostatecznie:

$$\frac{\delta V_2}{V_{szum}} = \left(\frac{\pi Q_0 n h \nu \chi''(\nu)}{2FkT\Delta\nu_d} \right)^{1/2}. \quad (19)$$

Z (19) wyliczyć można progową wartość strumienia drobin dochodzącego do rezonatora powodującą, że $\delta V_2 = V_{szum}$. W przypadku masera z wiązką amoniaku, dla przejścia między poziomami z $J = K = 3$, n_{prog} jest rzędu 10^9 (przy $Q_0 = 12\,000$, $F = 100$, $\Delta\nu_d = 10$ Hz, $kT = 4 \times 10^{-14}$ erg). Ponieważ w maserach z wiązką amoniaku można osiągnąć wiązki doprowadzające do rezonatora w jednostce czasu nawet 10^{14} drobin, możliwy do otrzymania dla danego przejścia stosunek sygnału do szumów jest rzędu 10^5 . Dla innych przejść w amoniaku oraz dla innych drobin stosunek ten jest nieco mniejszy (rzędu 10^2 — 10^3).

Porównując własności maserów z wiązką molekularną, użytych jako spektrometrów mikrofalowych z własnościami dobrych spektrometrów typu absorpcyjnego, można stwierdzić że masery przewyższają spektrometry absorpcyjne pod względem zdolności rozdzielczej co najmniej o rząd wielkości, ustępując im jednak pod względem czułości o około 10^{-2} .

3.4. Maser jako wzmacniacz

Przy ustalonej częstotliwości promieniowania doprowadzanego do rezonatora nastrojonego na częstotliwość przejścia maser pracuje jako wzmacniacz mikrofalowy. Współczynnik wzmocnienia mocy masera użytego jako wzmacniacz

otrzymamy porównując moc odprowadzaną z rezonatora, gdy przez rezonator przechodzi wiązka, z mocą promieniowania doprowadzanego z zewnętrznego źródła. Korzystając z (16) przy $\nu = \nu_0 = \nu_r^W$ otrzymamy:

$$G = \frac{P_2^W}{P_1} = \left[Q_1 Q_2 \left(\frac{1}{2Q_l} - 2\pi\chi''(\nu_0) \right)^2 \right]^{-1}. \quad (20)$$

Jak wynika z powyższego wzoru, warunkiem otrzymania dużych wzmocnień jest by $Q_l^{-1} \sim 4\pi\chi''$, tj. by moc wypromieniowana przez wiązkę prawie całkowicie zrównoważyła straty mocy w obwodzie rezonatora.

Najważniejszą zaletą masera jako wzmacniacza są bardzo małe szumy własne. Liczbę szumów (F) masera równą stosunkowi sygnału do szumów na wyjściu do tej samej wielkości na wejściu wyrazić można w postaci:

$$F = Q_1 Q_2 \left[\frac{4\pi\chi''(\nu_0)}{Q_2} + \left(\frac{1}{2Q_l} - 2\pi\chi''(\nu_0) \right)^2 \right]. \quad (21)$$

W warunkach dużych wzmocnień przy odpowiednim sprzężeniu rezonatora z falowodami, takim by $Q_1^{-1} \sim 4\pi\chi''(\nu_0) \sim Q_l^{-1} \gg Q_2^{-1}$ wyrażenie (21) prawie nie różni się od jedności, co oznacza, że wzmacniacz jest praktycznie bezszumowy. Maser pracujący w obszarze dużych wzmocnień ma własności regeneracyjne, stąd szerokość pasa wzmacniacza jest mniejsza od szerokości linii widmowej, zmierzonej gdy maser pracuje jako spektrometr. Wąskie pasmo wzmacniania, mała moc wyjściowa rzędu 10^{-10} W, oraz fakt, że praktycznie maser jest wzmacniaczem nie przestrajalnym, ogranicza w znacznej mierze jego praktyczne zastosowanie.

3.5. Maser jako oscylator

Rozważmy obecnie przypadek, gdy rezonator nie jest połączony z zewnętrznym źródłem promieniowania. Gdy jednocześnie przez rezonator nie przechodzi wiązka, wówczas jedynym źródłem energii w rezonatorze jest promieniowanie termiczne, pochodzące zarówno z ścian samego rezonatora, jak i doprowadzane do niego falowodami. Oczywiście w tym przypadku układ znajduje się w stanie równowagi termicznej i w żadnym elemencie obwodu nie ma wypadkowego przepływu energii. Gdy zaś przez rezonator przechodzić będzie wiązka, równowaga obwodu zostanie naruszona. Drobinę w czasie przelotu przez rezonator mają małe, ale skończone prawdopodobieństwo emisji energii pod wpływem pola promieniowania termicznego, istniejącego w rezonatorze. Część energii wyemitowanej przez wiązkę zostanie pochłonięta w ścianach obwodu, część zaś ulegnie odbiciu, zwiększając tym samym energię szumów termicznych w rezonatorze, co z kolei wywołuje zwiększoną emisję energii przez wiązkę. W ten sposób maser działa jako wzmacniacz szumów. Widmo energii wyemitowanej przez wiązkę pod wpływem promieniowania termicznego

przedstawić można w postaci:

$$P d\nu = \frac{(4\pi\chi''(\nu)kT/Q_I)d\nu}{\left[\left(\frac{1}{2Q_I}\right) - 2\pi\chi''(\nu)\right]^2 + \left(\frac{\nu - \nu_r^W}{\nu_r^W}\right)^2}. \quad (22)$$

Jak widać z powyższego wyrażenia, maksymalnie wzmacniane są szумы o częstotliwości równej częstotliwości rezonansowej rezonatora. Gdy energia wyemitowana przez wiązkę przewyższy straty energii w obwodzie rezonatora, tj. gdy $\chi''(\nu_0) \sim \frac{1}{4\pi Q_I}$, wówczas maser zacznie oscylować. Uwzględniając w (22), że $\int_0^\infty P d\nu$ musi być równa energii przekazanej przez wiązkę oraz rozwijając χ' i χ'' w szeregi dla ν bliskich ν_0 , otrzymamy ostateczny wzór określający widmo masera pracującego w obszarze oscylacji:

$$P_{\text{osc}} d\nu = \frac{4kT(\Delta\nu_0)^2 d\nu}{\left(\frac{4\pi kT\Delta\nu_0}{P_W}\right)^2 + (\nu - \nu_0)^2} \quad (23)$$

gdzie częstość oscylacji ν_{osc} dana jest wzorem:

$$\frac{\nu_{\text{osc}} - \nu_0}{\nu_{\text{osc}} - \nu_r} = -\frac{\Delta\nu_0}{\Delta\nu_r} \quad (24a)$$

bądź dla

$$\frac{\Delta\nu_0}{\Delta\nu_r} \ll 1 \quad \nu_{\text{osc}} = \nu_0 + (\nu_0 - \nu_r) \frac{\Delta\nu_0}{\Delta\nu_r}, \quad (24b)$$

$\Delta\nu_0$ i $\Delta\nu_r$ oznaczają odpowiednio szerokość własnej linii oraz szerokość pasma rezonatora.

Chociaż wyrażenie (23) wyprowadzone zostało przy zaniedbaniu wpływu zjawisk nasycenia, to jednak daje ono w przybliżeniu poprawną wartość na szerokość linii oscylatora:

$$\Delta\nu_{\text{osc}} = \frac{4\pi kT(\Delta\nu_0)^2}{P_W} \quad (25)$$

gdzie $\Delta\nu_0$ oznacza szerokość linii widmowej, zmierzonej gdy maser pracował jako spektrometr. Z (25) widoczny jest regeneracyjny charakter oscylatora prowadzący do zwiężenia linii przy wzroście mocy. Przy typowych dla maserów wielkościach $\Delta\nu_0 = 6 \times 10^{-3}$ Hz, $P_W = 10^{-10}$ W, $T = 300^\circ$ K, szerokość linii oscylatora jest rzędu 10^{-2} Hz, co np. dla przejść między stanami z $J = K = 3$ drobin amoniaku, stanowi około 10^{-12} część ν_0 . Tak ekstremalnie mała szerokość pasma oscylatora stwarza możliwość wykorzystania masera jako standardu częstości. Praktyczne wykorzystanie oscylatora jako pierwszego standardu częstości jest jednak częściowo ograniczone warunkami stabilności. Dokładniejsze rozważania dotyczące czynników powodujących zmiany częstości oscylacji znajdzie czytelnik w pracach C. Townesa, J. Gordona, H. Zeigera, C. Townesa [1], K. Shimody, T. Wanga, C. Townesa [17], J. Helmera [18]. W niniejszym artykule ograniczymy się do wymienienia najważniejszych spośród nich.

Wyrażenie (24a) wskazuje, że częstość oscylacji nie jest równa częstości własnej układu molekularnego, lecz zależy też od własności rezonatora. Maser pracujący jako oscylator można rozpatrywać bowiem jako układ dwu sprzężonych ze sobą obwodów rezonansowych: molekularnego (wiązka drobin) i mechanicznego (rezonator). Jak wiadomo z teorii sprzężonych obwodów rezonansowych, częstość drgań takiego układu zależy od częstości rezonansowych obu obwodów oraz od ich dobroci. Jeżeli częstości obu obwodów nie są sobie równe, wówczas częstość drgań układu można wyrazić w postaci:

$$\nu_{\text{ukł}} = \nu_1 + (\nu_1 - \nu_2) \frac{Q_1}{Q_2} \quad (26)$$

gdzie ν_1, ν_2 — częstości rezonansowe obwodów składowych, Q_1, Q_2 — ich dobroci. Wyrażenie (26) jest identyczne z (24a), gdy $\Delta\nu_0, \Delta\nu_r$ zastąpimy przez dobroci. Ponieważ dobroć układu molekularnego określona stosunkiem częstości przez szerokość linii jest rzędu 10^6 , podczas gdy dobroci rezonatorów są rzędu 10^3 , wpływ rozstrojenia rezonatora na zmianę częstości oscylacji jest zmniejszony o około 10^{-3} razy, tak iż wzór (24b) można w przybliżeniu przedstawić w postaci:

$$\nu_{\text{osc}} \cong \nu_0 + 10^{-3}(\nu_0 - \nu_r) . \quad (27)$$

Głównym czynnikiem wywołującym zmiany częstości oscylacji jest niestabilność temperaturowa rezonatora, powodująca, przez zmianę wymiarów geometrycznych, zarówno zmiany jego dobroci, jak i częstości rezonansowej. Dla przykładu warto podać, że nawet przy rezonatorach zbudowanych z inwaru, dla którego współczynnik rozszerzalności termicznej jest rzędu 10^{-9} stop $^{-1}$, zmiana temperatury rezonatora o 1°C powoduje zmianę częstości oscylacji około 24 Hz (co w przybliżeniu stanowi 10^{-9} część częstości ν_0).

Zmiany częstości oscylacji spowodowane są też fluktuacjami strumienia drobin dochodzących do rezonatora. Ponieważ w wiązce dochodzącej do rezonatora znajdują się drobiny będące w różnych stanach rotacyjnych, fluktuacje strumienia wiązki powodują zmiany jej średniej podatności elektrycznej, co zgodnie z rozważaniami przeprowadzonymi przy omawianiu własności masera jako spektrometru, prowadzi do zmiany częstości rezonansowej rezonatora. Niestabilność częstości spowodowana jest też szczałtkowymi polami elektrycznymi i magnetycznymi powodującymi poprzez zjawiska Zeemana i Starka zmiany częstości układu molekularnego. Wpływ podanych powyżej czynników na niestabilność oscylatora jest jednak co najmniej o dwa rzędy wielkości mniejszy od zmian spowodowanych niestabilnością temperaturową rezonatora.

Porównując częstości dwu maserów o nieco różnych częstościach metodą dudnień stwierdzono, że dla odstępów czasu rzędu 1 minuty stabilność częstości każdego z nich jest rzędu 10^{12} . Dla dłuższych odstępów czasu stabilność jest nieco mniejsza i wynosi około 10^{10} . Najprawdopodobniej 10^{10} stanowi górną granicę długookresowej stabilności maserów z wiązką molekularną,

pracujących w temperaturach pokojowych. Zastosowanie wiązek o mniejszej prędkości drobin oraz wykorzystanie przejść między stanami energetycznymi nie posiadającymi struktury nadsubtelnej z pewnością pozwoli na osiągnięcie lepszych wyników.

Dobra stabilność maserów w ciągu krótkich odstępów czasu umożliwia wykorzystanie ich do sprawdzenia doświadczalnego założeń szczególnej i ogólnej teorii względności. Cedarholm, Bland, Havens i Townes [19] użyli masera z wiązką molekularną amoniaku do powtórzenia doświadczenia Michelsona-Morleya. S. Singer [20] oraz J. Weber [21] zaproponowali użycie maserów do przesunięcia grawitacyjnego. Masery z wiązką molekularną stanowią też dobre, o ile nie pierwotne to napewno wtórne, standardy częstości.

Drobiny nadające się do wykorzystania w maserach z wiązką molekularną z selektorem elektrostatycznym winny odpowiadać następującym kryteriom: po pierwsze, winny posiadać przynajmniej dwa stany energetyczne, przejścia między którymi leżałyby w obszarze mikrofalowym, wykazujące przedstawioną na rysunku 3 zależność energii od natężenia pola elektrostatycznego, po drugie, wybrane stany energetyczne winny być możliwie gęsto obsadzone, po trzecie, drobiny winny posiadać możliwie duży elektryczny moment dipolowy. W większości zbudowanych do tej pory maserów z wiązką molekularną używano drobin amoniaku posiadających gęsto obsadzone tzw. poziomy inwersyjne, o częstości przejścia równej 23 870,140 MHz. Wadą tej drobin jest względnie duża szerokość linii związana z nierozdzielonymi całkowicie poziomami struktury nadsubtelnej oraz trudności z oczyszczeniem aparatury, spowodowane dużą adsorpcją amoniaku przez metale. Następną, szczególnie dogodną substancją wydaje się być formaldehyd, który ze względu na duży

Tabela II

Związek	Przejście	Długość fali w mm	Obsada w %	Względna trudność otrzymania oscylacji	Minimalna liczba drobin
NH ₃	J = 3, K = 3 inwersyjne	12,5	6	1	5 × 10 ¹²
NH ₃	J = 3, K = 2 inwersyjne	12,5	4,2	8	1,13 × 10 ¹³
Li ⁷ Br ⁷⁹	J = 1 → 0	9	0,4	6	4,8 × 10 ¹²
HCN	J = 1 → 0	3,4	1	1,6	3,3 × 10 ¹²
LiH	J = 1 → 0	0,68	1,3	10	2,4 × 10 ¹³

moment dipolowy jest łatwo ogniskowany. Obsada stanów energetycznych formaldehydu jest około 3-krotnie mniejsza od obsady poziomów inwersyjnych amoniaku, a szerokość linii jest tego samego rzędu. W tablicy II podane są za F. Barnesem inne związki nadające się do wykorzystania w maserach. Oprócz rodzaju przejścia, długości fali oraz obsady podano w niej wskaźniki

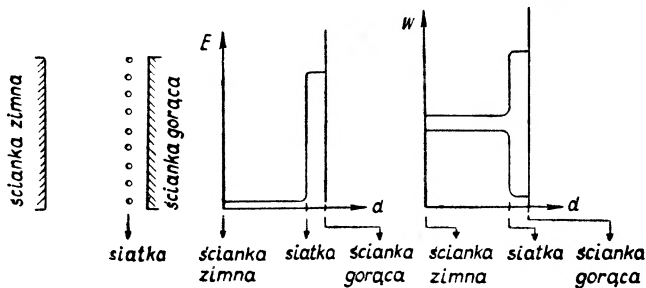
określające względną w porównaniu do amoniaku trudność osiągnięcia stanu oscylacji oraz minimalną ilość drobin doprowadzanych w jednostce czasu do rezonatora, konieczną do osiągnięcia oscylacji.

3.6. Inne rozwiązanie maserów z wiązką molekularną

Oprócz ciągłych udoskonaleń maserów budowanych w sposób „tradycyjny“ w literaturze można spotkać cały szereg interesujących projektów maserów. Propozycje zasadniczo idą w trzech kierunkach: osiągnięcia lepszej stabilności częstości, krótszych długości fali oraz wykorzystania innych substancji. C. V. Heer [22] podał projekt masera ze strumieniem atomowym, pracującego w temperaturze ciekłego helu, w którym selekcja odbywałaby się za pomocą niejednorodnego pola magnetycznego. Wykorzystując przejścia między stanami struktury subtelnej, maser taki winien odznaczać się znacznie większą w porównaniu do masera z wiązką amoniaku, czystością widma (kilka rzędów wielkości). F. Barnes [23] rozważa możliwość zbudowania maserów pracujących przy długościach fal rzędu części milimetra, zastępując rezonator wynalezionym przez W. Culshawa [24] mikrofalowym interferometrem Fabry-Perot. Liczni autorzy, np. A. Javan, J. Singer, rozważają możliwość zbudowania masera z selektorem magnetycznym.

IV. Maser z „gorącą“ siatką

W laboratorium RCA został zbudowany w r. 1958 pod kierownictwem J. Wittkego [25] maser z tak zwaną „gorącą“ siatką, projekt którego podał wcześniej A. Dicke. W maserze tym odwrócenie obsady poziomów energie-



Rys. 6. Zasada masera z gorącą siatką: a) przekrój poprzeczny falowodu, b) rozkład natężenia pola elektrostatycznego w falowodzie, c) wpływ zjawiska Starka na poziomy energetyczne drobin znajdujących się w różnych miejscach falowodu

tycznych następuje w wyniku zderzeń drobin ze ścianami falowodu utrzymanymi w różnych temperaturach przy jednoczesnym oddziaływaniu drobin z niejednorodnym polem elektrostatycznym.

Zasadniczym elementem aparatury jest falowód, składający się z dwu płaskich, równoległych płytek utrzymanych w różnych temperaturach (rys. 6). W pobliżu ścianki o temperaturze wyższej, zwanej stąd ścianką gorącą, rozciągnięta jest siatka składająca się z szeregu cienkich, wzajemnie równo-

ległych przewodników, utrzymywanych na wysokim w stosunku do ścianki gorącej potencjale. Siatka rozciągnięta jest równolegle do płaszczyzny ścianki falowodu. Rozkład natężenia pola elektrostatycznego w falowodzie ma więc charakter przedstawiony na rys. 6b. Falowód wypełniony jest gazem pod niewielkim ciśnieniem, tak by średnia droga swobodna drobin była znacznie większa od wymiarów poprzecznych falowodu. Falowód połączony jest z źródłem promieniowania (klistron) o częstości równej częstości przejścia między stanami energetycznymi drobin. W maserze tego typu mogą być wykorzystane drobin, dla których zależność energii wewnętrznej drobin od natężenia pola elektrycznego jest analogiczna do przedstawionej na rysunku. Zasada działania masera jest następująca: Drobiny zderzając się ze ścianką falowodu o niższej temperaturze, zwaną w dalszym ciągu „zimną“, przyjmują jej temperaturę t_z . Oznacza to, że po zderzeniu drobin będą poruszały się z prędkościami danymi rozkładem Makswella dla temperatury $t = t_z$, podobnie jak i obsada poziomów energetycznych dana będzie funkcją Boltzmana dla tej samej temperatury. Rozpatrzmy ruch drobin, które po uprzednim zderzeniu ze ścianką zimną poruszają się w stronę ścianki gorącej. Ta grupa drobin, jako układ znajdujący się w stanie równowagi termicznej, będzie zgodnie ze wzorem (8) wypadkowo pochłaniała promieniowanie.

W pobliżu siatki, gdzie istnieje obszar silnie niejednorodnego pola elektrostatycznego, nastąpi analogicznie jak w selektorze masera z wiązką molekularną, separacja drobin znajdujących się w stanach energetycznie wyższych od drobin będących w stanach energetycznie niższych. Na drobin znajdujące się w stanach energetycznie wyższych będzie działać siła skierowana w stronę pola słabszego, czyli w stronę ścianki zimnej, podczas gdy drobin będące w stanach energetycznie niższych poddane będą działaniu siły skierowanej w stronę ścianki gorącej. W wyniku otrzymamy dwie grupy drobin: pierwszą złożoną wyłącznie z drobin znajdujących się w wyższych stanach energetycznych, które zostały zawrócone przez niejednorodne pole elektrostatyczne i poruszają się obecnie w stronę ścianki zimnej, drugą grupę tworzą drobin poruszające się w dalszym ciągu w stronę ścianki gorącej. W skład tej grupy wchodzi drobin znajdujące się w niższych stanach energetycznych oraz te spośród drobin będących w stanach wyższych, które posiadały na tyle dużą energię kinetyczną, że mogły przewyciężyć odpychające działanie pola.

Drobin, które dotrą do ścianki gorącej, będą w wyniku zderzeń tworzyły układ znajdujący się w stanie równowagi termicznej, określonej tym razem temperaturą ścianki gorącej t_g . Ponieważ w obszarze między siatką a ścianką gorącą odstęp między poziomami energetycznymi drobin są większe niż dla drobin znajdujących się między ścianką zimną a siatką (rys. 6c), obsada stanów energetycznie niższych będzie większa w porównaniu do stanu, jaki zainstniałby, gdyby w falowodzie nie było pola elektrostatycznego. Rozpatrując z kolei ruch drobin, które po uprzednim zderzeniu się ze ścianką gorącą poruszają się w stronę ścianki zimnej, zauważmy, że obecnie działanie niejednorodnego pola elektrostatycznego na drobin znajdujące się w różnych stanach ener-

tycznych będzie różne od opisanego poprzednio. Obecnie drobin będzie w stacionach energetycznie wyszczepionych podane są działości siły przyspieszającej, a stacionach odbijająca działają na drobin w stacjach energetycznie niższych. Ponieważ obecnie drobin poruszają się z większymi prędkościami, ilość drobin zawartych przez pole będzie stosunkowo mała.

W wyniku przeprowadzonych powyżej rozważań możemy podzielić drobin na trzy grupy: 1) drobin poruszające się od ścianki zimnej w stronę siatki — ta grupa drobin pochłania promieniomianie, 2) drobin zawartych przez niejednorodne pole elektrostacyjne — w skład tej grupy wchodzi wyłazanie drobin emitujących energię, 3) drobin poruszające się od ścianki gorącej do zimnej — drobin wchodzące w skład tej grupy tworzą układ o słabych własnościach pochłaniających. Drugą odpowiedniego doboru temperatur obu ścianek falowodu oraz potencjału siatki można osiągnąć stan, w którym zdolność emisji tej grupy drobin przewyższy zdolność absorpcyjnej grupy pierwszej i trzeciej. Mianowicie obniżenie temperatury ścianki zimnej powoduje zmniejszenie prędkości drobin wchodzących w skład grupy pierwszej, powodując tym samym zwiększenie liczby drobin zawartych przez niejednorodne pole, co z kolei wpływa na zwiększenie zdolności emisji tej grupy. Podwyższenie temperatury ścianki gorącej powoduje zwiększenie obsady stanu energetycznego wyższego, zwiększenie prędkości drobin, co wpływa na zmniejszenie zdolności absorpcyjnej układu drobin wchodzących w skład grupy trzeciej. Zwiększenie potencjału siatki powoduje na koniec zwiększenie zdolności emisji tej drugiej oraz obniżenie zdolności absorpcyjnej trzeciej grupy drobin. Według oszacowań podanych przez Wittkego przy $t_z = -100^\circ \text{C}$, $t_g = 200^\circ \text{C}$, potencjał siatki rzędu 15—20 kV, można osiągnąć różnicę obsady stanów inwersyjnych amoniaku rzędu 1% całkowitej ilości drobin, co odpowiada wspólnie należą stosować falowody o długości kilku metrów, co nie jest ani wygodne, ani łatwe do osiągnięcia.

Maser z gorącą siatką posiada znacznie mniejszą stabilność pracy w porównaniu do aparatury z wiązką molekularną. Jest też praktycznie nieprze-strajalny. Można w nim jednak w pewnym zakresie zmieniać szerokość pasma wzmacniania, zmieniając ciśnienie gazu w falowodzie, nie wymaga on również ciągłego doprowadzenia nowych porcji drobin. Jak dotąd, zbudowano jedną aparatę tego typu, w której użyto gazowego amoniaku. Ponieważ masery z siatką są gorzej pod względem wierności od maserów innych typów, nie należy liczyć z dalszą rozbudową aparatów tego typu.

V. Trójzomowe masery gazowe

W omówionych powyżej typach maserów główną rolę odgrywały jedynie dwa stany energetyczne układu molekularnego. Można więc ogólnie je określić jako masery dwuzomowe. Pozostaje stan energetyczny układu w tym

tycznych będzie różne od opisanego poprzednio. Obecnie drobiny będące w stanach energetycznie wyższych poddane są działaniu siły przyspieszającej, a siła odpychająca działa na drobiny w stanach energetycznie niższych. Ponieważ obecnie drobiny poruszają się z większymi prędkościami, ilość drobin zawróconych przez pole będzie stosunkowo mała.

W wyniku przeprowadzonych powyżej rozważań możemy podzielić drobiny na trzy grupy: 1) drobiny poruszające się od ścianki zimnej w stronę siatki — ta grupa drobin pochłania promieniowanie, 2) drobiny zawrócone przez niejednorodne pole elektrostatyczne — w skład tej grupy wchodzi wyłącznie drobiny znajdujące się w wyższych stanach energetycznych, jest to więc grupa drobin emitujących energię, 3) drobiny poruszające się od ścianki gorącej do zimnej — drobiny wchodzące w skład tej grupy tworzą układ o słabych własnościach pochłaniających. Droga odpowiedniego doboru temperatur obu ścianek falowodu oraz potencjału siatki można osiągnąć stan, w którym zdolność emisyjna grupy drugiej drobin przewyższy zdolności absorpcyjne grupy pierwszej i trzeciej. Mianowicie obniżenie temperatury ścianki zimnej powoduje zmniejszenie prędkości drobin wchodzących w skład grupy pierwszej, powodując tym samym zwiększenie liczby drobin zawróconych przez niejednorodne pole, co z kolei wpływa na zwiększenie zdolności emisyjnej układu. Podwyższenie temperatury ścianki gorącej powoduje zwiększenie obsady stanu energetycznie wyższego, zwiększenie prędkości drobin, co wpływa na zmniejszenie zdolności absorpcyjnej układu drobin wchodzących w skład grupy trzeciej. Zwiększenie potencjału siatki powoduje na koniec zwiększenie zdolności emisyjnych drugiej oraz obniżenie zdolności absorpcyjnych trzeciej grupy drobin.

Według oszacowań podanych przez Wittkego przy $t_z = -100^\circ \text{C}$, $t_g = 200^\circ \text{C}$, potencjałe siatki rzędu 15—20 kV, można osiągnąć różnicę obsady stanów inwersyjnych amoniaku rzędu 1% całkowitej ilości drobin, co odpowiada współczynnikowi wzmocnienia rzędu 10^{-3}cm^{-1} . Chcąc więc osiągnąć duże wzmocnienia należy stosować falowody o długości kilku metrów, co nie jest ani wygodne, ani łatwe do osiągnięcia.

Maser z gorącą siatką posiada znacznie mniejszą stabilność pracy w porównaniu do aparatury z wiązką molekularną. Jest też praktycznie nieprzestrajalny. Można w nim jednak w pewnym zakresie zmieniać szerokość pasma wzmacniania, zmieniając ciśnienie gazu w falowodzie, nie wymaga on również ciągłego doprowadzenia nowych porcji drobin. Jak dotąd, zbudowano jedną aparaturę tego typu, w której użyto gazowego amoniaku. Ponieważ masery z siatką są gorsze pod względem własności od maserów innych typów, nie należy liczyć się z dalszą rozbudową aparatów tego typu.

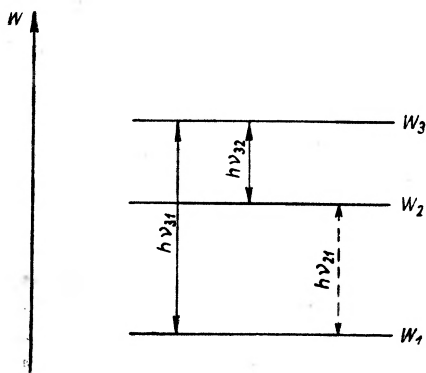
V. Trójpoziomowe masery gazowe

W omówionych powyżej typach maserów główną rolę odgrywały jedynie dwa stany energetyczne układu molekularnego. Można więc ogólnie je określić jako masery dwupoziomowe. Pozostałe stany energetyczne układu mają w tym

przypadku praktyczne znaczenie tylko podczas obliczania ilości drobin, znajdujących się w rozpatrywanych dwu stanach energetycznych. W roku 1954 N. Basow i A. Prochorow [4] podali zasadę działania trójpoziomowego masera gazowego z wiązką molekularną, jak dotąd jednak nie zrealizowanego w praktyce. Pierwszym maserem trójpoziomowym był maser stały uruchomiony w 1957 r. przez Scovila Fehnera i Seidela [6], w którym wykorzystano przejścia między stanami energetycznymi kryształu paramagnetycznego zawierającego jony Gd^{3+} , teorię którego podał w 1956 r. N. Bloembergen [5]. Po raz pierwszy zasada trójpoziomowego masera gazowego wykorzystana została praktycznie w latach 1959—1960 w spektrometrach mikrofalowych Koichi Shimody [13] oraz Koichi Shimody i Tatsuo Yajima [14]. Teorię maserów tego typu podali Ali Javan [10], A. M. Clogston [15] i inni.

5.1. Zasada działania

Rozpatrzmy układ molekularny, posiadający trzy stany energetyczne o energiach $W_1 < W_2 < W_3$ (rys. 7), między którymi dozwolone są, ogólnie rzecz biorąc, wszystkie przejścia. W warunkach równowagi termicznej liczby drobin znajdujących się w poszczególnych stanach energetycznych spełniają, zgodnie z rozkładem Boltzmana, zależności: $n_1 > n_2 > n_3$. Gdy układ poddany



Rys. 7. Zasada działania masera trójpoziomowego

zostanie działaniu słabego pola elektromagnetycznego $E = E_0 \sin 2\pi\nu_0 t$ o częstości bliskiej przejścia między stanami W_1 i W_2 , wówczas moc pochłoniętą przez układ przedstawić można w postaci;

$$P = (n_1 - n_2) 2h\nu |x|^2 \tau \quad (28)$$

gdzie $|x|^2 = |\mu_{12}|^2 E_0 / 4\hbar^2$, τ — czas relaksacji. Gdy jednocześnie z polem E układ molekularny poddany zostanie działaniu drugiego silnego pola $E' = E'_0 \sin 2\pi\nu'_0 t$ o częstości bliskiej częstości przejścia między stanami W_3 i W_1 , wówczas obsada stanów energetycznych ulegnie zmianie. Przy wystarczająco silnym polu E' między stanami W_1 i W_3 osiągnięty zostanie stan nasycenia wywołujący zmniejszenie obsady stanu W_1 przy jednoczesnym zwiększeniu obsady stanu W_3 . Obecnie w zależności od natężenia pola nasy-

cającego, zwanego zazwyczaj polem pompującym, oraz od wielkości procesów relaksacyjnych możliwe są dwa przypadki; a) bądź $n_2 > n_1$ — wówczas możliwa jest wypadkowa emisja promieniowania przy częstotliwości ν oraz b) $n_3 > n_2$, gdy wypadkowa emisja promieniowania możliwa jest przy częstotliwości pola równej częstotliwości przejścia między stanami W_2 i W_3 . Ograniczając dalsze rozważania do przypadku pierwszego, można wyrazić energię wymienianą w jednostce czasu między polem E a układem molekularnym w zależności od natężenia pola pompującego i procesów relaksacyjnych w postaci:

$$P = P_e - P_a = (n_2 - n_3) h\nu |x|^{2\tau} \left[\frac{4|y|^{2\tau^2} - p(2 + 4|y|^{2\tau^2})}{1 + 4|y|^{2\tau^2}} \right] \quad (29)$$

gdzie $|y|^2 = |\mu_{13}|^2 E^2 / 4\hbar^2$, $p = (n_1 - n_2) / (n_2 - n_3)$.

Z wyrażenia powyższego obliczyć można progową wartość natężenia pola pompującego, przy której $P_e = P_a$, a mianowicie

$$2|y|^{2\tau^2} = \frac{p}{1-p}. \quad (30)$$

Tak więc, gdy $p < 1$, wówczas wypadkową emisją promieniowania otrzymamy przy częstotliwości odpowiadającej przejściu między stanami W_1 i W_2 , podczas gdy dla $p > 1$ stan ten zaistnieje przy częstotliwości pola równej częstotliwości przejścia między stanami W_2 i W_3 . Optymalną wartość P w zależności od $|y|^{2\tau^2}$ otrzymamy w przypadku, gdy $|y|^{2\tau^2} \gg 1$,

$$P_{\text{opt}} = 2[n_3 - \frac{1}{2}(n_1 + n_3)] h\nu |x|^{2\tau}. \quad (31)$$

Warto zaznaczyć, że wyrażenie (31) ma identyczną postać ze wzorem wyprowadzonym przez Bloembergena [5] dla masera stałego przy założeniu równości procesów relaksacyjnych. Przeprowadzona powyżej półklasyczna zasada działania maserów zdaje jedynie w sposób przybliżony sprawę z procesów zachodzących w maserach gazowych, dlatego poniżej podany zostanie zarys teorii A. Javana [10] opartej na rozważaniach kwantowych.

Załóżmy, że drobina bezpośrednio po „twardym“ zderzeniu ze ścianami falowodu czy innymi drobinami, znajdzie się w stanie energetycznym ψ_2 o energii W_2 . W wyniku jednoczesnego działania pól elektromagnetycznych: E o częstotliwości bliskiej częstotliwości przejścia między stanami ψ_2 i ψ_1 oraz pola E' o częstotliwości bliskiej częstotliwości przejścia między stanami ψ_3 i ψ_1 , drobina może znaleźć się w czasie t , krótszym od średniego czasu zderzeń τ , w jednym z trzech stanów: ψ_1, ψ_2, ψ_3 . Funkcję falową rozpatrywanej drobinicy można więc przedstawić w postaci:

$$\begin{aligned} \psi = a_1(t-t_0) \exp\left[-\frac{iW_1}{\hbar}(t-t_0)\right] \psi_1 + a_2(t-t_0) \exp\left[-\frac{iW_2}{\hbar}(t-t_0)\right] \psi_2 + \\ + a_3(t-t_0) \exp\left[-\frac{iW_3}{\hbar}(t-t_0)\right] \psi_3 \end{aligned} \quad (32)$$

gdzie a_1, a_2, a_3 oznaczają amplitudy prawdopodobieństw znalezienia drobinicy w czasie t , odpowiednio w stanach ψ_1, ψ_2, ψ_3 . Warunki początkowe na współ-

czynniki a_i wynoszą odpowiednio:

$$a_1(t-t_0) = a_3(t-t_0) = 0, \quad a_2(t-t_0) = 1, \quad (\text{dla } t = t_0).$$

Oznaczmy dalej przez $P_{ij}(t-t_0)$ prawdopodobieństwo znalezienia układu molekularnego w czasie t w stanie ψ_j , jeżeli w chwili t_0 układ był w stanie ψ_i . W szczególności $P_{21} = a_1(t-t_0)$ oznacza prawdopodobieństwo prostego przejścia układu ze stanu ψ_2 do stanu ψ_1 , połączonego z emisją fotonu o częstotliwości ω , podczas gdy, $P_{23} = a_3(t-t_0)$ oznacza prawdopodobieństwo przejścia dwufotonowego, w czasie którego przejście układu ze stanu ψ_2 do stanu ψ_3 związane jest z emisją fotonu o częstotliwości ν i absorpcją fotonu o częstotliwości ν' . Wartości P_{21} oraz P_{23} otrzymać można rozwiązując równania Schrödingera dla współczynników a_i . Wynoszą one odpowiednio:

$$P_{32}(t-t_0) = |a_2(t-t_0)|^2 = \frac{|y|^2|x|^2}{\gamma^2} \left[\frac{\sin^2[(\gamma-\Omega)(t-t_0)/2]}{(\gamma-\Omega)^2} + \frac{\sin^2[(\gamma+\Omega)(t-t_0)/2]}{(\gamma+\Omega)^2} + \frac{\cos^2\gamma(t-t_0) + \frac{1}{2}\{\cos[(\gamma-\Omega)(t-t_0)] + \cos[(\gamma+\Omega)(t-t_0)]\}}{\gamma^2-\Omega^2} \right] \quad (33)$$

$$P_{12}(t-t_0) = |x|^2 \left[(1+a)^2 \frac{\sin^2[(\gamma-\Omega)(t-t_0)/2]}{(\gamma-\Omega)^2} + (1-a)^2 \frac{\sin^2[(\gamma+\Omega)(t-t_0)/2]}{(\gamma+\Omega)^2} - (1-a^2) \frac{\cos\gamma(t-t_0) - \frac{1}{2}\{\cos[(\gamma-\Omega)(t-t_0)] + \cos[(\gamma+\Omega)(t-t_0)]\}}{\gamma^2-\Omega^2} \right] \quad (34)$$

gdzie

$$\Omega = \frac{1}{2}(\omega' - \omega'_0) - (\omega - \omega_0), \quad \gamma = \frac{1}{2}[(\omega' - \omega'_0)^2 + 4|y|^2]^{1/2}$$

$$a = (\omega' - \omega'_0)/2\gamma, \quad |x|^2 = |\mu_{12}|^2 E_0^2/4\hbar^2, \quad |y|^2 = |\mu_{13}|^2 E_0^2/4\hbar.$$

Rozważmy obecnie procesy prowadzące do wymiany energii przy częstotliwości odpowiadającej częstotliwości przejścia między stanami ψ_2 i ψ_1 ; Ponieważ bezpośrednio po zderzeniu obsada stanów energetycznych dana jest funkcją Boltzmana tak iż $n_1 > n_2 > n_3$, proste przejście układu ze stanu ψ_2 na ψ_1 związane jest z wypadkową absorpcją energii przez układ. Wypadkowa ilość energii zaabsorbowana przez układ w jednostce czasu wyniesie:

$$P_a = (n_1 - n_2) \frac{\hbar\nu}{\tau^2} \int_{-\infty}^t P_{12}(t-t_0) e^{-(t-t_0)/\tau} dt_0. \quad (35)$$

Drugim procesem prowadzącym do wymiany energii między polem a układem molekularnym przy częstotliwości ν są procesy dwufotonowe związane z prawdopodobieństwami P_{23} oraz P_{32} . Ponieważ $n_2 > n_3$ oraz $P_{23} = P_{32}$, w wyniku tych procesów otrzymamy wypadkowo emisję promieniowania. Pość energii wyemitowanej przez układ molekularny w jednostce czasu w wyniku tych procesów wyniesie:

$$P_e = (n_2 - n_3) \frac{\hbar\nu}{\tau^2} \int_{-\infty}^t P_{32}(t-t_0) e^{-(t-t_0)/\tau} dt_0 \quad (36)$$

całkowita ilość energii wymienianej w jednostce czasu między polem o częstotliwości ν a układem molekularnym w wyniku przejść obu rodzajów, równa jest różnicy (35) i (36):

$$P_{\text{wyp}} = P_e - P_a. \quad (37)$$

Chcąc zbadać zależność P_{wyp} od natężenia obu pól oraz od ich częstotliwości rozpatrzmy wpieryw przypadek, gdy w (37) można zaniedbać wpływ P_a . Fizycznie odpowiada to przypadkowi, gdy energia stanu ψ_2 mało różni się od energii stanu ψ_1 , tak że $n_1 \cong n_2$. Gdy jednocześnie $\nu' = \nu$ wówczas $P_{\text{wyp}} = P_e$, tak że po scałkowaniu (36) otrzymamy;

$$P_e = (n_2 - n_3) h\nu |x|^2 \tau \frac{|y|^2}{\gamma^2} \left\{ \frac{1}{2[1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2]} \pm \frac{1}{2[1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2]} + \frac{(\varphi^2 - \Omega^2) \tau^2 (2\gamma^2 \tau^2 + 1) - 1}{(1 + 4\gamma^2 \tau^2)[1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2][1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2]} \right\}. \quad (38)$$

Wyrażenie powyższe wskazuje na ciekawą zależność kształtu linii emisyjnej od natężenia pola pompującego. Ponieważ przy danym natężeniu pola maksimum mocy występuje przy $\nu'_1 = \nu'_0$ ograniczymy się w dalszych rozważaniach do powyższego przypadku. Przy małych natężeniach pola pompującego, takich by $|y|^2 \tau^2$ było znacznie mniejsze od jedności linia posiada jedno maksimum przy częstotliwości $\nu = \nu_0$. Ze wzrostem natężenia pola natężenia linii rośnie, osiągając wartość maksymalną $P_{\text{maks}} = \frac{2}{3}(n_2 - n_3) h\nu |x|^2 \tau$ dla $|y|^2 \tau^2 = \frac{1}{2}$. Począwszy od $|y|^2 \tau^2 > \frac{1}{2}$ natężenie linii maleje przy jednoczesnym wzroście jej szerokości. Od $|y|^2 \tau^2 = \frac{5}{4}$ linia zaczyna rozszczepiać się na dwa piki, przy czym natężenie każdej ze składowej tego dubletu zbliża się przy dalszym wzroście $|y|^2 \tau^2$ do wartości $P = \frac{1}{2}(n_2 - n_3) h\nu |x|^2 \tau$, a maksimum mocy w każdym pikie występuje przy częstotliwości $\nu = \nu_0 \pm |y|/2\pi$.

Nieco odmienna jest zależność członu absorpcyjnego, występującego w (35). Chcąc zbadać tę zależność rozważmy obecnie przypadek gdy $(n_1 - n_2)$ jest porównywalne z $(n_2 - n_3)$. Po scałkowaniu (35) otrzymamy:

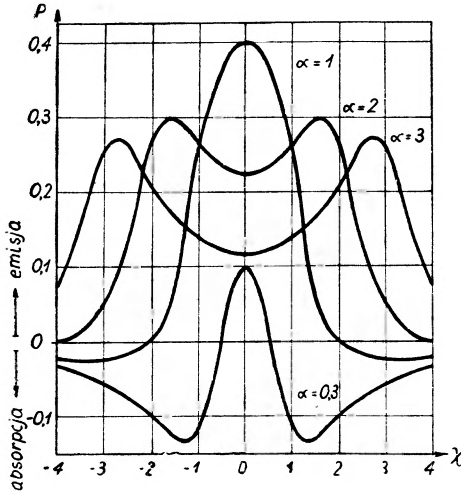
$$P_a = (n_1 - n_2) h\nu |x|^2 \tau \left\{ (1 + a)^2 \frac{1}{2[1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2]} + (1 - a)^2 \frac{1}{2[1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2]} - (1 - a^2) \frac{(\gamma^2 - \Omega^2) \tau^2 (2\gamma^2 \tau^2 + 1) - 1}{(1 + 4\gamma^2 \tau^2)[1 + (\gamma - \Omega)^2 \tau^2][1 + (\gamma + \Omega)^2 \tau^2]} \right\}. \quad (39)$$

Badając zależność kształtu P_a od natężenia pola pompującego przy ν' równym ν_0 , można stwierdzić, że dla małych wartości $|y|^2 \tau^2$, przy których $P_e = 0$, człon absorpcyjny osiąga wartość maksymalną

$$P_{\text{maks}} = \frac{2(n_1 - n_2) h\nu |x|^2 \tau}{1 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 \tau^2}.$$

Ze wzrostem $|y|^2 \tau^2$ natężenie linii maleje i podobnie jak w przypadku członu emisyjnego zwiększa się jej szerokość. Przy $|y|^2 \tau^2$ równym $\frac{1}{2}$ tj. gdy P_e osiąga wartość maksymalną) wartość P_a wynosi około $1/3 P_{\text{maks}}$. Przy dalszym wzroście

natężenia pola pompującego linia absorpcyjna rozszczepia się na dwa piki, natężenie których przy $|y|^2\tau^2 \gg 1$ wynosi: $P_a = (n_1 - n_2)h\nu(|x|^2\tau/2)$, przy czym piki absorpcyjne pojawiają się przy tej samej częstotliwości co emisyjne. Pełny kształt linii widmowej otrzymamy wstawiając do (37) wyliczone wartości P_e i P_a . Wynik przedstawiony jest graficznie na rys. 8, na którym przedstawiono zależność kształtu linii od parametru $\alpha = (|\mu_{13}|^2 E^{12}/4\hbar^2)\tau^2$ dla $p = 0,5$ oraz



Rys. 8. Zależność kształtu linii widmowej w trójpoziomym maserze gazowym od stopnia nasycenia przejść dla $p = 0,5$ oraz $\nu' = \nu'_0$

$\nu' = \nu'_0$. Jak widać szczególnie wyraźnie z krzywych dla niskich α , energia wymieniana między układem molekularnym a polem elektromagnetycznym może nawet dla częstotliwości bliskich częstotliwościom rezonansowym ukazywać się w dwu fazach: emisyjnej i absorpcyjnej, w zależności od stopnia nasycenia. Obliczmy obecnie wartość P w przypadku gdy częstotliwości obu pól są równe częstotnościom przejść ($\nu = \nu_0, \nu' = \nu'_0$). W przypadku tym P ma postać:

$$P = P_e - P_a = 2(n_2 - n_3)h\nu|x|^2\tau \frac{3|y|^2\tau^2 - p(1 + |y|^2\tau^2)}{(1 + 4|y|^2\tau^2)(1 + |y|^2\tau^2)} \quad (40)$$

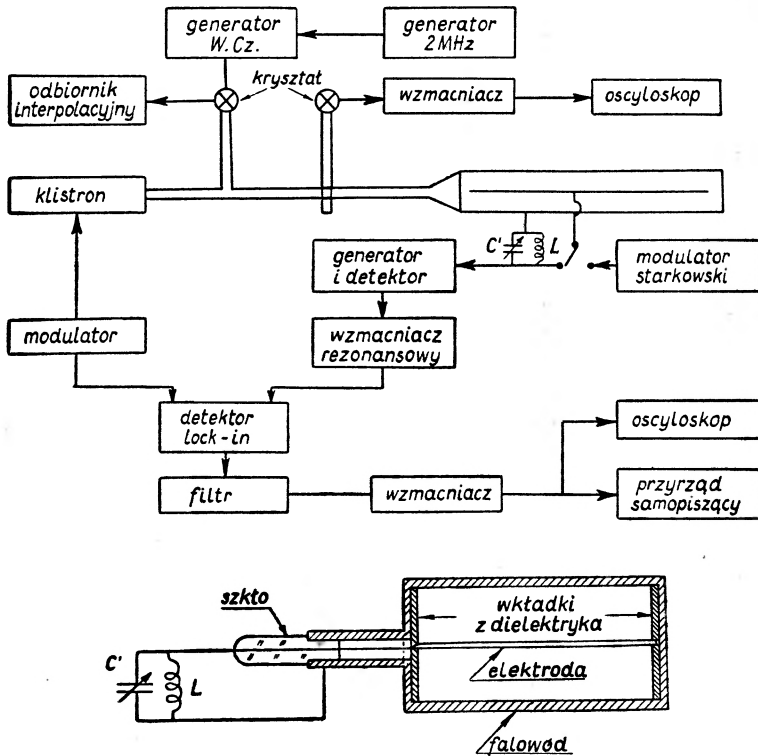
gdzie $p = (n_1 - n_2)/(n_2 - n_3) \cong (W_2 - W_1)/(W_3 - W_2)$.

Dla $|y|^2\tau^2(3 - p) > p$ wyrażenie jest dodatnie, co odpowiada wypadkowej emisji promieniowania. Warunek powyższy może być spełniony, gdy p będzie mniejsze od 3 lub gdy $(W_2 - W_1) \leq 3(W_3 - W_2)$. W sposób zupełnie analogiczny od przeprowadzonych powyżej rozważań można otrzymać warunki do wypadkowej emisji promieniowania przy częstotliwości $\nu'' = (W_3 - W_2)/h$. By osiągnąć przy tej częstotliwości wypadkową emisję parametru p winien być większy od 3.

5.2. Aparatura

Jak dotąd jedynymi przyrządami działającymi na zasadzie trójpoziomych maserów gazowych są spektrometry mikrofalowe, odznaczające się znacznie większą czułością w porównaniu do spektrometrów absorpcyjnych.

Pierwszy spektrometr mikrofalowy działający na zasadzie masera zbudowany został przez Koichi Shimodę [13]. Umożliwia on prowadzenie badań w obszarze niskich częstotliwości mikrofalowych (rzędu 1000 MHz), szczególnie trudnym do badań ze względu na niskie współczynniki absorpcji drobin w tym obszarze częstotliwości. Schemat tego spektrometru przedstawiony jest na rys. 9.



Rys. 9. Schemat spektrometru mikrofalowego Koichi Shimody: a) schemat blokowy, b) przekrój poprzeczny falowodu

Długi falowód pasma 3-centymetrowego wypełniony jest badaną substancją, znajdującą się w stanie gazowym, pod ciśnieniem kilku mm Hg. Wewnątrz falowodu, w płaszczyźnie symetrii, równoległe do jego szerszych ścianek umieszczona jest płaska elektroda odizolowana od ścian falowodu cienką warstwą dielektryka. Elektroda połączona jest z cewką L , tak iż falowód tworzy wraz z cewką obwód rezonansowy LC . Przestrzajanie obwodu umożliwia kondensator C' o zmiennej pojemności, włączony równoległe do cewki. Obwód zasilany jest generatorem. Pole elektromagnetyczne w falowodzie spełnia rolę słabego pola wymuszającego przejścia między badanymi stanami energetycznymi drobin. Falowód połączony jest jednocześnie z klustronem, stanowiącym źródło promieniowania pompującego. Obwód detekcyjny tworzą: wąskopasmowy wzmacniacz rezonansowy nastrojony na częstotliwość modulacji klustronu, detektor „lock-in” oraz blok rejestrujący. Generator wysokiej częstotliwości oraz odbiornik interpolacyjny służą do pomiaru częstotliwości drgań klustronu. Teore-

tyczna czułość omawianego spektrometru, gdy falowód połączony jest w układzie odbiciowym, wyrazić można poprzez współczynnik absorpcji w postaci

$$\alpha_{\min} = \frac{4\pi}{\lambda_0 K V_0} \sqrt{\frac{F K T \Delta\nu}{2\pi\nu_0 C Q_0}} \quad (41)$$

gdzie λ_0 — długość fali odpowiadająca badanemu przejściu. K — współczynnik napelnienia, w przybliżeniu równy stosunkowi objętości falowodu wypełnionej gazem do całkowitej objętości falowodu, V_0 — napięcie w falowodzie, C — pojemność falowodu, Q_0 — dobroć rezonatora pustego, F — liczba szumów spektrometru, $\Delta\nu$ — efektywna szerokość pasa układu detekcyjnego.

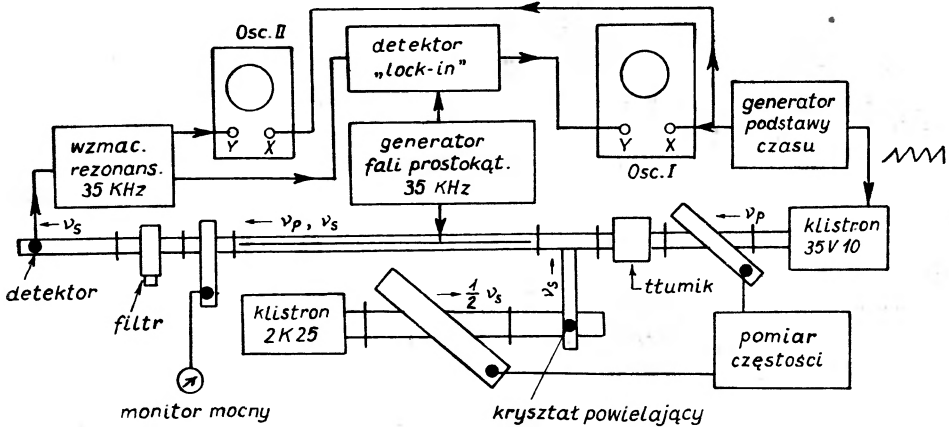
Dla $V_0 = 0,2 V$, $F = 2$, $\Delta f = 1$, $K = 0,8$, $\nu_0 = 10 \text{ MHz}$, $Q_0 = 100$ i $C = 200 \text{ pF}$ spektrometr umożliwi badanie przejść o natężeniu odpowiadającemu współczynnikowi absorpcji rzędu 10^{-9} cm^{-1} . Zdolność rozdzielcza spektrometru przy stosowaniu niskich ciśnień, falowodów o dużych wymiarach poprzecznych, ograniczona jest zasadniczo poszerzeniem linii widmowych, spowodowanym zjawiskami nasycenia. Zjawiska nasycenia odgrywają znaczną rolę, gdy natężenie pola E przy częstotliwości równej częstotliwości przejścia jest większe od wartości krytycznej, danej wyrażeniem:

$$E_{\text{kryt}}^2 = 3h^2 \frac{(\Delta\nu_0)^2}{|\mu_0|^2} \quad (42)$$

gdzie $\Delta\nu_0$ — całkowita szerokość linii, μ_0 — dipolowy element macierzowy przejścia przy częstotliwości ν_0 . Zauważmy, że dla osiągnięcia linii o szerokości $\Delta\nu_0 = 3 \text{ KHz}$ przy $\mu_0 = 1 \text{ Debye}$ natężenie pola winno być mniejsze od 10 mV/cm . Porównując (41) z (42) widzimy, że wpływ natężenia pola częstotliwości radiowej w falowodzie wpływa w diametralnie różny sposób na czułość i zdolność rozdzielczą omawianej aparatury. Wybór optymalnej wartości zależy od konkretnych danych eksperymentalnych.

Drugą aparaturę działającą na zasadzie trójpoziomowego masera gazowego jest spektrometr mikrofalowy zbudowany przez Koichi Shimodę oraz Tatsuo Yajima [14]. Spektrometr ten można uważać za pewną modyfikację spektrometru K. Shimody opisanego poprzednio, dzięki której możliwe jest badanie przejść leżących w obszarze mikrofalowym. Schemat blokowy aparatury przedstawia rys. 10. Gaz zawarty był w falowodzie pasma 1 cm o wymiarach $10,7 \times 4,3 \times 1000 \text{ mm}$, wewnątrz którego umieszczona była płaska elektroda. Źródło promieniowania pompującego stanowił klistron 35 V10 pasma milimetrowego. Promieniowanie pompujące otrzymano przez podwojenie częstotliwości klistronu 2K25. Między falowodem z gazem a detektorem znajdował się filtr nie dopuszczający do detektora promieniowania pompującego. Elektroda umieszczona w falowodzie połączona była z generatorem impulsów prostokątnych o częstotliwości 35 kHz, co umożliwiała modulację sygnałów. Układ detekcyjny stanowił wzmacniacz rezonansowy nastrojony na częstotliwość modulacji starkowskiej, detektor „lock-in“ oraz dwa oscyloskopy. Aparatura umożliwiała prowadzenie badań przy ustalonej częstotliwości sygnału (częstotliwość klistronu 2K25 = 1/2 czę-

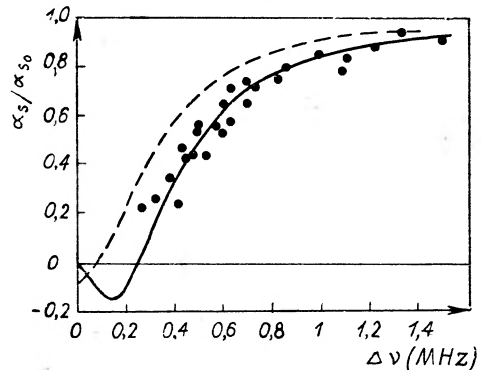
stości przejścia.) w funkcji zmiennej częstości promieniowania pompującego. Gdy częstość klustronu pompującego zmieniała się w niewielkich granicach obejmujących częstość przejścia między stanami energetycznymi układu molekularnego, wówczas w warunkach rezonansu na ekranie oscyloskopu II otrzymywano zmianę współczynnika absorpcji w funkcji częstości promieniowania



Rys. 10. Schemat spektrometru mikrofalowego Koichi Shimody i Tatsuo Yajima

pompującego, a na oscyloskopie I kształt linii widmowej dla przejścia między stanami W_3 a W_1 . Przy odpowiednio dużej mocy promieniowania pompującego można było zaobserwować wymuszoną emisję promieniowania.

Rys. 11. Zależność względnych zmian współczynnika absorpcji od szerokości linii widmowej przy stałej mocy promieniowania pompującego (• — punkty doświadczalne, — — — zależność przewidywana przez teorię półklasyczną, — — — zależność przewidywana przez teorię kwantową



Przy użyciu opisanego spektrometru K. Shimoda i T. Yajima zbadali przejścia między stanami 3_{03} , 2_{12} , 2_{11} drobiny HDCO, osiągając około 10-krotnie lepszy stosunek sygnału do szumów w porównaniu do wielkości otrzymywanych zwykłymi metodami spektroskopii absorpcyjnej. Porównano też wyniki doświadczalne z przewidywanymi zarówno przez teorię półklasyczną, jak i kwantową. Wynik porównania przedstawiony jest na rys. 11, na którym przedstawiono względne zmiany współczynnika absorpcji a_s/a_{s0} , gdzie a_s oznacza współczynnik absorpcji bez pompowania, a a_{s0} tę samą wielkość przy pompo-

waniu, w zależności od szerokości linii, przy stałej mocy promieniowania pompującego. Jak widać, wyniki doświadczalne dobrze zgadzają się z krzywą obliczoną według teorii kwantowej.

5.3. Zastosowanie

Chociaż do tej pory jedynymi zastosowaniami trójpoziomowych maserów gazowych były spektrometry mikrofalowe, to jednak rozważany był cały szereg innych zastosowań praktycznych. Do najciekawszych projektów należy propozycja K. Shimody wykorzystania maserów gazowych jako detektorów ultramikrofal. W tym przypadku jako układu molekularnego należałoby użyć drobin takich, by przejścia między poziomami W_3 i W_2 leżały w konwencjonalnym obszarze mikrofalowym, podczas gdy przejścia między stanami W_1 a W_3 — w obszarze ultramikrofal (rys. 7). Ponieważ w obszarze ultramikrofalowym współczynniki absorpcji gazów są duże, promieniowanie będzie silnie absorbowane przez małe nawet ilości gazu. Gdy częstość ultramikrofal będzie równa częstości przejścia między stanami W_2 a W_1 , wówczas zmianę obsady stanu W_2 w zależności od zaabsorbowanej mocy wyrazić można w postaci:

$$n_2 = \frac{\tau}{V h \nu_p} \Delta P \quad (43)$$

gdzie ΔP oznacza zaabsorbowaną moc ultramikrofal, V — objętość gazu, τ — czas relaksacji, ν_p — częstość przejścia między stanami W_1 a W_2 . Zmiana współczynnika absorpcji α przy częstości pola równej częstości przejścia między stanami W_3 a W_2 , spowodowana zmianą n_2 , wyniesie

$$\Delta \alpha = \Delta n_2 \frac{8\pi^2 \nu_0}{3hc} \frac{|\mu_0|^2}{\Delta \nu_0} = \frac{\Delta P}{V} \frac{8\pi^2 \nu_0 \tau}{3h^2 c \nu_p} \frac{|\mu_0|^2}{\Delta \nu_0} \quad (44)$$

gdzie μ_0 — dipolowy element macierzowy przejścia, $\Delta \nu_0$ — połówkowa szerokość linii. Wyliczając z (44) ΔP otrzymamy zależność między ilością zaabsorbowanej w jednostce czasu energii ultramikrofal od zmian współczynnika absorpcji:

$$\Delta P = \frac{3h^2 c}{4\pi} \frac{\nu_p}{\nu_0} \frac{\Delta \nu_0 \Delta \nu_0}{|\mu_0|^2} V \Delta \alpha_0 \quad (45)$$

Przyjmując typowe wartości

$$\Delta \nu_0 = \Delta \nu_p = 100 \text{ kHz}, \quad |\mu_0|^2 = 3 \text{ Debye}^2,$$

minimalna ilość wykrywanej tą metodą mocy promieniowania o długości fali

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = 0,4 \text{ mm} \text{ wyniesie:}$$

$$\Delta P = 10^{-4} V \frac{\nu_p}{\nu_0} \Delta \alpha_0 W \quad (46)$$

Przy objętości $V = 10 \text{ cm}^3$, ΔP będzie rzędu $3 \times 10^{-10} \text{ W}$, podczas gdy minimalna moc promieniowania o tej długości fali, która może być zmierzona przy użyciu detektorów krystalicznych, jest rzędu 10^{-6} W .

Uwagi końcowe

Celem niniejszego artykułu było ogólne zapoznanie czytelników z zasadą działania i budową typowych maserów gazowych. Dokładniejsze omówienie zagadnień związanych z maserami można znaleźć w pracach oryginalnych (patrz wykaz literatury) oraz szeregu opracowań książkowych, a w szczególności w pozycjach:

- a) A. V. Vuylsteke, *Elements of Maser Theory*, D. Van Nostrand Company, New York 1960.
- b) I. R. Singer, *Masers*, New York, 1959.
- c) *Quantum Electronics*, Columbia University Press, New York, 1960.

Literatura

- [1] J. Gordon, H. Zeiger, C. Townes, *Phys. Rev.*, **95**, 282 (1954).
- [2] E. Purcell, R. Pound, *Phys. Rev.*, **81**, 279 (1951).
- [3] J. Weber, *Trans. I. R. E.*, PGED-3, June, 1953.
- [4] N. Basow, A. Prochorow, *J. Exper. Theor. Phys.*, **27**, 431 (1954), **28**, 249 (1955).
- [5] N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, **104**, 324 (1956).
- [6] H. H. Scovil, G. Feher, H. Seidel, *Phys. Rev.*, **105**, 762 (1957).
- [7] G. Feher, J. Gordon, E. Buehler, E. Gere, C. Thurmond, *Phys. Rev.*, **109**, 221 (1958).
- [8] P. Chester, P. Wagner, J. Castle, *Phys. Rev.*, **110**, 281 (1958).
- [9] K. Shimoda, *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 954 (1959).
- [10] A. Javan, *Phys. Rev.*, **107**, 1579 (1957).
- [11] B. Bleaney, R. Penrose, *Proc. Phys. Soc. (London)* **60**, 540 (1948).
- [12] V. Griffing, *J. Chem. Phys.*, **18**, 744 (1950).
- [13] K. Shimoda, *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 966 (1959).
- [14] K. Shimoda, T. Yyjima, *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 1668 (1960).
- [15] A. Clogston, *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 271 (1958).
- [16] K. Shimoda, *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 1006 (1957), **13**, 939 (1958).
- [17] K. Shimoda, T. Wang, C. Townes, *Phys. Rev.*, **102**, 1308 (1957).
- [18] J. Helmer, *J. appl. Phys.*, **28**, 212 (1957).
- [19] Cedarholm, Bland, Havens, Townes, *Phys. Rev. Letters* **1**, 342 (1958).
- [20] S. Singer, *Phys. Rev.*, **104**, 11 (1956).
- [21] J. Weber, *Gravity Research Foundation Essay*, New Boston, April, 1959.
- [22] C. Heer, *Quantum Electronics*, New York 1960, str. 17.
- [23] F. Barnes, *Quantum Electronics*, New York 1960, str. 57.
- [24] W. Culshaw, *IRE Trans.*, Vol. MTT-7 (April 1959), str. 221.
- [25] J. Wittke, *Proc. IRE*, **45**, 291 (1957).

Artur H. Compton

Distinguished Service Professor of Natural
Philosophy, Washington University,
Saint Louis, Missouri (USA)*

Czy Twoje dziecko powinno zostać fizykiem? **

Gdy wyjaśniam swoim studentom, co znaczy być fizykiem, przytaczam słowa Demokryta, filozofa greckiego, który 2300 lat temu twierdził, że cała materia jest utworzona z maleńkich cząstek zwanych atomami. Demokryt mówił iż wolałby raczej znaleźć przyczynę jednego faktu, niż zostać królem perskim.

W owych czasach król perski był najpotężniejszym władcą świata. Ale dla Demokryta — jak dla każdego wielkiego fizyka — najważniejszym, dającym zadowolenie celem życia było poszukiwanie podstawowych prawd, wyrażających porządek i sens naszego wszechświata.

Rodzicom myślącym o karierze swojego dziecka cel ten może wydawać się zbyt odległy, jednak leży on u podstaw codziennych zajęć każdego fizyka. Może oblicza on właśnie tor satelity lub pracuje nad wytworzeniem silniejszego włókna tkaniny. Może badać wnętrze atomu lub przestrzenie poza galaktyką. Może być fizykiem teoretykiem, pracującym za pomocą ołówka i papieru badającym zagadnienia w języku symboli matematycznych. Może być fizykiem doświadczalnym, posługującym się skomplikowaną aparaturą, jak kamerami do dyfrakcji elektronów, mikroskopami fazowymi czy wzmacniaczami mikrofalowymi w celu sprawdzenia teorii lub znalezienia jej praktycznych zastosowań.

Lecz w każdym przypadku fizyk stara się zbadać strukturę i podstawowe własności przestrzeni i czasu oraz materii i energii.

Przed stu laty wydawało się człowiekowi, że wyszedł wszystkie tajemnice przyrody. Twierdzono, iż „nie już nie pozostało do odkrycia“. Dzisiaj wiemy, jak niesłuszne było takie przekonanie. W ostatnich 25 latach człowiek uzyskał więcej nowych wiadomości niż w całej dotychczasowej historii, wglądnął dalej w obszary nieskończoności niż kiedykolwiek przedtem, a każdy krok naprzód posuwa go dalej ku stale rozszerzającym się granicom.

* Wywiad udzielony Normanowi M. Lobsenzowi.

** Tłumaczenie artykułu zamieszczonego w „Physics Today“ za uprzejmą zgodą właściciela artykułu „New York Life Insurance Company“. Chociaż artykuł ten dotyczy w głównej mierze stosunków w Stanach Zjednoczonych, zamieszczamy go, gdyż sądzimy, że zainteresuje on przynajmniej część naszych Czytelników.

Jak przedstawiają się niektóre z tych granic w fizyce? Wydaje się, że zaczynamy opanowywać proces fuzji atomów wodoru dla celów wytwarzania energii. Gdy się to uda, będziemy mogli przekształcić w energię nieograniczone zapasy wodoru w oceanach. Wyruszamy w przestrzeń. Potrzebujemy bardziej wydajnego napędu raketowego i osłony przeciw promieniom kosmicznym. Powinniśmy poznać wpływ podróży przestrzennej na ciało i psychikę ludzką. Nasze maszyny elektronowe do liczenia stają się coraz bardziej wszechstronne. Program konstrukcji automatycznych maszyn „myślących“, nawet robotów, jest już aktualny.

Poza sprawą budowy tych maszyn, godnych podziwu, istnieją zagadnienia podstawowe — budowa materii, natura czasu i przestrzeni, zrozumienie wszechświata. To są problemy, stanowiące wyzwanie dla dzisiejszych fizyków.

Nauka obszerna i różnorodna

„To jest wszystko bardzo piękne“, odpowiecie, lecz czym będzie się zajmować moje dziecko, gdy zostanie fizykiem? Na to pytanie istnieje prawie tyle odpowiedzi, ilu jest w naszym kraju¹ fizyków, a jest ich około 30 000. Fizyka jest nauką o niezmiernych horyzontach. Ponieważ zajmuje się ona sprawami zasadniczymi, ma powiązania właściwie z każdą inną nauką. Tradycyjnie obejmuje ona mechanikę (zajmującą się ruchem ciał i siłami powodującymi ruch), naukę o świetle, o cieple, dźwięku, elektryczności i magnetyzmie. Lecz odkąd fizycy sięgnęli do wnętrza atomu, otworzyły się nowe dziedziny: fizyka jądrowa, fizyka plazmy, fizyka ciała stałego, elektronika, fizyka niskich temperatur, promieniotwórczość, fizyka prędkości ponaddźwiękowych; wymieniliśmy tylko kilka z nich.

Dzisiaj prawie połowa naszych fizyków pracuje w przemyśle. Są to ludzie młodzi (80% liczy mniej niż 45 lat) i ich prace są ważne. Twoje dziecko może pracować w fabryce samolotów, w firmie elektronicznej, w przedsiębiorstwie zajmującym się produkowaniem energii atomowej, pocisków zdalnie kierowanych, satelitów, komunikacją dalekodystansową lub czymś podobnym. Przyczyni się przez swoje zdolności do zapewnienia bezpieczeństwa narodowego i do postępu nauki.

Może też wziąć udział w badaniach zespołu, poszukującego nowych i lepszych wytworów jednego z podstawowych gałęzi przemysłu: nafty, chemikali, metali, tkanin, papieru, gumy, lekarstw, tworzyw sztucznych, szkła, produktów żywnościowych — lista jest długa. Może przyczynić się do zwiększenia bezpieczeństwa ludzkiego, przyjemności, zdrowia, wydajności pracy lub dobrobytu.

Czasem odkrycie fizyczne może stworzyć cały przemysł. Na przykład tranzystor, niewielkie urządzenie, którego działanie oparte jest na teorii ciała stałego, wykrywające i wzmacniające sygnały elektryczne, zostało zbudowane

¹ Tzn. w Stanach Zjednoczonych (przyp. red.).

około 10 lat temu przez trzech młodych fizyków. Dzisiaj około 100 przedsiębiorstw produkuje tranzystory i inne półprzewodniki, a roczna wartość produkcji wynosi około 500 000 000 dolarów. Tranzystory umożliwiły budowę pocisków zdalnie kierowanych, kieszonekowych aparatów radiowych, mózgow elektronowych i urządzeń telefonicznych o dużym zasięgu.

Trzecia część naszych fizyków zajmuje się nauczaniem. Dla twojego dziecka praca nauczycielska byłaby może najważniejszą ze wszystkich, ponieważ wskutek rosnącego zainteresowania fizyką powstał dotkliwy brak kompetentnych fizyków zarówno w szkołach wyższych jak i w średnich.

Wielu fizyków zatrudnia też rząd federalny, i to nie tylko Departament Obrony, Komisja Energii Atomowej i Narodowy Zarząd Aeronautyki i Przestrzeni Kosmicznej. Żywotne znaczenie mają prace w miernictwie geologicznym, Wydziale Rolnictwa, Biurze Meteorologicznym i Narodowym Biurze Miar. Niektórzy fizycy wchodzą do przedsiębiorstw jako doradcy, zwykle mając już wieloletnie doświadczenie w pracy.

Potrzeba wyższego wykształcenia

Nie jest łatwo zostać fizykiem. Fizyka, jak większość wartościowych zawodów wymaga wysiłku i ćwiczenia. Minimalne wymaganie stanowi stopień magistra nauk (w oryginale *Bachelor of Science*, przyp. tłum.). Jeżeli twoje dziecko ma zamiłowanie do fizyki, powinno starać się uzyskać lepszy start, starając się nauczyć możliwie dużo fizyki i matematyki w szkole średniej. Lecz kariera zawodowa będzie powolniejsza bez posiadania wyższego stopnia, jakimi są: *Master of Science* (ten stopień naukowy nie posiada u nas odpowiednika — przyp. tłum.) lub doktorat. Bardziej odpowiedzialne funkcje i wyższe zarobki przypadają w udziale fizykom posiadającym doktoraty.

Oznacza to co najmniej siedem lat kosztownych studiów wyższych. Lecz rodziców nie powinny odstraszać względy finansowe, gdyż istnieje duża liczba stypendiów dla studentów oraz asystentur dla studentów zaawansowanych. Studenci otrzymują wynagrodzenie za pracę badawczą lub dydaktyczną oraz zasiłki na pokrycie opłat za studia. Wielu przedsiębiorców wynajmuje chętnie studentów fizyki do dobrze płatnych zajęć letnich.

Jakie kwalifikacje powinien posiadać kandydat na fizyka?

Oczywiście głębokie zainteresowanie zjawiskami przyrody i pragnienie poznania ich przyczyn i skutków. Poza tym kandydat na fizyka powinien:

- pojmować rasadnicze idee i umieć je zastosować,
- ściśle rozumować i obserwować fakty i wyciągać logiczne wnioski,
- posiadać zdolność skoncentrowania się przez dłuższy czas na jednym zagadnieniu,
- mieć cierpliwość, aby móc powtarzać wielokrotnie doświadczenie, nawet setki razy, gdy to jest konieczne,

- posiadać biegłość w posługiwaniu się metodami matematyki wyższej,
- mieć pewne zdolności mechaniczne i zręczność, w szczególności, gdy zamierza zostać fizykiem doświadczalnym.

Czy dziewczyna może z powodzeniem zajmować się fizyką? Chociaż obecnie liczba kobiet fizyków jest mała, jednak coraz więcej kobiet zajmuje się tą dziedziną, w szczególności w pracach badawczych w laboratoriach i w szkolenictwie. Kilka sławnych fizyczek dokonało wybitnych odkryć: na przykład Maria Curie-Skłodowska odkryła rad, doświadczenia Lizy Meitner z uranem pomogły położyć fundament pod opanowanie kontrolowanego rozszczepienia uranu. Obecnie większość prac badawczych wykonuje się w zespołach, lecz chociaż przewagę w nich mają mężczyźni, również kobiety mają w nich szanse kariery jako fizyczki.

Kariera dobrze płatna i dająca zadowolenie

Wiemy, że zarobki fizyków są wysokie. Fizyk ma swobodę wyboru zajęcia. Chociaż może nie stać się bogatym, zarabia doskonale. Średnia tygodniowa płaca po świeżo ukończonych studiach wynosi od 100 do 150 dolarów, zależnie od posiadanego stopnia naukowego. Instytucje państwowe płacą od 5 200 do 10 000 dolarów rocznie. Pensje nauczycielskie są nieco niższe, od 4 000 dolarów dla nauczyciela do 15 000 dolarów dla dyrektora departamentu. Najwyższe zarobki są w przemyśle. Mogą one przekroczyć 20 000 dolarów rocznie. Człowiek łączący wiedzę fizyka ze zdolnościami praktycznymi może zajść wysoko; fizycy kierują wieloma dużymi przedsiębiorstwami.

Lecz znacznie większe jest zadowolenie innego rodzaju. Nie ma większej satysfakcji, niż ta, której nikt inny nie może doznać, a która płynie z rozwiązania zagadnienia, lub, która wynika ze „znalezienia prawdziwej przyczyny“ jakiegoś faktu. Jest też możliwość przygody. Fizyk staje przy wyrzutni pocisków, zanurza się pod powierzchnię morza, wylatuje do górnych warstw atmosfery, pewnego dnia może stanąć na księżycu. W końcu fizyk uczy się ogarniać szerokie horyzonty i szanować prawdę. Nie wzbija się w takim stopniu w dumę z powodu podboju wszechświata, w jakim staje się pokornym wobec ogromu jego tajemnic.

Niektórzy ludzie myślą o fizyku jako jednym z tych, którzy postawili ludzkość w obliczu wojny wodorowej. Ale właśnie fizycy pierwsi uświadomili sobie wielką potrzebę porozumienia się ludzi w celu wspólnego rozwijania badań naukowych. Wysiłek fizyka musi się przyczynić do osiągnięcia dobrobytu ludzkości, gdyż celem jego pracy jest dążenie do polepszenia życia innych ludzi.

Tłumaczył Bronisław Średniawa

Rentgenowska komora ogniskująca i porównawcza do badań w wysokich temperaturach

Do badań temperaturowych konieczne są dwa rodzaje komór: komory temperaturowe Debye'a-Scherrera oraz komory temperaturowe ogniskujące. Komory temperaturowe Debye'a-Scherrera * umożliwiają wykrycie i określenie faz występujących w badanej próbce, nie pozwalają jednak precyzyjnie określić stałych siatki krystalicznej w danej temperaturze. Ze względu na użycie skolimowanej wiązki ekspozycja rentgenogramu w komorach tego typu wymaga długiego czasu.

Komory ogniskujące nie pozwalają wykonać analizy fazowej, ale umożliwiają wyznaczenie precyzyjne stałych sieci (znanej już fazy) oraz skracają bardzo znacznie czasy ekspozycji, z kilku godzin do kilkadziesiąt minut. Pierwsze komory ogniskujące skonstruowali H. Seeman i H. Bohlin [1], [2].

Rozważania o geometrii komory ogniskującej i korekcji błędów (owalizacja kasety, przesunięcie szczeliny, kliszy itp.) podał H. Saini [3]. M. Cohen uzupełnił dyskusję Sainiego wprowadzając poprawkę na pionową rozbieżność wiązki [4]. Rozpatrzmy teraz warunki ogniskowania promieni X dla próbek walcowej i płaskiej [5].

Optyka komory ogniskującej

a) Próbka o kształcie powierzchni walcowej

Przypuśćmy, że z punktu O (rys. 1) rozchodzi się wiązka rozbieżna promieni X , która pada na próbkę badaną P . Powierzchnia próbki i punkt O wyznaczają okrąg. Okrąg ten nazywamy „okręgiem ogniskowania“. Na obwodzie tego okręgu skupią się wszystkie promienie odbite od powierzchni P . Aby znaleźć warunek ogniskowania promieni oznaczmy przez φ kąt między styczną i osią promieni rozbieżnych wiązki pierwotnej, przez ψ analogiczny kąt dla wiązki odbitej. Z $\triangle OAB$ wynika $a/2r = \cos(90 - \varphi) = \sin\varphi$ i podobnie $R/2r = \sin\psi$ (1), gdzie r — promień okręgu ogniskowania, a — odległość źródła punktowego promieni X od środka próbki, R — analogiczna odległość dla wiązki odbitej. Biorąc stosunek $\sin\varphi/\sin\psi$ i korzystając ze związku $\varphi + \psi = 2\theta$, otrzymamy:

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\sin 2\theta}{\frac{R}{a} + \cos 2\theta} \quad (2)$$

Jest to szukany warunek ogniskowania promieni, który wyprowadzony został przy założeniu, że próbka bardzo silnie pochłania promienie rentgenowskie. W rozważanym przypadku mieliśmy punktowe źródło promieni X i otrzymaliśmy również punktowy obraz. W przypadku, gdy źródło O' ma szerokość l , to obraz jego będzie $l' = l \frac{R}{a \cos\psi}$.

b) Próbka płaska

Rozpatrzmy teraz, jak będzie ogniskowana wiązka odbita od próbki płaskiej. Ten przypadek ma największe zastosowanie praktyczne. Nie będzie już ścisłego ogniskowania, co doprowadzi do rozmycia linii dyfrakcyjnej. Miarą rozmycia jest największy z odcinków: $O' - I$,

* J. Przedmojski, *Postępy Fizyki* 11, 565 (1960).

$O'-2$ (rys. 2). Obliczmy to rozmycie. Z $\triangle ABC$ wynika:

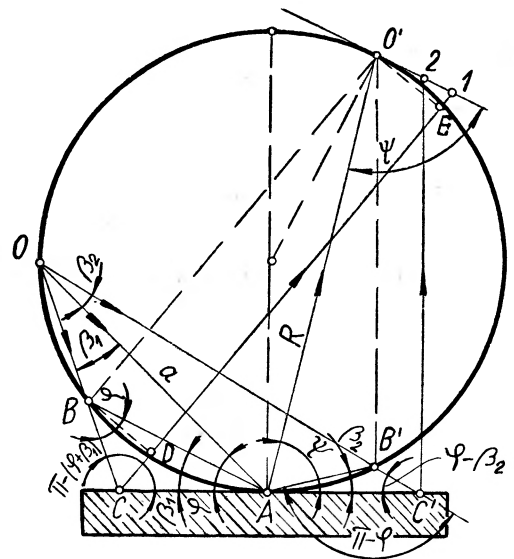
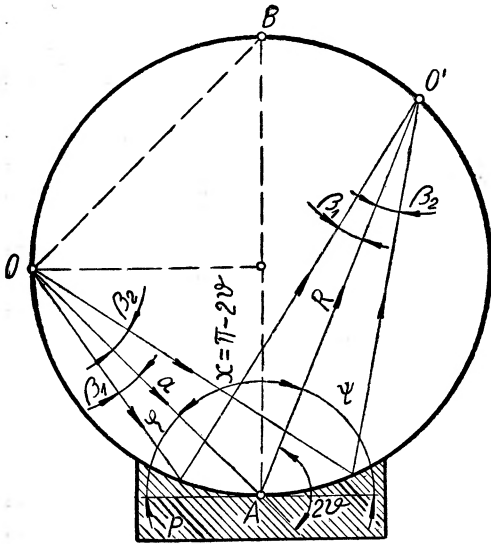
$$\frac{BC}{\sin \beta_1} = \frac{AB}{\sin[\pi - (\varphi + \beta_1)]}, \quad \text{ale } AB = 2r \sin \beta_1$$

stąd

$$\frac{BC}{\sin \beta_1} = \frac{2r \sin \beta_1}{\sin(\varphi + \beta_1)}. \quad (4)$$

Z $\triangle BCD$ mamy

$$\frac{BD}{BC} = \sin(\pi - 2\vartheta) = \sin 2\vartheta. \quad (5)$$



Rys. 1. Warunki ogniskowania promieni X dla próbki cylindrycznej

Rys. 2. Warunki ogniskowania promieni X dla próbki płaskiej

Z $\triangle O'1E$ wynika

$$\frac{BD}{O'-1} = \cos \left[-(\varphi + \beta_1) + \frac{\pi}{2} \right]. \quad (6)$$

Z (4), (5), (6) otrzymamy:

$$O'-1 = \frac{2r \sin^2 \beta_1 \sin 2\vartheta}{\sin(\varphi + \beta_1) \sin(\varphi + \beta_1)}, \quad (7)$$

w podobny sposób otrzymamy:

$$O'-2 = \frac{2r \sin^2 \beta_2 \sin 2\vartheta}{\sin(\varphi - \beta_2) \sin(\varphi - \beta_2)}. \quad (7')$$

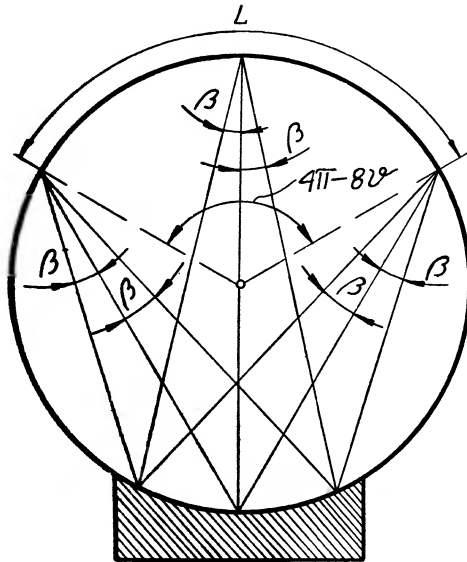
Wzory te wyrażają rozmycie linii dyfrakcyjnej. Zakładając $\beta_1 = \beta_2 \leq 1$, wtedy $O'-1 = O'-2 = \Delta$ i otrzymamy:

$$\Delta \approx 2r\beta^2 \frac{\sin 2\vartheta}{\sin \varphi \sin \psi}. \quad (8)$$

Ze wzoru (8) wynika bardzo ważny praktyczny wniosek: zwiększać można długość próbki L dopóki $\beta < 1$, zyskujemy wtedy na natężeniu wiązki odbitej (wzrost rozmycia gra drugorzędną rolę).

Jeżeli próbka ma mały współczynnik pochłaniania, wtedy promienie X rozpraszane są w warstwie grubości $1/\mu$ (μ liniowy współczynnik absorpcji), co prowadzi do rozmycia linii

$$\Delta\mu \approx \frac{\sin 2\theta}{\mu \sin(\psi - \beta)}. \quad (6)$$



Rys. 3. Ogniskowanie symetryczne promieni X

W szczególnym przypadku symetrycznej komory ogniskującej (rys. 3) wzory (7) wyrażą się:

$$O' - 1 = \frac{2r \sin^2 \beta \sin \chi}{\cos \beta \cos(\chi + \beta)}, \quad (9)$$

$$O' - 2 = \frac{2r \sin^2 \beta \sin \chi}{\cos \beta \cos(\chi - \beta)}.$$

Wzory (9) otrzymamy z wzorów (7) przy założeniu $\varphi = \frac{\pi}{2}$ i $\psi = \frac{\pi}{2} - \chi$.

Zdolność rozdzielcza komory ogniskującej

Jedną z podstawowych cech charakterystycznych komory jest jej zdolność rozdzielcza. Zdolność rozdzielcza wyraża się wzorem:

$$K = \frac{\Delta \left(\frac{L}{2} \right)}{\Delta d}, \quad (10)$$

gdzie $\Delta \frac{L}{2}$ – odstęp pomiędzy liniami dyfrakcyjnymi otrzymanymi od płaszczyzn, których odległości międzyplaszczynowe różnią się o Δd .

Obliczmy zdolność rozdzielczą komory ogniskującej. Kąt odbicia θ dla komory ogniskującej symetrycznie wyliczamy ze wzoru:

$$R(4\pi - 8\theta) = L \quad (11)$$

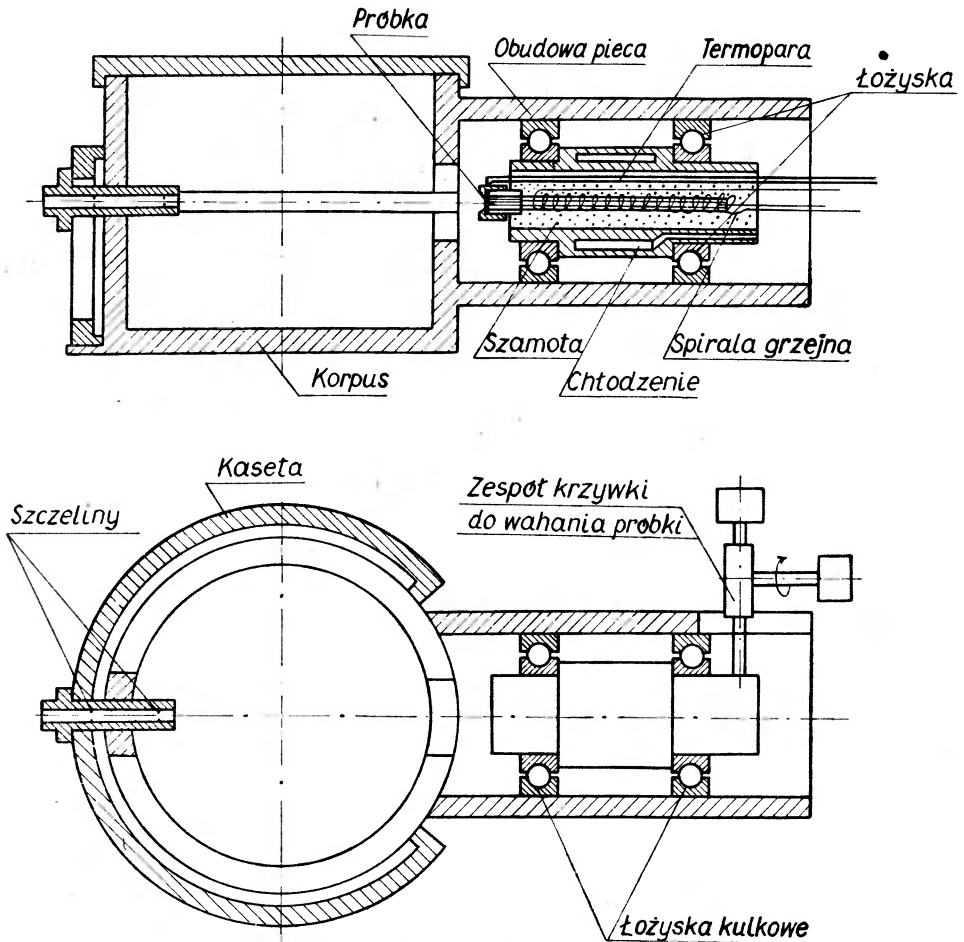
(rys. 3), gdzie L – odległość pomiędzy pierścieniami dyfrakcyjnymi, R – promień komory. Po zróżniczkowaniu (11) otrzymamy $\Delta\theta = -\frac{1}{4R} \Delta\left(\frac{L}{2}\right)$ i po podstawieniu w zróżniczkowane równanie Bragga otrzymamy szukane wyrażenie

$$K = 4R \operatorname{tg} \theta \quad (12)$$

Z równania (12) wynika, że zdolność rozdzielcza komory ogniskującej jest dwa razy większa niż komory Debye'a-Scherrera o tym samym promieniu (dla komory Debye'a-Scherrera o promieniu R zdolność rozdzielcza wyraża się $K = 2R \operatorname{tg} \theta$).

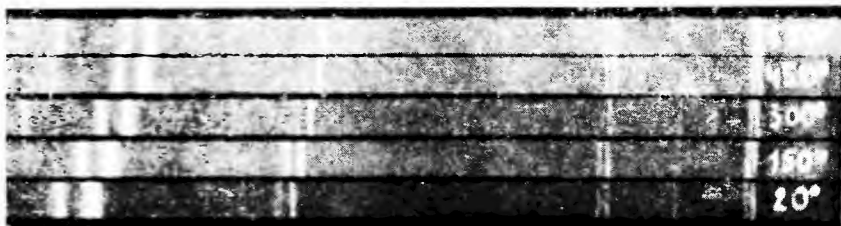
Opis komory

Skonstruowana przez autora komora jest komorą symetryczną. Komora składa się z korpusu z wycięciami bocznymi do wyjścia promieni ugiętych, przymocowanego doń pieca (wymiennego) i walcowej kasety o średnicy 114 mm. Uproszczony rysunek komory przedstawiony jest na rys. 4. Kasetę może posuwać się na walcowym korpusie komory wzdłuż osi



Rys. 4. Uproszczony rysunek komory rentgenowskiej

korpusu, co umożliwia zrobienie pięciu ekspozycji na jednej kliszy. Tego rodzaju rejestracja jest bardzo wygodna przy badaniach temperaturowych, umożliwia bardzo dokładne pomiary i daje od razu porównywalne zmiany stałej siatki (rys. 5). Wymiany kliszy dokonuje się po odsunięciu komory od źródła promieni X , nie naruszając jednak warunków pracy i pomiaru temperatury.



Rys. 5. Rentgenogram otrzymany przy pomocy rentgenowskiej komory ogniskującej

Piec komory może przesuwac się wzdłuż własnej osi i umocowany jest w łożyskach. Od powiedni zespół krzywki powoduje wahania próbki badanej ze stałą prędkością [6]. Wahania preparatu są bardzo istotne. Brak ruchu preparatu ogranicza użycie komory tylko do preparatów o drobnym ziarnie. Grubsze ziarno powoduje nieciągłość pierścieni dyfrakcyjnych i obniża dokładność pomiaru. Warstwowa konstrukcja ceramiki pieca i otoczenie obudowy pieca płaszczem wodnym zabezpieczają przed grzaniem się obudowy i korpusu komory. Próbka badana znajduje się pomiędzy „kapturkiem”, z otworem do penetracji promieni X , a metalowym prętem, na którym nawinięta jest kanthalowa spirala grzejna. Spirala zasilana jest z transformatora niskonapięciowego. Temperatura mierzona jest termoparą umieszczoną równolegle do osi pieca i stykającą się z próbką badaną. Przeprowadzone pomiary w temperaturze do $+500^\circ$ wykazały zadowalającą pracę komory. Odpowiedniej mocy piec pozwoli osiągać temperatury znacznie wyższe.

Wnioski

1. Komora posiada prostą konstrukcję, zabezpieczającą łatwą obsługę komory (pomiar temperatury, wymiana kliszy, zakładanie próbek). Krótkie czasy ekspozycji.
2. Bardzo wygodna rejestracja dyfrakcji, duża dokładność pomiaru parametrów sieciowych powyżej 0.005° , duża zdolność rozdzielcza (jak 230 mm komora Debye'a).
3. Komora umożliwia badanie próbek o różnych kształtach i ziarnie bez zniszczenia (zmielenia) próbki, co jest często bardzo istotne.
4. Zastosowanie 5-krotnej rejestracji, wahania preparatu, wygodny sposób zakładania próbki badanej (odpada mielenie, często bardzo kłopotliwe) i dokładny pomiar temperatury przez styk z próbką badaną czyni z tej komory bardzo użyteczne narzędzie do badań temperaturowych ciał przy pomocy promieni X .

Jan Przedmojski
Katedra Fizyki Ogólnej B
Politechniki Warszawskiej

Literatura

- [1] H. Seeman, Ann. Physik, **59**, 455 (1919).
- [2] H. Bohlin, Ann. Physik, **61**, 421 (1920).
- [3] H. Saini, Helv. Phys. Acta, **6**, 597 (1933).
- [4] M. U. Cohen, Rev. Sci. Instrum., **6**, 68 (1935).
- [5] B. J. Pines, *Ostrofokusnyje rentgenowskije trubki i prikladnoj rentgenostrukturnyj analiz*, Gos. Izd. Tiechn.-Tieor. Lit., Moskwa 1955.
- [6] S. H. Yü, Z. Kristallographie, **96**, 1 (1937).

Ulrich Schindewolf, *Physikalische Kernchemie*, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1959, str. VIII, 193

Szybki rozwój badań z zakresu fizyki jądrowej i radiochemii, datujący się od czasu odkrycia zjawiska rozszczepienia jąder aktynouranu w r. 1939, wymagał znacznego powiększenia kadr specjalistów, odpowiednio przygotowanych do pracy naukowo-badawczej w laboratoriach fizyki i chemii jądrowej. W wielu uczelniach akademickich utworzono specjalne kierunki lub też zorganizowano podyplomowe kursy, na których absolwenci uniwersytetów czy politechnik poznają podstawy nauki o jądrze atomowym, metody detekcji promieniowania jonizującego oraz technikę pracy z zamkniętymi i otwartymi źródłami promieniowania jądrowego. Szkolenie tych kadr wiąże się z koniecznością posiadania pomocniczych książek, podręczników i monografii. Istotnie, zwłaszcza w przeciągu kilku ubiegłych lat, ukazało się kilkadziesiąt pozycji w literaturze światowej z tej dziedziny, a niektóre z nich zostały przetłumaczone na język polski i wydane przez Państwowe Wydawnictwo Naukowe, dzięki czemu pokryto nasze doraźne potrzeby (zob. szereg recenzji opublikowanych na łamach „Wiadomości Chemicznych“ z lat 1959 i 1960).

Książka Schindewolfa wyszła jako 114 tom serii *Die Wissenschaft*, redagowanej przez prof. Westphala, nakładem znanej oficyny wydawniczej Viewega i Syna w Brunzwiku. Rękopis jej powstał podczas pobytu autora w Massachusetts Institute of Technology i w Uniwersytecie w Michigan, w Stanach Zjednoczonych AP. Według słów autora książka zawiera zasady fizyki jądrowej w zakresie, jaki obejmują wykłady chemii jądrowej w tych uczelniach, przeznaczone dla studentów chemików. Stąd też zapewne wypływa widoczny brak pogłębienia teoretycznych podstaw fizyki jądrowej; autor poprzestaje jedynie na podaniu zasadniczych wiadomości i unika, o ile to jest możliwe, dłuższych wywodów matematycznych.

Schindewolf nie podejmuje próby zdefiniowania zakresu wiedzy określanej mianem chemii jądrowej, podkreśla tylko ścisłą więź i wzajemne zależności łączące chemię z fizyką jądrową, negując potrzebę podania ścisłej definicji obu dziedzin nauki.

Autor podzielił materiał na 14 rozdziałów, a mianowicie: 1. Jądro atomowe i jego rozpad, 2. Systematyka i energetyka jąder, 3. Modele jądrowe, 4. Skutki przemian alfa, beta i gamma, 5. Reakcje jądrowe, 6. Neutron i jego reakcje, 7. Rozszczepienie ciężkich jąder, 8. Powstanie i rozpowszechnienie pierwiastków, 9. Prawa rozpadu promieniotwórczego, 10. Chemia pierwiastków śladowych, 11. Rozdzielanie izotopów, 12. Współdziałanie promieniowania z materią, 13. Zastosowanie metod radiochemii i chemii jądrowej w analizie chemicznej oraz 14. Chemia jądrowa w geologii.

Zakres materiału wyłożonego w podręczniku Schindewolfa pokrywa się z zakresem często spotykanym w książkach tego typu. Jak wynika z przytoczonego zestawienia rozdziałów, książka obejmuje bogaty wachlarz zagadnień, który niestety nie został opracowany równomiernie. Niektóre tematy omówiono bardziej wyczerpująco w zakresie dostatecznym dla wstępnego poznania elementów fizyki jądrowej, niektóre zaś omówiono bardzo ogólnikowo. Zamiar autora, aby uwzględnić równocześnie zagadnienia z dziedziny fizyki jądrowej jak też problemy czystej chemii, dodajmy — zamiar bardzo ambitny, nie dał w efekcie oczekiwanego rezultatu. Obfitość tematów poruszonych w książce przy jej szczupłości spowodowała, że wiele z nich potraktowano marginesowo, jedynie krótko szkicując zagadnienia.

W szczególnie skromny sposób przedstawił autor rozdział poświęcony chemii pierwiastków śladowych, gdzie na 10 stronicach usiłuje omówić szereg powszechnie stosowanych metod współczesnej radiochemii, takich jak procesy współstrącania pierwiastków, ekstrakcję, roz-

dzielenie radiopierwiastków za pomocą żywic jono-wymiennych, destylację, redukcję i utlenianie oraz metody pozwalające wykrywać radioizotopy o krótkich czasach półtrwania, powstające np. podczas naświetlania przyspieszonymi jonami węgla tarczy kiuru. Podobnie w rozdziale siódmym, zagadnieniu reakcji rozszczepienia i kruszenia jąder ciężkich pierwiastków cząstkami naładowanymi o energii rzędu setek MeV, autor poświęcił zaledwie 18 wierszy. Reakcje kruszenia związane z badaniami w zakresie spektroskopii jądrowej nad nuklidami neutronodeficytowymi mają duże znaczenie, należałoby zatem zwrócić na nie większą uwagę. Tak samo rozdziały poświęcone metodom rozdzielania izotopów stabilnych oraz zastosowaniu metod radiochemicznych w analizie chemicznej są niezwykle ubogie.

Na podstawie powyższych uwag należy wnioskować, że książka Schindewolfa nie może być podręcznikiem dla studentów wyższych zakładów naukowych, specjalizujących się w chemii jądrowej, gdyż z jednej strony nie zawsze podaje wyczerpująco zagadnienia z zakresu fizyki jądrowej, a z drugiej zagadnienia radiochemiczne traktuje zbyt pobieżnie.

Poziom recenzowanej książki leży na pograniczu pomiędzy początkowym kursem fizyki i chemii jądrowej i poziomem książek popularnych wysokiej klasy, zatem podręcznik ten może służyć jako książka pomocnicza dla wstępnego zaznajomienia się z elementami fizyki jądrowej i radiochemii. Zagadnienia chemiczne nieobce pracownikom naukowym pracującym w dziedzinie radiochemii nie rozszerzą ich wiedzy, fizycy jądrowi zaś nie uzyskają należytego obrazu metod i zagadnień współczesnej chemii jądrowej.

Autor omawiając poszczególne tematy podał odnośniki do literatury oryginalnej i monograficznej w liczbie 277 pozycji, bazując głównie na źródłach zachodnioeuropejskich i amerykańskich; wśród przytoczonych odnośników nie znalazła się ani jedna praca Marii Skłodowskiej-Curie, której badania dały podstawy nie tylko fizyce jądrowej, ale przede wszystkim chemii substancji promieniotwórczych.

Do książki dołączono oddzielną tablicę nuklidów, uwzględniającą dane z literatury opublikowanej do października 1958 r., opracowaną przez firmę „Kernreaktor Bau- und Betriebs“ — G. m. b. H. w Karlsruhe.

Pod względem typograficznym książka przedstawia się bardzo korzystnie, a 65 rysunków i 13 tablic w tekście we właściwy sposób ilustrują wywody autora.

Ignacy Stroński

Fizyka wysokich energii w Harwell

W Laboratorium Wysokich Energii im. Rutherforda w Harwell dobiega końca budowa synchrotronu protonowego „Nimrod“, który będzie dostarczał protonów o energii 7 GeV. Uruchomienie tego akceleratora ma nastąpić z początkiem 1961 r. Program badań naukowych w Harwell wzbogaci się więc o nową dziedzinę procesów jądrowych wysokich energii.

W. Mołotow przedstawicielem ZSRR w Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej

Dyrektor generalny Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej p. Sterling Cole został oficjalnie zawiadomiony o powołaniu Wiaczesława Mołotowa na stanowisko przedstawiciela ZSRR w tej organizacji.

ASTRA — pierwszy reaktor austriacki

W Seibersdorf koło Wiednia uruchomiono pierwszy austriacki reaktor jądrowy — *ASTRA*. Jest to duży reaktor typu basenowego o mocy 12 megawatów. W budowie reaktora mają swój udział oprócz Austrii państwa zrzeszone w Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej.

Napęd jądrowy dla rakiet i pojazdów kosmicznych

Jeden z ośrodków badawczych amerykańskiego lotnictwa wojskowego zawarł kontrakt z pięcioma firmami amerykańskimi na sumę pół miliona dolarów, zobowiązując te firmy do podjęcia prac nad zastosowaniem energii jądrowej do napędu rakiet i pojazdów kosmicznych. Wykonawcami tych prac będą firmy: Thiocol Chemical Corporation, Allison Division, General Motors, Linde Company i Nuclear Development Corporation.

Perspektywy energetyki i techniki jądrowej w Finlandii

W grudniu 1960 r. Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej wspólnie z Fińską Komisją Energii Atomowej ogłosiły raport, dotyczący perspektyw rozwojowych energetyki jądrowej w Finlandii. W obecnej chwili fińskie hydroelektrownie zaspokajają 70–85% potrzeb krajowych. Siłownie ciepłe mają za zadanie dostarczanie dodatkowej mocy w okresie zimowym, gdy zapotrzebowanie na energię elektryczną rośnie, a jednocześnie stan wód w zbiornikach jest niski. Ponieważ siłownie te są czynne tylko w krótkim okresie, więc zastępowanie ich siłowniami jądrowymi byłoby w obecnej chwili ekonomicznie nieuzasadnione. Sytuacja zmieni się jednak zasadniczo w nadchodzącym dziesięcioleciu. Dalszy rozwój sieci hydroelektrowni musi ulec zahamowaniu ze względu na fakt, że potencjał wód został już w znacznej mierze wykorzystany i budowa dalszych obiektów tego typu napotyka na coraz większe trudności. W obliczu tych trudności energetyka fińska oprze się w nadchodzącym dziesięcioleciu na nowych elektrowniach ciepłych. Analiza ekonomiczna, przeprowadzona w raporcie wykazuje, że uruchomienie w r. 1970 siłowni jądrowej o mocy 250 megawatów będzie w warunkach ekonomiki fińskiej przedsięwzięciem zupełnie opłacalnym. Rząd fiński wykazuje zresztą już dziś zainteresowanie dla techniki jądrowej. W grudniu 1960 r. została podpisana w Wiedniu umowa między Finlandią, Stanami Zjednoczonymi i Międzynarodową Agencją Energii Atomowej, na mocy której Finlandia będzie mogła zakupić amerykański reaktor o mocy 100 kilowatów oraz wzbogacony uran w ilości około 13 kg. Reaktor ten przeznaczony do celów badawczych i szkoleniowych wykona amerykańska firma General Dynamics Corporation.

Fizyka jądrowa w Iranie

W miejscowości Amirabad, oddalonej kilka kilometrów od Teheranu, powstaje ośrodek jądrowy uniwersytetu teherańskiego. Podstawowym urządzeniem ośrodka będzie reaktor typu basenowego o mocy 5 megawatów. Zostanie on wykonany przez amerykańskie towarzystwo American Machine and Foundry Company. Na podstawie dwustronnej umowy zawartej między Stanami Zjednoczonymi a Iranem poważna część tej inwestycji w wysokości 350 000 dolarów będzie pokryta przez skarb Stanów Zjednoczonych. Ośrodek jądrowy w Amirabad będzie posiadał laboratoria fizyki jądrowej, chemii jądrowej oraz dział zastosowań izotopów.

Uruchomienie elektrowni jądrowej w USA

W grudniu 1960 r. przewodniczący amerykańskiej Komisji Energii Atomowej John A. McCone dokonał uroczystego otwarcia 180-megawatowej elektrowni jądrowej położonej w odległości 50 mil na południowy zachód od Chicago. Elektrownia została zbudowana przez firmę General Electric Company na zamówienie jednego z amerykańskich koncernów energetycznych. Ogólny koszt tej inwestycji wyniósł 51 milionów dolarów, przy czym nie korzystano z żadnych subsydiów państwowych. Celem tego przedsięwzięcia była prawdopodobnie chęć uzyskania doświadczeń w zakresie budowy tego rodzaju obiektów.

Reaktor dużej mocy dla Hiszpanii

Hiszpańska Komisja Energii Jądrowej (Junta de Energia Nuclear) czyni starania w celu uzyskania dla Hiszpanii uniwersalnego reaktora, który mógłby być stosowany zarówno do celów badawczych jak i energetycznych. Projektowany reaktor ma moc 30 megawatów i jest chłodzony cieczą organiczną. Moderatorem ma być ciężka woda.

Symposium na temat jądrowego napędu statków

W miejscowości Taormina na Sycylii odbył się w listopadzie 1960 r. symposium, poświęcony zastosowaniom energii jądrowej

do napędu statków. Symposium zostało zorganizowane przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej przy współudziale Międzynarodowej Konsultatywnej Organizacji Morskiej. Głównym tematem symposiumu były problemy bezpieczeństwa, związane z eksploatacją statków o napędzie jądrowym. Operowanie substancjami promieniotwórczymi o wysokiej aktywności, usuwanie odpadów promieniotwórczych, możliwość skażenia wód morskich oraz konsekwencje, wynikające z ewentualnych katastrof takich statków stwarzają trudności nie tylko natury technicznej, ale również prawnej i politycznej. Mimo, że do tej pory zbudowano dopiero dwa statki o napędzie jądrowym, a mianowicie radziecki łodołamacz „Lenin“ i amerykański statek handlowy „Savannah“ (nie licząc okrętów wojennych) sprawy bezpieczeństwa żeglugi statków jądrowych wymagają już dziś uregulowania na forum międzynarodowym. Omawiano również ekonomiczne aspekty napędu jądrowego statków. Ogólne wnioski, jakie można wyciągnąć z symposiumu w Taorminie, brzmią raczej sceptycznie. W ciągu najbliższych lat napęd jądrowy prawdopodobnie nie będzie mógł konkurować z napędem konwencjonalnym statków i to zarówno ze względu na wysokie koszty inwestycyjne, jak i na trudności w eksploatacji. Prace nad zastosowaniem energii jądrowej do napędu statków będą mimo wszystko prowadzone w różnych krajach ze względu na zdobycie koniecznych doświadczeń na przyszłość.

XIII Konferencja Spektroskopowa w Leningradzie

W dniach 4–12 lipca 1960 r. odbyła się w Leningradzie XIII Konferencja Spektroskopowa, która zgromadziła 1200 specjalistów z dziedziny spektroskopii atomowej, molekularnej oraz spektroskopii układów skondensowanych. Konferencje te są organizowane okresowo w różnych miastach Związku Radzieckiego i mają charakter konferencji krajowych. Są one przeglądem współczesnego stanu spektroskopii ze szczególnym uwzględnieniem osiągnięć fizyków radzieckich. Obrady XIII Konferencji Spek-

troskopowej zaczęły się równolegle w siedmiu sekcjach. Dotyczy o charakterze ogólnym referowano na posiedzeniach plenarnych. Zreferowano łącznie 296 prac, z tego 270 prac wygłoszono na posiedzeniach sekcyjnych. Jak można wywnioskować z przebiegu obrad, w obecnej fazie rozwoju spektroskopii atomowej w Związku Radzieckim kładzie się nacisk na prace teoretyczne o charakterze podstawowym. Powstały nowe ośrodki zajmujące się tą problematyką, dysponujące nowoczesnymi maszynami matematycznymi. W dziedzinie doświadczalnej spektroskopii atomowej wysuwa się na czoło spektroskopia plazmy, spektroskopia promieniowania występującego przy rozehdzeniu się fal uderzeniowych w powietrzu oraz badania nad strukturą nadształtną i efektem izotopowym w widmach atomowych. Wymienione kierunki prac badawczych pozostają w widocznym związku z aktualnymi zagadnieniami fizyki i techniki jądrowej. Ponadto w niektórych ośrodkach spektroskopii atomowej prowadzi się prace nad doświadczalnym wyznaczaniem stałych atomowych, np. prawdopodobieństw przejść. W dziedzinie spektroskopii układów skondensowanych prowadzi się w ZSRR badania nad przejściami optycznymi w kryształach w niskich temperaturach i to w odniesieniu zarówno do kryształów swobodnych, jak i poddanych działaniu pola elektrycznego, magnetycznego i odształceniom sprężystym. Głównym tematem dyskusji, toczących się w sekcji spektroskopii molekularnej były zagadnienia struktury drobin złożonych. Należy podkreślić duży wzrost zainteresowania fizyków radzieckich spektroskopią mikrofalową, paramagnetycznym rezonansem elektronowym i rezonansem jądrowym. XIII Konferencja Spektroskopowa poświęcona została wyłącznie zagadnieniom spektroskopii czystej. Zastosowaniem spektroskopii do celów analizy będzie poświęcona następna konferencja.

Plan badań naukowych w Polsce na okres 1961—1965

W dniu 10 grudnia 1960 r. toczyły się w Warszawie obrady Zgromadzenia Ogólnego Polskiej Akademii Nauk, poświęcone

omówieniu planu badań naukowych w placówkach PAN na okres nadchodzącego pięciolecia. Niezależnie od opracowania własnych planów naukowych PAN podjęła realizację nałożonego na nią obowiązku planowania badań naukowych i koordynowania ich w skali ogólnokrajowej. Projekt badań szczególnie ważnych dla gospodarki narodowej, zawierający 102 problemy, został już przedłożony rządowi do zatwierdzenia. Fizyka ciała stałego oraz fizyka jądrowa zostały uznane za szczególnie ważne dla gospodarki narodowej. W tych dwóch kompleksowo ujętych problemach mieszczą się następujące problemy szczegółowe: w zakresie fizyki ciała stałego przewiduje się opracowanie metod otrzymywania materiałów półprzewodnikowych i badanie ich własności, opracowanie nowych materiałów magnetycznych i dielektrycznych, prace nad zastosowaniami dielektryków do techniki maserowej oraz dalszy rozwój badań nad strukturą ciał stałych metodami rentgenowskimi i elektronowymi. W zakresie fizyki jądrowej niskich energii wysunięto na czoło zagadnienia wpływu promieniowania jądrowego na materię, neutronografię, spektroskopię jądrową oraz badanie jądra atomowego przy pomocy cząstek przyspieszanych. W zakresie fizyki wysokich energii postuluje się badania nad strukturą nukleonu i oddziaływaniem cząstek elementarnych. Wśród innych problemów wymieniono zagadnienia techniki reaktorowej, fizyki plazmy oraz praktycznego zastosowania fizyki jądrowej w technice i geologii. Wykonawcami tych szeroko zakrojonych prac będą placówki naukowe PAN oraz katedry fizyki przy wyższych uczelniach

Nowa nominacja

Uchwałą Rady Państwa z dnia 29 grudnia 1960 r. docent dr Jerzy Janik został powołany na stanowisko profesora nadzwyczajnego w Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie.

Dziesięciolecie amerykańskiego Narodowego Funduszu Naukowego (NSF)

W maju 1960 r. minęła dziesiąta rocznica ustanowienia przez amerykański Kongres Narodowego Funduszu Naukowego. Fun-

troskopowej toczyły się równolegle w siedmiu sekcjach. Referaty o charakterze ogólnym referowano na posiedzeniach plenarnych. Zreferowano ogółem 296 prac, z tego 270 prac ogłoszono na posiedzeniach sekcyjnych. Jak można wywnioskować z przebiegu obrad, w obecnej fazie rozwoju spektroskopii atomowej w Związku Radzieckim kładzie się nacisk na prace teoretyczne o charakterze podstawowym. Powstały nowe ośrodki zajmujące się tą problematyką, dysponujące nowoczesnymi maszynami matematycznymi. W dziedzinie doświadczalnej spektroskopii atomowej wysuwa się na czoło spektroskopia plazmy, spektroskopia promieniowania występującego przy rozchodzeniu się fal uderzeniowych w powietrzu oraz badania nad strukturą nadsubtelną i efektem izotopowym w widmach atomowych. Wymienione kierunki prac badawczych pozostają w widocznym związku z aktualnymi zagadnieniami fizyki i techniki jądrowej. Ponadto w niektórych ośrodkach spektroskopii atomowej prowadzi się prace nad doświadczalnym wyznaczaniem stałych atomowych, np. prawdopodobieństw przejść. W dziedzinie spektroskopii układów skondensowanych prowadzi się w ZSRR badania nad przejściami optycznymi w kryształach w niskich temperaturach i to w odniesieniu zarówno do kryształów swobodnych, jak i poddanych działaniu pola elektrycznego, magnetycznego i odkształceniom sprężystym. Głównym tematem dyskusji, toczących się w sekcji spektroskopii molekularnej były zagadnienia struktury drobin złożonych. Należy podkreślić duży wzrost zainteresowania fizyków radzieckich spektroskopią mikrofalową, paramagnetycznym rezonansem elektronowym i rezonansem jądrowym. XIII Konferencja Spektroskopowa poświęcona została wyłącznie zagadnieniom spektroskopii czystej. Zastosowaniom spektroskopii do celów analizy będzie poświęcona następna konferencja.

Plan badań naukowych w Polsce na okres 1961—1965

W dniu 10 grudnia 1960 r. toczyły się w Warszawie obrady Zgromadzenia Ogólnego Polskiej Akademii Nauk, poświęcone

omówieniu planu badań naukowych w placówkach PAN na okres nadchodzącego pięciolecia. Niezależnie od opracowania własnych planów naukowych PAN podjęła realizację nałożonego na nią obowiązku planowania badań naukowych i koordynowania ich w skali ogólnokrajowej. Projekt badań szczególnie ważnych dla gospodarki narodowej, zawierający 102 problemy, został już przedłożony rządowi do zatwierdzenia. Fizyka ciała stałego oraz fizyka jądrowa zostały uznane za szczególnie ważne dla gospodarki narodowej. W tych dwóch kompleksowo ujętych problemach mieszczą się następujące problemy szczegółowe: w zakresie fizyki ciała stałego przewiduje się opracowanie metod otrzymywania materiałów półprzewodnikowych i badanie ich własności, opracowanie nowych materiałów magnetycznych i dielektrycznych, prace nad zastosowaniami dielektryków do techniki maserowej oraz dalszy rozwój badań nad strukturą ciał stałych metodami rentgenowskimi i elektronowymi. W zakresie fizyki jądrowej niskich energii wysunięto na czoło zagadnienia wpływu promieniowania jądrowego na materię, neutronografię, spektroskopię jądrową oraz badanie jądra atomowego przy pomocy cząstek przyspieszanych. W zakresie fizyki wysokich energii postuluje się badania nad strukturą nukleonu i oddziaływaniem cząstek elementarnych. Wśród innych problemów wymieniono zagadnienia techniki reaktorowej, fizyki plazmy oraz praktycznego zastosowania fizyki jądrowej w technice i geologii. Wykonawcami tych szeroko zakrojonych prac będą placówki naukowe PAN oraz katedry fizyki przy wyższych uczelniach

Nowa nominacja

Uchwałą Rady Państwa z dnia 29 grudnia 1960 r. docent dr Jerzy Janik został powołany na stanowisko profesora nadzwyczajnego w Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie.

Dziesięciolecie amerykańskiego Narodowego Funduszu Naukowego (NSF)

W maju 1960 r. minęła dziesiąta rocznica ustanowienia przez amerykański Kongres Narodowego Funduszu Naukowego. Fun-

duś ten przeznaczony jest na subwencjonowanie prac naukowo-badawczych i mogą z niego korzystać nie tylko wybitni naukowcy o ustalonej pozycji, lecz również młodzi, początkujący pracownicy nauki, posiadający jednak stopień doktorski. Według opinii dyrektora McMillena sprawującego z ramienia NSF opiekę nad rozwojem badań fizycznych w Ameryce, w każdym zeszycie „The Physical Review“ drukuje się obecnie od 2 do 5 prac, które ukazały się dzięki pomocy Narodowego Funduszu Naukowego. Podobnie w „Journal of Chemical Physics“ ukazuje się średnio raz w miesiącu, a w „Nuovo Cimento“ raz na kwartał praca subwencjonowana przez ten fundusz.

Konferencja poświęcona efektowi Mössbauera

W Allerton House, pawilonie konferencyjnym Uniwersytetu Illinois, rozpoczęła swe obrady w dniu 5 czerwca 1960 r. konferencja poświęcona efektowi Mössbauera. Zgromadziła ona z górą 80 fizyków z 23 uniwersytetów oraz instytutów państwowych i przemysłowych. Na konferencji znaleźli się reprezentanci 8 krajów. Czołową osobą konferencji był sam odkrywca efektu, 31-letni fizyk Rudolf Mössbauer, pracujący obecnie w Caltech. W ciągu trzech dni obrad uczestnicy konferencji zapoznali się z najnowszymi, nie ogłoszonymi jeszcze pracami, w których wykorzystano bezodrzutową absorpcję promieni gamma, przedyskutowali technikę doświadczalną i perspektywy, jakie otwiera efekt Mössbauera w różnych dziedzinach fizyki. Wśród problemów, których rozwiązanie wiąże się ściśle z tym efektem, wymieniono dyfuzję atomów w ciałach stałych i cieczach, pomiary momentów jądrowych i czasów życia poziomów energetycznych jąder, pomiary pól wewnętrznych w kryształach oraz badania struktury metali i stopów. P. R. Pound z Uniwersytetu Harvard przedstawił warunki, jakie musiałoby spełnić doświadczenie, wykazujące wolniejszy chód zegara relatywistycznego. Na konferencji ustalono pełną listę nuklidów, w których zaobserwowano efekt Mössbauera. Lista, dotycząca okresu od odkrycia efektu aż do maja 1960 r., zawiera 12 nuklidów: ^{191}Ir , ^{182}W , ^{57}Fe , ^{119}Sn ,

^{199}Ir , ^{166}Er , ^{67}Zn , ^{153}Eu , ^{169}Tm , ^{161}Dy , ^{177}Hf , ^{187}Re .

W referacie zamykającym obrady Rudolf Mössbauer podkreślił fakt, że badania nad bezodrzutową absorpcją promieni gamma nie wymagają drogich urządzeń, gigantycznych maszyn, ani wielkich przestrzeni w laboratorium. Okoliczność ta daje szansę małym grupom badawczym na uniwersytetach, które z reguły nie dysponują dużymi środkami materialnymi, na współzawodnictwo w pracy naukowej z dużymi instytutami badawczymi, górującymi bogactwem wyposażenia.

Zgon Erwina Schrödingera

W styczniu 1961 r. zmarł w wieku 74 lat wybitny fizyk austriacki, laureat Nagrody Nobla, Erwin Schrödinger. Urodził się 12 sierpnia 1887 r. w Wiedniu. W wieku 33 lat zostaje mianowany profesorem nadzwyczajnym na Uniwersytecie Jenajskim i w Politechnice w Sztutgarcie. W r. 1921 zostaje powołany na stanowisko profesora zwyczajnego na Politechnice Wrocławskiej. Po krótkim pobycie we Wrocławiu przenosi się do Zurychu, gdzie przebywa do r. 1927 w charakterze profesora Politechniki Zurychskiej. Z kolei rozwija działalność naukową na uniwersytetach w Berlinie (1927–1933), Oxfordzie (1933–1935), Grazu (1936–1938) i Gandawie (1938–1939). Irlandzka Królewska Akademia w Dublinie nadaje mu w 1940 r. tytuł profesora. Schrödinger zakłada w Dublinie „Institute for Advanced Studies“ i zostaje jego dyrektorem. W r. 1933 E. Schrödinger wspólnie z P. A. M. Diracem otrzymują Nagrodę Nobla za pracę nad matematycznym sformułowaniem mechaniki falowej. Kwantyzacja układów sprządza się w ujęciu Schrödingera do znalezienia wartości własnych operatorów różniczkowych. Niezależnie od wyników Schrödingera, Heisenberg opracował macierzowe sformułowanie mechaniki falowej. Jak się później okazało, oba sformułowania są sobie w zupełności równoważne. Od r. 1943 E. Schrödinger pracował w dziedzinie kwantowej teorii pola. Zajmował się również teorią barw i pewnymi zagadnieniami fizyki jądrowej.

Polskie Towarzystwo Fizyczne

W Oddziale Lubelskim PTF ogłoszono w 1960 r. 10 odczytów: Włodzimierz Żuk — *Zastosowanie cząstek α w badaniach fizyki jądra atomowego*, Wacław Staszewski — *Cefeidy a odległości kosmiczne*, Bogdan Adamczyk — *O niektórych oddziaływaniach echa na wady wymowy*, Stanisław Szpikowski — *Doświadczalne wyznaczanie czasu relaksacji i stałej termodyfuzji*, Emanuel Trembaczowski — *Zastosowanie radioizotopów w medycynie*, Danuta Stachórska — *Rozkład temperatur w komorze dyfuzyjnej*, Jerzy Pniewski — *Fragmentacja ciężkich jąder w zderzeniach 9 GeV*, Włodzimierz Żuk — *Zagadnienia elektromagnetycznej separacji izotopów*, Tadeusz Tietz — *Wartości własne i funkcje własne*

w statystycznej teorii atomu, Bronisław Średniawa — *O różnicy mas protonu i neutronu według teorii mezonów*.

Ponadto Oddział Lubelski PTF zorganizował doroczne pokazy z fizyki w dniach od 28 stycznia 1960 r. do 31 stycznia 1960 r. W czasie trwania pokazów ogłoszono 360 prelekcji (średnio piętnastominutowych) dla około 3800 osób.

W dniu 28 grudnia 1960 r. na walnym zebraniu oddziału wybrany został nowy zarząd w składzie:

przewodniczący — Armin Teske
wiceprzewodniczący — Danuta Stachórska
sekretarz — Jadwiga Skierczyńska
skarbnik — Tomasz Goworek
członek zarządu — Stanisław Szpikowski
członek zarządu — Bogdan Adamczyk

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

ZARZĄD

Przewodniczący
Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI

czł. koresp. PAN

Wiceprzewodniczący
Prof. dr J. ROLIŃSKI
Doc. dr T. SKALIŃSKI

Sekretarz
Dr D. FRĄCKOWIAK

Skarbnik
Doc. dr M. MAJEWSKA

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Gdańsk – Prof. dr IGNACY ADAMCZEWSKI
Gliwice – Prof. mgr IRENA POSTĘPSKA
Kraków – Doc. dr ANDRZEJ HRYNKIEWICZ
Lublin – Doc. dr ARMIN TESKE
Łódź – Prof. dr FELIKS WIŚNIEWSKI
Poznań – Prof. dr FELIKS KARAŚKIEWICZ
Szczecin – Doc. dr JÓZEF KONARSKI
Toruń – Dr STANISŁAW ŁĘGOWSKI
Warszawa – Prof. dr WITOLD ŁANIECKI
Wrocław – Prof. dr JÓZEF MAZUR

TREŚĆ

A. W. Sokołow, W. P. Szyrokowski, Metoda teorii grup w kwantowej fizyce ciała stałego (symetria przestrzenna) (tłum. M. Montygierd i K. Wojciechowski)	257
J. Skierczyńska, Powierzchnia półprzewodnika	291
M. Kryszewski, M. Skorko, Podstawowe problemy fizyki polimerów	303
A. Bajorek, Masery. Część I.	335
A. H. Compton, Czy Twoje dziecko powinno zostać fizykiem (tłum. B. Średniawa)	365

NOWA APARATURA

J. Przedmojski, Rentgenowska komora ogniskująca i porównawcza do badań w wysokich temperaturach	369
---	-----

RECENZJE

Ulrich Schindewolf, — Physikalische Kernechemie, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1959 (I. Stroński)	375
--	-----

KRONIKA	377
-------------------	-----

Warunki prenumeraty czasopisma

„POSTĘPY FIZYKI” — dwumiesięcznik

Cena w prenumeracie zł 90.— rocznie, zł 45.— półrocznie

Zamówienia i wpłaty przyjmują:

1. Przedsiębiorstwo Upowszechnienia Prasy i Książki „Ruch”, Kraków, ul. Worcella 6, konto PKO nr 4-6-777.
2. Urzędy pocztowe i listonosze.
3. Księgarnie „Domu Książki”.

Prenumerata ze zleceniem wysyłki za granicę 40% drożej. Zamówienia dla zagranicy przyjmuje Przedsiębiorstwo Kolportażu Wydawnictw Zagranicznych „Ruch”, Warszawa, ul. Wilcza 46, konto PKO nr 1-6-100.024.

Bieżące numery można nabyć lub zamówić w księgarniach „Domu Książki” oraz w Ośrodku Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych Polskiej Akademii Nauk — Wzorcownia Wydawnictw Naukowych PAN — Ossolineum — PWN, Warszawa, Pałac Kultury i Nauki (wysoki parter).

Tylko prenumerata zapewnia regularne otrzymywanie czasopisma.