

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

PTF

TOM XIV

ZESZYT 2

1963

RADA REDAKCYJNA

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

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny — Jan Weyssenhoff, czł. koresp. PAN (Kraków)
Członkowie Redakcji — Antoni Bajorek (Kraków), Lubomir Gała (Kraków),
Andrzej Kisiel (Kraków)

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.

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM XIV. ZESZYT 2

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

1963

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
Oddział Kraków, ul. Smoleńsk 14

Nakład 1775 + 135 egz.	Rękopis dostarczono 12. XII. 1962
Ark. wyd. 10,75 ark. druk. 9 $\frac{1}{4}$	Podpisano do druku 16. IV. 1963
Papier druk. sat. 80 g, kl. III, 70×100	Druk ukończono w kwietniu 1963
Zamówienie 724/62.	Cena zł 15.— F-14

DRUKARNIA UNIwersytetu Jagiellońskiego, KRAKÓW, CZAPSKICH 4

G. Bekefi i Sanborn C. Brown

Department of Physics and Research Laboratory of Electronics,
Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, Massachusetts

Promieniowanie radiowe plazmy *

I. Wstęp

Istnieje duże podobieństwo pomiędzy obserwacjami szumów radiowych pochodzących z plazmy otrzymanej w warunkach laboratoryjnych i z plazmy pochodzenia pozaziemskiego. Można wyróżnić dwie składowe tego promieniowania, które różnią się pomiędzy sobą rozkładem widmowym i natężeniem. Składową o słabym natężeniu uważa się jako wynik przypadkowej emisji, absorpcji i rozpraszania promieniowania elektromagnetycznego. Dzięki temu składowa ta osiąga pewien rodzaj równowagi z promieniującym ośrodkiem. Silna składowa, która pojawia się czasami w postaci rozbłysków promieniowania, związana jest z występowaniem zakłóceń w plazmie. Pochodzenie tych zakłóceń jest w dużej mierze przedmiotem hipotez. Należy jednak zaznaczyć, że duże natężenie promieniowania lub silne rozbłyski szumów niekoniecznie wskazują na niezrównoważone procesy emisyjne i często nie jest rzeczą łatwą rozróżnienie pomiędzy promieniowaniem zrównoważonym (termicznym) i niezrównoważonym (nietermicznym).

Nasza zdolność interpretacji wyników obserwacji opiera się na znajomości podstawowych procesów promieniowania oraz na zrozumieniu mechanizmu transportu energii promienistej z głębi plazmy do zewnętrznego obserwatora. W zakresie częstości radiowych (do których zaliczymy także obszar mikrofalowy), procesy emisji są proste i niezbyt liczne w porównaniu z procesami emisji w dziedzinie fal optycznych. Najczęściej spotykanymi mechanizmami emisji promieniowania przez swobodne elektrony w plazmie są promieniowanie hamowania i emisja cyklotronowa. Tym niemniej, transport energii promienistej w plazmie jest z wielu względów bardziej skomplikowany niż w dziedzinie fal optycznych. Silne oddziaływanie pomiędzy układami promieniującymi a promieniowaniem czyni plazmę ośrodkiem o silnej dyspersji, zaś w obecności zewnętrznego pola magnetycznego anizotropowym w jego własnościach dielektrycznych. Co więcej, oddziaływanie kulombowskie po-

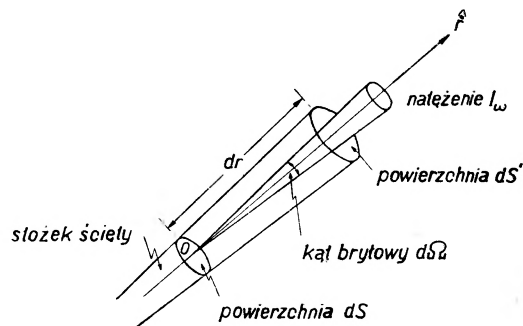
* Tłumaczenie artykułu zamieszczonego w *American Journal of Physics*, **29**, 404 (1961). Tłumaczenia dokonano za uprzejmą zgodą Wydawcy i Autorów, którzy nadesłali również poprawki do tekstu angielskiego.

między naładowanymi cząstkami plazmy może być przyczyną kolektywnych ruchów ładunków, które nie tylko modyfikują elementarne procesy emisji, lecz również mogą spowodować wystąpienie nowych form promieniowania.

II. Promieniowanie termiczne

A. Transport energii promienistej. Prawa Kirchhoffa

Dla obliczenia transportu promieniowania rozważmy plazmę, której rozmiary są duże w porównaniu z długością fali promieniowania. Ograniczenie to zapewnia nam sensowność pojęcia promienia jako reprezentacji kierunku przepływu energii. Zakłada ono również, że jeżeli w plazmie pojawiają się jakie-



Rys. 1. Natężenie promieniowania wzdłuż promienia r w plazmie

kolwiek niejednorodności (np. jako rezultat zmieniającej się koncentracji ładunków) wówczas ich zmienność przestrzenna musi być mała w porównaniu z długością fali.

Niech r (rys. 1) będzie kierunkiem strumienia energii wewnątrz zjonizowanego ośrodka i niech dS oznacza element powierzchni prostopadły do r . dP_ω oznacza moc w przedziale częstości kołowej ω i $\omega + d\omega$, płynącą przez dS wewnątrz stożka ściętego o kącie bryłowym $d\Omega$. Natężenia promieniowania I_ω w punkcie O mieszczącym się na dS jest określone wzorem:

$$I_\omega = dP_\omega / dS d\omega d\Omega. \quad (1)$$

Przy odbiorze i pomiarach radioszumów zazwyczaj badamy w danej chwili tylko jeden rodzaj polaryzacji promieniowania. Dlatego też natężenie I_ω , moc P_ω i wszystkie inne przynależne wielkości będą odnosić się do jednego rodzaju polaryzacji. Dla odróżnienia obu rodzajów polaryzacji fal, zwanych czasami falą zwyczajną i nadzwyczajną, będziemy używać oznaczeń literowych „o” i „x”. W środkowisku izotropowym i przy niespolaryzowanym promieniowaniu szumów natężenie emisji dla każdego rodzaju fali jest jednakowe: $I_\omega^{(o)} = I_\omega^{(x)}$ i całkowite natężenie wynosi $2I_\omega$.

Wartość przyrostu energii w kierunku promienia r , w elemencie objętości ograniczonym powierzchniami dS , dS' i stożka ściętego, jest równa emisji z tego elementu w kierunku r , pomniejszonej o wielkość absorpcji, której podlega promieniowanie na odcinku dr . Jeżeli j_ω oznacza moc 'wypromieniowaną na jednostkę kąta bryłowego (przy jednym kierunku polaryzacji) w kierunku r , zaś $a_{\omega T}$ oznacza całkowity liniowy współczynnik absorpcji wówczas dla każdej fali o określonej polaryzacji otrzymujemy:

$$\mu^2(d/dr)(I_\omega/\mu^2) = j_\omega - a_{\omega T}I_\omega, \quad (2)$$

gdzie μ jest współczynnikiem załamania dla rozważanego rodzaju polaryzacji [1], [2]. Rozwiązanie równania (2) dla natężenia w obszarze na zewnątrz plazmy (gdzie μ jest równe jedności) przyjmuje postać:

$$I_\omega = \int_0^{\tau_0} (j_\omega/\mu^2 a_{\omega T}) \exp(-\tau) d\tau \quad (3)$$

τ oznacza tutaj grubość optyczną środowiska zdefiniowaną wzorem: $\tau = -\int_0^{\tau} a_{\omega T} dr$.

Podczas gdy źródłem radioszumów są niemal wyłącznie przypadkowe przyspieszenia swobodnych elektronów plazmy w polu atomów, jonów i w zewnętrznie przyłożonych polach, źródłem strat energii elektromagnetycznej promienia są dwa procesy:

a) Absorpcja fotonów i kolejna zamiana ich energii w energię kinetyczną elektronów, atomów i jonów. Wartość współczynnika absorpcji a_ω w całkowicie zjonizowanej plazmie jest rzędu $10^{-9} N^2 T^{-3/2} \omega^{-2} \text{ m}^{-1}$, gdzie N oznacza koncentrację elektronów w m^3 , zaś T jest temperaturą elektronów w skali Kelvina (patrz rozdz. IIB).

b) Usunięcie fotonów z promienia wskutek rozpraszania przez elektrony. Klasyczny współczynnik rozpraszania a_s wynosi $(8\pi/3)(e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2)^2 N$, gdzie e i m oznaczają kolejno ładunek i masę elektronu, c jest prędkością światła, zaś ϵ_0 stałą dielektryczną. Numeryczna wartość a_s wynosi $6,65 \times 10^{-29} N \text{ m}^{-1}$.

Rozpraszanie elementarne posiada istotne znaczenie tylko przy niskich gęstościach elektronów i wysokich temperaturach [3]. Dla $T = 10^5 \text{ }^\circ\text{K}$, i przy częstotliwości obserwowanego promieniowania $\omega = 10^{10} \text{ rad/sek}$, $a_s/a_\omega \approx 10^9/N$, można zaniedbać efekt rozpraszania dla gęstości elektronów większych niż około $10^3 \text{ elektronów/cm}^3$. W dalszym ciągu zaniedbamy więc efekt rozpraszania.

Zaniedbując rozpraszanie w wyrażeniu dla całkowitej absorpcji $a_{\omega T} = a_s + a_\omega$ nie tylko upraszczamy rozwiązanie równania (3), lecz również możemy wprowadzić pojęcie temperatury jako podstawowego parametru w problemie emisji szumów. Załóżmy, że w każdym małym elemencie objętości plazmy emisja j_ω i absorpcja a_ω są jednakowe, jakgdyby cały układ znajdował się w stanie równowagi termodynamicznej. Innymi słowy, radiatory (swobodne

elektrony) posiadają maxwellowski rozkład energii w temperaturze T , a promieniowanie pozostaje w termicznej równowadze z elektronami. W tym przypadku jedno z praw Kirchhoffa dla promieniowania mówi, że:

$$j_\omega/\alpha_\omega = \mu^2 B(\omega, T), \quad (4)$$

gdzie $B(\omega, T)$ jest natężeniem promieniowania ciała doskonale czarnego dla jednego kierunku polaryzacji. Wartość $B(\omega, T)$ podana jest formułą Plancka, która dla częstości radiowych przyjmuje postać:

$$B(\omega, T) = kT\omega^2/8\pi^3c^2 \quad [\text{Wm}^{-2} \text{sek}], \quad (5)$$

k oznacza tutaj stałą Boltzmann. Podstawiając równania (4) i (5) do równania (3) otrzymujemy dla natężenia na zewnątrz plazmy:

$$I_\omega = \int_0^{\tau_0} B(\omega, T) \exp(-\tau) d\tau. \quad (6)$$

Kiedy plazma posiada równomierną temperaturę i stały współczynnik absorpcji, wówczas równanie (6) upraszcza się do postaci:

$$I_\omega = B(\omega, T)[1 - \exp(-\alpha_\omega L)], \quad (7)$$

gdzie L jest długością całkowitej drogi przebytej przez promień w plazmie. Widzimy, że w przypadku gdy $\alpha_\omega L \gg 1$ plazma promieniuje jak ciało doskonale czarne, zaś dla $\alpha_\omega L \ll 1$, $I_\omega \rightarrow B(\omega, T)\alpha_\omega L$, co odpowiada emisji przy braku absorpcji własnej. Dogodną granicę podziału pomiędzy obu formami promieniowania można ustalić przy $\alpha_\omega L \approx 1$.

W wyprowadzeniu równań (3), (6) i (7) zaniedbaliśmy wewnętrzne odbicia promienia na granicach plazmy. Jest to usprawiedliwione dla rozrzedzonych plazm o wystarczająco niskiej gęstości ładunków, dla których $(\omega_p/\omega)^2 \ll 1$, gdzie ω_p jest częstością kołową oscylacji plazmy, daną wzorem $\omega_p^2 = Ne^2/m\epsilon_0$. Ponieważ odbicie i absorpcja są wzajemnie zależne, mała wartość ω_p/ω często pociąga za sobą niską wartość $\alpha_\omega \lambda$, gdzie λ jest długością fali w próżni. Tym niemniej, dla dużych gęstości ładunków odbicia mogą być bardzo silne, co prowadzi do znacznej redukcji natężenia emisji. Dla przykładu rozważmy emisję pod kątem prostym względem powierzchni jednorodnej płytki plazmowej o grubości L . Sumując natężenia różnych promieni, które odbijają się tam i z powrotem pomiędzy powierzchniami płytki, otrzymujemy:

$$I_\omega = (1 - \Gamma)[1 - \Gamma \exp(-\alpha_\omega L)]^{-1} B(\omega, T)[1 - \exp(-\alpha_\omega L)], \quad (8)$$

gdzie Γ jest współczynnikiem odbicia mocy (ułamek mocy padającej na powierzchnię graniczną, który zostaje odbity). Rys. 2 ilustruje zmianę natężenia z grubością optyczną, dla różnych wartości Γ .

W przypadku nieprzeźroczystej plazmy, $\alpha_\omega L \gg 1$, równanie (8) prowadzi do związku:

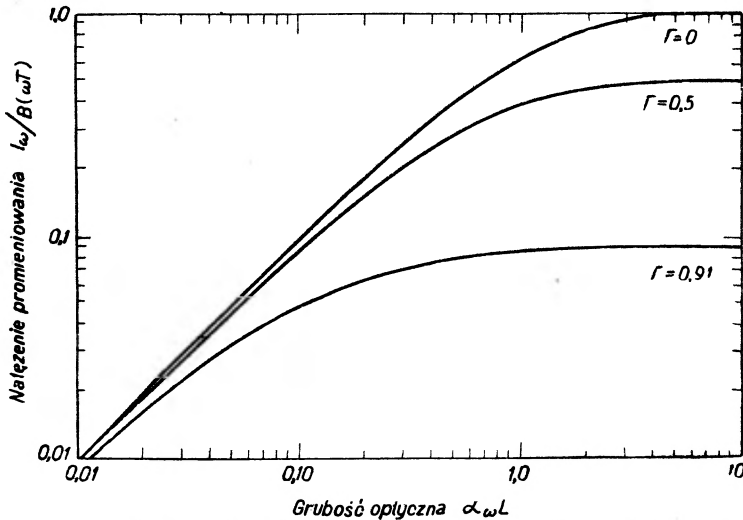
$$I_\omega = (1 - \Gamma)B(\omega, T), \quad (9)$$

który w istocie jest drugim prawem Kirchhoffa i może być uzasadniony na gruncie równowagi termodynamicznej.

Dobre przybliżenie równania (8) można otrzymać przyrównując człon $\Gamma \exp(-\alpha_\omega L)$ do zera. W rezultacie otrzymujemy:

$$I_\omega = (1 - \Gamma) B(\omega, T) [1 - \exp(-\alpha_\omega L)]. \quad (10)$$

Jest to dobre przybliżenie, ponieważ dla małych wartości $\alpha_\omega L$ jest również małe i Γ zmierza do zera szybciej niż α_ω . Gdy $\alpha_\omega L$ przybiera wysoką wartość, równanie (10) zmierza do poprawnej granicy danej wzorem (9).



Rys. 2. Natężenie promieniowania jako funkcja grubości optycznej, dla różnych odbić Γ na powierzchni płytki plazmowej o grubości L

Rezultaty tego rozdziału składają się na termodynamiczny model dla emisji termicznej radioszumów. Aby móc poddać ten model sprawdzeniu doświadczalnemu, musimy zbadać szczegóły rozmaitych mechanizmów emisji z plazmy.

B. Promieniowanie hamowania

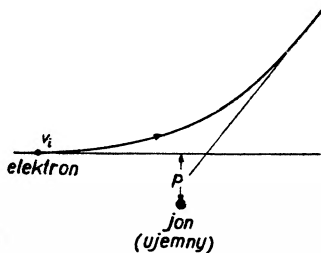
Promieniowanie hamowania powstaje podczas przyspieszania elektronu na jego orbicie hiperbolicznej lub parabolicznej w sąsiedztwie jonu lub atomu. Jeżeli swobodny elektron, z początkową energią $mv_i^2/2$, dokonuje przejścia pomiędzy dwoma stanami widma ciągłego w polu jonu lub atomu, wówczas częstość kołowa emitowanego kwantu jest dana wzorem:

$$\hbar\omega = \frac{m(v_i^2 - v_f^2)}{2}, \quad (11)$$

gdzie v_f jest końcową prędkością elektronu. Ponieważ proces ten polega na przejściu pomiędzy różnymi stanami widma ciągłego, elektron może stracić

dowolny ułamek swojej energii początkowej i promieniowanie stanowi ciągle kontinuum. Elektron może również promieniować przy schwyтaniu na stan związany atomu lub jonu dodatniego [4]. Przy częstościach radiowych ten proces emisji jest bardzo słaby w porównaniu z promieniowaniem hamowania.

Promieniowanie powstające przy zderzeniu dwóch elektronów jest zaniedbywalne [5]. Przy takim spotkaniu równe i przeciwnie skierowane przyśpieszenia elektronów prowadzą do zerowego przemieszczenia całkowitego ładunku i z kolei do zerowej emisji promieniowania dipolowego. Przyczynki od emisji wyższego rzędu są małe w porównaniu z promieniowaniem hamowania dla temperatur elektronów niższych od 10^9 °K.



Rys. 3. Geometria zderzenia (p oznacza parametr zderzenia)

Klasyczne obliczenia promieniowania hamowania dla zderzeń elektron-jon, przyjmujące za podstawę orbitalne przyśpieszenie elektronu, są wystarczające w obszarze częstości radiowych [6]. Energia wypromieniowana przez 1 elektron w przedziale częstości $d\omega$ jest równa $[2e^2/3c^3\epsilon_0][a(\omega)]^2$, gdzie $a(\omega) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} a(t) \times \exp(-i\omega t) dt$ jest składową fourierowską przyśpieszenia elektronu $a(t)$. Ponieważ czas trwania zderzenia jest krótki, w porównaniu z okresem emitowanej fali, widmo mocy szybkiego impulsu daje nam charakterystyczne „białe” szумы promieniowania hamowania. Sumując przyczynki od elektronów po wszystkich możliwych odległościach ich zbliżenia do jonu (po wszystkich parametrach zderzenia p , patrz rys. 3), otrzymujemy całkowitą emisję w przedziale $d\omega$. Moc emitowana we wszystkich kierunkach i dla obu rodzajów polaryzacji wynosi:

$$dP_{\omega} = 1,09 \cdot 10^{-51} N N_i Z^2 T^{-1/2} G d\omega \quad [\text{Wm}^{-3}], \quad (12)$$

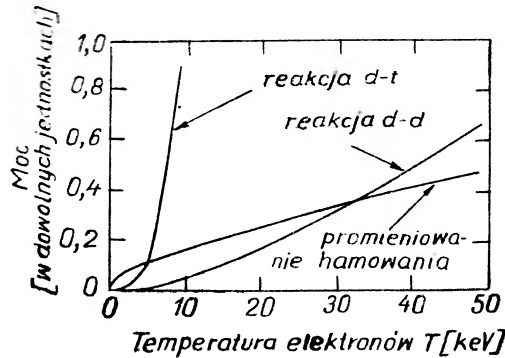
zaś odpowiedni współczynnik absorpcji (otrzymany z równania (12) i z prawa Kirchhoffa) wynosi:

$$\alpha_{\omega} = 7,0 \cdot 10^{-11} N N_i Z^2 T^{-3/2} \omega^{-2} G \text{ m}^{-1} \quad (13)$$

N i N_i oznaczają odpowiednio liczby elektronów i jonów w jednym metrze sześciennym, Z jest ładunkiem jonów, zaś T temperaturą elektronów w stopniach Kelvina.

Parametr G jest wolno zmieniającą się funkcją T , ω , ω_p , i jest rezultatem dokładniejszych obliczeń uwzględniających efekty kwantowe, modyfikację pola

kulombowskiego, spowodowaną sąsiadującymi ładunkami itd. Wartość G zmienia się w przybliżeniu od 1 do 20. Pewien pogląd na fizyczne znaczenie G można otrzymać pisząc $G \approx \ln(p_{\max}/p_{\min})$, gdzie p_{\max} i p_{\min} są górną i dolną granicą odcięcia parametru zderzenia. Odległość, przy której elektron ulega odchyleniu o 90° przyjmujemy jako p_{\min} . Wynosi ona $p_{\min} = Ze^2/(4\pi\epsilon_0 m v^2)$. Związek $p_{\max} = v/c$ jest wyrażeniem naszego poprzedniego założenia, że czas zderzenia jest krótki w porównaniu z okresem fali. Tym niemniej w przypadku gęstej plazmy, kiedy jon jest ekranowany sąsiadującymi ładunkami przyjmujemy dla p_{\max} odległość równą odległości Debye'a, $l_D = (kT/m)^{1/2} \omega_p^{-1}$. Stąd



Rys. 4. Porównanie mocy wytwarzanej w reakcjach termojądrowych ze stratami energii na promieniowanie hamowania [9], w zależności od temperatury elektronowej ($1 \text{ keV} = 1,16 \cdot 10^8 \text{ }^\circ\text{K}$)

otrzymujemy następujące dogodnie przybliżenia dla G , ważne dla elektronów o niewielkich energiach, promieniujących w obszarze częstotliwości radiowych i mikrofalowych [7], [8]:

$$G \approx (3^{1/2}/\pi) \ln([4\pi\epsilon_0/Z e^2 m^{1/2}][3kT]^{3/2} \omega^{-1}) \quad \text{dla} \quad (\omega_p/\omega)^2 \ll 1 \quad (14)$$

$$G \approx (3^{1/2}/\pi) \ln(12\pi N l_D^3/Z) \quad \text{dla} \quad (\omega_p/\omega)^2 > 1.$$

W celu oszacowania strat energetycznych dla reaktorów termojądrowych, musimy znać całkowitą moc promieniowaną za pośrednictwem promieniowania hamowania w zakresie wszystkich częstotliwości. Przyjmując:

$$G = (3^{1/2}/\pi) \exp(-\hbar\omega/2kT) K_0(\hbar\omega/2kT),$$

gdzie K_0 jest zmodyfikowaną funkcją Hankla, całkujemy równanie (12) po wszystkich częstotliwościach i otrzymujemy [7], [8]:

$$P = 1,6 \times 10^{-40} N_i Z^2 T^{1/2} \text{ Wm}^{-3}. \quad (15)$$

Na rys. 4 porównano moc dostarczaną przez reakcje termojądrowe z utratą mocy poprzez promieniowanie hamowania z jednakowych objętości plazmy [9], [10]. Widzimy, że najniższa temperatura elektronów, przy której reaktor D—D będzie dostarczał nadwyżki mocy wynosi około 32 keV ($T = 3,7 \cdot 10^8 \text{ }^\circ\text{K}$). Bardzo istotna jest zależność strat mocy danych równaniem (15), od Z^2 . Wy-

nika z niej, że niewielkie ilości zanieczyszczeń jonów o wysokim ładunku (tlen, węgiel) wzmacniają straty na promieniowanie i dopływ tego rodzaju zanieczyszczeń musi być zredukowany do minimum.

Przy niskich energiach elektronów plazma może być zjonizowana tylko częściowo i wówczas istotnym staje się promieniowanie hamowania, pochodzące od zderzeń elektron-atom lub elektron-drobina. Obliczenia nie są łatwe i wymagają dość dokładnej znajomości rozkładu potencjału dla związanych elektronów [11], [12]. Dla jednoatomowych drobin, które podlegają zderzeniu z elektronem typu nieprzenikliwej kuli (np. atom helu zderzający się z elektronem o energii mniejszej od 4 eV), moc wypromieniowana wynosi:

$$dP_{\omega} = 3,9 \cdot 10^{-62} N N_a T^{3/2} F(A) d\omega \quad [\text{Wm}^{-3}]. \quad (16)$$

N_a oznacza tutaj koncentrację atomów, zaś A oznacza odległość ekranowania przez związane elektrony. Funkcja $F(A)$ dla helu równa się w przybliżeniu jedności.

Porównanie równania (12) z równaniem (16) mówi nam o znaczeniu promieniowania hamowania w częściowo zjonizowanych gazach, pochodzącego od zderzeń elektron-jon ($e-j$) oraz pochodzącego od zderzeń elektron-atom ($e-a$). Dla stosunku obu rodzajów emisji otrzymujemy:

$$[dP_{\omega}]_{e-a} / [dP_{\omega}]_{e-j} \approx 10^{-11} T^2 (N_a / N_i G). \quad (17)$$

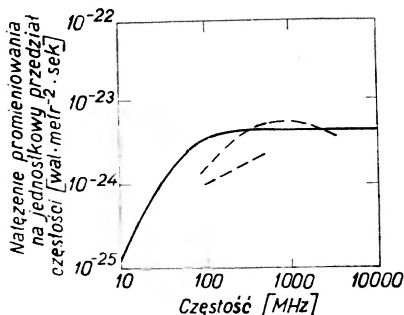
Typowe wyładowanie jarzeniowe wytworzone w warunkach laboratoryjnych posiada następujące dane charakterystyczne: T zawiera się pomiędzy 10^4 — 10^5 °K, zaś $N_i / N_a < 10^{-2}$. W takich wyładowaniach natężenie promieniowania hamowania ze zderzeń elektron-atom znacznie przewyższa natężenie pochodzące ze zderzeń elektron-jon. Jeżeli jednak przerwiemy wyładowanie, elektrony ochładzają się gwałtownie do temperatury pokojowej, wtedy równanie (17) wskazuje nam, że promieniowanie hamowania ze zderzeń elektron-jon może przewyższać promieniowanie ze zderzeń elektron-atom.

Zaniedbywaliśmy dotąd absorpcję własną promieniowania przy przejściu przez plazmę. Obecnie zbadamy przy pomocy równań (7) i (13), jak absorpcja własna zmienia widmo emisji. Dla przykładu [13], obliczymy strumień promieniowania F_{ω} ($F_{\omega} = \int 2I_{\omega} d\Omega$, gdzie Ω jest kątem bryłowym obejmującym plazmę, w którego wierzchołku znajduje się obserwator) od fikcyjnego obiektu pozaziemskiego. Przyjmujemy $T = 1,2 \cdot 10^4$ °K, $\Omega = 3,4 \cdot 10^{-4}$ sterad. oraz iloczyn $NN_i L = 3,9 \cdot 10^{32} \text{ m}^{-5}$, gdzie L jest długością drogi promienia w plazmie. Ładunek jonów przyjmujemy $Z = 1$.

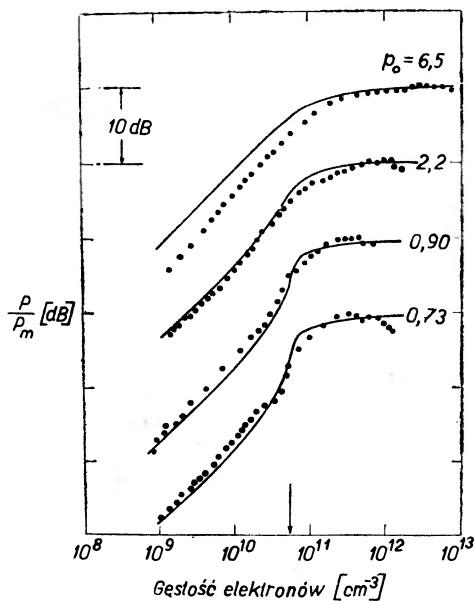
Linia ciągła na rys. 5 przedstawia widmo emisyjne obliczone dla pozaziemskiego obiektu. Przy wysokich częstościach absorpcja własna jest zaniedbywalna i otrzymujemy promieniowanie, sumując po poszczególnych zderzeniach binarnych. W miarę jak częstość maleje, absorpcja własna staje się coraz silniejsza i emisja zbliża się do granicy ciała doskonale czarnego. Ogólny kierunek takiej zależności jest potwierdzony przez obserwacje [14]. Linie kreskowane na rys. 5 przedstawiają widma dwóch mgławic gazowych. Znając roz-

miary i odległości źródeł można by wnioskować o średnich gęstościach i temperaturach elektronów.

Rys. 6 [15] przedstawia natężenie emisji jako funkcję gęstości elektronów, mierzone przy stałej częstotliwości 3000 MHz. Źródłem promieniowania hamowania



Rys. 5. Widmo radiowe promieniowania hamowania ——— obliczone dla hipotetycznej mgławicy. - - - - - wyniki pomiarów dla dwóch różnych mgławic [13], [14]

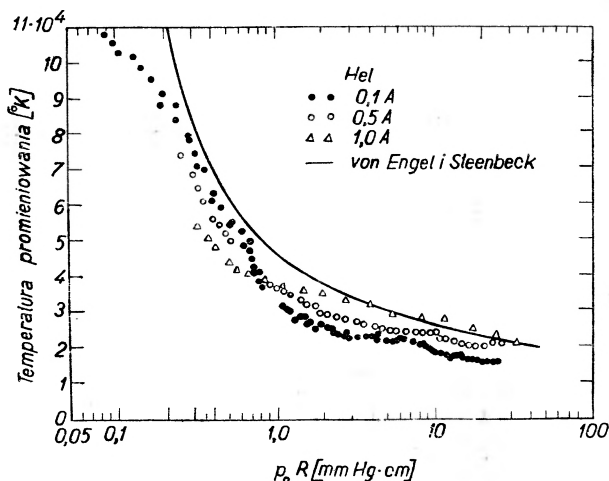


Rys. 6. Natężenie promieniowania hamowania wysyłanego przez zorzę dodatnią wylądowania pod stałym napięciem jako funkcja gęstości elektronów. ····· pomiary; ——— teoria. Ciśnienie gazu podano w mm Hg. Krzywe są przesunięte względem siebie o 10 db.

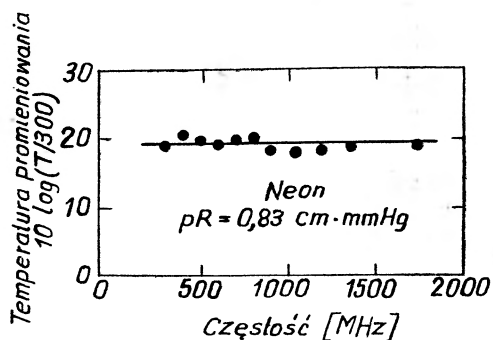
$$P_m = (1 - \Gamma) B(\omega, T)$$

jest tutaj odcinek zorzy dodatniej wylądowania jarzeniowego w helu pod stałym napięciem zasilającym. Zmierzone natężenie jest podane w formie znormalizowanej do natężenia $P_m = (1 - \Gamma) B(\omega, T)$. P_m jest natężeniem promieniowania plazmy całkowicie nieprzezroczystej ($\alpha_\omega L \gg 1$ patrz równania (9) i (10)). Przy niskich gęstościach elektronów natężenie promieniowania wzrasta liniowo z gęstością tak, jak to powinno być, gdy absorpcja własna jest zaniedbywalna

i źródłem promieniowania są zderzenia elektronów z atomami. Zgodność z teorią jest zadowalająca. Należy zwrócić uwagę na nagły wzrost emisji w pobliżu granicy P_m przy dużych gęstościach. Wzrost ten zachodzi w pobliżu gęstości, dla której $\omega_p/\omega \approx 1$. Pionowa strzałka na rys. 6 wskazuje wartość N , przy której $\omega_p/\omega = 1$. Dyskusję tego zjawiska odłożymy na później. Jest ono rezul-



Rys. 7. Porównanie zmierzonej temperatury promieniowania z obliczoną temperaturą elektronów (—), dla wyładowania w helu przy trzech wartościach prądu. $R = 1,25$ cm jest promieniem rury w której zachodzi wyładowanie



Rys. 8. Temperatura promieniowania jako funkcja częstotliwości, przy której wykonano pomiary [18] (Neon)

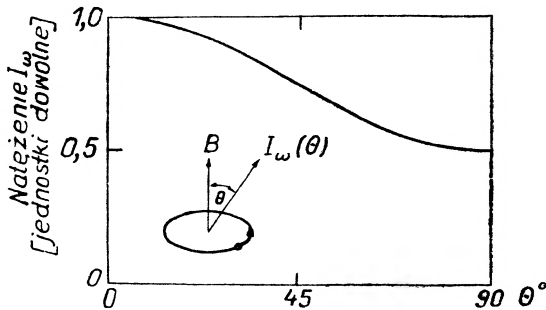
tatem makroskopowych własności plazmy i nie daje się wytłumaczyć na gruncie prostego sumowania po zderzeniach dwu ciał.

Założenie równowagi termicznej, które zostało wprowadzone w części IIA, pozwala nam zrównać temperaturę promieniowania zdefiniowaną prawem Plancka z temperaturą elektronów. Rys. 7 i 8 są próbą usprawiedliwienia tego rodzaju założenia. Na rys. 7 [16] porównano zmierzoną temperaturę promieniowania z przewidzianą temperaturą elektronów, dla odcinka zorzy dodatniej wyładowania w helu. Wyniki pomiarów pozostają również w dobrej zgodności

z pomiarami temperatury elektronów wykonanymi przy użyciu sondy Langmuira [17]. Na rys. 8 pokazano [18], że temperatura promieniowania jest niezależna od częstotliwości. Fakt ten podtrzymuje poprawność przedstawionego modelu emisji.

C. Emisja cyklotronowa

Promieniowanie hamowania jest procesem, który zachodzi w ciągu krótkiego czasu, w jakim elektron przebywa w pobliżu jonu lub atomu, podczas gdy emisja cyklotronowa nie jest procesem typu zderzeniowego i zachodzi pomiędzy



Rys. 9. Rozkład kątowy emisji cyklotronowej zimnego elektronu

zderzeniami. Jej źródłem jest orbitalne przyśpieszenie elektronu w polu magnetycznym. Emisja cyklotronowa jonów nie posiada żadnego znaczenia z powodu dużej masy jonów.

Dla elektronów o energiach mniejszych niż kilkaset elektronowoltów, emisja cyklotronowa koncentruje się w jednej linii spektralnej, której częstość kołowa jest równa częstości orbitalnej elektronów, $\omega_b = eB/m$ (B oznacza natężenie pola magnetycznego). W przeciwieństwie do promieniowania hamowania, emisja cyklotronowa jest anizotropowa i w ogólności spolaryzowana eliptycznie. Jeżeli obserwator rejestruje całkowite promieniowanie pod różnymi kątami θ , względem kierunku pola magnetycznego, stwierdzi on, że emisja jest maksymalna w kierunku B i że spada do połowy maksymalnej wartości w kierunku prostopadłym do B (patrz rys. 9) [19]. Emisji cyklotronowej nie obserwuje się, jeżeli antena zamiast przyjmować całkowite promieniowanie jest tak skierowana, aby odbierać tylko tę składową wektora elektrycznego, która jest równoległa do B . Dla emisji $P(\theta)$ mamy:

$$dP_{\omega}(\theta) = (e^2 \omega_b^2 / 16\pi^2 \epsilon_0 c) (NkT/mc^2) (1 + \cos^2 \theta) \quad [\text{Wm}^{-3} \text{sterad}^{-1}]. \quad (18)$$

Całkowitą moc promieniowaną we wszystkich kierunkach możemy otrzymać z równania (18) lub z klasycznej formuły $P = [e^2/6\pi\epsilon_0 c^3] a^2$, gdzie a jest przyśpieszeniem elektronu na jego kołowej orbicie. W wyniku otrzymujemy:

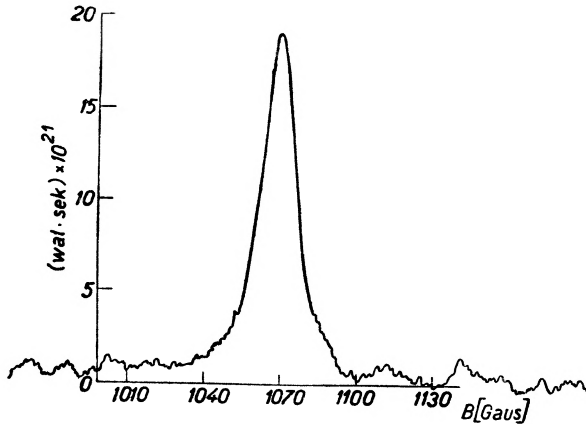
$$P = 5,3 \cdot 10^{-32} NB^2 T \quad [\text{Wm}^{-3}], \quad (19)$$

gdzie B podane jest w gausach.

Pod kątem widzenia strat energii reaktora termojądrowego, emisja cyklotronowa przewidziana równaniem (19) jest bardzo silna. Jeżeli cząstki naładowane plazmy są związane siłami magnetycznymi, to wymagana wartość pola magnetycznego dana jest wzorem $B^2/2\mu_0 \approx 2NkT$. Podstawiając tę wartość pola magnetycznego do równania (19) otrzymujemy:

$$P = 3,8 \cdot 10^{-52} N^2 T^2 \quad [\text{Wm}^{-3}]. \quad (20)$$

Zależność P od kwadratu gęstości cząstek naładowanych, zgodnie z równaniem (20), jest taka sama jak dla promieniowania hamowania (patrz równanie (15)) i jest również taka sama jak dla produkcji mocy termojądrowej. Dla temperatur elektronów przekraczających 5 keV, emisja cyklotronowa przewyższa promieniowanie hamowania i przewyższa produkcję mocy D—D



Rys. 10. Wynik pomiaru cyklotronowej linii emisyjnej [20] przy braku absorpcji własnej. (Nieregularności krzywej są spowodowane szumami odbiornika)

we wszystkich temperaturach. Gdyby nie było innych efektów, termojądrowy generator mocy z użyciem deuteru jako paliwa nie mógłby w ogóle pracować. Na szczęście, tylko część mocy promieniowania, przewidzianej równaniem (20), ucieka poza obszar plazmy. Problem ten zostanie przedyskutowany w części IID.

Rys. 10 przedstawia typowy wynik pomiaru cyklotronowej linii emisyjnej [20] nałożonej na kontinuum promieniowania hamowania. Linie tę otrzymano przez poddanie zorzy dodatniej słabego wyładowania w helu działaniu jednorodnego osiowego pola magnetycznego o natężeniu około 1000 gausów. Promieniowanie było odbierane przy częstotliwości 3000 MHz, w warunkach zanedbywalnej absorpcji własnej.

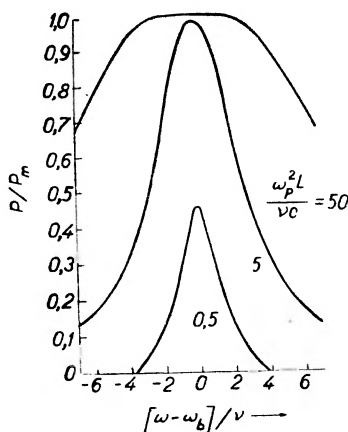
Podobnie jak w spektroskopii optycznej, analiza cyklotronowej linii emisyjnej dostarcza dużo informacji. Całkowita energia zawarta w linii daje nam ciśnienie elektronów NkT . Ogólnie, linia jest poszerzona przez dwa efekty: (a) zderzenia elektronów z jonami i atomami, w wyniku których rozkład widmowy przyjmuje postać:

$$dP_{\omega}(\theta) = (kT\omega^2 d\omega / 16\pi^3 c^3) (\omega_p^2 \nu) \times ((\omega - \omega_b)^2 + \nu^2)^{-1} (1 + \cos^2 \theta), \quad (21)$$

gdzie ν jest częstością przekazywania pędu dla zderzeń elektronów z atomami¹: b) poszerzenie dopplerowskie pierwszego rzędu, które pochodzi od ruchów termicznych elektronów. Efekt ten nadaje linii kształt gaussowski:

$$dP \sim \exp\left(-mc^2/2kT\right)\left\{\frac{\omega - \omega_b}{\omega_b \cos \theta}\right\}^2. \quad (22)$$

Stąd, jeżeli (a) dominuje, szerokość linii daje nam częstość zderzeń, jeżeli zaś dominuje (b) szerokość daje nam temperaturę elektronów.



Rys. 11. Wpływ absorpcji własnej na emisję cyklotronową z plazmy o małej gęstości, dla różnych wartości $\omega_p^2 L / \nu c$

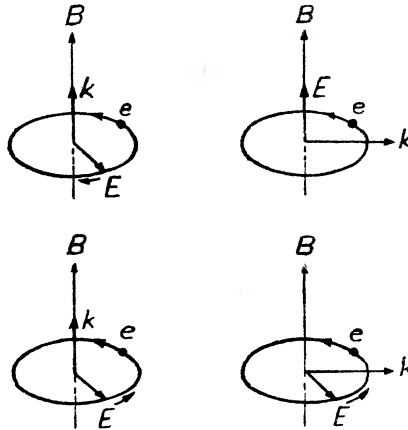
Absorpcja własna emisji cyklotronowej jest ważna dla zrozumienia roli tego promieniowania w ogólnej stracie energii przez plazmę. Dla bardzo rozrzedzonej plazmy ($\omega_p / \omega_b \ll 1$) współczynnik absorpcji α_ω znajdujemy z prawa Kirchhoffa oraz ze związków (21) i (22), natomiast natężenie promieniowania I_ω z równania (7). Jeżeli grubość optyczna $\alpha_\omega L$ rośnie, dzięki wzrostowi L lub ω_p , natężenie w wierzchołku linii cyklotronowej rośnie aż osiągnie wartość natężenia promieniowania ciała doskonale czarnego $B(\omega, T)$. Dalszy wzrost $\alpha_\omega L$ powoduje poszerzenie się linii. Zostało to przedstawione na rys. 11 dla takiego przypadku, w którym kształt linii jest określony przez zderzenia (patrz równanie (21)).

Dla gęstej plazmy nie stosują się równania (21) i (22) i współczynnik absorpcji musi być znaleziony na podstawie starannej analizy charakterystyk rozchodzenia się promieniowania w plazmie, dla obu rodzajów polaryzacji promienia (czasami zwanego zwyczajnym lub nadzwyczajnym) [20]—[22].

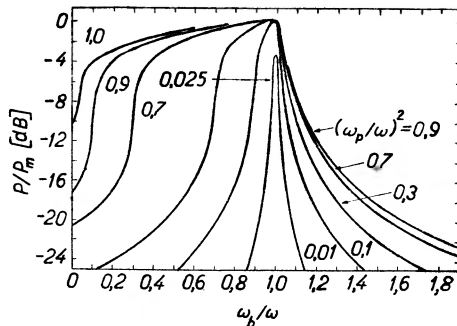
Rys. 12 przedstawia polaryzację obu rodzajów fal, dla dwóch kierunków rozchodzenia: wzdłuż pola magnetycznego ($\theta = 0$) i prostopadle do pola magnetycznego ($\theta = 90^\circ$). Dla $\theta = 0$ oba rodzaje fal są spolaryzowane kołowo; jedna

¹ Przyp. tłumacza. Częstość przekazywania pędu $\nu = \nu_c(1 - \cos \theta)$, gdzie ν_c jest częstością zderzeń, zaś średniowanie dokonuje się po kącie rozproszenia θ z uwzględnieniem różniczkowego przekroju czynnego na elastyczne rozpraszanie [35].

z fal obraca się zgodnie z kierunkiem obiegu elektronu i wykazuje rezonans cyklotronowy, druga obraca się w przeciwnym kierunku i nie ulega zbyt niemu zakłóceniu przez pole magnetyczne. Dla $\theta = 90^\circ$ wyróżniamy znowu dwa rodzaje fal; pierwsza posiada wektor elektryczny równoległy do pola magnetycznego i dzięki temu pozostaje całkowicie niezakłócona obecnością pola



Rys. 12. Polaryzacja dwóch fal charakterystycznych rozchodzących się równoległe i prostopadle względem B ; k jest wektorem falowym

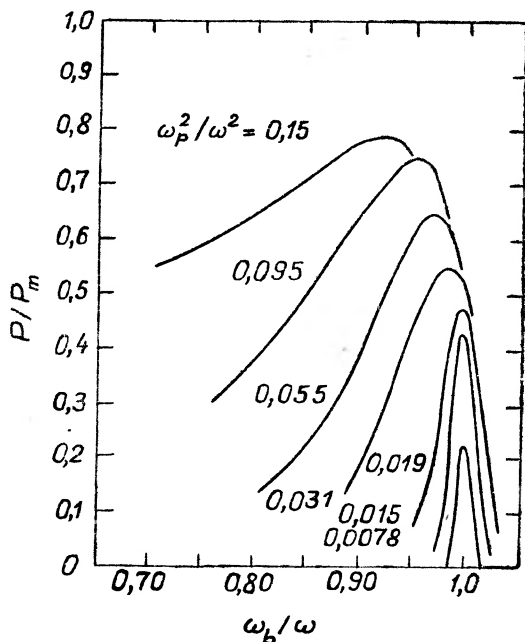


Rys. 13. Widmo emisji cyklotronowej jako funkcja gęstości elektronów dla kierunku rozchodzenia się wzdłuż B . Grubość płytki plazmowej $L = 0,11\lambda$; $\nu/\omega = 0,01$; λ oznacza długość fali w próżni

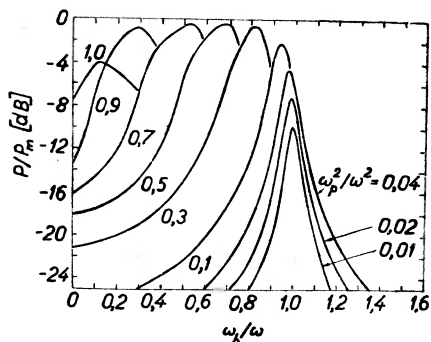
magnetycznego. Druga fala posiada wektor elektryczny obracający się w płaszczyźnie prostopadłej do pola magnetycznego, jest więc zarówno falą podłużną, jak i poprzeczną względem kierunku rozchodzenia. Ponieważ fala ta posiada składową podłużną, może ona modulować gęstość elektronów. Obok siły magnetycznej elektron zostaje poddany dodatkowo działaniu zmiennej siły pochodzącej od zmiennego ładunku przestrzennego. W rezultacie częstość cyklotronowej linii emisyjnej ulega przesunięciu od częstości $\omega = \omega_b$ do częstości danej w przybliżeniu wzorem $\omega^2 = \omega_p^2 + \omega_b^2$.

Rys. 13 przedstawia zmianę kształtu linii cyklotronowej wraz z rosnącą gęstością elektronów, dla kierunku rozchodzenia się fal wzdłuż pola magne-

tycznego. Obliczenia przeprowadzono dla jednorodnej płytki plazmowej o grubości L i dla pola magnetycznego zorientowanego wzdłuż kierunku L . Zaniedbano odbicie na granicach plazmy. W miarę wzrostu ω_p/ω linia rozszerza się asymetrycznie (porównaj z rys. 11), aż w końcu znika w kontinuum ciała dosko-



Rys. 14. Wyniki pomiarów emisji cyklotronowej przy różnych gęstościach elektronów [20]. Kierunek rozchodzenia prostopadły do B . $P_0 = 0,05$ mm Hg, $L = 0,1\lambda$



Rys. 15. Emisja cyklotronowa dla kierunku rozchodzenia prostopadłego do B . $L/\lambda = 0,11$, $\nu/\omega = 0,03$

nale czarnego dla $\omega_p/\omega \approx 1$. Przy dużych gęstościach promieniowanie cyklotronowe jest w pewnym sensie uwięzione i w najlepszym razie stanowi dodatkowy mechanizm mieszania się energii w plazmie.

Pomiary [20], wykonane na zorzy dodatniej wyładowania pod stałym napięciem, przedstawione na rys. 14 pozostają w jakościowej zgodności z obliczeniami przedstawionymi na rys. 15. Rys. 15 przedstawia wyniki obliczeń

natężenia promieniowania dla kierunku rozchodzenia prostopadłego do pola magnetycznego. Z wyżej wymienionych przyczyn linia spektralna przesuwana się ku większym częstościom w miarę wzrostu stosunku ω_p/ω_b , przy czym równocześnie poszerza się i wreszcie znika w widmie ciała doskonale czarnego.

D. Emisja cyklotronowa wysoko energetycznych elektronów

Gdyby emisja cyklotronowa elektronów o wyższych energiach była ograniczona do częstości bliskich częstości cyklotronowej (względnie plazmowej), tak jak to znaleziono w przypadku zimnych elektronów, wówczas duża ilość energii promienistej powstającej wewnątrz reaktora termojądrowego (patrz równanie 20) nie byłaby istotna z punktu widzenia równowagi pomiędzy szybkością produkcji energii a szybkością strat przez promieniowanie. Reaktory te mają działać przy dużych gęstościach elektronów ($\omega_p/\omega_b > 1$). W tym wypadku, jak pokazano w rozdziale IIC, promieniowanie nie może uciec swobodnie z plazmy. Całkowite promieniowanie składać się więc będzie z promieniowania ciała doskonale czarnego w zakresie częstości od zera do $\omega \approx \omega_p$ i z promieniowania hamowania w zakresie częstości od $\omega \approx \omega_p$ do $\omega = \infty$. Tym niemniej nawet dla elektronów relatywistycznych o niezbyt wysokich energiach większość promieniowanej energii zawiera się w obszarze wyższych harmonicznych częstości orbitalnej elektronu. Dla temperatury elektronów 25 keV ($3 \cdot 10^8$ °K), 50% energii cyklotronowej zawarte jest w wyższych harmonicznych; dla elektronów o temperaturze 50 keV, w przybliżeniu 94%. Fakt ten zmienia znacznie nasze poprzednie rozważania dotyczące strat energetycznych urządzeń termojądrowych. Równowaga pomiędzy stratami na promieniowanie hamowania a produkcją energii jądrowej (patrz rys. 4) staje się wątpliwa. Główny problem stanowi teraz emisja cyklotronowa przy wyższych harmonicznych [9], [23], [24], [25], [26].

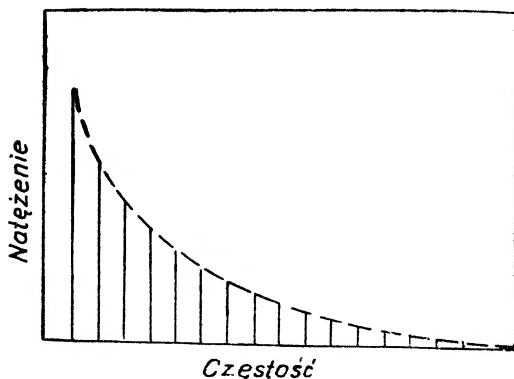
Pojedynczy elektron, poruszający się z prędkością v , promieniuje energię w nieskończonym szeregu n -tych harmonicznych jego częstości orbitalnej. Natężenie emisji przy częstości kołowej ω wynosi:

$$\eta_{\omega}^{(0,x)}(\beta, \theta) = (e^2 \omega^2 / 8\pi^2 \varepsilon_0 c) \times \sum_{n=1}^{\infty} A_n^{(0,x)}(\beta, \theta) \delta[n\omega_b(1 - \beta^2)^{1/2} - \omega], \quad (23)$$

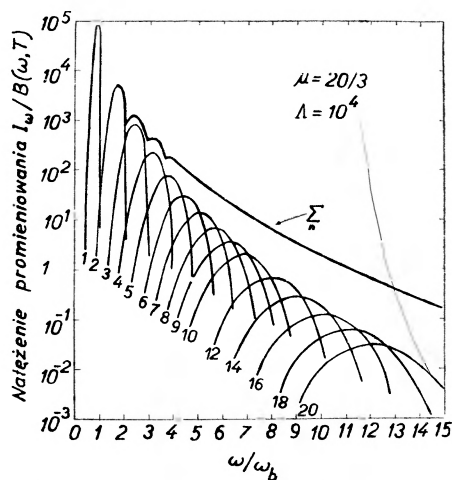
gdzie $\beta = v/c$, A_n jest bezwymiarowym parametrem, który określa natężenie emisji; $\omega_b = eB/m$, gdzie m oznacza obecnie masę spoczynkową elektronu. Natężenie dla wyższych harmonicznych maleje bardzo szybko ze wzrostem liczby porządkowej n , kolejnej składowej harmonicznej (patrz rys. 16). Emisja jest skupiona w wąskim stożku, którego oś tworzy kąt 90° z kierunkiem pola magnetycznego. Stożek ten zwęża się w miarę przechodzenia ku wyższym składowym harmonicznym. Dla elektronów o energiach nie przekraczających kilku elektronowoltów i dla kąta $\theta = 90^\circ$ można wyliczyć na podstawie równania (23) emisję

przypadającą na jeden elektron, używając następujących przybliżeń dla A_n : $A_n^{(0)} = 0$; $A_n^{(x)} = [n^{2n}/(2n+1)!]\beta^{2n}$.

Sumując równanie (23) po wszystkich elektronach plazmy możemy otrzymać charakterystyki widmowe emisji cyklotronowej. Widmo przedstawione na rys. 17 zostało policzone dla następujących wartości liczbowych wielkości



Rys. 16. Szczyt rozkładu natężeń poszczególnych składowych harmonicznych dla emisji cyklotronowej pojedynczego elektronu o niskiej energii ($v^2/c^2 \ll 1$). Linie pionowe odpowiadają składowym harmonicznym



Rys. 17. Widmo emisji cyklotronowej plazmy o średniej energii elektronów 75 keV ($\mu \equiv mc^2/\bar{u} = 20/3$, $T = 50$ keV). Parametr $\Lambda \equiv \omega_p^2 L / \omega b c = 10^4$ określa gęstość elektronów i natężenie pola magnetycznego. Zaniedbano absorpcję własną

związanych z plazmą: równomierna płytka o grubości $L = 1$ m umieszczona w polu magnetycznym o natężeniu 10 000 gausów i skierowanego równolegle do powierzchni płytki. Gęstość elektronów przyjęto w przybliżeniu równą $10^{14}/\text{cm}^3$, zaś temperaturę elektronów 50 keV. Liczby te odpowiadają w przybliżeniu warunkom panującym w reaktorze, którego ciśnienie kinetyczne cząstek naładowanych $2NkT$ skierowane na zewnątrz jest zrównoważone ciśnieniem magnetycznym $B^2/2\mu_0$ skierowanym do wewnątrz. Na rys. 17, krzywe ozna-

ezone wskaźnikami 1, 2, 3, ... przedstawiają emisję dla pojedynczych harmonicznych. Szerokości tych krzywych są wynikiem poszerzenia Dopplera drugiego rzędu, które powstaje wskutek relatywistycznych zmian masy elektronu. Całkowitą emisję przy danej częstotliwości otrzymujemy składając przyczynki od wszystkich harmonicznych. Emisja ta przedstawiona jest górną krzywą na rys. 17. Dla częstotliwości $\omega/\omega_b > 3$ poszczególne harmoniczne nakładają się tak silnie, że wypadkowa natężenia emisji jest opadającą monotonicznie funkcją częstotliwości.

Zaniedbaliliśmy absorpcję własną, która zabrania całkowitemu natężeniu emisji przekroczyć granicę ciała doskonale czarnego ($I_\omega/B(\omega, T) = 1$ na rzędnej wykresu na rys. 17). W ten sposób plazma jako ciało doskonale czarne, promieniuje, w zakresie częstotliwości od częstotliwości $\omega = 0$ do pewnej charakterystycznej częstotliwości ω^* . Ta częstota charakterystyczna (w naszym przypadku $\omega^* = 112\omega_b$) jest funkcją energii elektronów, gęstości i rozmiarów plazmy. Dla częstotliwości większych niż ω^* promieniowanie cyklotronowe może opuszczać plazmę niemal swobodnie. Wygodnie jest zdefiniować granicę pomiędzy oboma formami emisji jako $a(\omega = \omega^*)L = 1$. Otrzymujemy stąd, dla całkowitej emisji cyklotronowej z jednostki powierzchni plazmy:

$$I = \int_0^{\infty} B(\omega, T)[1 - \exp(-a_\omega L)]d\omega \approx \int_0^{\omega^*} B(\omega, T)d\omega + L \int_{\omega^*}^{\infty} B(\omega, T)a_\omega d\omega. \quad (24)$$

Drugi człon w równaniu (24) przedstawia swobodną emisję promieniowania cyklotronowego dla częstotliwości $\omega > \omega^*$. Ponieważ promieniowanie to maleje niemal eksponencjalnie ze wzrostem częstotliwości, w dalszym ciągu człon ten pominiemy. Całkowanie równania (10) prowadzi do wartości strat energii rzędu $kT(\omega^*)^3/24\pi^3c^2$ [Wm⁻²]. W reaktorze termojądrowym suma powyższej straty energii i straty na promieniowanie hamowania nie powinna przekraczać mocy wytwarzanej w reakcjach termojądrowych.

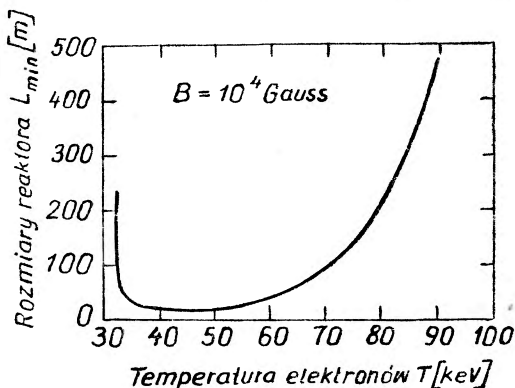
Widzimy więc, że emisja cyklotronowa określa najmniejsze rozmiary termojądrowego generatora mocy. Emisja cyklotronowa jest w głównej mierze proporcjonalna do powierzchni, podczas gdy wytworzona energia jądrowa i promieniowanie hamowania są efektami objętościowymi. Dla plazmy, której parametry uprzednio wybraliśmy i dla reakcji $d-d$, najmniejszy rozmiar plazmy L_{\min} wypada rzędu kilku metrów [9]. Rysunek 18 przedstawia wykres L_{\min} jako funkcję temperatury elektronów, przy ustalonej wartości pola magnetycznego 10^4 gausów i dla gęstości elektronów danej związkamiem $2NkT = B^2/2\mu_0$.

Nadmierne rozmiary reaktora przewidziane powyższymi obliczeniami wydają się dość odstrasające. Sugerowano zastosowanie zwierciadeł [24] w celu odbicia promieniowania w kierunku plazmy. Mogą one dopomóc tylko częściowo, ponieważ zwierciadła te działają wydajnie tylko w tym obszarze częstotliwości, w którym plazma jest dostatecznie dobrym absorbentem.

Liczne ponowne próby oszacowania wartości L_{\min} wykazują duże rozbieżności. Najnowsze obliczenia [27] przewidują następujące rozmiary dla reaktora zawierającego plazmę elektronową o temperaturze 40 keV:

$$L_{\min} \approx 10^4(1 - \Gamma_m)/\beta B, \quad (25)$$

gdzie L podano w cm, B oznacza natężenie pola magnetycznego w gausach, Γ_m jest współczynnikiem odbicia mocy dla zwierciadeł, zaś $\beta = 4NkT\mu_0/B^2$. Równanie (25) podaje nam najmniejszy rozmiar plazmy, który jest kilkaset



Rys. 18. Najmniejszy rozmiar reaktora pracującego z deuterem jako paliwem w funkcji temperatury elektronowej ($B = 10^4$ gausów, N dane jest wzorem $2NkT = B^2/2\mu_0$)

razy mniejszy niż ten, który odczytać można z wykresu na rys. 18 (dla $\beta = 1$ i $\Gamma_m = 0$). Główny powód tej rozbieżności pochodzi stąd, że przy wyprowadzaniu wzoru (25) użyto większych przekrojów czynnych dla reakcji termojądrowej. Czy te ostatnie najbardziej zachęcające obliczenia są najbliższe rzeczywistości, pozostaje problemem otwartym.

E. Makroskopowy model emisji szumów

Nasz model dla obliczenia emisji termicznej z plazmy jest ograniczony w dwojaki sposób: /1/ plazma musi być dostatecznie rozrzedzona, abyśmy mogli zaniedbać dyspersję i inne przestrzenne własności środowiska. /2/ Rozmiary plazmy muszą być dostatecznie duże w porównaniu z długością fali, aby zapewnić stosowalność optyki geometrycznej. Chociaż powoływaliśmy się na wyniki teoretyczne dla gęstej plazmy ($\omega_p/\omega > 1$) i opisywaliśmy pomiary energii szumów z plazmy o rozmiarach odpowiadających ułomkowi długości fali, to jednak nie wyjaśniliśmy, w jaki sposób zostały przeprowadzone obliczenia.

Z założenia /1/ wynika, że elektrony, które oscylują we własnym polu elektromagnetycznym, nie oddziałują wstecznie na pole. Tym niemniej, elektrony oscylują nie w fazie z falą elektromagnetyczną i pola, które od nich pochodzą, mogą oddziaływać silnie z pierwotnym promieniowaniem, szczególnie w przypadku, kiedy zmienne prądy przewodzenia ładunków staną się porównywalne

co do wartości z prądami przesunięcia fal. Oddziaływanie to staje się znaczne przy częstościach mniejszych lub równych częstości plazmowej ω_p . Innymi słowy, założenie /1/ wymaga, aby współczynnik załamania plazmy nie odbiegał znacznie od jedności.

Nasze poprzednie równanie podstawowe (4) ważne jest tylko dla rozrzedzonych środowisk o dostatecznie małym współczynniku absorpcji. W szczególności, pisząc współczynnik załamania w postaci $\mu + i\chi$ znajdujemy, że równanie (4) jest słuszne w wypadku odrzucenia członów rzędu $(\chi/\mu)^2$ i wyższych. W pobliżu $\omega = \omega_p$, $\mu \rightarrow 0$ i warunek ten nie jest spełniony.

Założenie /2/ i technika otrzymywania toru promienia (równania (1), (2), (3)) są pożyteczne w odniesieniu do plazmy o rozmiarach astronomicznych. Są one zbyt grube w zastosowaniu do plazmy o rozmiarach poprzecznych rzędu kilku długości fali, zawierającej duże gradienty temperatur i gęstości, kiedy znaczna staje się dyfrakcja na powierzchniach ograniczających. Pojęcie toru promienia, będące koncepcją czysto geometryczną, jest stosowalne pod warunkiem [29]:

$$|(\lambda/8\pi\mu^2)(\partial\mu/\partial r)|^2 \ll 1, \quad (26)$$

gdzie λ oznacza długość fali w próżni. Widzimy więc, że gradient μ musi być mały, zaś μ nie powinno zmierzać do zera. W obecności stałego pola magnetycznego mamy dwa równania transportu typu równania (2), po jednym dla każdego rodzaju polaryzacji fali oraz dwa [30], [31] równania Kirchoffa postaci równania (4). Fale odpowiadające obu rodzajom polaryzacji rozchodzą się niezależnie od siebie, jeżeli gradienty gęstości elektronów są małe i jeżeli współczynniki załamania dla obu rodzajów fal dostatecznie różnią się między sobą. W przeciwnym wypadku sprzężenie pomiędzy obu falami prowadzi do znacznych komplikacji [29].

W pozostałej części tego rozdziału przedstawimy próby obejścia powyższych ograniczeń naszego modelu emisji, polegające na makroskopowym podejściu do zagadnienia [32] w przeciwieństwie do mikroskopowego lub jednozastkowego.

Pierwsze systematyczne próby w tym kierunku zostały podjęte przez Rytowa [28]. Przyjmuje się, że plazma zawiera mikroskopijne, fluktuujące elementy prądu osadzone w środowisku, którego uśrednione w czasie fizyczne własności, są określone za pomocą stałej dielektrycznej i przenikalności magnetycznej. Fluktuujące elementy prądu są źródłem niekoherentnego promieniowania elektromagnetycznego, które dochodzi do obserwatora. Promieniowanie to oblicza się z równań Maxwella oraz z warunków brzegowych, którym podlegają wektory pola. Równania Maxwella dla pól elektrycznego \mathbf{E} i magnetycznego \mathbf{H} w dowolnym miejscu wewnątrz izotropowego środowiska i dla promieniowania o częstości ω można zapisać w następujący sposób:

$$\nabla \times \mathbf{H} = i\omega\epsilon_0\mathbf{E} + \sigma\mathbf{E} + \mathbf{J} \quad (27)$$

i

$$\nabla \times \mathbf{E} = -i\omega\mu_0\mathbf{H}. \quad (28)$$

Symbolami ϵ_0 i μ_0 oznaczono tutaj stałą dielektryczną i przenikalność magnetyczną próżni, σ oznacza przewodnictwo plazmy przy częstościach radiowych (ogólnie jest to wielkość zespolona). Człon σE przedstawia prąd przewodzenia związany z ruchem swobodnych ładunków plazmy. J oznacza gęstość prądu elektrycznego elementarnych źródeł szumów. Ponieważ własności magnetyczne zjonizowanego gazu są często zaniebdywalne, w równaniu (28) przyjęto dla przenikalności magnetycznej przenikalność magnetyczną próżni μ_0 . W równaniach (27) i (28) daje się zauważyć brak wielkości zależnych od czasu oraz pojawienie się częstości ω . Obecność jednej częstości nie należy interpretować jako periodycznych zmian wielkości związanych z polem. Mamy tu do czynienia z wielkościami fluktuującymi, zaś E , H i J są Fourierowskimi składowymi funkcji zależnych od czasu.

Obecnie musimy dokonać pewnych założeń odnośnie do J . Dla określenia mocy szumów, wektor J nie jest sam w sobie wielkością interesującą. Do obliczenia wektora Poyntinga potrzebujemy średniej przestrzennej iloczynu wektora J w jednym elemencie plazmy przez wektor zespolony sprzężony do wektora J w elemencie sąsiadującym. Średnia przestrzenna jest dana wzorem:

$$\langle J_\alpha(\mathbf{r}') J_\beta^*(\mathbf{r}'') \rangle = 4kT \operatorname{Re}(\sigma) (d\omega/2\pi) \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''). \quad (29)$$

Korelacja wprowadzona funkcją $\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')$ jest stwierdzeniem przypadkowości fluktuacji prądów w sąsiadujących elementach objętości o wektorach wodzących \mathbf{r}' i \mathbf{r}'' . Innymi słowy, prąd w pewnym elemencie objętości zależy tylko od pola w tym samym elemencie. Obecność tensora jednostkowego $\delta_{\alpha\beta}$ mówi nam o braku korelacji pomiędzy składowymi ortogonalnymi α, β wektora gęstości prądu.

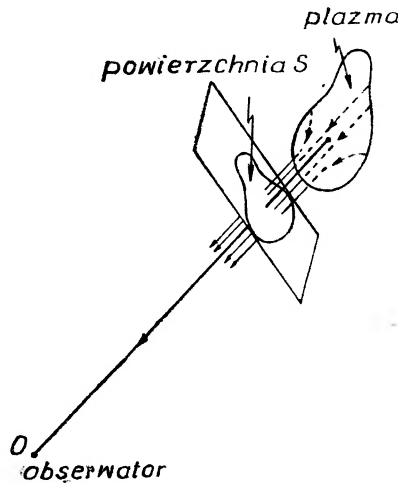
Temperatura T w równaniu (29) wynika z połączenia równań Maxwella z zasadą równowagi termodynamicznej (dla osiągnięcia tego połączenia Rytow użył równania (9)). Równanie (29) jest trójwymiarową formą twierdzenia Nyquista, które podaje związek pomiędzy fluktuacjami prądu a oporem przewodnika, który przenosi prąd. Widzimy także, że nie może być promieniowania bez rozpraszania (σ czysto urojone). Jest to inne sformułowanie prawa Kirchhoffa. Co więcej, ponieważ nie istnieje korelacja pomiędzy sąsiadującymi elementami prądu plazmy, σ i T mogą mieć niemal dowolnie duże gradienty przestrzenne.

Obliczenie wektora Poyntinga z równań (27), (28) i (29), wraz z właściwymi warunkami brzegowymi na powierzchniach plazmy, prowadzi do całkowitego rozwiązania dla emisji szumów z ośrodka. Obliczenia są trudne, ponieważ należy wykonać sumowanie po falach pochodzących od elementarnych prądów i falach rozproszonych na powierzchniach granicznych, rozchodzących się w środowisku rozpraszającym. Tym niemniej, jeżeli σ i T nie zależą od położenia, teoria prowadzi do następującego uogólnienia [33] prawa Kirchhoffa (które obecnie zastępuje optykę geometryczną równania (7)), stosowalnego do plazmy o dowolnych rozmiarach i dowolnie dużej dyfrakcji na brzegach:

moc szumów P (dla jednego rodzaju polaryzacji) odbierana w dużej odległości od plazmy (w tak zwanym obszarze Fraunhoffera) wynosi:

$$P_{\omega} = B(\omega, T) S A_{\omega} \quad [\text{W sek}] \quad (30)$$

S oznacza tutaj rzut powierzchni przekroju plazmy na płaszczyznę prostopadłą do kierunku obserwacji (patrz rys. 19). A_{ω} jest ułamkiem mocy zaabsorbowanej przez plazmę z próbnej fali płaskiej E_i, H_i , wypuszczonej z punktu obserw-



Rys. 19. Zależności pomiędzy położeniem obserwatora, plazmy i powierzchni S

tor. Określenie A_{ω} wymaga eksperymentu lub też znajomości rozwiązania na powierzchni granicznej dla fali płaskiej padającej na absorbujący dielektryk. A_{ω} dane jest wzorem:

$$A_{\omega} = \text{Re}(\sigma) \int_V |E|^2 dV / \int_S \text{Re}(\mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_i^*) \cdot d\mathbf{S}, \quad (31)$$

gdzie V jest objętością plazmy, zaś E jest natężeniem pola elektrycznego w dowolnym punkcie wewnątrz V . Jeżeli więc znamy przewodnictwo przy częstotliwości radiowej, obliczenie emisji z plazmy sprowadzi się do znalezienia E w obszarze plazmy. E można często przedstawić przy pomocy jednej lub więcej fal płaskich $E = E_0 \exp(i\omega t - i\mathbf{r} \cdot \mathbf{r})$ gdzie \mathbf{r} jest wektorem falowym. γ zależy od zespolonego przewodnictwa, zespolonego współczynnika załamania μ i zespolonej stałej dielektrycznej K poprzez związek:

$$(\lambda/2\pi)\gamma = \mu = K^{1/2} = (1 + \sigma/i\omega\epsilon_0)^{1/2}. \quad (32)$$

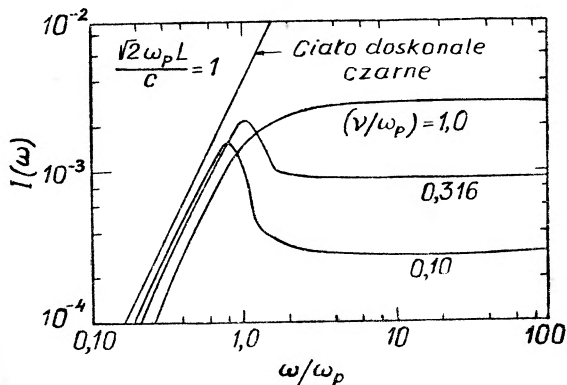
W przypadku dostatecznie dużych rozmiarów plazmy, takich aby można było zaniedbać wielokrotne wewnętrzne odbicia, E można przedstawić jedną falą płaską i wtedy z równań (30), (31), (32) otrzymujemy:

$$P_{\omega} = (1 - \Gamma) B(\omega, T) S (1 - \exp(-\alpha_{\omega} L)) \quad (33)$$

Γ oznacza współczynnik odbicia mocy, zaś α_ω dane jest wzorem:

$$\alpha_\omega = (4\pi/\lambda) \text{Im} K^{1/2} = (4\pi/\lambda) \text{Im}(1 + \sigma/i\omega\epsilon_0)^{1/2}. \quad (34)$$

Równanie (33) rozpoznajemy jako nasz poprzedni rezultat wyprowadzony w części IIA przy użyciu optyki geometrycznej. Tym niemniej, współczynnik absorpcji dany równaniem (34) został wyprowadzony ze stałej dielektrycznej (lub przewodnictwa) plazmy a nie przez rozważanie elementarnych procesów absorpcji. Ponieważ wiemy, jak obliczyć przewodnictwo plazmy o dowolnie dużej gęstości ładunków, nie musimy się więc ograniczać do rozrzedzonych plazm o małej dyspersji.



Rys. 20. Widmo promieniowania hamowania wysyłanego przez płytkę plazmową obliczone na podstawie teorii makroskopowej; ν nie zależy od prędkości elektronów. I_ω jest wyrażone w jednostkach kT/L^2 . Grubość plazmy $L = c/2^{1/2} \omega_p$

Przewodnictwo plazmy wylicza się na podstawie równania Boltzmann [22], [34]. Dla zimnych elektronów:

$$\sigma = -(Ne^2/m) \int_0^\infty ((\nu - i\omega)/(\nu^2 + \omega^2)) \cdot (4\pi/3) (df/dv) v^3 dv, \quad (35)$$

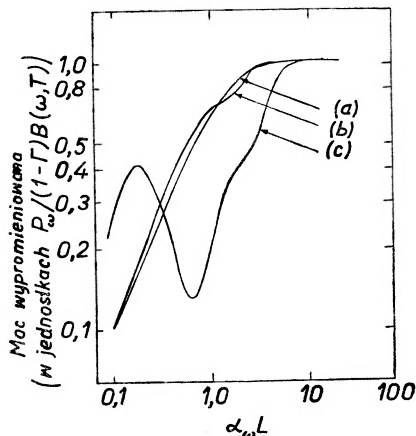
gdzie ν jest częstością przekazywania pędu w zderzeniach pomiędzy elektronem a atomem lub jonem, [35], $f(v)$ jest rozkładem prędkości elektronów, który musimy przyjąć w obecnych rozważaniach termicznej emisji szumów jako makswellowski. Jeżeli ν nie zależy od prędkości wówczas równanie (35) przyjmuje postać:

$$\sigma = (Ne^2/m)((\nu - i\omega)/(\nu^2 + \omega^2)). \quad (36)$$

Równanie to jest szeroko stosowane w radioastronomii przy obliczaniu szumów radiowych [2], [13]. Chociaż jest ono stosowalne do wypadków, kiedy ν jest stałe używa się go jednak stałe przyjmując dla ν odpowiednią zależność od temperatury elektronów.

Obecnie przedstawimy, jaki rodzaj wyniku otrzymuje się na podstawie teorii makroskopowej obliczając emisję w kierunku prostopadłym do powierzchni jednorodnej plazmowej płytki o grubości L . Rys. 20 przedstawia

wykres $P_\omega/(1-\Gamma)B(\omega, T)$, w funkcji częstości dla różnych częstości zderzeń. Widmo to jest niemal identyczne z widmem z rys. 5 z wyjątkiem wyróżniającego się ostrego maksimum w pobliżu częstości $\omega_p/\omega \approx 1$. Przy częstościach bliskich częstości własnej plazmy środowisko staje się silnie dyspersyjne, prędkość grupowa promieniowania zmierza do zera, współczynnik absorpcji silnie wzrasta i emisja zmierza szybko do emisji ciała doskonale czarnego. W rzeczywistości wąski przedział częstości w pobliżu ω_p okazał się pożytecznym dla określenia temperatury elektronów w całkowicie zjonizowanych plazmach o wysokiej temperaturze, otrzymanych w warunkach laboratoryjnych. Przy-



Rys. 21. Emisja w funkcji grubości optycznej; krzywa (a) została policzona na podstawie optyki geometrycznej, krzywe (b) i (c) zostały obliczone na podstawie równań Maxwella. Dla (b) przyjęto $\nu/\omega = 0,3$, L/λ ; dla (c) $\nu/\omega = 0,06$, $L/\lambda = 0,07$

czynny tego są następujące: jeżeli $\omega > \omega_p$ to promieniowanie hamowania jest bardzo słabe (patrz równanie (12)) i trudne do zmierzenia. Nawet gdyby można je było mierzyć (w ciągu krótkiego czasu życia współczesnych plazm termojądrowych), musielibyśmy jeszcze znać gęstość elektronów w celu obliczenia T . Jeżeli $\omega < \omega_p$, wówczas odbicia od brzegów są bardzo silne i emisja ciała doskonale czarnego jest silnie zmniejszona (patrz równanie (33)). Współczynnik odbicia jest zazwyczaj nieznan. Jednak dla $\omega \approx \omega_p$, Γ nie jest zbyt duże i można oszacować temperaturę z pojedynczego pomiaru mocy szumów $dP_\omega = kT\omega^2 d\omega/8\pi^3 c^2$.

Rys. 21 przedstawia emisję z płytki plazmowej w funkcji grubości optycznej $\alpha_\omega L$ dla różnych wartości L i ν . Krzywa (a) została policzona w przybliżeniu optyki geometrycznej (33); pozostałe krzywe zostały obliczone z dokładnych równań (30) i (31). Oscylacje krzywych są wynikiem wzajemnej interferencji fal wewnątrznie odbitych pomiędzy powierzchniami płytki. Im większa jest głębokość plazmy oraz im większa wartość ν/ω (większa absorpcja na jednostkę długości drogi), tym dokładniej rozwiązanie ściśle przybliży się do rozwiązania optyki geometrycznej. Należy zauważyć, że dokładniejsze obli-

czenia oparte o optykę geometryczną, dane równaniem (8) i pokazane na rys. 2, nie uwzględniają interferencji i podobnie nie wykazują oscylacji. Niemniej jednak rezultaty otrzymane z równania (8) i przedstawione na rys. 2 są pożyteczne. Stosują się one do plazmy o poszarpanych brzegach, których nierówności są w przybliżeniu większe od jednej długości fali i które dzięki temu wykazują tendencję do zniszczenia efektów interferencyjnych. Wyniki przedstawione na rys. 21 (b) i (c) odnoszą się do gładkich powierzchni granicznych.

W makroskopowym modelu emisji szumów z plazmy izotropowej częstość zderzeń $\nu(v)$ jest głównym parametrem fizycznym, który określa wielkość oraz zależność od temperatury promieniowania hamowania. Dla zderzeń elektron-atom $\nu(v)$ jest trudne do wyliczenia na drodze teoretycznej [37], podobnie jak trudne jest wyliczenie promieniowania hamowania z pomocą równania (16). Pomiarzy częstości zderzeń $\nu(v)$ i związanego z nią przekroju czynnego $Q(v) = \nu(v)/N_a v$ są robione od trzydziestu lat [35]. Chociaż nie ma dobrych pomiarów $\nu(v)$ dla zderzeń elektron-jon, jednak szereg wyliczeń jest osiągalny [38], [39].

Teoria przedstawiona powyżej dla wypadku emisji ze środowisk izotropowych została również opracowana częściowo, dla anizotropowej plazmy pozostającej pod działaniem zewnętrznego pola magnetycznego. W funkcji korelacyjnej danej równaniem (29) zastępujemy przewodnictwo skalarnie odpowiednimi elementami tensora przewodnictwa [40]. Niestety, redukcja otrzymanych równań do uogólnionego prawa Kirchhoffa dla wysyłanej mocy, podobnie jak to zostało zrobione dla izotropowej plazmy, nie jest możliwa. Stąd, każdy problem musi być obliczony przez dodawanie przyczynków do emisji od pojedynczych elementów prądu (co nie zostało jeszcze zrobione) lub też skorzystać należy z optyki geometrycznej tj. z równania (10) wraz ze współczynnikiem absorpcji $\alpha_{\omega}^{(0,2)}$ wyprowadzonym z elementów tensora przewodnictwa (tak jak to zostało zrobione przy obliczeniach dla rys. 13 i 15).

F. Promieniowanie pochodzące z tłumienia Landaua

Tłumieniem Landaua [41], [42] nazywamy mechanizm pobierania energii z fal plazmy przez elektrony, których prędkość termiczna jest bliska prędkości fazowej tych fal. Elektrony te są w pewnym sensie schwymane w jamę potencjalną fali. Elektrony, których prędkość jest nieco mniejsza niż prędkość fazowa fali, pobierają energię i są przyspieszane. Elektrony, które poruszają się szybciej tracą część swojej energii i prędkość ich zmniejsza się. Ponieważ w ogonie rozkładu makswellowskiego więcej jest powolnych elektronów niż szybkich, średnio biorąc, fala traci energię. Prawo Kirchhoffa wymaga, aby tłumieniu towarzyszyło promieniowanie, powstaje więc pytanie, czy sformułowanie przedstawione w części II.E zawiera również tłumienie Landaua. Odpowiedź brzmi — nie, ponieważ tłumienie Landaua jest zjawiskiem zespolonym, które zachodzi na charakterystycznej dla niego długości równej jednej

lub kilku długościom fali. Korelacja za pomocą funkcji delta, przyjęta w równaniu (29), wyklucza tego typu długozasięgowe oddziaływania.

Z założenia korelacji typu funkcji delta w równaniu (29) wynika, że prąd zmienny w pewnym punkcie jest tylko funkcją zmiennego pola w tym samym punkcie. Nietrudno wyobrazić sobie wyjątki od tego założenia. Rozważmy szybki elektron poruszający się po orbicie w polu magnetycznym. Rozmiar jego orbity może być porównywalny z długością fali, w szczególności dla częstości cyklotronowej, przy której prędkość fazowa fali jest znacznie mniejsza od prędkości światła w próżni. W tych warunkach prąd w jakimś punkcie staje się funkcją zarówno zmiennego pola w tym punkcie, jak i jego gradientu. Z uwzględnieniem tych efektów, równanie (29) zostało zmodyfikowane [43] do postaci:

$$\langle J_{\alpha}(\mathbf{r}')J_{\beta}^{*}(\mathbf{r}'') \rangle = 4kT(d\omega/2\pi)(2\pi)^{-3} \times \delta_{\alpha\beta} \int \operatorname{Re} \sigma(\omega, \mathbf{k}) \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')] d\mathbf{k}, \quad (37)$$

gdzie \mathbf{k} jest wektorem falowym dla fal w ośrodku.

Zauważmy, że w wypadku gdy przewodnictwo przy częstościach radiowych staje się niezależne od długości fali w plazmie, wówczas równanie (37) przechodzi w równanie (29). Tym niemniej, nasze rozwiązanie równania Boltzmanna dane związkami (35) nie zależy od długości fali w ośrodku, a więc rozwiązanie to nie może wykazywać zjawisk typu tłumienia Landaua. Człony zależne od długości fali nie są obecne w wyrażeniu dla przewodnictwa, ponieważ założyliśmy dla prostoty, że składowe pola elektrycznego i magnetycznego zmieniają się jak $\exp(i\omega t)$, zamiast jak $\exp(i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$. Jest to równoważne założeniu, że przesunięcie elektronu na skutek ruchu termicznego jest małe w porównaniu z długością fali w plazmie. Obliczenia przewodnictwa gazu elektronowego, które nie zawierają tego założenia, można znaleźć w [22], [44].

Promieniowanie pochodzące z tłumienia Landaua nie zostało zmierzone ani policzone. W nieobecności pola magnetycznego tłumienie Landaua polega na absorpcji energii z czysto podłużnej, elektrycznej fali plazmowej. Emisja poprzecznych fal elektromagnetycznych będąca wynikiem tego procesu absorpcji może zajść tylko w obecności jakiegoś mechanizmu, który transformuje energię fali podłużnej w energię rozchodzącej się fali elektromagnetycznej. Tego rodzaju mechanizmami są [45]—[48] gradienty gęstości elektronów lub temperatury a także fluktuacje gęstości. Wydajność takiej transformacji jest bardzo mała i obliczenia wskazują na to, że promieniowanie hamowania prawie zawsze przewyższa promieniowanie z tłumienia Landaua.

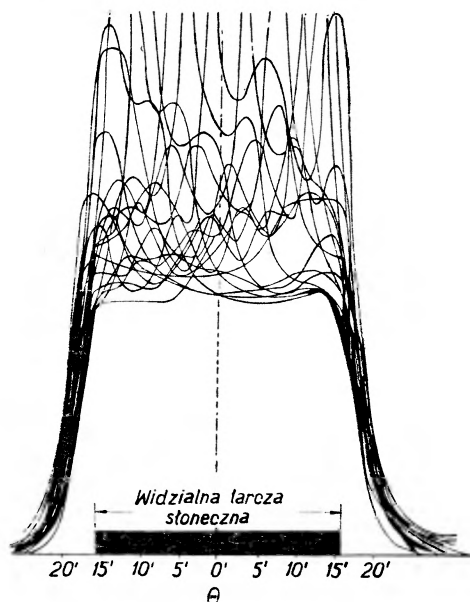
W obecności pola magnetycznego może zachodzić tłumienie Landaua dla rozchodzącej się fali elektromagnetycznej [49], ponieważ, jak sobie przypominamy (patrz rys. 12), fale mają składową podłużną względem kierunku rozchodzenia się. Transformacja tych fal w czysto poprzeczne fale elektromagnetyczne może być wydajnym procesem na brzegach i wówczas promieniowanie pochodzące od tłumienia Landaua może być znacznym [50].

III. Promieniowanie nietermiczne

Duża liczba zagadnień odnoszących się do problemu pochodzenia emisji termicznej wydaje się być zrozumiała. Osiągalny jest również zdrowy podkład teoretyczny dla interpretacji tego zjawiska. Problem emisji nietermicznej przedstawia się wręcz przeciwnie. Istnieje szereg hipotez dotyczących pochodzenia różnych form emisji nietermicznej obserwowanej z plazm pozaziemskich oraz z plazm wytworzonych w laboratorium. Dotychczasowe pomiary oraz większość interpretacji zostały zrobione przez radioastronomów. Nie przeprowadzono dotychczas kontrolowanych pomiarów w warunkach laboratoryjnych, pomimo że współczesne badania termojądrowe mogą dostarczyć odpowiedniej plazmy.

A. Promieniowanie z oscylacji plazmy

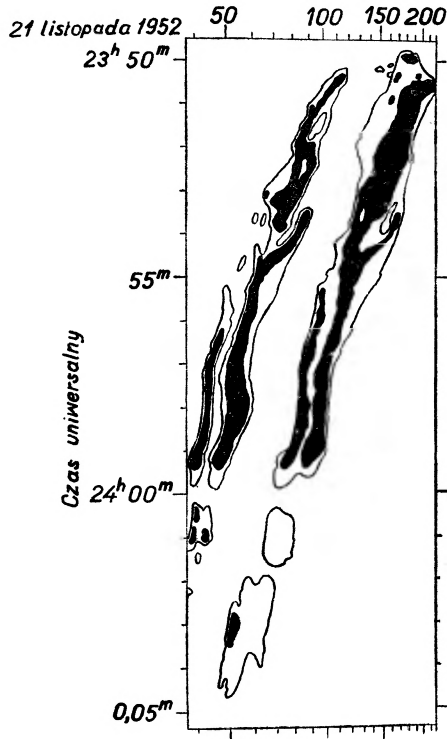
W rozdziale I wspomniano, że szczególny typ emisji nietermicznej charakteryzuje się wysokimi impulsami o krótkim czasie trwania. Rys. 22 służy jako



Rys. 22. Nalozone zapisy emisji słońca [51] mierzone przy częstotliwości 1420 MHz. Wysokie piki odpowiadają nietermicznej emisji. Dolna obwiednia odpowiada termicznej emisji „spokojnego” słońca

przykład tego typu promieniowania. Pokazano tutaj pewną liczbę identycznych skanningów natężenia promieniowania wykonanych w poprzek tarczy słonecznej przy częstotliwości 1420 MHz. Wysokie ostre maksima z poszczególnych jasnych części słońca przedstawiają niezrównoważone procesy emisyjne. Wyraźnie zaznaczająca się dolna obwiednia krzywych odpowiada promieniowaniu hamowania szumów „spokojnego” słońca. Impulsy radioszumów nie ograniczają

się tylko do plazmy pochodzenia pozaziemskiego. Są one obserwowane także przy urządzeniach termionuklearnych [52]. Rys. 23 przedstawia widmo częstotliwości [51] jednego typu wybuchów obserwowanych w czasie silnej aktywności słońca. Ciemne powierzchnie są powierzchniami stałej mocy szumów. Widzimy, że w każdej chwili emisja zachodzi w dwóch pasmach różniących się w częstotłość



Rys. 23. Dynamiczne widmo wybuchu słonecznego przedstawione liniami stałego natężenia [51]. (Natężenie na jednostkę częstotliwości przedstawione ciemną powierzchnią wynosi w przybliżeniu 10^{-20} W/m² sek)

czynnikiem 2. Silne podobieństwo widm w obu pasmach wskazuje na to, że szумы pochodzą z tego samego źródła. Być może źródłem tym są nieliniowe oscylacje plazmy, w których podstawowa i druga składowa harmoniczna częstotliwości posiadają znaczną amplitudę.

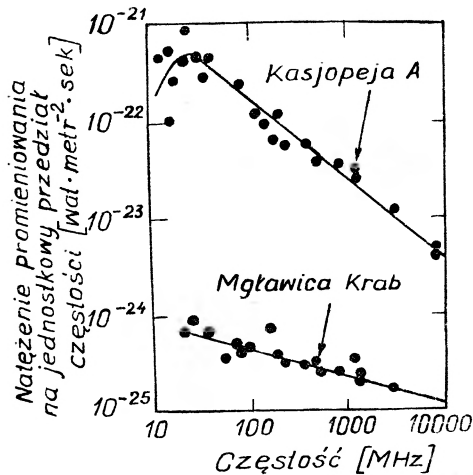
Jest rzeczą znaną, że w plazmie mogą być wzbudzone podłużne oscylacje elektronów o częstotliwości równej częstotliwości plazmowej [53]. Te podłużne oscylacje mogą spowodować emisję fal elektromagnetycznych o tej samej częstotliwości (patrz część II F). Przesunięcie widma promieniowania od wysokich do niższych częstotliwości w miarę upływu czasu obserwacji (rys. 23) pozwala wysunąć przypuszczenie, że zakłócenie porusza się w kierunku na zewnątrz słońca (z obszarów o wyższej gęstości elektronów do obszarów o niższej gęstości). Ze znanej gęstości elektronów w koronie możemy obliczyć przypuszczalną prędkość, z jaką zakłócenie porusza się, jeżeli przyjmiemy, że sygnał powstaje w tym miej-

scu korony, w którym częstość zakłócenia równa się częstości lokalnej plazmy. Prędkości są tego samego rzędu co prędkości strumieni korpuskuł materii w protuberancjach słonecznych. Fakt ten podtrzymuje powyższą interpretację tego zjawiska.

Brak interpretacji rachunkowych jest spowodowany: 1) nieznajomością przyczyn oscylacji plazmy, 2) nieznajomością wielkości energii zgmagazynowanej w oscylacjach plazmy, 3) nieznajomością wydajności, z jaką podłużne fale zmieniają się w fale elektromagnetyczne.

B. Emisja cyklotronowa elektronów o niemakswellowskim rozkładzie

Bardzo rozpowszechniona forma emisji nietermicznej posiada widmo przedstawione na rys. 24 [13]. Natężenie spada monotonicznie ze wzrastającą czę-



Rys. 24. Widmo emisji nietermicznej przypisywane elektronom relatywistycznym krążącym w polu magnetycznym [13]

stością (z wyjątkiem bardzo małych częstości) co można w przybliżeniu wyrazić wzorem

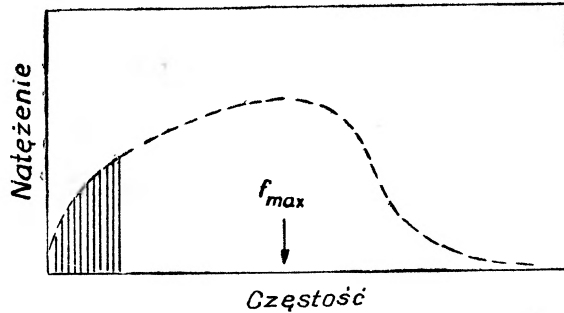
$$I_{\omega} \sim \omega^{-x}. \quad (38)$$

Wykładnik potęgowy x zawiera się pomiędzy 0,6 i 1,2 dla większości zbadanych radioźródeł.

Sądzi się, że ta forma radioszumów pochodzi z emisji cyklotronowej silnie relatywistycznych elektronów (o energii $E \gg mc^2$) poruszających się po orbitach w słabych międzygwiazdnych polach magnetycznych, których natężenia są rzędu 10^{-5} gaussa. Występowanie wysokoenergetycznych elektronów jest niezbędnym warunkiem postawienia tej hipotezy. Zimne elektrony ($v^2/c^2 \ll 1$), promieniują przy częstości orbitalnej $\omega = \omega_b = eB/m$ (patrz rozdział II C)

a więc dla $B = 10^{-5}$ gausa, $\omega/2\pi = 30$ Hz, podczas gdy szумы są obserwowane w obszarze dziesiątków do tysięcy megacykli. Podobnie emisja przez średnio relatywistyczne elektrony nie może wyjaśnić obserwowanych widm ($E = mc^2$). I w tym wypadku natężenie emisji jest największe przy częstotliwości podstawowej $\omega = \omega_b$ i szybko spada ze wzrostem liczby harmonicznej (patrz rys. 16).

Rzecz ma się całkiem odmiennie w przypadku emisji przez silnie relatywistyczne elektrony. Przedstawiono to na rys. 25. Natężenie w kolejnych harmonicznych początkowo rośnie ze wzrostem liczby harmonicznej, osiąga wartość maksymalną i następnie szybko spada. Poszczególne składowe harmoniczne



Rys. 25. Szkic przedstawiający rozkład widmowy emisji cyklotronowej pojedynczego elektronu o energii relatywistycznej ($E \gg mc^2$)

są rozłożone tak gęsto, że widmo jest niemal ciągle (odległość pomiędzy harmonicznymi wynosi $\omega_b(1 - v^2/c^2)^{1/2}$). Stąd w obliczeniach natężenia emisji dla elektronu, możemy zastąpić sumowanie po poszczególnych harmonicznych (równanie (23)) przez całkowanie. Rezultat wygląda następująco [13], [23]:

$$\eta_{\omega}^{(o,x)} = (3^{1/2} e^2 \omega_b^2 / 64\pi^3 \epsilon_0 c) \cdot y \left(\int_y^{\infty} K_{5/3}(t) dt \mp K_{2/3}(y) \right). \quad (39)$$

y zastępuje tutaj wyrażenie $y = (2/3)(\omega/\omega_b)(mc^2/E)^2$, E jest całkowitą energią elektronu (energia spoczynkowa + kinetyczna), $E = mc^2(1 - \beta^2)^{-1/2}$, zaś K_q jest zmodyfikowaną funkcją Hankla rzędu q . Maksimum natężenia otrzymane z równania (39) pojawia się przy częstotliwości:

$$f_{\max} = 10,7 B E^2 \text{ MHz}, \quad (40)$$

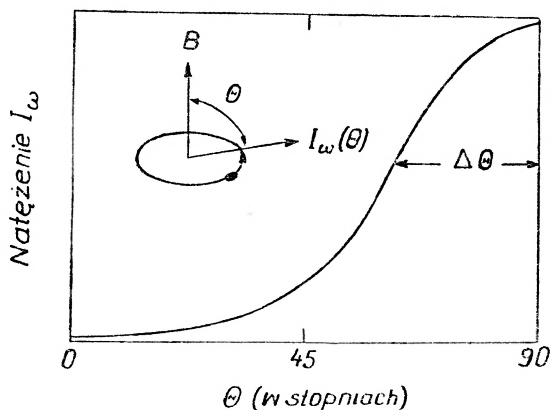
gdzie B jest natężeniem pola magnetycznego w gausach, zaś E oznacza energię elektronu w MeV. Całkowite natężenie promieniowania przypadające na 1 elektron dla wszystkich częstotliwości wynosi:

$$P = 6,1 \cdot 10^{-22} B^2 E^2 \text{ W}. \quad (41)$$

Emisja skupiona jest w wąskim stożku o rozwartości katowej $\Delta\theta \approx mc^2/E$, przy czym oś jego skierowana jest prostopadle do kierunku pola magnetycznego

(patrz rys. 26). Natężenie emisji dla wektora elektrycznego, równoległego do kierunku linii sił pola magnetycznego (oznaczonego wskaźnikiem „o” w równaniu (39)), różni się znacznie od emisji dla wektora elektrycznego prostopadłego do B (wskaźnik „x”), a więc promieniowanie jest silnie spolaryzowane.

Zgodnie z równaniem (40) dla elektronu o energii 1000 MeV, krążącego w polu magnetycznym o natężeniu 10^{-5} gausów, maksimum wypromieniowanej energii przypada dla częstości $f_{\max} = 100$ MHz. Częstość ta dobrze leży w granicach obserwowanego widma. Aby dopasować teorię do zmierz-



Rys. 26. Rozkład kątowy emisji cyklotronowej relatywistycznego elektronu ($\Delta\theta \approx [1 - (v/c)^2]^{1/2}$)

nego widma należy przyjąć dla energii elektronów rozkład silnie nie maxwellowski. Wydajność emisji otrzymujemy sumując równanie (39) po rozkładzie energetycznym elektronów

$$j_{\omega}^{(o,x)} = 4\pi N \int \eta_{\omega}^{(o,x)}(E) f(E) p^2 dp, \quad (42)$$

gdzie p jest pędem elektronu, $p = E\beta/c$, zaś $f(E)$ jest tak znormalizowana, aby $\int f(E) 4\pi p^2 dp = 1$. Przyjmując $f(E) = e^{-\gamma}$, gdzie γ jest dowolną liczbą dodatnią, podstawiamy równanie (39) do równania (42). Obliczona emisja dla obu rodzajów polaryzacji ($I_{\omega} = I_{\omega}^{(o)} + I_{\omega}^{(x)}$) wynosi:

$$I_{\omega} \sim \omega^{-(\gamma-3)/2} \quad (43)$$

zaś dla stopnia polaryzacji otrzymujemy:

$$\frac{(I_{\omega}^{(o)} - I_{\omega}^{(x)})}{(I_{\omega}^{(o)} + I_{\omega}^{(x)})} = \frac{3(\gamma - 1)}{(3\gamma + 1)}. \quad (44)$$

Równanie (43) pokazuje, że emisja cyklotronowa energetycznych elektronów o nie maxwellowskim rozkładzie posiada widmo o tej samej postaci jak widmo zmierzone, dane równaniem (38). Porównując równania (38) i (43), znajdujemy dla γ zakres wartości pomiędzy 4.2 i 5.4 odpowiadających zakresowi 0.6–1.2

dla x . Ponadto równanie (44) przewiduje, że stopień polaryzacji promieniowania zawiera się pomiędzy 71% i 77%.

Dwa dalsze fakty podtrzymują hipotezę emisji cyklotronowej: 1) otrzymany rozkład energii elektronów postaci $f(E) = E^{-5}$ zgadza się z formą rozkładu energii cząstek pierwotnych promieniowania kosmicznego. Pomiar polaryzacji promieniowania byłby rozstrzygającym sprawdzianem teorii. Podczas gdy promieniowanie optyczne mgławicy Krab wykazuje wysoki stopień polaryzacji, dla częstości radiowych nie wykryto polaryzacji¹, pomimo że rachunki wskazują na obecność silnych efektów polaryzacyjnych. Uważa się, że brak łatwo mierzalnej polaryzacji jest wynikiem dwóch procesów depolaryzujących [13]: 1) skrócone nieregularnie pola magnetyczne posiadają przeciwne kierunki w sąsiadujących elementach objętości przestrzeni, a wskutek tego otrzymujemy promieniowanie od elektronów krążących wokół osi chaotycznie zorientowanych, 2) promieniowanie elektronu przechodząc przez zjonizowaną materię międzygwiazdną podlega skręceniu Faradaya.

Czy można cokolwiek powiedzieć odnośnie ostrego spadku natężenia w zakresie niskich częstości (rys. 24), jaki obserwujemy w niektórych radioźródłach? Istnieje przypuszczenie, że przyczyną tego efektu może być absorpcja własna promieniowania na jego drodze od radioźródła [23]. Współczynnik absorpcji $\alpha_{\omega}^{(o,x)}$ plazmy o małej gęstości ($\omega_p/\omega < 1$) wynosi:

$$\alpha_{\omega}^{(o,x)} = -[32\pi^4 e^2 N/\omega^2] \int \eta_{\omega}^{(o,x)}(E) [\partial f(E)/\partial E] p^2 dp, \quad (45)$$

gdzie N jest gęstością elektronów. Natężenie emisji jest dane dobrze nam znanym wzorem:

$$I_{\omega}^{(o,x)} = B^{(o,x)}(\omega, T_r) (1 - \exp(-\alpha_{\omega}^{(o,x)} L)). \quad (46)$$

Jednak w wypadku tym $B(\omega, T_r)$ nie jest dane wzorem Plancka (rów. 5) ponieważ wzór ten jest ważny tylko dla maxwellowskiego rozkładu energii elektronów. W wypadku gdy $f(E)$ jest nie maxwellowskie, właściwe równanie otrzymujemy tworząc stosunek równania (42) do równania (45):

$$B^{(o,x)}(\omega, T_r) = \frac{\omega^2}{8\pi^3 e^2} \left[\frac{\int \eta_{\omega}^{(o,x)}(E) f(E) p^2 dp}{\int \eta_{\omega}^{(o,x)}(E) [\partial f(E)/\partial E] p^2 dp} \right]. \quad (47)$$

Człon równania (47) umieszczony w nawiasie określa temperaturę T_r , która dla rozkładu maxwellowskiego staje się temperaturą T elektronów.

Wpływ absorpcji uwzględniamy posługując się równaniami (45), (46), (47) otrzymując w wyniku:

$$I_{\omega} \sim \omega^{5/2} [1 - \exp(-A \omega^{-1-(\nu/2)})], \quad (48)$$

gdzie A jest parametrem, który zależy od gęstości elektronów, rozmiarów radioźródła itd. Zauważmy, że równanie (48) przewiduje ogólny charakter

¹ Po napisaniu niniejszego artykułu zaobserwowano polaryzację promieniowania radiowego z licznych źródeł włącznie z mgławicą Krab [63, 64].

widma przedstawiony na rys. 24. Przy niskich częstościach natężenie rośnie gwałtownie z ω , osiąga maksimum i następnie spada monotonicznie. Przy wysokich częstościach natężenie spada, jak $\omega^{-(\nu-3)/2}$ w zgodności z równaniem (43).

Czy promieniowanie może osiągnąć pewien rodzaj równowagi energetycznej wyżej założonej, jest rzeczą nieco wątpliwą z uwagi na bardzo niską gęstość elektronów relatywistycznych. Rozpraszanie na elektronach może być dominującym procesem straty energii z promienia (rozd. IIA).

C. Wzmacnianie promieniowania nietermicznego

Chociaż nasza poprzednia interpretacja pochodzenia nietermicznej składowej radioszumów jest przekonywająca dla wielu źródeł, włączając w to naszą galaktykę, to jednak wydaje się ona być nieco mniej przekonywająca w zastosowaniu do pewnych bardzo silnych źródeł. Moc emisji Centaura A przekracza 100 razy moc promieniowania naszej galaktyki; Łabędzia A 10^5 razy. Teoria wymagałaby dla pól magnetycznych, gęstości elektronów dla obu tych wielkości, wartości przekraczających tyleż razy odpowiednie wartości dla naszej przestrzeni międzygwiazdnej. Zmagazynowana gęstość energii staje się zbyt wysoka dla tych radioźródeł. W celu obejścia tej trudności [54], [55] zaproponowano możliwość wzmocnienia promieniowania przy przechodzeniu przez plazmę. Tego rodzaju wzmacnianie miałyby również ważne konsekwencje dla całkowitych strat energetycznych przez promieniowanie w urządzeniach termojądrowych (patrz rozdz. II D). Przedyskutujemy jeden proces wzmocnienia, który, chociaż jest dość prawdopodobny, nie został jednak dotąd potwierdzony doświadczalnie.

Szczegółowa analiza absorpcji własnej promieniowania przy przechodzeniu przez środowisko, wyrażonej współczynnikiem α , wykazuje, że na współczynnik ten składają się dwa konkurencyjne procesy: prawdziwa wymuszona absorpcja α_{sa} fotonu, na przykład przez elektron, zmniejszona o wymuszoną emisję α_{se} , w której foton oddziaływając z elektronem posiada pewne prawdopodobieństwo utworzenia drugiego fotonu o tej samej częstości. Absorpcja mierzona laboratoryjnie lub też wyliczona z równań Maxwella i Boltzmann jest sumą obu tych efektów:

$$\alpha_{\omega} = \alpha_{sa} - \alpha_{se} . \quad (49)$$

Liczba fotonów powstających w procesie wymuszonej emisji pozostaje w prostym stosunku do liczby fotonów powstających w różnych spontanicznych procesach, które dyskutowaliśmy w rozdziale IIB, C i D. Stosunek emisji wymuszonej do emisji spontanicznej, dla plazmy w równowadze termicznej, wynosi $[8\pi^3 c^2 / \hbar \omega^3] B(\omega, T)$. Dla częstości radiowych stosunek ten jest bardzo duży i emisja wymuszona znacznie przekracza emisję spontaniczną. Czy jest więc możliwe, aby wartość α_{se} przekroczyła wartość α_{sa} , dając w równaniu (49) ujemną wartość dla α_{ω} i powodując w ten sposób eksponencyjalny wzrost natę-

żenia promieniowania w miejsce eksponencjalnego osłabienia?. Może to wydarzyć się w specjalnych warunkach, a odpowiedź na pytanie w jakich, możemy najlepiej otrzymać z pomocą równania (45).

W równaniu (45), $\eta(E)$ emisja z pojedynczego elektronu jest wielkością dodatnią i jeżeli funkcja rozkładu $f(E)$ jest funkcją maxwellowską, to α_ω jest zawsze dodatnie i promieniowanie jest osłabiane (można pokazać, że $\alpha_{se}/\alpha_{sa} = \exp(-\hbar\omega/kT)$ i stąd dzięki równaniu (49), $\alpha_\omega \geq 0$). W rzeczy samej, jeżeli tylko funkcja rozkładu jest monotonicznie malejącą funkcją energii, wówczas fala jest osłabiona niezależnie od natury procesu emisji. Tym niemniej, jeżeli w pewnym przedziale energii istnieje nadmiar elektronów wysokoenergetycznych, w porównaniu z obsadzeniem sąsiadujących przedziałów energii ($\partial f/\partial E > 0$), wówczas może zachodzić wzmocnienie. Dla ujemnej absorpcji są dwa warunki:

$$\begin{aligned} \partial f(E)/\partial E &> 0, \\ \partial\{\eta(E)E[E^2 - (mc^2)^2]^{1/2}\}/\partial E &< 0, \end{aligned} \quad (50)$$

które muszą być spełnione w otoczeniu pewnej wartości energii E .

Jako przykład obliczymy wzmocnienie emisji cyklotronowej pochodzącej od średnio relatywistycznych elektronów $E \approx mc^2$ (patrz rozdział IID). Załóżmy funkcję rozkładu postaci:

$$f(\beta) \sim \beta^p \exp(-b\beta^2); \quad p \geq 0, \quad (51)$$

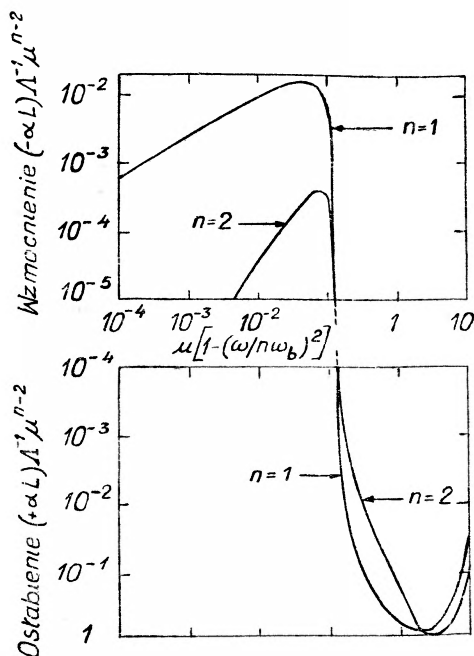
gdzie β oznacza v/c . Dla $p = 0$, rozkład przechodzi w maxwellowski. Dla $p \neq 0$ funkcja rozkładu posiada ostre maksima przy pewnej prędkości elektronu $v \neq 0$. Przy ustalonej średniej energii elektronu u , ostre maksima w funkcji rozkładu energii stają się tym wyższe im większa jest wartość p .

Podstawiając równania (23) i (51) do równania (45) wyliczamy współczynnik absorpcji promieniowania emitowanego prostopadle do powierzchni płytki plazmowej o grubości L umieszczonej w polu magnetycznym B skierowanym wzdłuż powierzchni tej płytki [56]:

$$\alpha_\omega L = -2\pi A \mu^{2-n} \frac{[(p+3)/4]^{2-n}}{[(p+1)/2]!} \sum_{n \geq \Omega} \frac{n^{2n-1}}{(2n+1)!} (1-Q)^{-2} X^{(2n+p-1)/2} [p-2X] \exp(-X) \quad (52)$$

n oznacza tutaj rząd harmonicznej, zaś $\Omega = \omega/\omega_b$. Parametr $\mu = mc^2/\bar{u}$ określa średnią energię elektronu, zaś parametr $A = \omega^2 p L / \omega_b c$ określa koncentrację elektronów i natężenie pola magnetycznego. $X = [(p+3)/4]\mu[1 - (\Omega/n)^2]$ jest zmienną zależną od częstości. $Q = X\mu^{-1}[(p+3)/4]^{-1}$ jest pewnym parametrem, który ogólnie jest mały w porównaniu z jednością. Gdy $X < p/2$, α_ω jest ujemne, natomiast gdy $X > p/2$, α_ω jest dodatnie. Stąd, w wąskim zakresie częstości w pobliżu maksimów dla częstości harmonicznych, α_ω staje się ujemne (promieniowanie jest wzmocniane). Na zewnątrz tych zakresów promieniowanie

ulega osłabieniu w zwykły sposób. Rys. 27 przedstawia ten efekt dla dwóch pierwszych harmonicznych. Obliczenia przeprowadzono dla funkcji rozkładu $p = 0,2$. Pomimo że taka wartość czynnika p powoduje względnie małe zaburzenie rozkładu Maxwella wzmocnienie promieniowania jest znaczne. Dla pola magnetycznego o natężeniu 10^4 gaussów, średniej energii elektronów $\bar{u} = 75$ keV oraz dla gęstości elektronów rzędu 2×10^{12} cm $^{-3}$, szczytowa war-



Rys. 27. Przejście od wartości dodatnich do wartości ujemnych współczynnika absorpcji wraz ze zmieniającą się częstotliwością, dla pierwszych dwóch składowych harmonicznych emisji cyklotronowej. Wykres wykonano przyjmując dla funkcji rozkładu $f \sim \beta^p \exp(-b\beta^2)$ przy czym $p = 0,2$, $\mu \equiv mc^2/\bar{u}$ i $\Delta = \omega_p^2 L / \omega c$

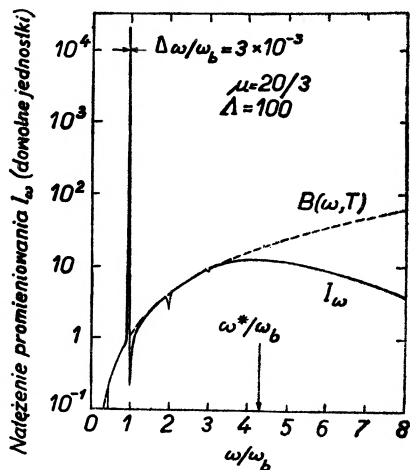
tość ($-\alpha_\omega$) dla pierwszej harmonicznej wynosi $\alpha_\omega \approx 0,11$ cm $^{-1}$ i fala podlega wzmocnieniu 0,5 db na cm długości drogi. Dla $\bar{u} = 7,5$ keV wzmocnienie wynosi 5 db/cm.

Rys. 28 przedstawia całkowity wygląd widma emisji. Z wyjątkiem maksimum promieniowania nietermicznego przy $\omega = \omega_b$, kształt krzywej odpowiada dokładnie emisji z maxwellowskiej plazmy przedyskutowanej dokładnie w związku z rys. 17. Do częstotliwości $\omega^* = 4,3\omega_b$ mamy natężenie promieniowania ciała doskonale czarnego, zaś powyżej częstotliwości ω^* promieniowanie cyklotronowe opuszcza plazmę przy zanedbywalnej absorpcji własnej.

Pomimo że linia emisyjna przy $\omega = \omega_b$ (szerokość połówkowa w mocy $\Delta\omega = 3 \cdot 10^{-3} \omega_b$) jest bardzo wąska całkowita emisja zawarta pod tą linią przekracza emisję ciała doskonale czarnego scalkowaną pomiędzy częstotliwościami $\omega = 0$ i $\omega = \omega^*$. Dzięki temu, proces wzmocnienia może odgrywać ważną rolę w całkowitych stratach na promieniowanie z reaktorów termojądrowych, po-

nieważ nie mamy powodów przypuszczać, że w urządzeniach tych rozkład elektronów jest czysto maxwellowski. W rzeczywistości rozpatrywana przez nas zniekształcona forma rozkładu Maxwella ($f \sim \beta^{0.2} \exp(-b\beta^2)$) jest obserwowana w istniejących urządzeniach termojądrowych z reflektorami, w których rozpraszanie elektronów przez jony zmniejsza zawartość powolnych elektronów w plazmie.

Czy proces wzmacniania może zachodzić również w przypadku emisji cyklotronowej silnie relatywistycznych elektronów ($E \gg mc^2$), zależy to w dużym stopniu od szerokości ΔE ostrego maksimum w funkcji rozkładu $f(E)$. Powód



Rys. 28. Widmo emisyjne zawierające wysokie ostre maksimum promieniowania nietermicznego nałożone na widmo ciągłe promieniowania ciała doskonale czarnego ($p = 0,2$)

tej zależności jest następujący: jeżeli promieniowanie dla dwóch kolejnych harmonicznych silnie się pokrywa (patrz równanie (17) dla emisji przy $\omega/\omega_b > 3$), wówczas druga nierówność spośród związków (50) nie jest spełniona i wzmacnianie nie zachodzi. Przybliżony warunek niezachodzenia na siebie linii brzmi $n\Delta E/E < 1$, gdzie n jest numerem harmonicznej. Ograniczenia dla ΔE stają się szczególnie surowe dla relatywistycznych elektronów, dla których emisja jest najsilniejsza w pobliżu liczby harmonicznej $n_{\text{maks}} = (E/mc^2)^3$ (n_{maks} jest liczbą porządkową harmonicznej odpowiadającej f_{maks} z równania (40)). Przyjmując $E = 500 \text{ MeV}$, $n_{\text{maks}} = 10^9$, otrzymujemy $\Delta E/E < < 10^{-9}$. Stąd wzmocnienie promieniowania pozaziemskiego przedyskutowane w rozdziale IIIB wymagałoby strumieni elektronów niemal monoenergetycznych. Nie jest rzeczą znaną, czy takie strumienie istnieją w przestrzeni międzygwiazdnej.

IV. Pomiary radiosumów z plazmy

Ogólnie, promieniowanie plazmy przedstawia się obserwatorowi jako następstwa szybkich, nieregularnych fluktuacji pola elektromagnetycznego. Promieniowanie to posiada charakter szumów i jest podobne do szumów termicz-

nych i śrutowych odbiorników i wzmacniaczy użytych do detekcji promieniowania. Natężenie promieniowania w miejscu obserwatora jest często o wiele rzędów wielkości mniejsze niż szumy odbiornika, powstaje więc problem, jak wykryć bardzo małe zmiany w poziomie szumów na wyjściu odbiornika spowodowane promieniowaniem plazmy padającym na antenę odbiorczą.

Sygnal z anteny zostaje wzmocniony (około 120 db), wyprostowany i przedstawiony w urządzeniu rejestrującym. Przypuśćmy, że sygnał daje odczyt ΔS na rejestratorze. W nieobecności sygnału, statystyczne fluktuacje szumów całego odbiornika powodują fluktuacje rejestratora o amplitudzie ΔR wokół średniego położenia R . W celu wykrycia sygnału musimy wypełnić warunek

$$\Delta S_i > \Delta R. \quad (53)$$

Teoretycznie można zredukować fluktuacje ΔR do dowolnie małej wartości, zwiększając czas t (stała czasowa urządzenia rejestrującego), podczas którego sygnały szumów są analizowane. Przyczynę tego można jakościowo przedstawić w sposób następujący: wzmacniacz o szerokości pasma $\Delta(\omega/2\pi)$ przenosi odpowiednio względem amplitudy i fazy tylko takie impulsy szumów, których długość jest rzędu $2\pi/\Delta\omega$ lub większa. Jeżeli rejestrator posiada stałą czasową t , to uśrednia on $n \approx t\Delta(\omega/2\pi)$ impulsów i fluktuacje ΔR zmniejszają się jak $n^{-1/2}$. Można pokazać, że warunki wykrywalności sygnału wyglądają następująco:

$$\Delta S_i > \Delta R K [(\Delta\omega/2\pi)t]^{-1/2}, \quad (54)$$

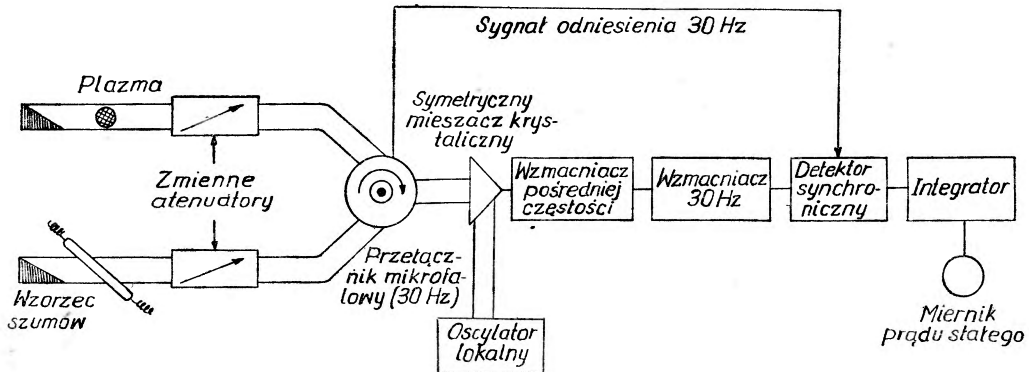
gdzie K jest bezwymiarowym parametrem, którego wartość zawiera się pomiędzy 1,5 i 7 zależnie od konstrukcji odbiornika [57].

Rozważania powyższe można przedstawić w formie bardziej użytecznej dla rachunków numerycznych. Przyjmujemy, że antena jest całkowicie otoczona plazmą, która promieniuje jako ciało doskonale czarne w temperaturze T . Antena pochłania moc $kT(\omega/2\pi)$ i przekazuje ją do wzmacniaczy. Przypuśćmy, że temperatura ciała doskonale czarnego zmienia się o małą wartość T . Najmniejsza wykrywalna zmiana wartości T przewidziana teoretycznie [57], [58] wynosi:

$$\Delta T > K(F-1)T_0 [(\Delta\omega/2\pi)t]^{-1/2}. \quad (55)$$

T_0 oznacza tutaj temperaturę odbiornika, którą przyjmujemy jako 290 °K, F jest wskaźnikiem szumów układu. Parametr $(F-1)$ przedstawia stosunek mocy szumów generowanych w odbiorniku do mocy szumów powstających na czystym oporze utrzymywanym w temperaturze 290°K. Wartość F zależy od częstości promieniowania i od rodzaju odbiornika [59]. Dla zakresu częstości od 10 do 10⁴ MHz, $F =$ od 3 do 10, zaś dla częstości pomiędzy 10⁴ i 10⁵ MHz $F =$ od 10 do 200, przy czym dolna wartość F odpowiada niższej częstości danego zakresu. Na przykład przy $F = 10$, $\Delta(\omega/2\pi) = 10$ MHz i $t = 100$ sek, równanie (55) przewiduje dla najmniejszej wykrywalnej zmiany temperatury ciała doskonale czarnego wartość wynoszącą około 0,1°K.

W urządzeniach stosowanych w praktyce, w których sygnał padający na antenę jest tylko wzmacniany, wyprostowany i uwidoczniiony na rejestratorze o długiej stałej czasowej, nie osiąga się czułości przewidzianej równaniem (55). Przyczyna tego leży w tym, że zaniedbaliśmy ważny wkład do fluktuacji szumów, który pochodzi od fluktuacji wzmocnienia wzmacniaczy. Jeżeli nawet wzmacniacze są starannie stabilizowane ze względu na zmiany napięcia, temperatury itd., pozostają resztki fluktuacji wzmocnienia będące wynikiem spontanicznych zmian w elementach obwodów. Widmo fluktuacji wzmocnienia jest szybko malejącą funkcją częstości. Dzięki temu można doprowadzić



Rys. 29. Schemat blokowy radiometru mikrofalowego

efekt fluktuacji wzmocnienia do minimum [58] przez modulację sygnału z anteny dostatecznie dużą częstością, (przy której fluktuacje wzmocnienia są małe) i rejestrując tylko te sygnały, które są synchroniczne z częstością modulacji. Stosowane częstości modulacji wynoszą od kilkudziesięciu do kilkuset Hz. Przy użyciu techniki modulacji osiągnięto czułości zbliżone od czułości przewidzianej równaniem (55).

Rys. 29 przedstawia [15] podstawowe składniki odbiornika pracującego z użyciem techniki modulacji na częstości 3000 MHz. Promieniowanie z plazmy (plazma została tutaj umieszczona w falowodzie) jest okresowo porównywane z promieniowaniem wzorcowego źródła szumów. Promieniowanie zostaje zmieszane z sygnałem lokalnego oscylatora częstości pośredniej (30 MHz) i podlega wzmocnieniu przez wzmacniacz pośredniej częstości o szerokości pasma 2 MHz. Sygnał wychodzący ze wzmacniacza zostaje wyprostowany i podlega dalszemu wzmocnieniu przez wąskopasmowy (1 Hz) wzmacniacz nastrojony na częstość 30 Hz, pracujący synchronicznie w fazie z częstością przełączania (30 Hz). Prąd wyjściowy obserwujemy na rejestratorze o stałej czasowej 1–100 sek. Dobierając wartości precyzyjnie wykalibrowanego atenuatora tak, aby otrzymać zerowy odczyt na rejestratorze, można określić absolutną wartość mocy promieniowanej przez plazmę niezależnie od wielkości wzmocnienia wzmacniacza i od jego charakterystyk przejściowych dla sygnału wejściowego (np. linowości).

Umieszczenie plazmy wprost w falowodzie (o ile to możliwe) posiada 2 zalety [15], [16]. Dzięki urządzeniom dopasowującym impedancje można doprowadzić do minimum odbicia na brzegach plazmy, a ponadto nie używa się anteny, dla której należałoby znać charakterystyki odbiorcze. W wypadku gdy plazma znajduje się na zewnątrz odbiornika, np. w radioastronomii lub w przypadku wysokoenergetycznej plazmy produkowanej w laboratorium, wymagana jest znajomość dwóch parametrów anteny: jej kierunkowość (to jest szerokość głównego płata) i wzmacnienie G . Na przykład, jeżeli kąt obejmujący plazmę o wierzchołku pokrywającym się z obserwatorem jest znacznie mniejszy niż kąt, który zakreśla płat anteny, wówczas odbierana moc wynosi:

$$P_r = PG\lambda^2/4\pi R^2. \quad (56)$$

P oznacza tutaj moc promieniowaną przez plazmę na jednostkę kąta bryłowego w kierunku obserwatora w pasmie częstości odbiornika, R jest odległością (znacznie większą niż długość fali) pomiędzy plazmą a obserwatorem. Z drugiej strony, jeżeli kąt opasujący jednorodną plazmę jest znacznie większy od szerokości kątowej płata anteny, wówczas odbierana moc nie zależy od wzmacnienia anteny i wynosi:

$$P_r = P\lambda^2/S, \quad (57)$$

gdzie S oznacza powierzchnię rzutu plazmy na płaszczyznę prostopadłą do kierunku obserwacji (patrz rys. 19).

Wysoka czułość radioteleskopów jest wynikiem połączenia czułych odbiorników (osiągnięto ΔT z równania (55) rzędu $0,01^\circ\text{K}$ [61]) z dużymi antenami odbiorczymi (to jest z antenami o wzmacnieniu G zawartym pomiędzy 10^3 a 10^4). Duże radioteleskopy są zdolne obecnie do wykrywania natężenia promieniowania przypadającego na 1 Hz szerokości wstęgi rzędu $10^{26} \text{ Wm}^{-2} \text{ sek}$. Przyjmując szerokość wstęgi 1 MHz, otrzymujemy najmniejsze mierzalne natężenie rzędu 10^{-20} Wm^{-2} , co znacznie przekracza czułość największych teleskopów optycznych. Jednak kątowa zdolność rozdzielcza (szerokość płata anteny) jest znacznie mniejsza niż dla teleskopu optycznego.

Opisana powyżej technika detekcji jest użyteczna przy badaniach plazm pozostających bez zmiany w czasie przynajmniej 1 milisek (lub też są powtarzalne w wyładowaniach pulsujących), w tym wypadku można stosować całkowanie i detekcję synchroniczną. Techniki tej można użyć dla większości wysokoenergetycznych plazm o termojądrowych temperaturach produkowanych obecnie w laboratorium. Plazmy te są jednorazowymi krótkotrwałymi impulsami. Tym niemniej, ponieważ mają one wysokie temperatury elektronów, emitują często dostatecznie dużo energii, aby umożliwić bezpośrednie wzmacnianie sygnału niskoszumowym wzmacniaczem. Przyjmując dla wzmacniacza wskaźnik szumów $F = 4$ oraz przyjmując, że plazma promieniuje jako ciało doskonale czarne, można z łatwością mierzyć temperatury elektronów przekraczające kilka tysięcy stopni w skali Kelvina [62].

Jeżeli jedynym celem pomiaru radioszumów jest określenie temperatury elektronów T plazmy ziemskiej, to bezpośredni pomiar mocy szumów nie jest

najbardziej wydajnym sposobem. Powód leży w tym, że do określenia T z natężenia promieniowania wymagana jest znajomość zdolności absorpcyjnej A_ω (patrz równanie (10), (13) i (30)). Zdolność absorpcyjna zawiera w sobie wszystkie szczegóły pojedynczych procesów promieniowania: promieniowanie hamowania, emisję cyklotronową itd. Ogólnie, dla danej plazmy, A_ω nie jest znane *a priori* i trudno je dokładnie zmierzyć. W celu otrzymania T można zastosować następującą metodę, która nie wymaga znajomości A_ω [16]. Badaną plazmę (oznaczoną przez X) oświetlamy za pomocą źródła promieniowania ciała doskonale czarnego (oznaczonego przez S), o znanej temperaturze T_s . Obserwator widzi promieniowanie ciała doskonale czarnego przez plazmę X i porównuje całkowite natężenie promieniowania otrzymanego na tej drodze z natężeniem promieniowania ciała doskonale czarnego, które przychodzi drogą nieprzecinającą plazmy. Jeżeli dobierzemy natężenia otrzymane na obu drogach tak, aby były one jednakowe (dopasowując T_x), wówczas $T_x = T_s$ i plazma X absorbuje tyle mocy z S , ile mocy wypromieniowuje w kierunku obserwatora. Uzasadnienie wygląda następująco: Emisja z S wynosi $B(\omega, T_s)$. Ułamek tego promieniowania jest zaabsorbowany przy przejściu przez X . A więc z równania (30) całkowite natężenie promieniowania otrzymanego na tej drodze wynosi:

$$P_T = (1 - A_\omega)B(\omega, T_s) + A_\omega B(\omega, T_x). \quad (58)$$

Różnica ΔP_ω pomiędzy tym natężeniem a natężeniem promieniowania ciała doskonale czarnego, które przechodzi drogą nieprzecinającą X wynosi:

$$\Delta P_\omega = A_\omega [B(\omega, T_x) - B(\omega, T_s)]. \quad (59)$$

Dla $\Delta P_\omega = 0$, $T_x = T_s$ niezależnie od wartości A_ω .

Tłumaczył Andrzej Budzanowski

Literatura

- [1] R. v. d. R. Woolley, Austral. J. Sci., Suppl. **10**, No. 2 (1947).
- [2] R. v. d. R. Woolley and D. W. N. Stibbs, *The Outer Layers of a Star*, Clarendon Press, Oxford, England, 1953.
- [3] V. A. Ambartsumyan, *Theoretical Astrophysics*, Pergamon Press, New York, 1958.
- [4] H. S. W. Massey and E. H. S. Burhop, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Clarendon Press, Oxford, England, 1952.
- [5] N. L. G. Redhead, Proc. Phys. Soc. (London) **A66**, 196 (1953); patrz również W. B. Thompson, Atomic Energy Research Establ. Rept. AERE No. T/M 73 (1957).
- [6] H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836 (1923).
- [7] J. Greene, Princeton University, Project Matterhorn, Rept. No. PM-S-41, Nov. 1958.
- [8] H. de Witt, Univ. Calif. Radiation Laboratory Rept. No. UCRL-5377, Oct. 1958.
- [9] B. A. Trubnikov and V. S. Kudryavtsev, *Proceedings of the Second United Nations Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, 1958 (United Nations, Geneva, 1958) Vol. **31**, p. 93.
- [10] S. Glasstone and R. H. Lovberg, *Controlled Thermonuclear Reactions* (D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, 1960).

- [11] L. Nedelsky, *Phys. Rev.* **42**, 641 (1932).
- [12] S. Chandrasekhar and F. H. Breen, *Ap. J.* **104**, 430 (1946).
- [13] I. S. Shklovsky, *Cosmic Radio Waves* (Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1960).
- [14] R. X. McGee, O. B. Slee and G. J. Stanley, *Austral. J. Phys.* **8**, 347 (1955).
- [15] G. Bekefi, J. L. Hirshfield and S. C. Brown, *Phys. Rev.* **116**, 1051 (1959).
- [16] G. Bekefi and S. C. Brown, *J. appl. Phys.* **32**, 25 (1961); patrz również K. S. Knol, Philips Research Repts. **6**, 288 (1951); L. W. Davis and E. Cowcher, *Austral. J. Phys.* **8**, 108 (1955).
- [17] R. J. Bickerton and A. von Engel, *Proc. Phys. Soc. (London)* **B69**, 468 (1956).
- [18] T. D. McLaughlin and H. J. Oskam, University of Minnesota (private communication, November, 1960).
- [19] H. Rosner, Rept. AFSWC-TR-58-47, Republic Aviation Corp., Farmingdale, Long Island, New York, (1958).
- [20] J. L. Hirshfield and S. C. Brown, *Phys. Rev.* **122**, 719 (1961); również J. L. Hirshfield, Ph. D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, February (1960).
- [21] L. Mower, Sylvania Electric Products, Inc., Mountainview, California, Rept. No. MPL-1 (1956).
- [22] S. J. Buchsbaum and W. P. Allis, notes on *Plasma Dynamics*, Summer Session, Massachusetts Institute of Technology, (1959).
- [23] B. A. Trubnikov, *Magnetic Emission of a High-Temperature Plasma*, Dissertation, Moscow, (1958); przetłumaczone na język angielski przez U. S. Atomic Energy Commission, Rept. No. AEC-tr-4073, June, (1960); także, B. A. Trubnikov and A. E. Bazhanova, *Plasma Physics and the Problem of Controlled Thermonuclear Reactions*, Pergamon Press, London, 1959, Vol. III, str. 141.
- [24] W. E. Drummond and M. N. Rosenbluth, *Phys. of Fluids (USA)*, **3**, 45 (1960).
- [25] D. B. Beard, *Phys. of Fluids (USA)* **2**, 379 (1959); **3**, 324 (1960).
- [26] J. L. Hirshfield, D. E. Baldwin and S. C. Brown, *Phys. of Fluids (USA)* **4**, 198 (1961).
- [27] W. E. Drummond and M. N. Rosenbluth, Paper presented at the A. P. S. Meeting of the Division of Plasma Physics, Gatlinburg, Tennessee, November, 1960; *Bull. Amer. Phys. Soc.* **6**, 205 (1961); *Phys. of Fluids (USA)* **4**, 277 (1961).
- [28] S. M. Rytov, *Theory of Electrical Fluctuations and Thermal Radiation* (USSR Academy of Sciences, Moscow, 1953); przekład angielski dokonany przez Air Force Cambridge Research Center, Bedford, Massachusetts, Rept. No. AFCRC-TR-59-162, July, 1959.
- [29] J. A. Ratcliffe, *The Magneto-Ionic Theory and Its Applications to the Ionosphere* Cambridge University Press, New York, 1959.
- [30] F. V. Bunkin, *Soviet Physics — JETP (USA)* **5**, 227 (1957); **5**, 665 (1957).
- [31] D. F. Martyn, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A194**, 44 (1948).
- [32] P. Parzen and L. Goldstein, *Phys. Rev.* **82**, 724 (1951).
- [33] M. L. Levin, *Soviet Physics — JETP (USA)* **4**, 225 (1957); *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **102**, 53 (1955).
- [34] W. P. Allis, *Handbuch der Physik*, Vol. 21 Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1956, str. 383—444.
- [35] S. C. Brown, *Basic Data of Plasma Physics*, Technology Press of M.I.T. and John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
- [36] A. N. Dellis, *Atomic Energy Research Establ. Rept. No. AERE-GP/R2265* (1956).
- [37] W. P. Allis and P. M. Morse, *Z. Phys.* **70**, 567 (1931).
- [38] V. L. Ginzburg, *Teorija Rasprostranienija Radiowoln w Ionosferie*, Gostiechizdat, Moskwa 1949; *J. Phys. (U.S.S.R.)* **8**, 253 (1944).
- [39] E. Everhardt, G. Stone and R. J. Carbone, *Phys. Rev.* **99**, 1287 (1955) patrz również D. C. Kelly, *Phys. Rev.* **119**, 27 (1960).
- [40] S. M. Rytow, *Soviet Physics — „Doklady” (USA)* **1**, 555 (1956).

- [41] L. Landau, *J. Phys. (U.S.S.R.)* **10**, 25 (1946).
- [42] G. Francis, *Ionization Phenomena in Gases*, Academic Press, Inc., New York, 1960.
- [43] H. A. Haus, *J. Appl. Phys.* **32**, 493 (1961).
- [44] I. B. Bernstein, *Phys. Rev.* **109**, 10 (1958).
- [45] G. B. Field, *Astrophys. J.* **124**, 555 (1956).
- [46] R. W. Gould, Calif. Inst. Technol. Electron Tube and Microwave Laboratory, Rept. No. 4, November, 1955; patrz również K. G. Emelius and A. Garscadden, *Naturwissenschaften* **21**, 491 (1960).
- [47] D. A. Tidman, *Phys. Rev.* **117**, 366 (1960); E. N. Parker and D. A. Tidman, *Phys. of Fluids (USA)* **3**, 369 (1960).
- [48] J. Dawson and C. Oberman, Princeton University, Project Matterhorn, Rept. No. PM-S-39, October, 1958.
- [49] J. E. Drummond, *Phys. Rev.* **110**, 293 (1958); patrz również L. Mower *Phys. Rev.* **116**, 16 (1959).
- [50] H. W. Wyld, Jr., *Phys. of Fluids (USA)* **3**, 408 (1960).
- [51] G. P. Kuiper, *The Sun*, University of Chicago Press, Chicago, Illinois 1953.
- [52] M. A. Heald, Proc. Conf. on Controlled Thermonuclear Reactions, USAEC-Rept. TID-7520, September, 1956, p. 202.
- [53] D. H. Looney and S. C. Brown, *Phys. Rev.* **93**, 965 (1954).
- [54] R. Q. Twiss, *Austral. J. Phys.* **11**, 564 (1958).
- [55] G. Bekefi, J. L. Hirshfield and S. C. Brown, *Phys. of Fluids (USA)* **4**, 173 (1961).
- [56] G. Bekefi, J. L. Hirshfield and S. C. Brown, *Phys. Rev.* (w druku).
- [57] P. D. Strum, *Proc. Inst. Radio Engr.* **46**, 43 (1958).
- [58] R. H. Dicke, *Rev. sci. Instrum* **17**, 268 (1946).
- [59] C. T. McCoy, *Proc. Inst. Radio Engr.* **46**, 61 (1958).
- [60] S. Silver, *Microwave Antenna Theory and Design*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc. 1949, Radiation Laboratory Series, Vol. 12.
- [61] F. D. Drake and H. I. Ewen, *Proc. Inst. Radio Engr.* **46**, 53 (1958).
- [62] M. A. Heald, Princeton University, Project Matterhorn, Rept. MATT-17, August, 1959.
- [63] C. H. Mayer, T. P. McCullough, R. M. Sloanaker, A. J., **135**, 656 (1962).
- [64] F. F. Gardner and J. B. Whiteoak, *Phys. Rev. Letters*, **9**, 197 (1962).

Jerzy A. Janik

Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego
oraz Instytut Fizyki Jądrowej
Kraków

Rozpraszanie neutronów na układach molekularnych

1. Wstęp

Termin „układ molekularny“ użyty w tytule oznaczać będzie w niniejszym artykule drobinę gazu, cieczy lub ciała stałego albo też grupę molekularną posiadającą pewną wyróżnioną sytuację. Posługując się tym terminem chciałbym podkreślić, że w artykule tym podane będą przykłady rozpraszania neutronów na konkretnych molekularnych konstrukcjach, nie będą zaś dyskutowane np. zagadnienia związane z rozpraszaniem neutronów na fononach w ciałach stałych ani też zagadnienia związane z rozpraszaniem neutronów na fluktuacjach spinów w substancjach magnetycznych, ani też wreszcie zagadnienia związane z tzw. *quasi*-elastycznym rozpraszaniem neutronów w cieczach, z którego dowiadujemy się o pewnych parametrach autodyfuzji w cieczach. Wyżej wspomniane zagadnienia były przedmiotem artykułów, które ukazały się w ostatnich latach w *Postęпах Fizyki* i w *Nukleonice* [1], [2], [3], [4], [5].

Naieży zwrócić uwagę, że zagadnienie rozpraszania neutronów na drobinach jest rozwiązywane praktycznie wyłącznie przy użyciu powolnych neutronów, których energia zawiera się w granicach od kilku dziesiątych milielektronowolta do kilku dziesiątych elektronowolta.

Zasadniczy formalizm teoretyczny opisujący zjawisko rozpraszania neutronów na drobinach nie wyróżnia jakichś specjalnych drobin. W praktyce jednak znacznie więcej zrobiono w tej dziedzinie dla drobin zawierających wodór niż dla niewodorowych układów molekularnych; jest to konsekwencją faktu posiadania przez proton masy równej w przybliżeniu masie neutronu, przez co istnieje duży zakres możliwości przekazywania przez neutron pędu i energii. W tym artykule ograniczymy się wyłącznie do wodorowych układów molekularnych.

Zagadnienie rozpraszania neutronów przez drobinę gazów nie ma, zasadniczo rzecz biorąc, charakteru jeszcze jednego narzędzia do badania struktury drobin. Wykonywane na ten temat prace mają za cel poznanie procesu rozpraszania i podanie możliwie adekwatnego opisu teoretycznego. Natomiast rozpraszanie neutronów na drobinach cieczy lub na układach molekularnych

ciał stałych stanowi niewątpliwie już dzisiaj powszechnie uznane nowe narzędzia badań struktury tych substancji, dzięki któremu dowiadujemy się np. o parametrach rotacyjnych grup amonowych w kryształach halogenków amonu, o międzymolekularnych poziomach oscylacyjnych występujących w kwaskryształicznej strukturze wody itp.

Wielkością mierzoną eksperymentalnie przy wszelkiego rodzaju pomiarach dotyczących rozpraszania neutronów na drobinach jest przekrój czynny na rozpraszanie, przy czym w zależności od typu pomiaru otrzymuje się albo tzw. całkowity przekrój czynny na rozpraszanie w funkcji energii neutronów ($\sigma(E_0)$), albo pojedynczo różniczkowy przekrój czynny, który przy danej energii padających neutronów zdaje sprawę z rozkładu kąтового po rozproszeniu ($d\sigma/d\Omega$), albo wreszcie podwójnie różniczkowy przekrój czynny, który, dla określonej energii padających neutronów i określonego kąta rozpraszania, zdaje sprawę z rozkładu energetycznego rozproszonych neutronów ($d^2\sigma/d\Omega dE$). Stopień trudności techniki pomiarowej rośnie, gdy przechodzimy od wyznaczania σ poprzez $d\sigma/d\Omega$ do $d^2\sigma/d\Omega dE$. Z tego względu odpowiednio maleje dokładność wyników. Z drugiej jednak strony podkreślić należy, że różniczkowy przekrój czynny jest bardziej czuły na szczegóły budowy drobin, czyli dostarczyć może więcej informacji o drobinie niż przekrój całkowity.

W niniejszym artykule zagadnienie rozpraszania neutronów na układach molekularnych będzie przedyskutowane według następującego planu: w rozdziale 2 przedstawiony będzie aktualny stan teorii, jednakże bez wnikania w szczegóły teorii, a tylko przez podanie głównych kierunków ich rozwoju oraz wprowadzonych założeń ograniczających ich zakres. W rozdziale 3 omówiona zostanie podstawowa technika eksperymentalna związana z omawianym zagadnieniem. Rozdział 4 zawiera konfrontację teorii i doświadczeń w przypadku gazów molekularnych. Rozdziały 5 i 6 zawierają szereg przykładów zastosowania neutronów jako narzędzia badań molekularnej struktury cieczy i ciał stałych.

2. Teoria

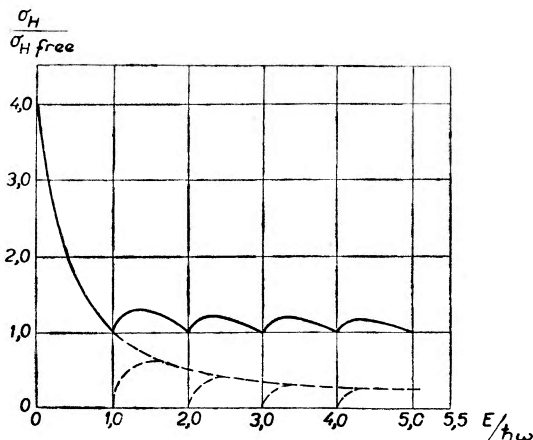
Ogólnie rzecz biorąc przekrój czynny na rozpraszanie neutronów na drobinach zależy od translacyjnych, rotacyjnych i oscylacyjnych stopni swobody. Należałoby do tego dodać jeszcze zależność od spinu jąder rozpraszających zawartych w drobinie, zależność ta prowadzi np. do interesujących wniosków dotyczących rozpraszania neutronów na orto- i para-wodorze. To zagadnienie pominiemy jednak w niniejszym artykule, jak również i zagadnienie występowania w niektórych drobinach, prócz składowej jądrowej, magnetycznej składowej przekroju czynnego na rozpraszanie.

Uwzględnienie w teorii wpływu translacyjnych stopni swobody drobin na rozpraszanie nie przedstawia w całym wspomnianym we wstępie obszarze energetycznym większych trudności i daje w wyniku coś, co można by nazwać efektem Dopplera. Uwzględnienie w teorii pozostałych dwóch grup stopni

swobody jest znacznie trudniejsze i jest dokonywane odmiennie dla tzw. neutronów zimnych (zakres energii od 0 do kilku meV) niż dla neutronów termicznych (zakres energii od kilku meV do kilkuset meV). W pierwszym obszarze mamy zasadniczo prawo zaniedbać oscylacje w drobinie uwzględniając jedynie (ale w sposób kwantowy!) rotację. W drugim obszarze możemy uwzględnić rotację klasycznie, nie możemy jednak zaniedbywać oscylacji jąder w drobinie.

Historyczny przegląd teorii omawianego zagadnienia przedstawia się następująco:

Pierwszą teorią, nie będącą właściwie jeszcze teorią rozpraszania na drobinach *sensu stricto* była teoria Fermiego [6], w której zaniedbany jest wpływ



Rys. 1. Całkowity przekrój czynny na rozpraszanie neutronów na protonie traktowanym jako izotropowy oscylator harmoniczny (teoria Fermiego)

translacyjnych i rotacyjnych stopni swobody na rozpraszanie neutronów, a oscylacyjne stopnie swobody zredukowane są do sytuacji izotropowego oscylatora harmonicznego. Innymi słowy można powiedzieć, że omawiana teoria jest teorią rozpraszania neutronów przez jądra, których jedyną możliwością ruchu są oscylacje harmoniczne. Przez z górą 20 lat od chwili powstania teorii (1936 rok) wydawało się, że ma ona czysto akademickie znaczenie ze względu na fakt, że nieznanne były układy, w których jądro mogłoby być traktowane jako izotropowy harmoniczny oscylator. Ze względu jednak na uzyskaną ostatnio bardzo dobrą zgodność teorii Fermiego z doświadczeniem w przypadku pewnych specjalnych substancji warto podać jej wyniki. Przedstawia je ryc. 1, w postaci zależności całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie w funkcji energii neutronów, przy czym zarówno przekrój czynny, jak i energia przedstawione są w tym wypadku jako względne wielkości bezwymiarowe, a mianowicie: na osi rzędnych mamy stosunek $\sigma_H/\sigma_H^{\text{free}}$, tzn. stosunek przekroju czynnego na rozpraszanie neutronu na protonie traktowanym jako izotropowy harmoniczny oscylator do przekroju czynnego swobodnego protonu; na osi odciętych zaś mamy stosunek energii neutronu do energii kwantu oscylacji omawianego oscylatora harmonicznego. Jak widać przy zerowej energii neutro-

nów przekrój czynny jest czterokrotnie większy niż dla protonu swobodnego; ze wzrostem energii opada on następnie monotonicznie aż do energii neutronów równej progowi pobudzenia pierwszego poziomu oscylacyjnego. Ta część krzywej opisuje elastyczne rozpraszanie. Przy wyższych energiach obserwuje się następujące po sobie maksima, które związane są z nieelastycznym rozpraszaniem, przy którym pobudzane są kolejne coraz to wyższe poziomy energetyczne oscylatora. W granicy dużych energii neutronów proton rozpraszający jest oczywiście za słabo związany w układzie, żeby mógł to zauważyć neutron i dlatego krzywa dąży asymptotycznie do wartości przekroju czynnego równej przekrojowi czynnemu swobodnego protonu.

Zatrzymaliśmy się nieco dłużej nad krzywą reprezentującą wyniki teorii Fermiego ze względu na to, że przedstawia ona ogólny charakter zależności przekroju czynnego od energii neutronów. Uwzględnienie translacyjnych, rotacyjnych i oscylacyjnych stopni swobody układu molekularnego nie zmienia bowiem faktu, że przekrój czynny maleje ze wzrostem energii neutronów i dąży asymptotycznie do wartości przekroju odpowiadającej protonowi swobodnemu. Bardziej zasadniczą różnicą, na którą może już teraz warto zwrócić uwagę jest to, że ruch postępowy drobin (poprzez efekt Dopplera) powoduje, że w granicy zerowej energii neutronów przekrój czynny nie posiada dla protonów wartości $4\sigma_H^{\text{free}}$, lecz dąży asymptotycznie do nieskończoności.

Teorią następującą historycznie po teorii Fermiego była teoria Sachsa i Tellera [7], która uwzględniała w sposób dokładny ruch postępowy drobin, rotację traktowała klasycznie, a wpływ oscylacji zaniedbywała. Jednoczesne spełnienie tych założeń możliwe jest tylko w bardzo wąskim obszarze energetycznym, jak widać bowiem założenia klasycznego traktowania rotacji i zaniedbania oscylacji wzajemnie się wykluczają. Dlatego teoria Sachsa i Tellera posiada dzisiaj właściwie tylko historyczne znaczenie, jeżeli chodzi o porównanie z doświadczeniem. Z drugiej jednak strony podkreślić należy fakt, że w teorii tej po raz pierwszy pojawiła się koncepcja tzw. tensora masowego, tzn. innymi słowy koncepcja opisanie układu molekularnego przez hipotetyczny punkt materialny, którego masa jest tensorem i przez to zawarte w niej są nie tylko inercyjne własności układu związane z ruchem postępowym, lecz również i te, za które odpowiedzialny jest ruch obrotowy układu.

Koncepcja tensora masowego odegrała tak ważną rolę w dalszych teoriach, że warto podać tutaj definicję tego tensora. Otóż elementy diagonalne tensora masowego zdefiniowane są przy pomocy wzoru:

$$(\mathcal{M}^{-1})_{ii} = \left(\frac{r_j^2}{I_k} + \frac{r_k^2}{I_j} + \frac{1}{M_0} \right) \quad (1)$$

elementy zaś niediagonalne — przy pomocy wzoru:

$$(\mathcal{M}^{-1})_{ij} = -\frac{r_i r_j}{I_k} \quad (2)$$

Oznaczenia we wzorach (1) i (2) są następujące: wskaźniki i, j, k przebiegają wartości 1, 2, 3. r_1, r_2, r_3 oznaczają współrzędne rozważanego jądra układu molekularnego w układzie osi głównych bezwładności. I_1, I_2, I_3 są momentami bezwładności układu molekularnego względem tych osi. M_0 jest masą całkowitą układu molekularnego (dla ogólności używam nazwy „układ molekularny“; w przypadku rozpraszania neutronów na drobinach gazów termin ten można po prostu zastąpić terminem „drobina“).

Z powodu ograniczenia miejsca pomijam dyskusję teorii posiadających znaczenie tylko dla pewnych specjalnych typów drobin, jak np. teorię Messiaha [8] odnoszącą się jedynie do drobin typu CH_4 oraz H_2 , jak też teorię Kołosa [9], [10] odnoszącą się do specjalnych drobin wykazujących wewnętrzną zahamowaną rotację.

Teorię o bardzo istotnym znaczeniu dla zagadnienia omawianego była ogólna teoria Zemacha i Glaubera [11], [12], która podaje właściwie nie efektywny wzór na przekrój czynny, lecz wprowadza pewien oryginalny formalizm, który następnie, przez zastosowanie odpowiednich aproksymacji (dostosowanych do obszaru energii neutronów) prowadzi do wzorów mogących służyć do efektywnych obliczeń.

Ten formalizm Zemacha i Glaubera został zastosowany przez Kriegera i Nelkina [13] w termicznym obszarze energii a przez Volkina [14], [15] do subtermicznych neutronów.

Teoria Kriegera i Nelkina uwzględnia w sposób dokładny oscylacyjne stopnie swobody układu molekularnego, rotację zaś i translację traktuje klasycznie przez skorzystanie z koncepcji tensora masowego Sachsa i Tellera. Można przewidywać, że teoria ta będzie opisywać poprawnie zjawisko rozpraszania w obszarze energetycznym, w którym usprawiedliwione jest klasyczne traktowanie rotacji (tzn. dla olbrzymiej większości drobin powyżej energii kilku milielektrowoltów).

Teoria Volkina zaniedbuje wpływ oscylacji, rotację natomiast uwzględnia kwantowo. Należy się spodziewać, że teoria powinna opisywać zjawisko rozproszenia w obszarze subtermicznym energii neutronów. O ile mi wiadomo jednak, efektywne obliczenia dla konkretnych drobin przy zastosowaniu teorii Volkina nie zostały dotąd wykonane ze względu na trudności rachunkowe i dlatego w niniejszym artykule porównanie doświadczenia z teorią będzie zrobione tylko w termicznym obszarze energii neutronów przy wykorzystaniu teorii Kriegera i Nelkina.

Warto może na zakończenie tego rozdziału przedstawić wzory Kriegera i Nelkina na przekrój czynny na rozpraszanie neutronów na określonym jądrze wodoru układu molekularnego, przy czym należy zwrócić uwagę, że teoria podaje wzory zarówno na całkowity, jak i na różniczkowe przekroje czynne. Wzory te są następujące:

$$\sigma_H = \sigma_H^{\text{free}} \cdot \frac{2\bar{\omega}}{E_0} \cdot \{\text{erf}[C^{1/2}] - (1-p)^{1/2} \cdot e^{-Cp} \cdot \text{erf}[C^{1/2}(1-p)^{1/2}]\} \quad (3)$$

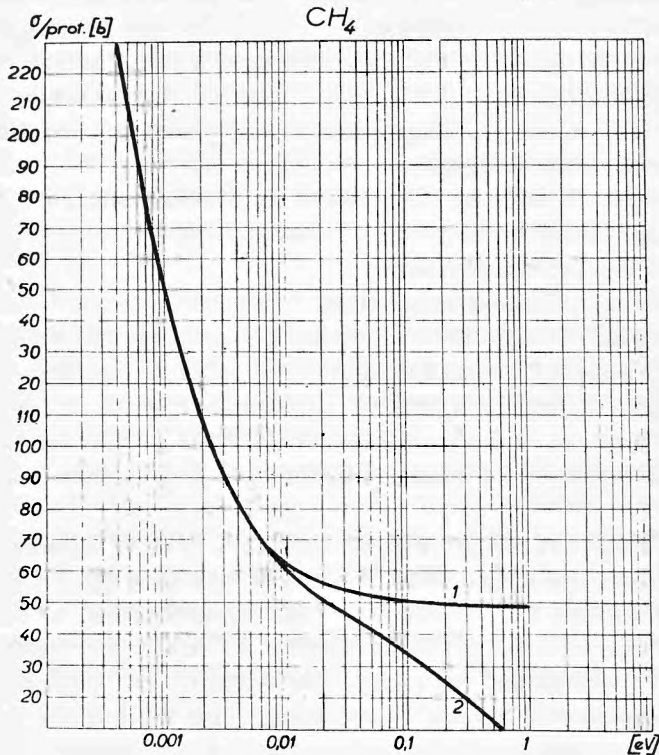
$$\frac{d\sigma_H}{d\Omega} = \frac{\sigma_H^{\text{free}}}{\pi} \cdot \left(\frac{\bar{M}_H}{2\pi T}\right)^{1/2} \int_{E_0}^{\infty} d\varepsilon \frac{k}{k_0} \cdot j_0(\kappa) \cdot e^{-\kappa^2 \gamma_{HH}} \cdot e^{-\frac{\bar{M}_H}{2T\kappa^2} \left(\varepsilon + \frac{\kappa^2}{2\bar{M}_H}\right)^2} \quad (4)$$

$$\frac{d^2\sigma_H}{d\Omega dE} = \frac{\sigma_H^{\text{free}}}{\pi} \cdot \frac{k}{2\pi k_0} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\varepsilon t} \cdot j_0(\kappa) \cdot e^{-\kappa^2 \gamma_{HH}} \cdot e^{-\kappa^2 (2\bar{M}_H)^{-1} \cdot (t + T\kappa^2) dt} \quad (5)$$

gdzie:

$$C = \frac{\bar{M}_H E_0}{Tm}; \quad p = \frac{1}{1 + \frac{\alpha^2}{4\beta}}; \quad \alpha = \frac{m + \bar{M}_H}{mT};$$

$$\beta = \frac{2\bar{M}_H \cdot \gamma_{HH}}{T}; \quad \bar{\omega} = \frac{1}{4m\gamma_{HH}}; \quad \gamma_{HH} = \sum_{\lambda=1}^{3N-6} \frac{1}{6\omega_\lambda} \cdot C_{H^2}^{(\lambda)}$$

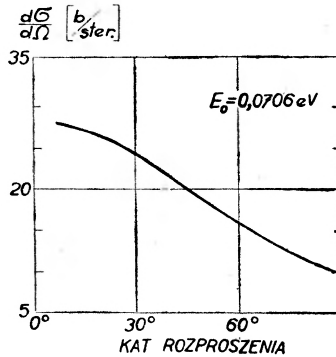


Rys. 2. Całkowity przekrój czynny na rozpraszanie neutronów na protonie drobin CH_4 obliczony na podstawie teorii Sachsa i Tellera (krzywa 1) oraz na podstawie teorii Kriegera i Nelkina (krzywa 2)

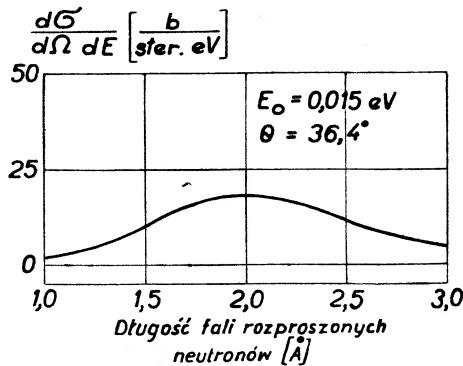
m — jest masą neutronu, \bar{M}_H , tzw. efektywną masą rozważanego protonu równą w przybliżeniu $\frac{1}{3}$ śladu tensora masowego, T jest temperaturą próbki, E_0 — energią neutronów ω_λ i $C_H^{(\lambda)}$ są częstościami i amplitudami λ — tej formy oscylacji rozważanego protonu, k_0 i k oznaczają pęd neutronu przed i po rozproszeniu, κ zaś zmianę pędu.

Ryc. 2 przedstawia przykładowo teoretyczną zależność całkowitego prze-

roku czynnego na rozpraszanie neutronów na protonie drobin CH_4 od energii neutronów dla dwóch teorii, a mianowicie Sachsa i Tellera oraz Kriegera i Nelkina. Rozbieżność między teoriami w termicznym obszarze energii neutronów pochodzi od wpływu oscylacji w drobinie, które uwzględnione są w teorii Kriegera i Nelkina, a zaniedbane w teorii Sachsa i Tellera.



Rys. 3. $d\sigma/d\Omega$ dla protonu drobin CH_4 , przy energii neutronów padających $E_0 = 0,0706 \text{ eV}$, obliczony z teorii Kriegera i Nelkina



Rys. 4. $d^2\sigma/d\Omega dE$ dla protonu drobin CH_4 , przy energii neutronów padających $E_0 = 0,015 \text{ eV}$ i kącie rozpraszania $\theta = 36,4^\circ$, obliczony z teorii Kriegera i Nelkina

Ryc. 3 przedstawia również przykładowo zależność różniczkowego przekroju czynnego $d\sigma/d\Omega$ od kąta rozproszenia, przy określonej energii neutronów padających, dla protonu drobin CH_4 .

Ryc. 4, przedstawia (znowu przykładowo dla CH_4) przekrój czynny $d^2\sigma/d\Omega dE$ dla określonej energii neutronów padających i określonego kąta rozproszenia. Krzywa reprezentuje rozkład energetyczny neutronów po rozproszeniu.

3. Metodyka eksperymentalna

Zasada eksperymentalnej metodyki pomiaru przekrojów czynnych na rozpraszanie neutronów na układach molekularnych jest prosta. W przypadku całkowitych przekrojów czynnych, pomiaru dokonuje się stosunkowo łatwo

metodą transmisji, w której mierzy się osłabienie wiązki neutronów przy przejściu przez warstwę substancji o określonej grubości. W przypadku różniczkowych przekrojów czynnych rejestruje się neutrony rozproszone w pewien kąt bryłowy oraz (jeżeli chodzi nie tylko o pomiar $d\sigma/d\Omega$, lecz również $d^2\sigma/d\Omega dE$) analizuje się ich energie.

W praktyce te zasadniczo nieskomplikowane pomiary nastęrczają szereg problemów, jak np. problem dostatecznie intensywnego źródła neutronów, urządzenia monochromatyzującego neutrony, problem odpowiedniej konstrukcji zasobników próbek badanych, problem analizy energii, detekcji itp.

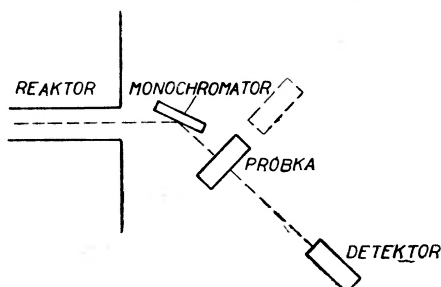
Nie wchodząc w szczegóły techniki eksperymentalnej ograniczę się do kilku uwag w związku ze wspomnianymi powyżej zagadnieniami:

Źródłem neutronów, którego powszechnie używa się do badania rozpraszania neutronów powolnych w substancjach jest dzisiaj prawie wyłącznie reaktor jądrowy na powolne neutrony. Wiązki neutronów otrzymywane nawet w reaktorach o słabym strumieniu są dość intensywne, żeby można było przeprowadzić doświadczenia typu transmisyjnego, a więc mierzyć całkowite przekroje czynne. Należy zaznaczyć, że nawet przy użyciu słabszych źródeł neutronów niż reaktory, jak np. cyklotron z modulowaną wiązką deuteronów bombardujących tarczę berylową, wykonano bardzo dokładnie pomiary całkowitych przekrojów czynnych na rozpraszanie neutronów na drobinach [16]. Jednakże pomiar różniczkowych przekrojów czynnych, a w szczególności pomiar podwójnie różniczkowego przekroju czynnego wymaga posiadania reaktora o średnim strumieniu centralnym rzędu co najmniej 10^{13} neutronów/cm² sek.

Problem monochromatyzacji neutronów bywa rozwiązywany różnie. W zakresie energii termicznych powszechnie używanym monochromatorem jest odpowiedni monokryształ, w którym dla monochromatyzacji wykorzystuje się odbicie Braggowskie od którejś z płaszczyzn krystalograficznych. Ostatnio coraz częściej używa się mechanicznych układów monochromatyzujących, których zasada opiera się na zastosowaniu dwóch rotorów ze szczelinami, z których jeden obraca się w stosunku do drugiego z pewną różnicą fazy. W metodzie transmisji obok użycia tych metod monochromatyzacji używa się często pojedynczego rotora ze szczelinami (tzw. choppera), który oczywiście nie monochromatyzuje neutronów, lecz zamienia wiązkę ciągłą na zimpulsowaną. Informacje o energii neutronów, które nie uległy rozproszeniu otrzymuje się w tym przypadku metodą pomiaru czasu przelotu określonej bazy.

Trudno wchodzić tu szczegółowo w problem próbek, gdyż ich przygotowanie zależy bardzo istotnie od indywidualnych własności substancji. Ogólnie jednak powiedzieć należy, że postać próbki w przypadku pomiaru całkowitego przekroju czynnego metodą transmisji jest zasadniczo odmienna od postaci w przypadku pomiaru różniczkowego przekroju czynnego. Pochodzi to stąd, że w metodzie transmisji o liczbie rozproszonych neutronów wnioskujemy z pomiaru neutronów przepuszczonych przez próbkę, pomiar zaś różniczkowego przekroju czynnego odbywa się na neutronach rozproszonych. Konsekwencją tych faktów

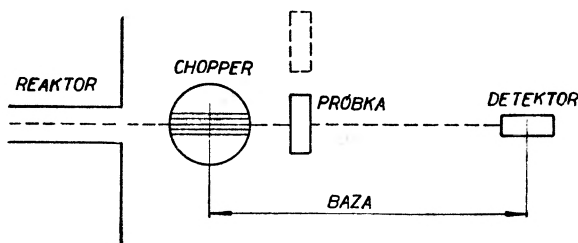
jest to, że, próbka przy pomiarze całkowitego przekroju czynnego metodą transmisji powinna być stosunkowo gruba, tak żeby osłabiała kilkakrotnie wiązkę neutronów. W przypadku natomiast pomiaru różniczkowego przekroju czynnego powinna ona być na tyle cienka, ażeby neutrony uległy w próbce



Rys. 5. Geometria przy pomiarze całkowitych przekrojów czynnych. Monochromatyzacja kryształem

tylko jednokrotnemu rozproszeniu, innymi słowy, żeby udział rozproszenia wielokrotnego był zanedbywalnie mały.

Analizy energii rozproszonych neutronów dokonuje się albo wykorzystując (podobnie jak do monochromatyzacji) monokryształ, którym obracając szukamy refleksów Braggowskich, albo przerywając okresowo wiązkę neutronów przy pomocy choppera i mierząc czas ich przelotu przez określoną bazę.



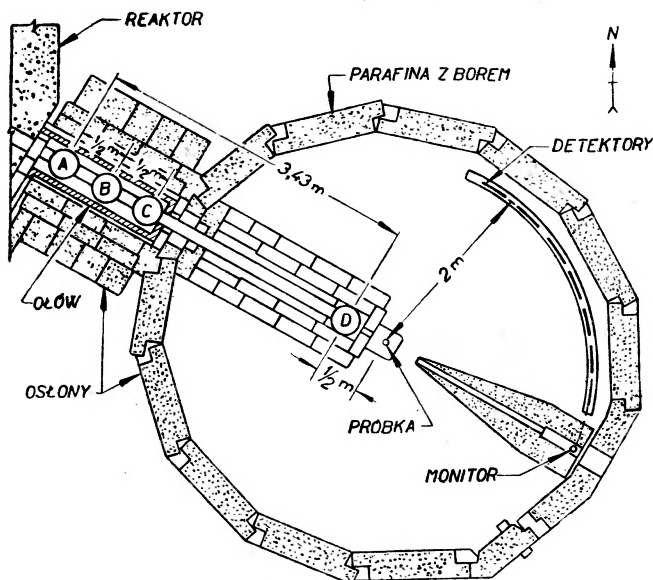
Rys. 6. Geometria przy pomiarze całkowitych przekrojów czynnych. Chopper i metoda *time of flight*

Najpowszechniej używanym detektorem neutronów powolnych w omawianych zagadnieniach jest licznik proporcjonalny napełniony gazowym BF_3 . Coraz częściej stosuje się jednak scyntylicyjne metody liczenia neutronów powolnych. Licznik proporcjonalny lub licznik scyntylicyjny współdziałają zwykle z wielokanałowym analizatorem czasu.

Ryc. 5 i 6 przedstawiają dwa warianty geometrii pomiarowej przy mierzeniu całkowitych przekrojów czynnych metodą transmisji. Pierwszy wariant (ryc. 5) wykorzystuje monochromator krystaliczny dla otrzymywania monoenergetycznych neutronów, drugi zaś (ryc.6) metodę choppera i analizy czasu przelotu.

Ryc. 7 przedstawia schemat urządzenia zastosowanego [17] do pomiaru podwójnie różniczkowego przekroju czynnego neutronów na drobinach. W urządzeniu tym neutrony wychodzące z poziomego kanału reaktora są monochromatyzowane przez układ „sfazowanych chopperów“, a następnie padają na próbkę od której po rozproszeniu trafiają do liczników umieszczonych pod rozmaitymi kątami, z których każdy połączony jest z wielokanałowym analizatorem czasu.

Na zakończenie omawiania techniki eksperymentalnej wspomnieć należy o zastosowaniu tzw. filtra berylowego do otrzymywania zimnych neutronów.



A, C - CHOPPERY
B i C - ROTUJĄCE KOLIMATORY

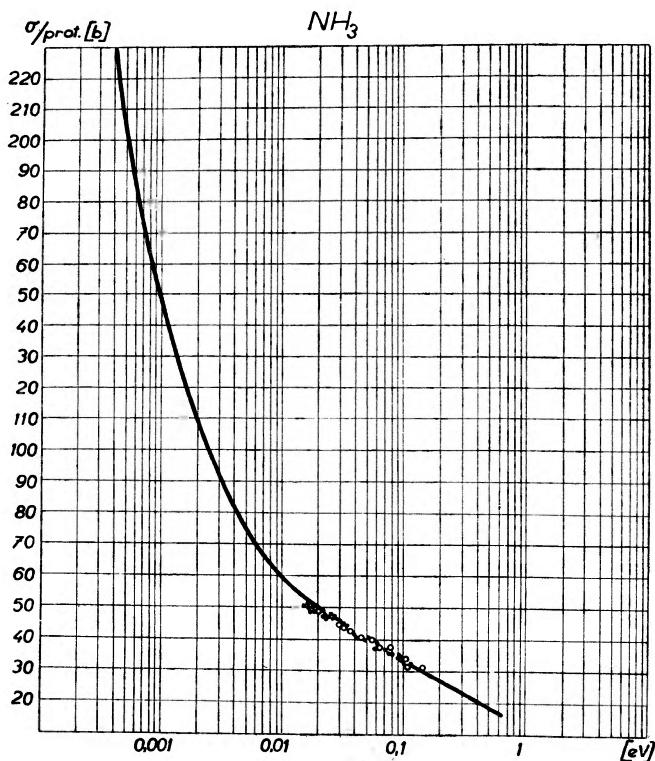
Rys. 7. Schemat urządzenia do pomiaru podwójnie różniczkowych przekrojów czynnych

Metoda filtra berylowego nie jest co prawda metodą monochromatyzacji wiązki neutronów, może jednak w pewnych przypadkach w wystarczającym stopniu zastąpić monochromatyzację. Metoda polega na przepuszczaniu neutronów o makswellovskim widmie prędkości przez dostatecznie gruby filtr z polikrystalicznego berylu. Filtr taki jest przezroczysty tylko dla neutronów, których długości fali są większe niż maksymalna długość fali, dla której może być spełniony warunek Bragga. Neutrony o krótszych długościach fali niż ta graniczna wartość zostaną w filtrze na pewno rozproszone i wytrącone z wiązki z powodu znalezienia odpowiednio ustawionej płaszczyzny odbijającej w polikrystalicznym proszku. W rezultacie z widma makswellovskiego przechodzi przez filtr tylko jego długofalowa część ostro ucięta od strony fal krótkich. Ta tzw. „krawędź berylowa“ odpowiada energii neutronów około 5 meV i może w wielu doświadczeniach zastąpić właściwą monochromatyzację. Rozpraszając neutrony otrzymane z filtra berylowego na molekularnych próbkach, a następnie ba-

dając ich rozkład energetyczny po rozproszeniu możemy, śledząc zmiany zaistniałe w charakterze krawędzi berylowej, otrzymać informacje o wewnętrznych stopniach swobody próbki.

4. Rozpraszanie neutronów na drobinach gazów

Ze względu na szczupłość miejsca pominię w tym artykule wyniki pierwszych doświadczeń, które były otrzymane przy pomocy słabych źródeł neutronowych o makswellowskim rozkładzie prędkości w czasie, gdy reaktory jądrowe były



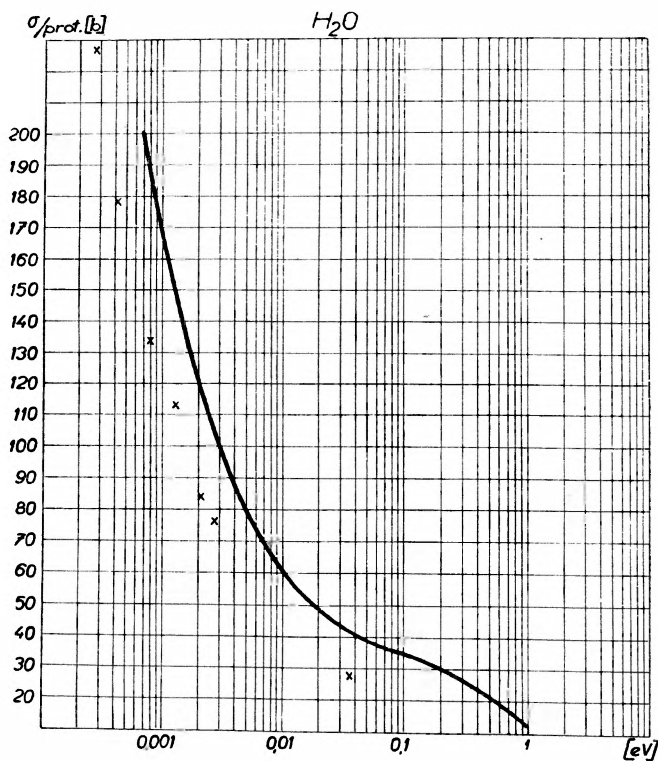
Rys. 8. Porównanie zmierzonych całkowitych przekrojów czynnych dla gazowego NH_3 z teorią Kriegera i Nelkina

niedostępne. Wyniki tych doświadczeń nie mają większego znaczenia jeżeli chodzi o zagadnienie porównania z teorią.

Porównanie z teorią stało się w zasadzie możliwe dopiero z chwilą, gdy zaczęto dysponować monokinetycznymi neutronami. Oczywiście pierwsze doświadczenia dotyczyły pomiarów całkowitych przekrojów czynnych, a dopiero ostatnio ukazało się kilka prac, w których wykonano pomiar podwójnie różniczkowego przekroju czynnego.

Jak już wspomniano we wstępie, rozpraszanie neutronów na drobinach gazów nie ma istotnego znaczenia jako narzędzie badań struktury, lecz raczej

ma aspekt czysto teoretyczny, mający na celu przekonanie się o adekwatności lub nieadekwatności istniejących teorii. Jedyną teorią, z którą będziemy porównywać wyniki dla termicznego obszaru neutronów jest teoria Kriegera i Nelkina [13], której założenia wydają się być w obszarze termicznym usprawiedliwione. Gorzej wygląda sprawa dla subtermicznego obszaru energii ze względu na fakt, że dla żadnych drobin z wyjątkiem drobiny H_2O nie wykonano efektywnych obliczeń, mimo istnienia teorii [14], [15].



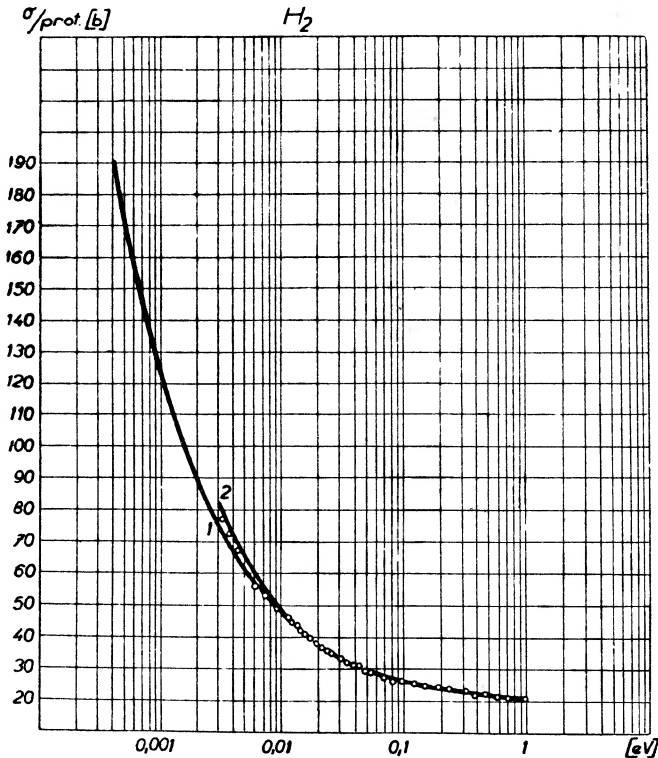
Rys. 9. Porównanie zmierzonych całkowitych przekrojów czynnych dla pary H_2O z teorią Kriegera i Nelkina

Całkowite przekroje czynne zostały zmierzone i porównane z teorią Kriegera i Nelkina dla następujących drobin gazów: CH_4 , C_2H_4 , NH_3 , H_2O , H_2S , H_2 , CH_3OH i CH_3SH . Dla różniczkowych przekrojów czynnych sprawa przedstawia się znacznie gorzej, bowiem pomiar $d^2\sigma/d\Omega dE$ został wykonany i porównany z teorią Kriegera i Nelkina jedynie dla dwóch gazów, a mianowicie dla metanu oraz propanu (CH_4 , C_3H_8).

Ryc. 8 przedstawia przykładowo porównanie teorii i doświadczenia dla gazowego amoniaku. Punkty doświadczalne otrzymane zostały przez Janika i współpracowników [18], [19], [20]. Obliczenia teoretyczne wykonane były również przez tych autorów przy przyjęciu znanych z literatury wartości na parametry strukturalne drobin NH_3 , a więc na odległości międzyatomowe

w drobinie, odpowiednie kąty między wiązaniami oraz częstości drgań normalnych w drobinie. Jak widać wyniki pomiarów całkowitego przekroju czynnego na rozpraszanie w funkcji energii neutronów zgadzają się bardzo dobrze z teorią Kriegera i Nelkina w obszarze termicznym energii, tzn. tam gdzie teoria powinna być adekwatna.

Analogicznie dobrą zgodność między doświadczeniem a teorią Kriegera i Nelkina uzyskano dla gazowego metanu (Melkonian [16]) oraz dla gazowego etylenu (Melkonian [16], Janik i współpracownicy [21]).



Rys. 10. Porównanie zmierzonych całkowitych przekrojów czynnych dla gazowego H_2 z teorią Kriegera i Nelkina (krzywa 1) i z teorią Brimberga (krzywa 2)

Niestety jednak sprawa zgodności teorii Kriegera i Nelkina z doświadczeniem nie jest bezsporna. W przypadku bowiem pary wodnej Heinloth [22] uzyskał wyniki, które w rażący sposób odbiegają od teorii Kriegera i Nelkina. Wyniki te przedstawione są obok krzywej teoretycznej na ryc. 9¹.

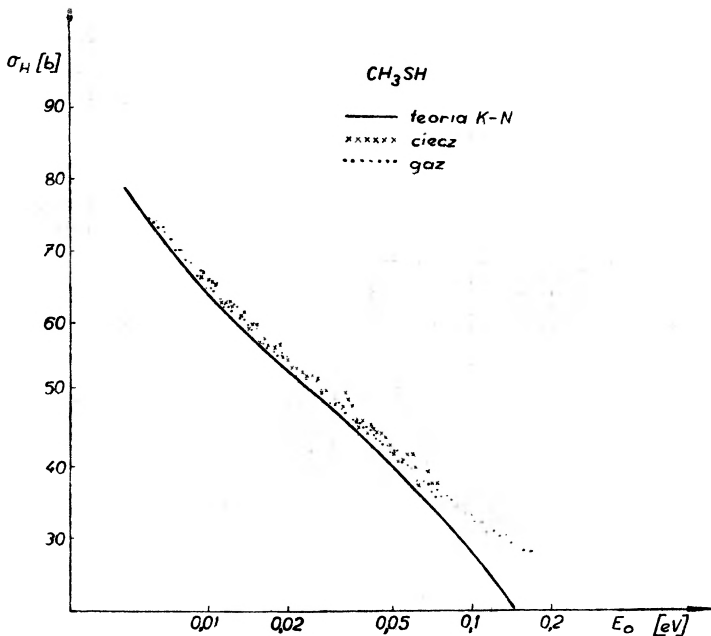
Również dla gazowego siarkowodoru Tubbs i współpracownicy [23] otrzymali znaczące, aczkolwiek niewielkie, odstępstwo od teorii.

Gazowy wodór (H_2) stanowi właściwie nieco osobne zagadnienie, gdyż jego drobinę, posiadające wysoką wartość kwantu rotacji, nie usprawiedliwiają

¹ Istnieją informacje, że w „Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule“ w Monachium, po powtórzeniu doświadczeń Heinloth, uzyskano inne wyniki dla pary wodnej, bardziej zbliżone do krzywej teoretycznej Kriegera i Nelkina.

stosowania, nawet w obszarze termicznym, teorii Kriegera i Nelkina, która traktuje rotację w sposób klasyczny. Istotnie, wyniki doświadczalne Melkoniana [16] dla gazowego wodoru nie najlepiej zgadzają się z teorią Kriegera i Nelkina, zgadzają się natomiast z obliczeniami Brimberga [24], który uwzględnił kwantową strukturę rotacji w przypadku wodoru. Sprawę tą ilustruje ryc. 10.

Drobiny CH_3OH i CH_3SH stanowią znowu pewien specjalny przypadek, dla którego należy spodziewać się niezgodności pomiędzy teorią i doświadcze-

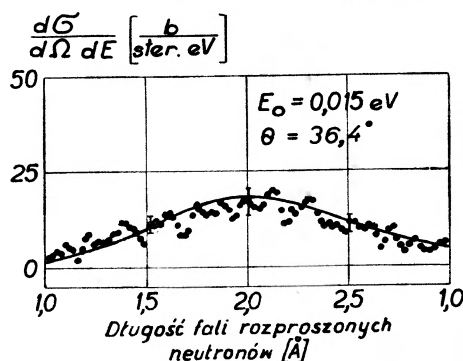


Rys. 11. Porównanie zmierzonych całkowitych przekrojów czynnych dla CH_3SH z teorią Kriegera i Nelkina

niem ze względu na fakt posiadania przez nie specyficznego wewnętrznego stopnia swobody, jakim jest tzw. rotacja zahamowana grupy OH (względnie SH) względem grupy CH_3 . Spodziewana niezgodność z teorią Kriegera i Nelkina powinna mieć swoje źródło w tym, że teoria uwzględnia jedynie rozproszenia elastyczne ze względu na oscylacje drobinowe, tzn. takie, w których drobina nie zostaje pobudzona do wyższych stanów oscylacyjnych w akcie rozproszenia. Rotacja zahamowana obu wspomnianych drobin posiada natomiast próg pobudzenia w obszarze termicznym energii i wobec tego należy spodziewać się, że eksperymentalnie mierzone przekroje czynne będą rezultatem superpozycji elastycznych i nieelastycznych efektów. Sprawę tą ilustruje na przykładzie drobin CH_3SH ryc. 11. Wyniki doświadczalne uzyskane zostały przez Janika i współpracowników [20]. Jak widać leżą one powyżej teoretycznej krzywej Kriegera i Nelkina, która została otrzymana przez przyjęcie znanych z literatury parametrów strukturalnych drobin CH_3SH , ale przy zaniedbaniu

(nieusprawiedliwionym w tym obszarze energii) efektów nieelastycznych związanych z pobudzeniem zahamowanej wewnętrznej rotacji. To odstępstwo doświadczenia i teorii może być więc traktowane jako dowód istnienia wzbudzeń drobiny do wyższych stanów energetycznych rotacji zahamowanej. Zupełnie podobny wynik otrzymał Borowski [25] dla gazowego CH_3OH .

Przedyskutujemy teraz wyniki pomiarów podwójnie różniczkowych przekrojów czynnych na rozpraszanie neutronów przez gazy molekularne. Jak już wspomniano odnośnie pomiary wykonano jedynie dla gazowego metanu (Randolph i współpracownicy [17]) oraz dla gazowego propanu (Strong



Rys. 12. Porównanie zmierzonego $d^2\sigma/d\Omega dE$ dla CH_4 z teorią Kriegera i Nelkina

i współpracownicy [26]) (schemat aparatury i geometrii pomiarowej użytej w tych pracach przedstawiony jest na ryc. 7). Pomiary były wykonywane przy kilku energiach padających neutronów (zawartych w termicznym obszarze energii) oraz dla szeregu kątów rozproszenia. Ryc. 12 przedstawia przykładowo wybrany wynik analizy energii neutronów rozproszonych od próbki gazowego CH_4 dla jednej wartości energii neutronów padających, a mianowicie 0,015 eV i jednej wartości kąta rozproszenia, a mianowicie $36,4^\circ$. W tym przypadku jak i w większości otrzymanych rozkładów energetycznych uzyskano dobrą zgodność zmierzonego podwójnie różniczkowego przekroju czynnego $d^2\sigma/d\Omega dE$ z teorią Kriegera i Nelkina. Należy jednak zaznaczyć, że jednocześnie uzyskano złą zgodność z teorią dla energii neutronów padających 0,015 eV i dla kąta rozproszenia $16,3^\circ$, co jest całkowicie niezrozumiałe ze względu na fakt, że założenia teorii Kriegera i Nelkina powinny pozostawać dalej w mocy.¹

Podobne rezultaty i podobną zgodność z teorią uzyskano dla gazowego propanu.

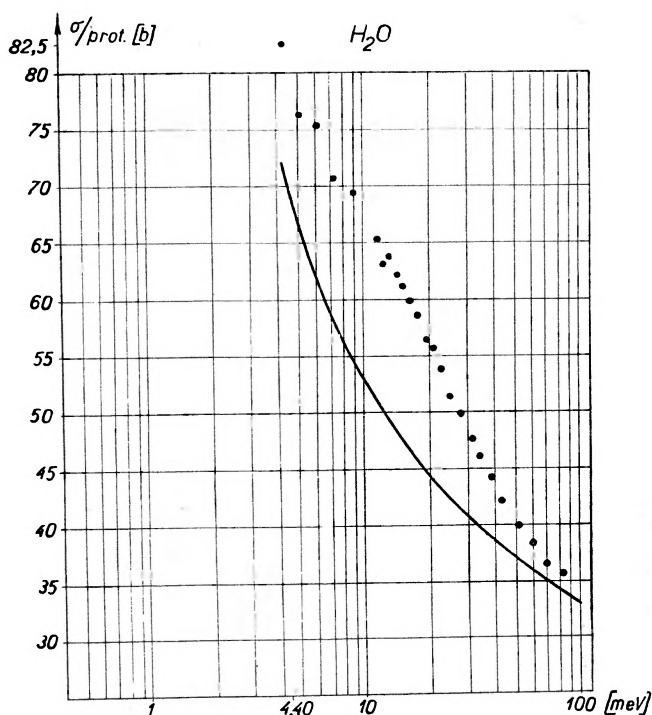
5. Neutrony jako narzędzie badań układów molekularnych w cieczach

Odmienne niż w przypadku gazów, neutrony mogą dostarczyć szereg informacji, nieosiągalnych innymi metodami, o molekularnej strukturze cieczy. W niniejszym rozdziale zostaną przedyskutowane niektóre osiągnięcia metody

¹ Ostatnio Griffing [47] zinterpretował tę niezgodność traktując rotację drobiny CH_4 w sposób kwantowy.

neutronowej w dziedzinie badania struktury cieczy, przy czym, podobnie jak w rozdziale poprzednim, ograniczymy się tylko do drobin zawierających wodór.

Już z pomiarów całkowitych przekrojów czynnych można otrzymać dane dotyczące pewnych zmian sytuacji, w których znajdują się drobiny przy przejściu z gazu do cieczy. Istotnym problemem tutaj jest znalezienie odpowiedzi na pytanie, jaka jest swoboda rotacji drobin w cieczach. *A priori* przypuszczać można, że w cieczach zasocjowanych przez wiązanie wodorowe nie



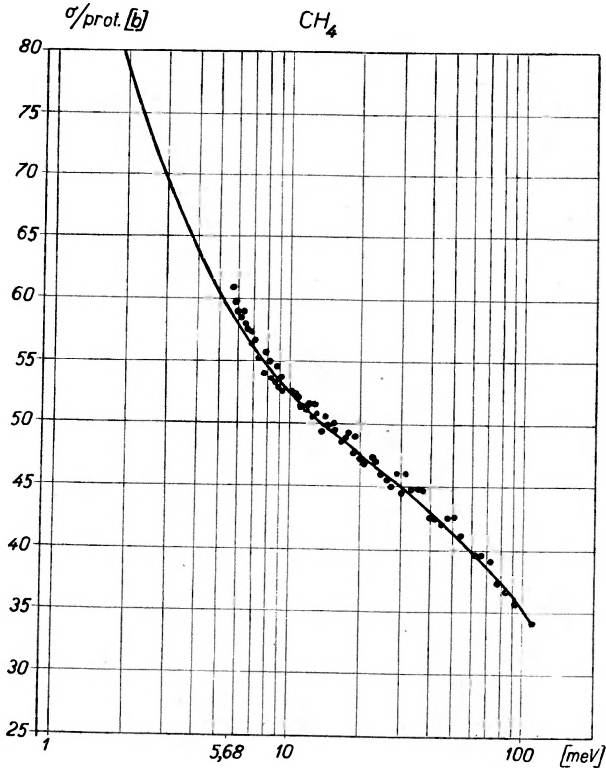
Rys. 13. Porównanie zmierzonego całkowitego przekroju czynnego dla wody z teorią Kriegera i Nelkina

powinno być swobody rotacji drobin. W cieczach zaś niezasocjowanych, a ponadto jeszcze posiadających drobiny pozbawione momentu dipolowego można z dużym prawdopodobieństwem spodziewać się nawet podobnej swobody rotacji jak w gazach.

Tą sprawę ilustrują na przykładzie wody i ciekłego metanu ryc. 13 i 14.

Ryc. 13 przedstawia doświadczalnie zmierzony przez Melkoniana [16] przekrój czynny na rozpraszanie neutronów przypadający na jeden proton, w wodzie, w pokojowej temperaturze, w zależności od energii neutronów. Krzywa reprezentuje teorię Kriegera i Nelkina, która powinna odpowiadać przekrojowi czynnemu dla pary wodnej (należy tu przypomnieć jednak, że właśnie w wypadku pary wodnej istnieje rozbieżność pomiędzy doświadczeniem i teorią; odstępstwo od teorii, o ile nawet realne, nie jest istotne w związku z interpretacją dotyczącą cieczy, gdyż zachodzi w przeciwnym kierunku, to

znaczy punkty doświadczalne Heinloth'a [22] leżą poniżej krzywej teoretycznej, a punkty doświadczalne dla cieczy jak to widać z ryc. 13 — powyżej). Nasuwa się następująca interpretacja faktu, że przekrój czynny wody jest wyższy niż przekrój czynny pary wodnej. W parze znajdują się swobodne drobiny, które mogą wykonywać swobodną rotację wokół swoich osi bezwładności. Przy przejściu z gazu do cieczy następuje usztywnienie rotacji wywołane wiązaniem wodorowym. Skutkiem tego usztywnienia jest zwiększenie ele-



Rys. 14 Porównanie zmierzonego całkowitego przekroju czynnego dla ciekłego CH_4 z teorią Kriegera i Nelkina

mentów tensora masowego Sachsa i Tellera, czyli, jak to wyrażamy inaczej, zwiększenie tzw. masy efektywnej układu, co w myśl teorii Kriegera i Nelkina musi prowadzić do wzrostu przekroju czynnego.

Ryc. 14 przedstawia analogiczne wyniki, ale dla całkowicie odmiennej pod względem możliwości asocjacji substancji, a mianowicie dla ciekłego metanu (Rogańska [27]). W tym przypadku obserwuje się doskonałą zgodność przekroju czynnego dla cieczy z teorią Kriegera i Nelkina odnoszącą się do gazowego metanu (która w tym przypadku dobrze opisuje zjawisko rozproszenia). Trudno znaleźć inną interpretację tych wyników jak ta, że w ciekłym metanie drobiny posiadają identyczną swobodę rotacji jak w gazie.

Analogiczne pomiary przeprowadzone przez Janika i współpracowników [28] dla ciekłego amoniaku, oraz przez Rżanego i Ściesińskiego [29]

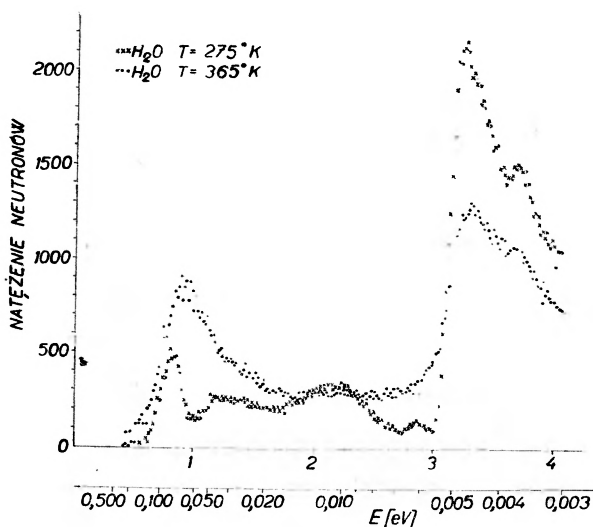
dla ciekłego siarkowodoru dostarczają dalszych argumentów za słuszością interpretacji wyników dla wody i ciekłego metanu. W przypadku ciekłego amoniaku bowiem, który jest podobnie jak woda cieczą zasocjowaną otrzymuje się również wartości przekroju czynnego leżące powyżej krzywej Kriegera i Nelkina (a zatem powyżej wyników dla gazu). W wypadku ciekłego siarkowodoru otrzymuje się wyniki leżące nieznacznie tylko powyżej punktów doświadczalnych dla gazowej substancji w zgodzie z ogólnie przyjętym poglądem braku asocjacji przez wiązanie wodorowe.

Podobne do opisanych doświadczenia przeprowadzono również dla ciekłego alkoholu metylowego (Borowski [25]) oraz dla ciekłego merkaptanu metylowego (Janik i współpracownicy [20]). Dla merkaptanu metylowego uzyskano podobną jak dla siarkowodoru praktyczną zgodność wyników dla cieczy i gazu. W przypadku tej drobiny trudno jednak z tej zgodności wnosić coś o swobodnej rotacji w cieczy, gdyż masa efektywna indywidualnej drobin CH_3SH jest tak duża, że nie zmienia się w sposób istotny przy ewentualnym dołączeniu jakichś innych drobin czyli asocjacji. Otrzymałą zgodność należy najprawdopodobniej w tym przypadku traktować jako dowód na to, że częstość zahamowanej rotacji w CH_3SH nie zmienia się, gdy przechodzimy z gazu do cieczy. Dane doświadczalne dla ciekłego alkoholu metylowego leżą powyżej punktów doświadczalnych dla gazu i w tym przypadku analogiczna do poprzedniej interpretacja pozwala wysnuć wniosek, że częstość zahamowanej rotacji zmienia się mniej więcej dwukrotnie (od około 300 cm^{-1} do około 600 cm^{-1}) przy przejściu z gazu do cieczy.

Znacznie czulszą i pozwalającą na otrzymanie bardziej szczegółowych informacji o dynamice molekularnej cieczy jest metoda, w której wykorzystujemy pomiar nie całkowitego, ale różniczkowego przekroju czynnego. Mówiąc konkretniej chodzi tu o pomiar rozkładu energetycznego rozproszonych neutronów, przy czym metoda ta stanowi istotnie bardzo czułe narzędzie, jeżeli neutrony padające są zimne. Dlatego najbardziej interesujące rezultaty w tej dziedzinie otrzymano wykorzystując opisaną w rozdziale 3 technikę filtru berylowego. Tą techniką wykonano w różnych laboratoriach pomiary rozkładu energetycznego neutronów rozproszonych od wody (Brockhouse [30], Hughes i współpracownicy [31], Egelstaff i współpracownicy [32], Larsson i współpracownicy [33], [34]), ciekłego metanu (Hautecler i Stiller [35]), w dwufenylu (Zemlyanov i Tchernoplekov [36]) i w kilku innych substancjach. Dla większości substancji wyniki otrzymane należy uważać za wstępne, a ponadto, przy bardziej skomplikowanych substancjach, wyniki te są bardzo trudne do zinterpretowania. Dlatego ograniczymy się tutaj jedynie do przykładowego przedstawienia wyników otrzymanych przez Larssona i Dahlborga [34] dla wody, oraz wyników otrzymanych przez Hauteclera i Stillera [35] dla ciekłego metanu.

Warto może krótko przypomnieć technikę eksperymentalną. A więc, zimne neutrony, otrzymane przez przefiltrowanie przez beryl makswellowskiego widma neutronowego, rozpraszają się na próbce (w omawianym przypadku próbce

wody), a następnie zostają poddane analizie energii przy określonym kącie rozproszenia; analiza ta następuje przez zastosowanie choppera i metody pomiaru czasu przelotu. Larsson i Dahlborg [34] wykonywali pomiary dla wody przy różnych kątach rozproszenia zawartych pomiędzy 30° a 90° , przy różnych temperaturach próbki, a ponadto nie tylko dla wody normalnej, lecz również i dla ciężkiej wody. Przykładowo wybrany jeden z rezultatów ich doświadczeń przedstawiony jest na ryc. 15. Dotyczy on wody (H_2O) w dwóch temperaturach ($275^\circ K$ i $365^\circ K$) i kąta obserwacji 30° . Otrzymany rozkład



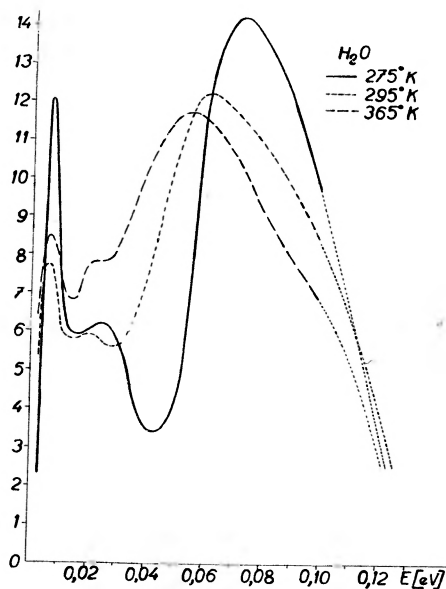
Rys. 15. Rozkład energetyczny neutronów po rozproszeniu od próbki wody

energetyczny można podzielić na dwie wyraźnie różne części: część elastyczną, będącą niejako odbiciem krawędzi berylowej (ze względu na procesy dyfuzyjne ta część posiada pewne rozmycie energetyczne w stosunku do krawędzi berylowej wiązki pierwotnej i dlatego nazywa się częścią kwasielastyczną) oraz część nieelastyczną, w której można zaobserwować wyraźne maksima albo raczej pasma, z których jedno, a mianowicie przypadające na energię około $0,06$ eV, było już przedtem obserwowane przez poprzednich badaczy.

(Chciałbym od razu zaznaczyć, że nie będziemy zajmowali się tutaj kwasielastycznym rozpraszaniem ze względu na to, że zagadnienia z nim związane dotyczą nie rozpraszania neutronów na układach molekularnych, lecz innych aspektów dynamiki molekularnej cieczy [2]).

Nieelastyczna część rozproszenia dostarcza nam informacji o widmie częstości wewnętrznych stopni swobody w wodzie. Biorąc pod uwagę kształt widma neutronów padających na próbkę, oraz pokazany na ryc. 15 rozkład energetyczny neutronów rozproszonych, możemy wyliczyć funkcję rozkładu częstości występujących w wodzie. Ta funkcja dla trzech różnych temperatur przedstawiona jest na ryc. 16. Jak widać, obserwuje się w wodzie trzy wyraźne maksima, a mianowicie przy energiach $0,0066$ eV, około $0,025$ eV i pomię-

dzy 0,05 a 0,08 eV. Jest znamienne, że te trzy maksima dobrze zgadzają się z pasmami obserwowanymi w widmie Ramana dla wody (Magat [37]), Cross i współpracownicy [38]), a mianowicie z pasmami występującymi przy 60 cm^{-1} , 180 cm^{-1} i $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. Niestety interpretacja fizyczna tych maksimów nie jest łatwa. Na podstawie porównania otrzymanych wyników dla zwykłej wody i dla ciężkiej wody można przypuszczać, że maksimum przy 0,05–0,08 eV spowodowane jest wibracjami atomów wodoru. Najprawdopodobniej chodzi tu o oscylacje torsyjne (rotację zahamowaną), za które odpowiedzialne jest wiązanie wodorowe. Maksimum przy 0,0066 eV jest niewątpli-



Rys. 16. Funkcja rozkładu częstości (w skali energii) w wodzie

wie spowodowane oscylacją całej drobiny, gdyż zmienia się bardzo nieznacznie przy przejściu z H_2O do D_2O . Dokładniejsze rozszyfrowanie charakteru ruchów wewnętrznych, o których dowiadujemy się w opisanych wyżej doświadczeniach jest jednak na razie niemożliwe.

Posługując się techniką filtru berylowego (co prawda nie techniką opisaną w niniejszym artykule, lecz pewną jej odmianą, która nosi nazwę techniki „odwrotnego filtru berylowego“) Hautecler i Stiller [35] otrzymali szereg maksimów w rozkładzie energetycznym neutronów rozproszonych od ciekłego metanu. Te maksima interpretują oni jako pochodzące od dyskretnych poziomów swobodnej rotacji drobin CH_4 w ciekłym metanie. Jest rzeczą znamienną, że wynik ten jest zupełnie zgodny z otrzymanym przez Rogalską [27] techniką pomiarów całkowitych przekrojów czynnych.

Na zakończenie omawiania rozpraszania neutronów w cieczach chciałbym zwrócić uwagę na jeszcze jedną możliwość zastosowania neutronów jako narzędzia badań strukturalnych, a mianowicie na zastosowanie ich do badania

molekularnej struktury specjalnego typu substancji, jakimi są tzw. ciekłe kryształy [39]. W substancjach tych, które na ogół charakteryzują się wydłużonymi drobinami istnieje w pewnym zakresie temperatur faza pośrednia pomiędzy fazą stałą a ciekłą, która nosi nazwę fazy ciekło-kryształicznej. W tej fazie istnieją w substancji domeny, w których wydłużone drobinny ustawione są niemal równoległe względem siebie, przy czym stopień uporządkowania jest wysoki i znika skokowo w temperaturze przejścia do fazy normalnociekłej. Przy pomocy zewnętrznego pola magnetycznego można uzyskać polaryzację już nie w ramach domeny, lecz całej próbki. Ciekłe kryształy nadają się zatem do przeprowadzenia doświadczeń nad rozproszeniem neutronów na drobinach spolaryzowanych. *A priori* należy spodziewać się, że przekrój czynny na rozpraszanie neutronów w substancji ciekło-kryształicznej będzie różny przy spolaryzowaniu substancji i przy braku tej polaryzacji. Otrzymane przez Janika i współpracowników [40] wyniki dla p-azoksyanizolu potwierdziły to przypuszczenie i pozwoliły ponadto otrzymać pewne informacje o swobodzie rotacji zarówno całej drobinny jak i pewnych należących do niej grup molekularnych w stanie ciekło-kryształicznym. Ze względu na wstępny charakter tych doświadczeń, które wymagają niewątpliwie bardziej szczegółowych badań, nie będziemy w niniejszym artykule dyskutować szczegółowo eksperymentów opisanych we wspomnianej pracy.

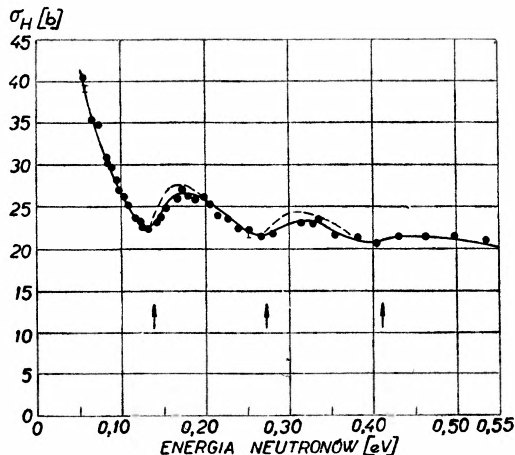
6. Neutrony jako narzędzie badań układów molekularnych w ciałach stałych

Podobnie jak dla cieczy neutrony stanowią i dla ciał stałych narzędzie badań strukturalnych. Nie mam tu na myśli faktu, że dyfrakcja neutronów jest, jak wiadomo, szeroko stosowaną dzisiaj metodą badania struktury kryształów. Chodzi mi bowiem o innego typu narzędzie, a mianowicie takie, dzięki któremu, podobnie jak w cieczach, możemy otrzymać informacje o stopniach swobody grup molekularnych kryształów. W niniejszym rozdziale, podobnie jak w poprzednich, ograniczymy się jedynie do grup molekularnych zawierających wodór.

Najprostszą taką grupą molekularną jest pojedynczy atom wodoru występujący w wodorkach metali takich jak wodorek cyrkonu, wodorek palladu, wodorek itru i inne. Interesujące wnioski o stanie w jakim znajduje się wodór w tych substancjach udało się otrzymać techniką całkowitych przekrojów czynnych. Odnośne doświadczenia dla wodorku cyrkonu i wodorku itru przeprowadzili Whittemore i McReynolds [41], a dla wodorku palladu i wodorku glino-torowego Bergsma i Goedkoop [42]. Ryc. 17 przedstawia wynik pomiaru całkowitego przekroju czynnego przypadającego na jeden atom wodoru w kryształach wodorku cyrkonu. Charakter otrzymanej krzywej doświadczalnej jest praktycznie identyczny z charakterem krzywej przedstawionej na ryc. 1 reprezentującej teorię Fermiego [6] tzn. teorię rozpraszania neutronów na protonach traktowanych jako izotropowe oscylatory harmo-

niczne. Przedstawione na ryc. 17 wyniki dla wodoru cyrkonu odbiegają od teorii Fermiego jedynie w miejscach zaznaczonych kreskowaną linią. Dlatego narzucającą się interpretacją jest przypuszczenie, że w omawianej substancji atomy wodoru znajdują się w centralnym, izotropowym polu sił i mogą być traktowane jako harmoniczne izotropowe oscylatory. To samo odnosi się do wodoru itru, wodoru palladu i wodoru glino-torowego.

Inną grupą molekularną, której parametry dynamiczne zostały zbadane przy pomocy neutronów jest grupa amonowa (NH_4) w halogenkach amonu. Ryc. 18 przedstawia przypadający na jeden proton całkowity przekrój czynny

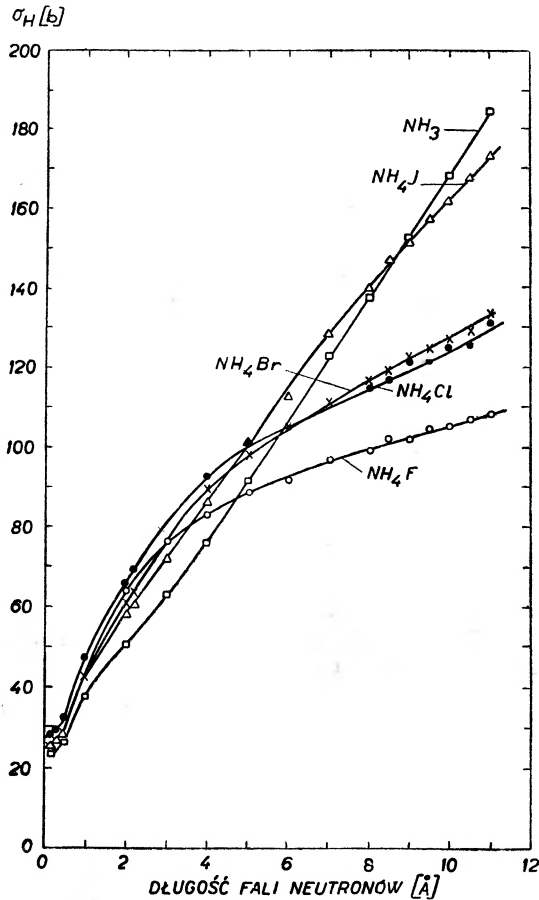


Rys. 17. Całkowity przekrój czynny protonu w wodoru cyrkonu w funkcji energii neutronów

na rozpraszanie neutronów w gazowym amoniaku obok przypadających na jeden proton przekrojów czynnych w stałych NH_4J , NH_4Cl , NH_4Br , NH_4F zmierzone przez Rusha i współpracowników [43]. Z analogicznego przebiegu krzywych doświadczalnych dla NH_3 i NH_4J autorowie wnoszą o swobodnej rotacji jonu amonowego w jodku amonu. Odmienny natomiast w stosunku do NH_3 przebieg przekroju czynnego w pozostałych halogenkach amonu spowodowany jest zdaniem autorów brakiem swobody rotacji jonu amonowego w tych substancjach.

Dalsze doświadczenia nad halogenkami amonu przeprowadzone zostały metodą filtru berylowego przez Woodsa i współpracowników [44] oraz Palevskyego [46] a także metodą odwrotnego filtru berylowego — przez Mikkego [45]. Mikkem udało się otrzymać maksima w rozkładzie energetycznym rozproszonych neutronów, które można było przyporządkować zahamowanej rotacji jonu amonowego. Maksima te były wyraźne i ostre dla NH_4Cl , NH_4Br i NH_4F , natomiast bardzo rozmyte w przypadku NH_4J . Dlatego wyniki tych doświadczeń zinterpretowano tak samo jak wyniki Rusha i współpracowników, to znaczy jako świadczące o swobodnej rotacji jonu amonowego w NH_4J . Należy jednak stwierdzić, że interpretacja ta opiera się na jakościowej obserwacji charakterów maksimów, a ostateczne stwierdzenie swo-

body rotacji w NH_4J niewątpliwie wymaga porównania doświadczenia z teorią. Ostatnio Palevsky [46] porównał zmierzony przez siebie rozkład energetyczny neutronów zimnych rozproszonych pod określonym kątem przez NH_4J z teoretycznie obliczonym rozkładem energetycznym na podstawie teorii Kriegera i Nelkina. Okazało się, że doświadczalny rozkład nie zgadza się z obliczo-



Rys. 18. Całkowity przekrój czynny protonu w amoniaku i halogenkach amonu

nym teoretycznie przy założeniu swobodnej rotacji jonu amonowego. Dlatego sądzić należy, że jon amonowy w jodku amonu wykonuje wprawdzie pełny obrót względem swoich osi bezwładności (rotacja więc tego jonu amonowego nie degeneruje się do oscylacji torsyjnej), lecz nie jest to bynajmniej obrót swobodny.

Literatura

- [1] J. A. Janik, Postępy Fizyki, 9, 429 (1958).
- [2] J. A. Janik, Postępy Fizyki, 12, 467 (1961).
- [3] B. Buras i D. O'Connor, Nukleonika 4, 119 (1959).
- [4] B. Buras, Postępy Fizyki, 9, 189 (1958).

- [5] A. Wanic, *Postepy Fizyki*, **11**, 257 (1960).
- [6] E. Fermi, *Ricerca sci. (Italy)* **7**, 13 (1936).
- [7] R. G. Sachs i E. Teller, *Phys. Rev.* **60**, 18 (1941).
- [8] A. M. L. Messiah, *Phys. Rev.*, **84**, 204 (1951).
- [9] W. Kołos, *Bull. Acad. Polon. Sci. III* **2**, 59 (1954).
- [10] W. Kołos, *Bull. Acad. Polon. Sci. III* **2**, 427 (1954).
- [11] A. C. Zemach i R. J. Glauber, *Phys. Rev.* **101**, 118 (1956).
- [12] A. C. Zemach i R. J. Glauber, *Phys. Rev.* **101**, 129 (1956).
- [13] T. J. Krieger i M. S. Nelkin, *Phys. Rev.* **106**, 290 (1957).
- [14] H. C. Volkin, *Phys. Rev.* **116**, 113 (1959).
- [15] H. C. Volkin, *Phys. Rev.* **116**, 866 (1959).
- [16] E. Melkonian, *Phys. Rev.* **76**, 1750 (1949).
- [17] P. G. Randolph, R. M. Brugger, K. A. Strong, R. E. Schmunk, *Phys. Rev.*, **124**, 460 (1961).
- [18] J. A. Janik, J. Janik, A. Wanic, *Physica* **26**, 449 (1960).
- [19] J. A. Janik, J. Janik, F. Maniawski, H. Rżany, A. Szkatuła, J. Ściesiński, A. Wanic, „*Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*“, str. 297, Wiedeń 1961².
- [20] J. A. Janik, J. Janik, F. Maniawski, H. Rżany, Z. Rogalska, J. Ściesiński, U. Sagan, N. Tubbs, „*Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*“, SM-30/13, Chalk River 1962³.
- [21] J. A. Janik, F. Maniawski, H. Rżany, *Acta Phys. Polon.*, **17**, 489 (1958).
- [22] K. Heinloth, *Z. Phys.*, **163**, 218 (1961).
- [23] N. Tubbs, U. Sagan, H. Rżany, J. A. Janik, J. Janik, *Acta Phys. Polon.*, **22**, 517 (1962).
- [24] *Brimberg Thesis*, Sztokholm 1956.
- [25] F. Borowski, (w przygotowaniu do druku).
- [26] K. A. Strong, G. D. Marshall, R. M. Brugger, P. D. Randolph, *Phys. Rev.* (w druku).
- [27] Z. Rogalska, *Physica* (w druku).
- [28] J. A. Janik, J. Ściesiński, H. Rżany, *Physica* (w druku).
- [29] J. Ściesiński i H. Rżany, *Physica* (w druku).
- [30] B. N. Brockhouse, *Nuovo Cim.* **9**, Suppl. **1**, 45 (1958).
- [31] D. J. Hughes, H. Palevsky, W. Kley, E. Tunkelo, *Phys. Rev. Lettr.*, **3** 91 (1959).
- [32] P. A. Egelstaff, S. J. Cocking, R. Royston, I. Thorson, *IS. str.* 309, Wiedeń 1961².
- [33] K. E. Larsson, S. Holmryd, K. Otnes, *IS. str.* 329, Wiedeń 1961².
- [34] K. E. Larsson i U. Dahlborg, *Reactor Sci. Technol. (GB)*, **16**, 81 (1962).
- [35] S. Hautecler i H. Stiller, SM-30/10, Chalk River 1962³.
- [36] M. G. Zemlyanov i N. A. Tchernoplekov, SM-30/51, Chalk River 1962³.
- [37] H. Magat, *Ann. Phys.* **6**, 108 (1936).
- [38] P. C. Cross, J. Burnham, P. A. Leighton, *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1134 (1937).
- [39] J. A. Janik, *Postepy Fizyki* **11**, 551 (1960).
- [40] J. A. Janik, Sz. Kraśnicki, A. Murasik, *IS. str.* 293, Wiedeń 1961².
- [41] W. L. Whittemore i A. W. McReynolds, *Phys. Rev.*, **113**, 806 (1959).
- [42] J. Bergsma i J. A. Goedkoop, *Physica* **26**, 744 (1960).
- [43] J. J. Rush, T. J. Taylor, W. W. Havens, *Phys. Rev. Letters* **5** 507 (1960).
- [44] A. D. B. Woods, B. N. Brockhouse, M. Sakamoto, R. N. Sinclair, *IS. str.* 487, Wiedeń 1961².
- [45] K. Mikke i A. Kroh, SM-30/16, Chalk River 1962³.
- [46] H. Palevsky, *Komunikat na Sympozjum SM*, Chalk River 1962³.
- [47] G. W. Griffing, SM-30/44, Chalk River 1962³.

² Sprawozdania z sympozjum wiedeńskiego zostały oznaczone symbolem IS.

³ Sprawozdania z sympozjum w Chalk River zostały oznaczone symbolem SM.

Alfons Kawski, Bogumiła Polacka

Katedra Fizyki
Wyższej Szkoły Pedagogicznej
w Gdańsku

Metody pomiaru wydajności fotoluminescencji roztworów

Świecenie roztworów fluoryzujących może być scharakteryzowane przy pomocy następujących cech: czasu świecenia, polaryzacji, wydajności oraz widm absorpcji i emisji.

W poprzednich zeszytach *Postępów Fizyki* omówiono obszernie metody pomiarów czasów gaśnięcia fluorescencji¹ oraz stopni polaryzacji². W niniejszym artykule opiszemy z kolei najnowsze metody pomiaru wydajności fotoluminescencji roztworów.

Bezwzględną wydajnością kwantową η_Q nazywamy stosunek liczby kwantów luminescencji n_e , wypromieniowanych przez ciało, do liczby pochłoniętych kwantów światła wzbudzającego n_W , kosztem których powstaje luminescencja

$$\eta_Q = \frac{n_e}{n_W}. \quad (1)$$

Prócz bezwzględnej wydajności kwantowej często używa się pojęcia *bezwzględnej wydajności energetycznej*. Energetyczną wydajność luminescencji definiujemy jako

$$\eta_E = \frac{E_e}{E_W}, \quad (2)$$

gdzie E_e — oznacza energię luminescencji, E_W — natomiast pochłoniętą przez luminofor energię wzbudzenia.

Gdy znane są średnie efektywne częstości emitowanego $\bar{\nu}_e$ i pochłoniętego $\bar{\nu}_W$ światła, to słuszny jest następujący związek

$$\eta_E = \eta_Q \frac{\bar{\nu}_e}{\bar{\nu}_W}. \quad (3)$$

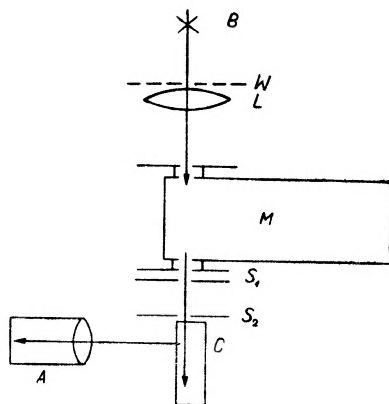
Wydajność energetyczna jest zawsze mniejsza od wydajności kwantowej, gdyż zgodnie z regułą Stokesa $\bar{\nu}_e$ jest zazwyczaj mniejsze od $\bar{\nu}_W$. W praktyce

¹ R. Bauer, M. Rozwadowski, *Postępy Fizyki* 11, 379 (1960).

² A. Kawski, *Postępy Fizyki* 11, 503 (1960).

często posługujemy się pojęciem *względnej energetycznej wydajności fotoluminescencji*. W przypadku gdy zachodzi całkowita absorpcja wzbudzającego światła (np. gdy w czasie pomiarów stężeniowego gaszenia roztworów fluoryzujących ilość absorbowanej przez roztwór energii nie ulega zmianie), to przebieg zmiany natężenia światła fluorescencji daje w jednostkach względnych zmianę bezwzględnej wydajności energetycznej.

Pierwsze pomiary bezwzględnej energetycznej wydajności fotoluminescencji dla szeregu roztworów barwników zostały wykonane przez Wawiłowa [1], [2] metodą subiektywną³. Ponieważ badania wydajności energetycznej w dzie-



Rys. 1. Aparatura do pomiaru względnej wydajności energetycznej B — źródło światła, L — soczewki, S_1, S_2 — szczeliny, M — monochromator, C — kuweta z roztworem fluoryzującym, A — kamera fotograficzna, (wg pracy [6])

dzinie antystokesowskiej wykonane metodą subiektywną nasuwały pewne zastrzeżenia, Jabłoński [4], [5] opracował metodę fotograficzną.

Obecnie istnieje cały szereg metod obiektywnych⁴, pozwalających na dokładne wyznaczenie wydajności fotoluminescencji zarówno w obszarze widzialnym, jak i niewidzialnym widma.

1. Zaproponowana przez Jabłońskiego [4] metoda fotograficzna, do pomiarów względnej wydajności energetycznej roztworów fluoryzujących od długości fali wzbudzającej, przedstawiona jest na rys. 1 (wg pracy [6]).

Obraz źródła światła B rzuca się przy pomocy soczewki L na szczelinę monochromatora M . Światło o określonej długości fali wychodzące z monochromatora kolimuje się za pomocą układu optycznego S_1, S_2 tak, aby otrzymać możliwie doskonałą równoległość wiązki. Na drodze równoległej wiązki wzbudzającej znajduje się naczynie płasko-równoległe z roztworem fluoryzującym C . Natężenie światła fluorescencji, wskutek absorpcji przez roztwór, maleje wzdłuż wiązki wzbudzającej w miarę oddalania się od oświetlonej ścianki naczynia.

³ Subiektywne metody pomiaru wydajności fotoluminescencji opisane są w monografii Lewszyna [3].

⁴ Obiektywnych metod opisanych w monografii Förstera [8] nie będziemy tutaj omawiać.

Tę zanikającą wiązkę światła luminescencji fotografujemy w kierunku prostopadłym względem kierunku światła wzbudzającego. Na kliszy otrzymujemy zaczernienie proporcjonalne do energii emitowanej przez luminofor.

Nateżenie światła fluorescencji jako funkcja odległości od ścianki wejściowej i długości fali światła wzbudzającego, wysyłane we wszystkich kierunkach, na odcinku dx może być zapisane

$$F(\lambda, x) dx = CI(\lambda)\eta(\lambda)\mu(\lambda)e^{-\mu(\lambda)x}dx, \quad (4)$$

gdzie C — pewna stała,

$I(\lambda)$ — natężenie światła wzbudzającego,

$\eta(\lambda)$ — energetyczna wydajność fluorescencji przy wzbudzeniu światłem o długości fali λ ,

$\mu(\lambda)$ — współczynnik absorpcji światła o długości fali λ dla badanego roztworu.

W przypadku badania zależności wydajności fotoluminescencji od długości fali światła wzbudzającego, dla dwu różnych długości fali światła wzbudzającego λ_0 i λ_1 , względna wydajność energetyczna jest [4]:

$$\frac{\eta_1(\lambda_1)}{\eta_0(\lambda_0)} = \frac{F_1(\lambda_1, x_1) I_0(\lambda_0) \mu_0(\lambda_0)}{F_0(\lambda_0, x_0) I_1(\lambda_1) \mu_1(\lambda_1)} e^{\mu_1(\lambda_1)x_1 - \mu_0(\lambda_0)x_0}. \quad (5)$$

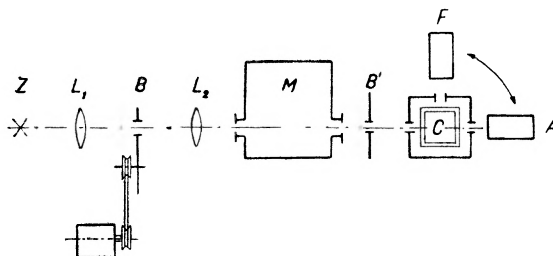
Dla wyznaczania względnej wydajności energetycznej zgodnie z wzorem (5) potrzebna jest znajomość bezwzględnych wartości współczynników absorpcji oraz stosunków $\frac{F_1(\lambda_1, x_1)}{F_0(\lambda_0, x_0)}$ i $\frac{I_0(\lambda_0)}{I_1(\lambda_1)}$. Współczynnik absorpcji mierzy się w znany sposób przy pomocy spektrofotometru. Natomiast stosunek natężenia światła wychodzącego z monochromatora o długości fali λ_1 , do światła o długości fali λ_0 , mierzymy w ustalonych warunkach za pomocą termopary:

$$\frac{I_1(\lambda_1)}{I_0(\lambda_0)} = \frac{i_1}{i_0},$$

gdzie i_1 oraz i_0 są wskazaniem galwanometru w przypadku gdy na termoparę pada światło o długości fali raz λ_1 , drugi raz λ_0 . Stosunek $\frac{F_1(\lambda_1, x_1)}{F_0(\lambda_0, x_0)} = 1$ znajdujemy fotometrując obrazy luminoforu utrwalone na kliszy wykonane w identycznych warunkach, lecz przy różnych długościach fali światła wzbudzającego (λ_1 i λ_0). W odległościach x_1 i x_0 od początku obrazu znajdziemy punkty jednakowo zaczernione odpowiadające jednakowym natężeniom światła fluorescencji, które to zaczernienie spowodowały [$F_1(\lambda_1, x_1) = F_0(\lambda_0, x_0)$]. Wyznaczone wartości x_1 i x_0 wstawiamy następnie do czynników wykładniczych równania (5).

W przypadku badania na przykład zależności względnej wydajności od stężenia barwnika, roztwory wzbudzamy światłem o stałej długości fali [$I_0(\lambda_0) = I_1(\lambda_1)$] i odpada konieczność użycia termopary.

2. Dla sprawnego pomiaru względnej wydajności energetycznej fluoryzujących roztworów od długości fali światła wzbudzającego opracowano ostatnio nową precyzyjną fotoelektryczną metodę [7], której schemat przedstawia rys. 2. W naczyniu C znajduje się roztwór fluoryzujący. Wzbudzamy go za pomocą światła o odpowiedniej długości fali wybranej przez układ optyczny. Gdy powielacz fotoelektronowy znajduje się w położeniu A , wtedy określamy absorpcję światła przez roztwór fluoryzujący badany (lub wzorcowy), zaś w położeniu F mierzymy strumień światła fluorescencji emitowany w tym kierunku przez roztwór. Metoda ta opracowana została do badania wydajności w obszarze antystokesowskim dla roztworów bardzo lepkich. W tym przypadku stężenie roztworu dobierano tak, aby roztwór badany (drobiny lumineszujące i roz-



Rys. 2. Schemat ustawienia urządzenia pomiarowego Z — lampa, L_1, L_2 — soczewki, B — obrotowy przerywacz światła, M — monochromator, B' — przesłona, C — naczynie z roztworem, A — położenie fotopowielacza w czasie pomiaru absorpcji, F — położenie fotopowielacza w czasie pomiaru wydajności (wg pracy [7])

puszczalnik) osłabiał wiązkę światła wzbudzającego identycznie jak roztwór wzorcowy (ten sam luminofor w innym rozpuszczalniku). Jeśli widma emisji pozostają takie same dla obu roztworów, to odpowiednie rozważania prowadzą do następującej zależności na względną wydajność energetyczną:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{F}{F_0} \frac{1 + \frac{\mu_2}{\mu_1}}{1 + \frac{\mu_4}{\mu_3}}, \quad (6)$$

gdzie F i F_0 są prądami fotoelektrycznymi, gdy na fotopowielacz odpowiednio pada światło z roztworu badanego i wzorcowego, μ_1 i μ_3 są współczynnikami absorpcji barwnika w roztworze badanym i wzorcowym oraz μ_2 i μ_4 są odpowiednio współczynnikami absorpcji rozpuszczalników roztworu badanego i wzorcowego.

Jeśli światło fluorescencji jest spolaryzowane, to równanie (6) należy zastąpić wyrażeniem

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{F}{F_0} \frac{1 + \frac{\mu_2}{\mu_1} (1 + \epsilon_0)(1 + 2\epsilon)}{1 + \frac{\mu_4}{\mu_3} (1 + \epsilon)(1 + 2\epsilon_0)} \quad (7)$$

q i q_0 są stopniami depolaryzacji światła fluorescencji roztworu badanego i wzorcowego, gdy fluorescencję wzbudzamy światłem spolaryzowanym liniowo.

3. Metody wyznaczania wydajności kwantowej η_Q fluoryzujących roztworów wzbudzonych monochromatycznym światłem o długości fali λ polegają na tym, że mierzy się widmowy strumień fluorescencji $d\Phi'_F(\lambda')$ i następnie oblicza się η_Q ze związku pomiędzy $d\Phi'_F(\lambda')$ i η_Q . W przypadku gdy na roztwór fluoryzujący pada prostopadle równoległa wiązka wzbudzającego światła oraz gdy do detektora dochodzi także równoległa wiązka światła fluorescencji wychodząca z przedniej strony kuwety, wspomniany wyżej związek ma następującą postać [8]:

$$d\Phi'_F(\lambda') = \frac{\Omega q}{4\pi n^2} \Phi_{\lambda_0} F_{\lambda}(\lambda') k_{\lambda} \frac{1 - e^{-(k_{\lambda} + k_{\lambda'})a}}{k_{\lambda} + k_{\lambda'}} d\lambda', \quad (8)$$

gdzie:

- Ω — kąt przestrzenny, w którym emitowane jest mierzone światło fluorescencji,
- q — współczynnik uwzględniający straty wywołane odbiciem przy wejściu i wyjściu światła wzbudzającego lub też fluorescencji na przedniej ścianie kuwety,
- n — współczynnik załamania roztworu,
- Φ_{λ_0} — strumień światła wzbudzającego na powierzchni kuwety,
- $F_{\lambda}(\lambda')$ — widmowa wewnętrzna wydajność fluorescencji,
- k_{λ} — współczynnik absorpcji światła wzbudzającego,
- $k_{\lambda'}$ — współczynnik absorpcji światła fluorescencji (uwzględniający reabsorpcję światła fluorescencji),
- a — grubość warstwy roztworu, na jaką wchodzi światło wzbudzające.

Wydajność kwantową wyraża się wzorem:

$$\eta_Q = \int_{\lambda'=0}^{\infty} F_{\lambda}(\lambda') d\lambda'. \quad (9)$$

Wprowadzając oznaczenia:

$$\alpha = \frac{d\Phi'_F(\lambda')}{V(\lambda')} = \frac{\text{natężenie fluorescencji}}{\text{natężenie źródła porównawczego}} \quad (10)$$

$$K = \frac{q\Omega}{4\pi n^2} \Phi_{\lambda_0} \quad (11)$$

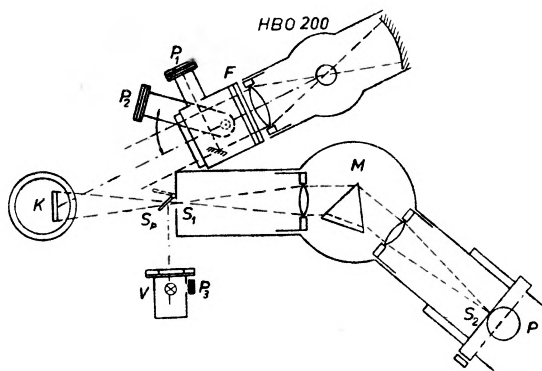
otrzymamy na podstawie (9), (8), (10) i (11) następujący wzór na wydajność kwantową

$$\eta_Q = K \int_{\lambda'=0}^{\infty} \frac{\alpha \cdot V(k_{\lambda} + k_{\lambda'}) d\lambda'}{k_{\lambda'} [1 - e^{-(k_{\lambda} + k_{\lambda'})a}]}. \quad (12)$$

Na podstawie (12) możemy wyznaczyć względną wydajność kwantową, o ile znamy η_Q dla kilku roztworów przy stałej wartości K . W przypadku gdy wśród mierzonych roztworów znajduje się jeden roztwór o znanej bezwzględnej wydajności kwantowej, wówczas dla pozostałych roztworów można wyznaczyć

bezwzględne wydajności kwantowe. Na rys. 3 przedstawiona jest aparatura zastosowana przez Zankera i współpracowników [9] do wyznaczenia względnej funkcji rozkładu wydajności $F_{\lambda}(\lambda')$, zgodnie ze wzorem (12).

Monochromatyczna równoległa wiązka światła pada pod kątem 25° na kuwetę K i wzbudza fluorescencję badanego roztworu. Światło fluorescencji z kuwety K wchodzi następnie poprzez szczelinę S_1 do monochromatora M i jest rejestrowane przez fotopowielacz. Przy pomocy obracającego się zwierciadła S_p można światło lampy V skierować na szczelinę monochromatora.



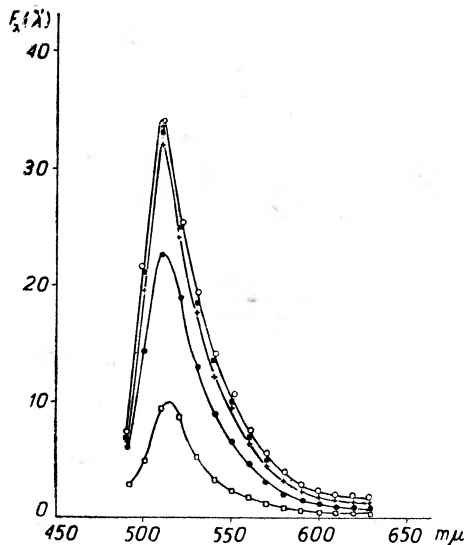
Rys. 3. Schemat ustawienia aparatury pomiarowej HBO 200 — wysokociśnieniowa lampa rtęciowa, F — filtry Schotta $UG2$ i $WG2$ o grubości 2 mm wydzielają linię $365\text{ m}\mu$, K — kuweta z badanym roztworem fluoryzującym, S_1, S_2 — szczeliny, M — monochromator, Ph — fotopowielacz RCA 1P28, V — porównawcze źródło światła, S_p — zwierciadło (wg pracy [9])

Względny widmowy rozkład energii lampy V wyznacza się przez porównanie z wycechowaną lampą wolframową. Natężenie promieniowania lampy wzbudzającej HBO 200 oraz lampy porównawczej V jest w czasie pomiarów stałe, i kontrolowane przy pomocy fotoelementów. Przy pomocy tego urządzenia zmierzono α (zgodnie z wzorem 10) w pasmie emisji co $10\text{ m}\mu$.

Na podstawie otrzymanego widmowego rozkładu energii $\alpha \cdot V$, oraz wyznaczonych współczynników ekstynkcji światła wzbudzającego i reabsorpcji światła fluorescencji, można na podstawie wzoru (12) obliczyć względną funkcję rozkładu wydajności $F_{\lambda}(\lambda')$. Względną wydajność kwantową η_Q otrzymamy przy pomocy graficznego całkowania. Na rys. 4, 5 i 6 pokazano wyniki otrzymane przez Zankera i współpracowników [9] dla dianionu fluoresceiny w roztworach wodnych i alkoholowych dla różnych stężeń barwnika.

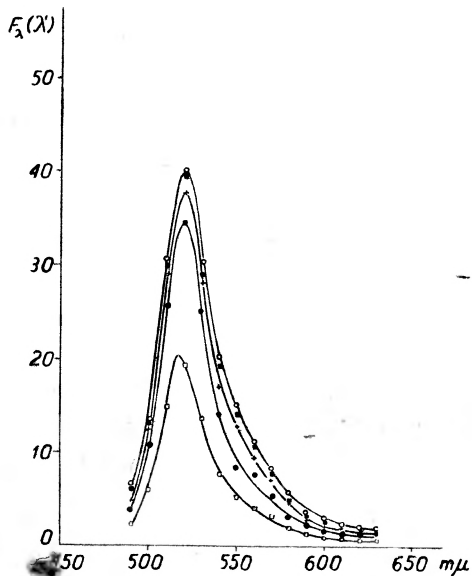
Natomiast w tabeli I zestawiono wyniki pomiarów [9] względnej wydajności kwantowej dla różnego rodzaju drobin fluoryzujących w różnych temperaturach i różnych rozpuszczalnikach w zależności od stężenia.

Zgodnie z rys. 4—6 należy zauważyć, że w obszarze stężeń 10^{-3} — $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l ustala się pewna wartość maksymalna funkcji $F_{\lambda}(\lambda')$, która przy dalszym rozcieńczeniu roztworu, w granicach błędów doświadczalnych, nie zmienia się więcej. Przy czym dla dianionu fluoresceiny w roztworze alkoholowym w temperaturze -180°C przyjęto maksymalną wartość całkową widmowej funkcji



Rys. 4. Widmowa funkcja rozkładu wydajności dianionu fluoresceiny w wodnym roztworze w 20° C

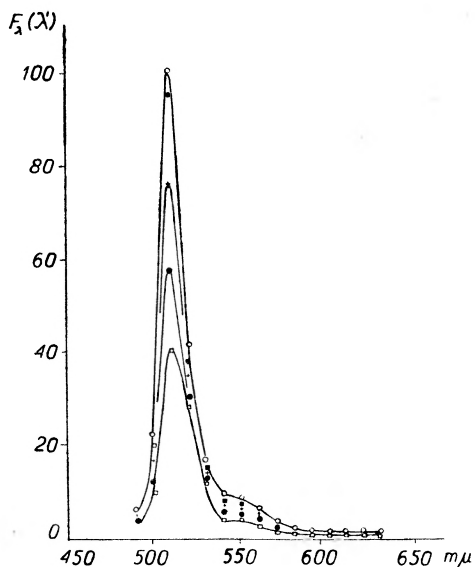
- 10⁻⁴ i 2·10⁻⁴ molarny roztwór
- ×—×—× 5·10⁻⁴ molarny
- 10⁻³ molarny
- +—+—+ 2·10⁻³ molarny
- 5·10⁻³ molarny
- 10⁻² molarny (wg pracy [9])



Rys. 5. Widmowa funkcja rozkładu wydajności dianionu fluoresceiny w roztworze etanolu w 20° C

- 5·10⁻⁴ i 10⁻³ molarny roztwór
- 1,76·10⁻³ molarny
- +—+—+ 4,4·10⁻³ molarny
- 10⁻² molarny
- 2·10⁻² molarny (wg pracy [9])

rozkładu wydajności (wydajność kwantowa) jako równą 1. Wartości całkowite dla pozostałych roztworów fluoryzujących odniesiono względem tej wartości. Maksymalna bezwzględna wydajność kwantowa dla dianionu fluoresceiny w wodnym roztworze, zmierzona przez Wawiłowa [2], [10], wynosi $0,70 \pm 0,07$ i dobrze zgadza się ze względną wartością wydajności kwantowej $0,69 \pm 0,05$, zmierzoną przez Zankera i współpracowników [9]. Oznacza to, że przyjęta przez Zankera bezwzględna wartość 1 dla tejże fluoresceiny w etanolu w tem-



Rys. 6. Widmowa funkcja rozkładu wydajności dianionu fluoresceiny w roztworze etanolu przy -180°C

- $6,5 \cdot 10^{-4}$ i $1,3 \cdot 10^{-3}$ molarny roztwór
 ■—■—■ $2,3 \cdot 10^{-3}$ molarny
 +—+—+ $5,7 \cdot 10^{-3}$ molarny
 □—□—□ $2,6 \cdot 10^{-2}$ molarny (wg pracy [9])

peraturze -180°C jest poprawna. Tak więc wartości zestawione w tabl. I są bardzo bliskie wartościom bezwzględnych wydajności kwantowych.

4. Ostatnio Rammensee i Zanker [11] wyżej opisaną metodę zastosowali do wyznaczania bezwzględnej wydajności kwantowej. W miejsce kufy K wstawiono warstwę MgO i dla rozproszonego od niej światła obliczono, zgodnie z prawem Lamberta, strumień światła wzbudzającego. Bezwzględną czułość fotopowielacza, jak również stałość pracy wzmacniacza i źródła światła wzbudzającego, sprawdzono przed i po każdym pomiarze przy pomocy wzorca rozpraszacza MgO . Bezwzględną wydajność kwantową fluorescencji η_Q wyznaczono na podstawie wzoru:

$$\eta_Q = \frac{4n^2 \int_{\lambda}^{\infty} \text{Fluorescencja}}{e} \frac{\int \frac{A_f(\lambda') [\varepsilon_{\lambda} + \varepsilon_{\lambda'}] d\lambda'}{E_Q(\lambda) \varepsilon_{\lambda} [1 - 10^{-(\varepsilon_{\lambda} + \varepsilon_{\lambda'})ca}]}}{\int_{\text{linia wzbudzająca}} \frac{A_a(\lambda) d\lambda}{E_Q(\lambda)}} \quad (13)$$

Tabela I

Drobiny fluoryzujące, rozpuszczalnik, temperatura	Stężenie w mol/l	wydajność kwantowa
Fluoresceina, 2-wartościowy anion w wodzie w temp. 20° C	10 ⁻⁴	0,69 ± 0,05
	2 · 10 ⁻⁴	0,69 ± 0,05
	5 · 10 ⁻⁴	0,69 ± 0,05
	10 ⁻³	0,68 ± 0,05
	2 · 10 ⁻³	0,63 ± 0,05
	5 · 10 ⁻³	0,45 ± 0,04
Fluoresceina, 2-wartościowy anion w etanolu w temp. 20° C	10 ⁻²	0,18 ± 0,02
	5 · 10 ⁻⁴	0,85 ± 0,06
	10 ⁻³	0,84 ± 0,06
	1,76 · 10 ⁻³	0,82 ± 0,06
	4,40 · 10 ⁻³	0,76 ± 0,05
Fluoresceina, 2-wartościowy anion w etanolu w temp. -180° C	10 ⁻²	0,64 ± 0,05
	2 · 10 ⁻²	0,36 ± 0,03
	5 · 10 ⁻⁴	1,00 ± 0,05
	10 ⁻³	0,99 ± 0,05
	1,76 · 10 ⁻³	0,95 ± 0,05
	4,40 · 10 ⁻³	0,87 ± 0,05
Fluoresceina, 1-wartościowy anion w etanolu w temp. 20° C	10 ⁻²	0,65 ± 0,05
	2 · 10 ⁻²	0,50 ± 0,05
	10 ⁻³	0,32 ± 0,03
Fluoresceina, 1-wartościowy kation w etanolu w temp. 20° C	10 ⁻³	0,08 ± 0,01

gdzie:

- n — współczynnik załamania rozpuszczalnika,
 f_{λ}^r — współczynnik odbicia MgO dla długości fali λ ,
 ρ — współczynnik uwzględniający straty wskutek odbicia przy wejściu i wyjściu na przedniej ścianie kuwety,
 $A_f(\lambda')$ — wychylenie galwanometru proporcjonalne do natężenia światła fluorescencji,
 $E_Q(\lambda)$ — widmowa czułość fotopowielacza,
 ϵ_N — dziesiąty molarny współczynnik ekstynkcji dla mierzonej długości fali, uwzględniający reabsorpcję światła fluorescencji,
 ϵ_{λ} — dziesiąty molarny współczynnik ekstynkcji dla długości fali wzbudzającej,
 c — stężenie barwnika,
 a — efektywna grubość warstwy,
 $A_a(\lambda)$ — wskazanie galwanometru proporcjonalne do natężenia światła wzbudzającego.

Obie całki we wzorze (13) wyznaczono graficznie. Całka w liczniku przedstawia powierzchnię krzywej fluorescencji skorygowanej ze względu na reabsorpcję i całkowitą absorpcję światła wzbudzającego. Całka w mianowniku jest

powierzchnią rozkładu kwantowego linii wzbudzającej (366 m μ). Oczywiście obie powierzchnie muszą być mierzone w tych samych jednostkach energetycznych.

Gdy widna absorpcji i emisji substancji luminescującej o dużej wydajności kwantowej (η_Q bliskie 1) pokrywają się, wówczas należy wprowadzić korektę na reabsorpcję [12]. Reabsorbowane światło fluorescencji powoduje także wtórną fluorescencję, którą należy uwzględnić we wzorze (13) [13].

5. Metodę wyznaczania wydajności kwantowej, uwzględniającą reabsorpcję i wtórną fluorescencję, opracowali Budó, Dombi i Szöllösy [14]. W przypadku gdy przekrój wiązki równoległej wchodzącej do spektrofotometru jest dostatecznie mały, w porównaniu z kołowym przekrojem $R^2\pi$ wzbudzającej wiązki i gdy spełniony jest warunek $m \equiv \left(\frac{R}{l}\right)^2 \gg 1$, to na podstawie pracy [15], przy uwzględnieniu wtórnej fluorescencji, otrzymuje się na jasność powierzchniową fluorescencji ⁵ zamiast równania (8) następujące:

$$B_{\lambda'} = \frac{q}{4\pi n^2} E_{\lambda,0} \eta_{\lambda} f(\lambda') \alpha \frac{1 - e^{-(\alpha+\beta)}}{\alpha + \beta} \cdot \frac{1}{1 - \kappa}, \quad (14)$$

przy czym κ jest stosunkiem natężenia wtórnego i pierwotnego promieniowania fluorescencji. W równaniu (14) wprowadzono następujące skróty:

$$\alpha = k_{\lambda} l, \quad \beta = k_{\lambda'} l, \quad \gamma = k_{\lambda''} l,$$

$$\kappa = \int_0^{\infty} \eta(\lambda'') f(\lambda'') M d\lambda''$$

$$M = \frac{\gamma}{2\alpha\beta[1 - e^{-(\alpha+\beta)}]} \{(\alpha + \beta)(1 - e^{-\alpha})(1 - e^{-\beta})[E_i(-m\gamma) - E_i(-\gamma)] + \\ + [(\alpha + \beta)G(-\gamma) - \alpha G(-\beta - \gamma) - \beta G(-\alpha - \gamma)] + \\ + [(\alpha + \beta)G(-\gamma) - \alpha G(\beta - \gamma) - \beta G(\alpha - \gamma)] e^{-(\alpha+\beta)}\} \quad (15)$$

$$G(x) = E_i(x) - \ln|x|.$$

Wielkości $B_{\lambda'}$, q , n , $E_{\lambda,0}$ oraz α , β , γ występujące w równaniu (14) mogą być bezpośrednio wyznaczone. Ponieważ jednak nieznanne funkcje „prawdziwej” wydajności kwantowej η_{λ} i „prawdziwego” widma fluorescencji $f(\lambda')$ występują także w wyrażeniu na κ pod znakiem całki, praktyczne ich wyznaczenie jest niemożliwe. Jak pokazał Budó wraz ze współpracownikami [14] „praw-

$$d B_{\lambda'} = \frac{d \Phi_{\lambda'}(\lambda')}{\Omega \cdot S};$$

$$E_{\lambda,0} = \frac{\Phi_{\lambda,0}}{S}$$

$$F_{\lambda}(\lambda') = \eta_{\lambda} f(\lambda').$$

$E_{\lambda,0}$ — natężenie oświetlenia.

dziwa“ bezwzględna wydajność kwantowa może być obliczona z dobrym przybliżeniem na podstawie wzoru

$$\eta_{\lambda} = \frac{\eta_{\lambda 0}}{1 + \kappa_m^{(1)} \eta_{\lambda 0}} \quad (\leq \eta_{\lambda 0}), \quad (16)$$

przy czym

$$\eta_{\lambda 0} = \frac{4n^2 r}{\varrho} \cdot \frac{I'}{I}, \quad (17)$$

gdzie

$$I' = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B_{\lambda'} \frac{(\alpha + \beta) d\lambda'}{\alpha [1 - e^{-(\alpha + \beta)}]} \quad \text{i} \quad I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B_{\lambda} d\lambda, \quad (18)$$

r oznacza zdolność odbicia dyfuzyjnie rozpraszającej powierzchni, MgO, natomiast $\kappa_m^{(1)}$ wartość średnią

$$\kappa^{(1)} = \int_0^{\infty} \eta_{\text{or}}(\lambda'') f_0(\lambda'') M d\lambda'', \quad (19)$$

która mało zależy od λ' .

Celem wyznaczenia wydajności kwantowej na podstawie wzoru (16) Budó i współpracownicy [14] posłużyli się następującym sposobem. Równoległa wiązka wzbudzająca (o przekroju $1,7^2\pi \text{ cm}^2$) lampy rtęciowej w połączeniu z filtrem interferencyjnym $436 \text{ m}\mu$ padała pod kątem 7° na przednią powierzchnię kuwety. Kuwety z badanymi roztworami oraz płytka srebrna pokryta warstwą MgO były umocowane na szynie dla sprawnego i szybkiego porównywania światła fluorescencji, z którego tylko wąska i równoległa wiązka wpadała do monochromatora, z światłem lampy normalnej o znanym rozkładzie energii względnie kwantów. Porównywania odpowiednich strumieni świetlnych dokonywano przy pomocy fotopowielacza 1P21 i czulego galwanometru zwierciadłowego. Proporcjonalność pomiędzy wskazaniem galwanometru i strumieniami świetlnymi sprawdzano przy pomocy obracającego sektora.

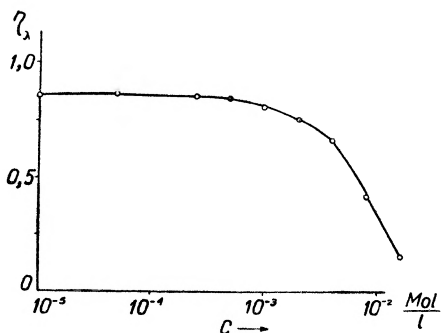
Wielkość $B_{\lambda'}$ otrzyma się, jeżeli stosunek wielkości wychyleń światła fluorescencji i światła lampy normalnej pomnoży się przez wartość rozkładu kwantowego lampy normalnej dla odpowiedniej długości fali λ' . Jeżeli natomiast w miejsce kuwety wstawi się, na drodze wiązki światła wzbudzającego o długości fali λ , warstwę MgO, wówczas można wyznaczyć $E_{\lambda 0} = \frac{\pi}{r} B_{\lambda 0}$, przy czym $B_{\lambda 0}$ jest odpowiednią gęstością promieniowania, a r zdolnością odbicia dyfuzyjnie rozpraszającej powierzchni MgO. Jeżeli światło wzbudzające nie jest monochromatyczne, lecz w postaci wąskiego pasma zawartego pomiędzy λ_1 i λ_2 , wówczas $E_{\lambda 0}$ określa się wzorem

$$E_{\lambda 0} = \frac{\pi}{r} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B_{\lambda} d\lambda. \quad (20)$$

Aby wyznaczyć powierzchnie I' i I , zgodnie ze wzorem (18), należy zmierzyć B_{λ} dla różnych długości fal λ' i podobnie B_{λ} dla różnych λ . W przypadku pomiarów kwantowej wydajności dla fluoresceiny w alkaliczno-wodnym roztworze, w zależności od stężenia barwnika, otrzymano następujące wartości [14]:

$$\lambda'_1 \approx 477 \text{ m}\mu \quad \text{i} \quad \lambda'_2 \approx 650 \text{ m}\mu \quad \text{oraz} \quad \lambda_1 \approx 402 \text{ m}\mu \quad \text{i} \quad \lambda_2 \approx 450 \text{ m}\mu .$$

Maksimum dla B_{λ} leżało przy $436 \text{ m}\mu$, natomiast połówkowa szerokość wynosiła $2,5 \text{ m}\mu$. Poza tym zgodnie ze wzorem (18) należało wyznaczyć wartości $\alpha = lk_{436}$ i $\beta = lk(\lambda')$. Na zdolność odbicia r warstwy MgO przyjęto na podstawie pracy [16] wartość $0,975$, na współczynnik załamania $n = 1,333$ oraz na ϱ wartość równą $0,91$.



Rys. 7. Stężeniowe gaszenie fluoresceiny w alkaliczno-wodnym roztworze (wg pracy [14])

W ten sposób wyznaczone wartości kwantowej wydajności η_{λ_0} , zgodnie ze wzorami (17) i (18), nie uwzględniają wtórnej fluorescencji. Prawdziwą wydajność kwantową otrzymano na podstawie równania (16), jeżeli znana jest wartość $\kappa^{(1)}$ lub $\kappa_m^{(1)}$. W celu obliczenia $\kappa^{(1)}$, na podstawie (19), przyjęto dla wszystkich przebadanych stężeń fluoresceiny funkcję rozkładu $f_0(\lambda'')$ otrzymaną na podstawie pomiaru B_{λ} roztworu o względnie małym stężeniu ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$), gdyż funkcja dla tegoż roztworu może być z dobrym przybliżeniem uważana jako wspólne „prawdziwe“ widmo kwantowe badanych roztworów fluoresceiny [17]. Na wielkość $\eta_{or}(\lambda'')$ przyjęto na podstawie pomiarów Wawilowa [10] funkcję, która od strony niebieskiej widma fluorescencji aż do maksimum przy $514 \text{ m}\mu$ posiadała wartość równą 1 oraz od maksimum w stronę czerwieni malała liniowo, zanikając przy $\lambda = 565 \text{ m}\mu$. Otrzymane tą metodą [14] wyniki stężeniowego gaszenia fluoresceiny w roztworze alkaliczno-wodnym przedstawiono na rys. 7.

6. Forster i Livingstone [18] do wyznaczania wydajności kwantowej roztworów fluoryzujących przystosowali fotometr kulisty Ulbrichta. Schemat urządzenia pokazany jest na rys. 8. Jeśli wewnątrz kuli fotometrycznej znajduje się źródło światła o natężeniu I , to oświetlenie E jej wewnętrznej powierzchni jest $\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)$ -krotnie zwiększone w stosunku do oświetlenia bezpośredniego

i równa się

$$E = cI \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \quad (21)$$

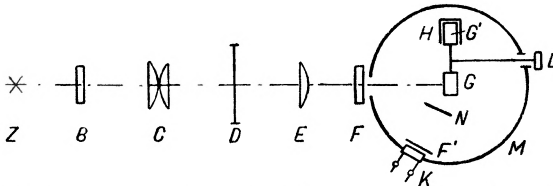
α — współczynnik absorpcji ścian kuli,

c — współczynnik proporcjonalności.

Przy małych wartościach α wzór (21) można zapisać w postaci

$$E \cong cI \frac{1}{\alpha}. \quad (22)$$

Gdy w otworze wyjściowym umieścimy termoparę, to siła termoelektromotoryczna będzie każdorazowo proporcjonalna do oświetlenia.



Rys. 8. Schemat urządzenia do pomiaru wydajności kwantowej roztworów fluoryzujących (wg pracy [18]), Z — źródło światła, B — filtr ciepły, C — kondensator, D — przesłona, E — soczewka cylindryczna, G — kuweta z roztworem fluoryzującym, G' — kuweta z rozpuszczalnikiem, F i F' — filtry, L — urządzenie służące do zmiany położenia kuwet G i G' , K — termostos Molla, N — ekran, M — kula fotometryczna, H — osłona kuwety G lub G'

W celu wyznaczenia ilości wzbudzającej energii zaabsorbowanej przez roztwór, przed termoparą umieszcza się filtr o znanej przepuszczalności G_E dla światła wzbudzającego a nieprzezroczysty dla światła fluorescencji. Następnie na drodze wiązki światła wzbudzającego (wewnątrz kuli fotometrycznej) wstawiamy na przemian naczynie z roztworem fluoryzującym i rozpuszczalnikiem. Różnica reakcji termopary A jest proporcjonalna do natężenia światła zaabsorbowanego I_A przez drobiny luminoforu

$$A \cong c' G_E I_A \frac{1}{\alpha_E}, \quad (23)$$

gdzie α_E — współczynnik absorpcji światła wzbudzającego w ściankach kuli,
 c' — pewna stała.

Zatem

$$I_A \cong \frac{A \alpha_E}{c' G_E}. \quad (24)$$

Podobnie znajdujemy zależność na natężenie światła fluorescencji F , gdy na drodze wiązki wzbudzającej podstawimy na przemian komórkę z rozpuszczalnikiem i roztworem luminescującym, a przed termoparą umieścimy filtr przepuszczający światło fluorescencji a nieprzezroczysty dla światła wzbudzającego:

$$I_F \cong \frac{F \alpha_F}{c' G_F}. \quad (25)$$

Wydajność kwantowa określona zależnością (1) tutaj prowadzi po uwzględnieniu (24) i (25) do wyniku

$$\eta_Q = \frac{F \lambda_F \alpha_F G_E}{A \lambda_E \alpha_E G_F}. \quad (26)$$

Ponieważ fluorescencja emitowana jest w pewnym pasmie, więc za λ_F należy wstawić średnią długość fali. Zatem

$$\eta_Q = \frac{F \cdot G_E}{A \cdot G_F \alpha_E \lambda_E} \frac{\int_{\Delta\lambda} \alpha_F(\lambda) I_F(\lambda) \lambda_F d\lambda}{\int_{\Delta\lambda} I_F(\lambda) d\lambda} \quad (27)$$

$\Delta\lambda$ — przedział długości fali pasma fluorescencji.

W przypadku pomiarów przeprowadzonych przez Forstera i Livingstone'a kula fotometryczna pokryta była wewnątrz siarczanem baru, dla którego iloczyn $\alpha_F \cdot \lambda_F$ w granicach od 5000—7000 Å jest stały z dokładnością do 1%. Dlatego korzystali oni z zależności (26). Współczynniki G_E i G_F zmierzono za pomocą fotometru Beckmanna. α_E i α_F wyznaczono dla różnych długości fal za pomocą termopary notując jej reakcję, gdy padał na nią cały strumień światła przed wejściem do kuli oraz reakcję, gdy padał na nią strumień światła wychodzącego z kuli. Różnica wskazań spowodowana jest absorpcją światła przez ścianki kuli. Dokładność tej metody oceniana jest na około 10%, co ogranicza jej użycie do pomiarów wydajności kwantowej $\eta_Q \geq 1\%$.

7. W metodzie Webera i Teale'a [19] jako wzorca jednostkowej wydajności kwantowej użyto roztworu glikogenu, który jest dipolowym rozpraszaczem światła. Osłabia on wiązkę światła monochromatycznego w kierunku jej biegu w ten sam sposób jak czysty absorbujący ośrodek. Jeśli weźmiemy roztwory barwnika i glikogenu, które dają jednakowe osłabienie wiązki monochromatycznego światła wzbudzającego na jednostce drogi, to dla odpowiedniego elementu objętości rozpraszacza, znajdującego się w odległości x od płaszczyzny czołowej naczynia zawierającego rozpraszacz, ilość energii rozproszonej będzie $\Delta I(x)$. Energia fluorescencji emitowana z takiego samego elementu roztworu fluoryzującego jest więc $\eta_E \cdot I(x)$, gdzie η_E jest wydajnością energetyczną fluorescencji, lub jeśli liczba fotonów rozproszonych jest $n(x)$, to wtedy liczba fotonów wyemitowanych przez roztwór fluoryzujący jest $\eta_Q \cdot n(x)$, gdzie η_Q jest wydajnością kwantową fluorescencji.

Nateżenie światła emitowanego w różnych kierunkach jest różne dla ośrodka fluoryzującego i rozpraszającego i zależy od stopnia polaryzacji rozproszonego i emitowanego promieniowania. Jeśli wzbudzające promieniowanie jest niepolaryzowane, to osią jego symetrii jest I_3 (rys. 9). Różnice w przestrzennym układzie promieniowania rozproszonego i fluorescencji występują dla składowej równoległej do kierunku rozchodzenia się wiązki wzbudzającej. W obu przypadkach mamy

$$I_1 = I_2 \neq I_3 \quad (28)$$

I_3 określone jest przez stopień polaryzacji światła obserwowanego pod kątem prostym względem kierunku wzbudzenia:

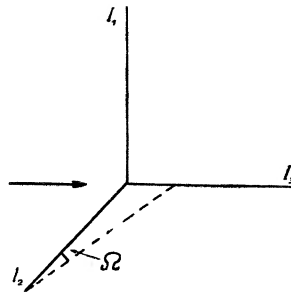
$$P = \frac{I_1 - I_3}{I_1 + I_3}. \quad (29)$$

Element rozpraszacza znajdujący się w odległości x od przedniej ścianki naczynia rozprasza energię

$$\Delta I(x) = I_1 + I_2 + I_3 = I_1(3 + P_S) \frac{1}{1 + P_S}. \quad (30)$$

Zaś energia emitowana w kierunku I_2 (kierunek absorpcji) jest równa

$$\Delta I_2(x) = I_1 + I_3 = \frac{2I_1}{1 + P_S} = \frac{2\Delta I(x)}{3 + P_S}. \quad (31)$$



Rys. 9

Światło wychodzące z roztworu ulega osłabieniu o czynnik $\exp(-\mu_{\lambda_0} \cdot l)$, gdzie μ_{λ_0} — współczynnik absorpcji ośrodka dla długości fali λ_0 , l — średnia droga obserwowanego promieniowania wewnątrz roztworu. Zatem po wyjściu z komórki

$$\Delta I_2(x) = 2 \frac{\Delta I(x)}{3 + P_S} \exp(-\mu_{\lambda_0} \cdot l). \quad (32)$$

Całkowite natężenie emitowane w kierunku I_2 jest

$$\sum_{x=0}^{x=d} \Delta I_2(x) = \frac{2}{3 + P_S} \exp(-\mu_{\lambda_0} \cdot l) \sum_{x=0}^{x=d} \Delta I(x). \quad (33)$$

Przechodząc do różniczek i pamiętając, że $I(x) = I_0 \exp(-\mu_{\lambda_0} x)$ otrzymujemy

$$\int_0^d dI_2 = \frac{2I_0}{3 + P_S} [1 - \exp(-\mu_{\lambda_0} \cdot d)] \exp(-\mu_{\lambda_0} \cdot l), \quad (34)$$

gdzie d — jest grubością warstwy roztworu w kierunku wiązki wzbudzającej, I_0 — natężenie światła wzbudzającego na powierzchni rozpraszacza, P_S — stopień polaryzacji światła rozproszonego.

Detektor umieszczony w kierunku I_2 daje sygnał

$$S = f(\lambda_0) \frac{2I_0}{3 + P_S} [1 - \exp(-\mu_{\lambda_0} d)] \exp(-\mu_{\lambda_0} \cdot l) \quad (35)$$

$f(\lambda_0)$ jest względną czułością widmową detektora dla światła o długości fali λ_0 .

Detektor otrzymuje wprowadzicie światło w pewnym kącie bryłowym Ω , ale jeśli jest on mały, to wartość P_S pozostaje praktycznie niezmienną, tak że stopień polaryzacji P_S może być przyjęty za jednakowy dla całkowitego światła dochodzącego do detektora.

Gdy rozpraszacz zastąpimy roztworem fluoryzującym, to analogicznie sygnał z detektora będzie

$$F = \overline{f(\Delta\lambda)} \frac{2I_0}{3 + P_f} [1 - \exp(-\mu_{\lambda_0} \cdot d)] \exp(-\mu_{\Delta\lambda} \cdot l) \cdot \eta_E \quad (36)$$

$\overline{f(\Delta\lambda)}$ — średnia czułość widmowa detektora dla całego pasma fluorescencji określona jest przez

$$\overline{f(\Delta\lambda)} = \frac{\int f(\lambda) I(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda) d\lambda} \quad (37)$$

$I(\lambda)$ natężenie światła fluorescencji o długości fali λ .

Całkowanie przeprowadzamy w przedziale $\Delta\lambda$ wyznaczonym przez krótkofalową i długofalową granicę pasma fluorescencji. $\mu_{\Delta\lambda}$ — średni współczynnik absorpcji własnej fluorescencji roztworu.

Rozwijając eksponenty w równaniach (35) i (36) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \left(\frac{dS}{d\mu_{\lambda_0}} \right)_{\mu_{\lambda_0} \rightarrow 0} &= f(\lambda_0) \frac{2I_0 d}{3 + P_S} \\ \left(\frac{dF}{d\mu_{\lambda_0}} \right)_{\mu_{\lambda_0} \rightarrow 0} &= \overline{f(\Delta\lambda)} \frac{2I_0 \eta_E d}{3 + P_f}, \end{aligned} \quad (38)$$

stąd

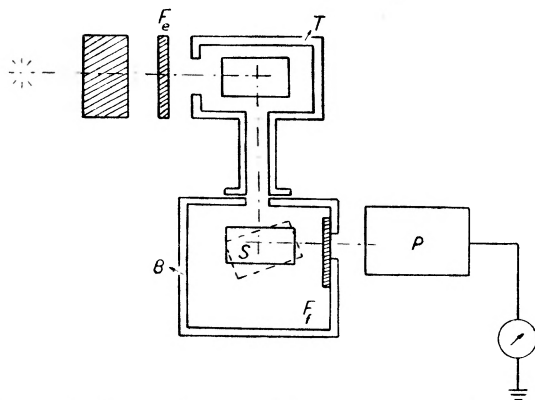
$$\eta_E = \frac{\left(\frac{dF}{d\mu_{\lambda_0}} \right)_{\mu_{\lambda_0} \rightarrow 0} \cdot (3 + P_f) f(\lambda_0)}{\left(\frac{dS}{d\mu_{\lambda_0}} \right)_{\mu_{\lambda_0} \rightarrow 0} \cdot (3 + P_S) \overline{f(\Delta\lambda)}}. \quad (39)$$

Pamiętając, że pomiędzy wydajnością kwantową a energetyczną istnieje związek (3) można obliczyć wydajność kwantową. Wartości $\left(\frac{dS}{d\mu_{\lambda_0}} \right)_{\mu_{\lambda_0} \rightarrow 0}$ i $\left(\frac{dF}{d\mu_{\lambda_0}} \right)_{\mu_{\lambda_0} \rightarrow 0}$ otrzymujemy przez wykreślenie S i F jako funkcji μ . Nachylenia tych zależności w liniowej ich części dają wartości pochodnych.

Dla dipolowego rozpraszacza polaryzacja $P_S \rightarrow 1$, natomiast polaryzację roztworu fluoryzującego P_f można zmierzyć jednym ze znanych sposobów².

Schemat urządzenia do pomiaru wydajności kwantowej pokazano na rys. 10.

Niekiedy jako odbiornik światła badanego można zastosować roztwór fluoryzujący (w naczyniu S), który posiada stałą wydajność kwantową w obszarze badanych długości fal światła wzbudzającego i fluorescencji. Z pomiarów natężenia światła fluorescencji tego drugiego roztworu (przy zachowaniu pew-



Rys. 10. Schemat urządzenia do pomiaru wydajności kwantowej (wg pracy [19]), L — źródło światła, F_e i F_f — filtry świetlne, C — kuweta kwarcowa zawierająca roztwór fluoryzujący lub rozpraszający, S — naczynie z roztworem mającym stałą wydajność kwantową w obszarze badanych długości fal światła wzbudzającego i fluorescencji, P — fotopowielacz

nych warunków) w bezpośredni sposób możemy wyznaczyć wydajność kwantową jako stosunek sygnałów detektora, gdy w naczyniu C znajduje się roztwór fluoryzujący (badany) lub rozpraszacz (wzorec jednostkowej wydajności kwantowej).

Literatura

- [1] S. I. Wawilow, Z. Phys., **22**, 266 (1924).
- [2] S. I. Wawilow, Z. Phys., **31**, 750 (1925).
- [3] W. L. Lewszyn, *Fotoluminescencja żidkich i twiordych wieszczestw*, Moskwa—Lenin-grad 1951.
- [4] A. Jabłoński, Acta phys. Polon., **2**, 97 (1933).
- [5] A. Jabłoński, *O wpływie oddziaływań międzycząsteczkowych na zjawiska absorpcji i emisji światła*, Warszawa 1934.
- [6] R. Drabent, D. Frąckowiak, Acta phys. Polon., **14**, 447 (1955).
- [7] R. Bauer, D. Frąckowiak, Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III, **5**, 729 (1957).
- [8] Th. Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.
- [9] V. Zanker, H. Rammensee, T. Heibach, Z. angew. Phys., **10**, 357 (1958).
- [10] S. J. Wawilow, Z. Phys., **42**, 311 (1927).
- [11] H. Rammensee, V. Zanker, Z. angew. Phys. **12**, 237 (1960).
- [12] V. Zanker, H. Held, H. Rammensee, Z. Naturforsch. **14b**, 789 (1959).
- [13] A. Budó, J. Ketskeméty, J. chem. Phys., **25**, 595 (1956).
- [14] A. Budó, J. Dombi, L. Szöllösy, Acta Phys. et Chem. Szeged, **2**, 18, (1956).
- [15] A. Budó, J. Ketskeméty, J. chem. Phys., **25**, 595 (1956).
- [16] G. W. Gordon-Smith, Proc. Phys. Soc. B., **65**, 275 (1952).
- [17] J. Dombi, R. Horvai, Acta Phys. et Chem. Szeged, **2**, 9 (1956).
- [18] L. S. Forster, R. Livingstone, J. chem. Phys., **20**, 1315 (1952).
- [19] G. Weber, F. W. J. Teale, Trans. Faraday Soc., **53**, 646 (1957).

Marian Kryszewski, Marta Skorko

Katedra Fizyki
Wydziału Chemicznego
Politechniki Łódzkiej, Łódź

Krystalizacja związków wielkocząsteczkowych Cz. I

Wstęp

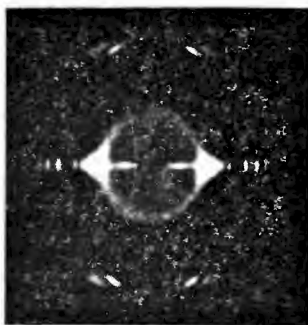
W poprzednim naszym artykule poświęconym własnościom fizycznym polimerów (*Postępy Fizyki* 12, 303 (1961)) wspominaliśmy, że makrocząsteczki składają się z dużej liczby jednostek strukturalnych, monomerów, powiązanych ze sobą w długie łańcuchy albo tworzących struktury rozgałęzione lub usieciowane. Szerzej były tam omówione własności odizolowanej cząsteczki. Podkreślano też fakt, że dzięki swobodnej rotacji dokoła wiązania C—C w łańcuchu makrocząsteczka może przyjmować bardzo wiele przestrzennych konfiguracji. Te konfiguracje są opisywane przez podanie kształtu łańcucha oraz układu grup atomowych w poszczególnej makrocząsteczce. Dużo uwagi poświęcono uporządkowaniu wewnątrzcząsteczkowemu, wprowadzając klasyfikację Natty.

Wydawałoby się, że wobec tak skomplikowanej budowy pojedynczych makrocząsteczek trudno jest oczekiwać wystąpienia poważniejszego uporządkowania przestrzennego w substancjach polimerowych. Okazało się jednak, że w odpowiednich warunkach możliwe jest „porządkowanie” się części łańcuchów w polimerach, które z natury posiadają stosunkowo regularną budowę łańcuchową. Takie uporządkowanie, zwane krystalizacją, zmienia poważnie fizyczne, termodynamiczne i mechaniczne własności polimeru. Do tych spraw wrócimy jeszcze w końcowej części artykułu.

W artykule niniejszym spróbujemy zestawzić podstawowe wiadomości dotyczące krystalizacji układów polimerów ze stopów, podkreślając osiągnięcia doświadczalne i teoretyczne, które pozwalają na stworzenie, przy obecnym stanie wiedzy, pewnego poglądu na mechanizm przebiegu zjawiska. Podkreślamy jednak od razu na wstępie, że modelowe, a tym bardziej ilościowe ujęcie procesu krystalizacji układów tak skomplikowanych jak polimery, jest bardzo trudne i dotychczas nie jest całkowicie opracowane [3].

Badania krystaliczności polimerów prowadzone są bardzo różnymi metodami. Można tu wymienić badania gęstości [74], współczynnika rozszerzalności,

ciepła właściwego, absorpcji w podczerwieni [72], dyfrakcji elektronowej i promieni X [73], dwójłomności, własności mechanicznych, rezonansu jądrowego [75], przepuszczalności cieczy i gazów, mikroskopię optyczną i elektronową itd. Wyniki badań wykazały, że aczkolwiek bardzo liczne polimery mogą krystalizować, jednak krystalizacja ich jest niekompletna. Według modelu krystaliczno-bezpostaciowego przyjmuje się istnienie obok siebie obszarów nieuporządkowanych — *amorfnych* i obszarów uporządkowanych — *krystalicznych*. W obszarach amorfnych brak jest zależności między konfiguracjami przyjmowanymi przez poszczególne makrocząsteczki. Segmenty łańcuchów zajmują zupełnie przypadkowe względne położenia. W obszarach krystalicznych segmenty lub nawet całe łańcuchy mogą tworzyć układy uporządkowane. Za



Rys. 1. Obraz rentgenowski częściowo krystalicznego włókna z polietylenu

istnieniem obszarów uporządkowanych i amorfnych w polimerach przemawia charakter rentgenogramów. Występują ostre obrazy typowe dla krystalicznych siatek jak również obrazy rozmyte, typowe dla cieczy (rys. 1). Poza tym obrazy rentgenowskie wskazują na trójwymiarowe uporządkowanie analogiczne do występującego w kryształach utworzonych ze związków niskocząsteczkowych.

Stopień uporządkowania zależy od rodzaju makrocząsteczki, od warunków krystalizacji i może dochodzić do dziewięćdziesięciu paru procent [1, 2]. Uporządkowanie przestrzenne sprowadza się do równoległego ustawienia łańcuchów lub ich części oraz do takiego ich wzajemnego przesunięcia, że charakterystyczne dla nich atomy lub grupy atomów zajmują regularnie powtarzające się w przestrzeni położenia, wynikające z sił wzajemnego oddziaływania, kształtu, objętości itp. Warto od razu podkreślić, że struktury krystaliczne polimerów wykazują anizotropię wskutek wyróżnionego z natury ich budowy kierunku podłużnej osi makrocząsteczki. Stopień krystaliczności λ może być, między innymi, określony na podstawie pomiarów gęstości lub objętości właściwej przy założeniu, że objętość właściwa częściowo krystalicznego polimeru jest sumą addytywnych objętości właściwych części krystalicznej i amorfnej.

$$\lambda = \frac{V_d - V}{V_d - V_c},$$

gdzie V_A — objętość właściwa polimeru amorfego w badanej temperaturze,

V_c — objętość właściwa polimeru całkowicie krystalicznego,

V — objętość właściwa polimeru częściowo krystalicznego.

Objętość właściwą obszarów krystalicznych otrzymuje się z wielkości i liczby jednostek łańcucha w jednostkowej klatce, której strukturę określa się na podstawie dyfrakcji promieni X. Objętość właściwą polimeru w obszarach amorfnych otrzymuje się przez ekstrapolację do temperatury badanej, krzywej zależności objętości właściwej w funkcji temperatury, wykreślonej dla temperatur wyższych od temperatury topnienia.

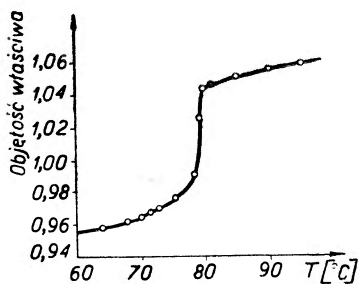
Można też określić stopień krystaliczności przez porównanie względnych natężeń ugiętych promieni X przez obszary krystaliczne i amorfne. Jeśli w widmie absorpcji w podczerwieni występują pasma charakterystyczne tylko dla stanu amorfego lub krystalicznego, jak np. silny dublet przy 725 cm^{-1} w polietylenie, to mamy bezpośredni sposób określania wartości stopnia krystaliczności. Można też wykorzystać do tego samego celu pomiary kalorymetryczne ciepła topnienia i badania oparte na zjawisku magnetycznego rezonansu jądrowego.

Poszczególne metody mają niejednakową czułość w stosunku do małych stopni krystaliczności, dlatego też wyniki uzyskiwane różnymi metodami, szczególnie w przypadku niskich stopni krystaliczności są na ogół różne. Poza tym należy pokreślić, że nawet dla tych samych polimerów często otrzymywano wyniki różne przy stosowaniu określonej metody. Jedną z przyczyn tych niezgodności może być usieciowanie polimeru wpływające na rozwój krystaliczności i decydujące o tym, że próbki poddane badaniom mogą być różne. Bardzo ważne jest też stosowanie dokładnie identycznej obróbki termicznej, jeżeli wyniki mają być porównywalne. Wysoki stopień krystaliczności, rzędu 90%, występuje w tych przypadkach, gdy chemiczna struktura badanego polimeru jest raczej prosta. Czasem wysoki stopień uporządkowania cząsteczek może być osiągnięty przez polimer już w czasie procesu polimeryzacji. Jeżeli jednak takie próbki stopić i powtórnie wykrystalizować, to mogą one osiągnąć przy szybkim chłodzeniu 50—60%, a po długotrwałym wygrzewaniu i powolnym chłodzeniu do 80% krystaliczności. Przyczyną osiągnięcia niższego stopnia krystaliczności, w wyniku powtórnej krystalizacji po stopieniu, może być przeplatanie długich makrocząsteczek, hamujące wzrost krystalitów, jak również występowanie rozgałęzień.

Stwierdzenie, że proces polimeryzacji może prowadzić do wyższej krystaliczności, przez uprzywilejowanie regularnej struktury powstającego łańcucha, doprowadziło do poświęcenia dużej uwagi tak zwanej *polimeryzacji stereospecyficznej*, w czasie której otrzymuje się makrocząsteczki o bardzo regularnej budowie. Ze względu na ogólny charakter artykułu nie możemy się bliżej zajmować polimerami stereospecyficznymi, stanowiącymi specjalny przypadek polimerów o regularnej budowie cząsteczek. Wspomnijmy tylko, że odkrycie polimeryzacji stereospecyficznej wiąże się z nazwiskiem Natty i że jego szkoła publikuje wiele ciekawych prac z tej dziedziny.

Polimery o budowie bardziej skomplikowanej, jak np. poliamidy (nylon), politereftalan glikolu (terylen) nie osiągają bardzo wysokiego stopnia krystaliczności, a przy gwałtownym ich oziębianiu otrzymuje się zwykle substancję w przeważającej części amorfna. W przypadku nylonu substancję całkowicie amorfna można otrzymać przez gwałtowne chłodzenie, np. zanurzenie w ciekłym powietrzu. Związane to jest z względnie długim elementem powtarzającym się w budowie makrocząsteczki oraz z siłami wiązań wodorowych charakterystycznych dla poliamidów.

Stopień krystaliczności polimerów z trudem krystalizujących ze stopów można czasem podnieść przez spowodowanie spęcznienia ich odpowiednim rozpuszczalnikiem. Zastosowany „rozpuszczalnik“ wchodzi między łańcuchy polimeru, zmniejsza siły wzajemnych oddziaływań i w ten sposób przyczynia się do wzrostu ruchliwości, co sprzyja krystalizacji.



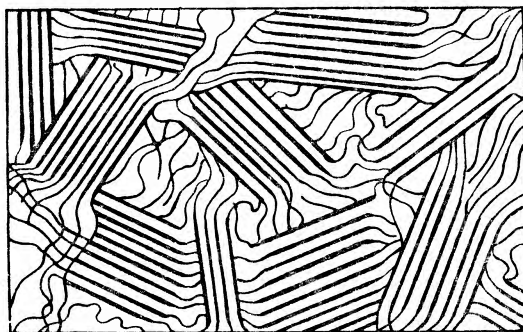
Rys. 2. Wykres charakteryzujący proces topnienia poliestru dekametylenosebacynowego

Przy omawianiu krystalizacji polimerów będziemy często posługiwali się pojęciem temperatury topnienia T_m . Wobec tego zatrzymamy się nieco dłużej nad przebiegiem zjawiska topnienia w polimerach. O topnieniu substancji wielkocząsteczkowych mówimy wtedy, gdy wskutek ogrzania przechodzą one ze stanu (częściowo) krystalicznego w lepka przezroczystą ciecz o gęstości mniejszej od gęstości pierwotnej. W odróżnieniu od topnienia substancji niskocząsteczkowych omawiany proces nie zachodzi w ściśle określonej temperaturze, lecz rozciąga się na pewien obszar temperatur. Przebieg procesu można śledzić różnymi metodami, np. przez pomiar gęstości (lub objętości właściwej) lub przez badania rentgenowskie. Dość typowy przebieg zmian objętości właściwej w zależności od temperatury przedstawia rys. 2 dla poliestru dekametylenosebacynowego. Przy kilkakrotnym powtarzaniu badań z tymi samymi substancjami wielkocząsteczkowymi okazało się, że przebieg procesu nie zawsze jest powtarzalny. Jeśli np. próbka gwałtownie wykrystalizowana zostanie następnie ogrzana z szybkością od 1° na 10 minut do 1° na kilkanaście godzin, to obserwowane T_m będzie zależne od temperatury krystalizacji i od szybkości ogrzewania. Przemawia to za brakiem równowagi termodynamicznej. Jeżeli jednak ogrzewanie po krystalizacji odbywać się będzie niesłychanie powoli, szczególnie w obszarze bardzo bliskim T_m , to temperatura topnienia będzie niezależna od warunków krystalizacji i od poprzedniej historii termicznej.

Możliwość uzyskania w seriach doświadczeń powtarzalnych wartości T_m jest wskazówką, że istnieje T_m^0 — temperatura odpowiadająca stanowi równowagi fazowej. Na wykresach, analogicznych do rys. 2, dość ostro zaznacza się temperatura zakończenia procesu topnienia i tę temperaturę przyjmuje się za temperaturę T_m^0 . Jest to temperatura zaniku najlepiej uporządkowanych obszarów krystalicznych, identyfikowana (z małym stopniem niepewności) z temperaturą topnienia makroskopowego, doskonałego kryształu polimeru. Ponieważ zakończenie procesu topnienia nie jest zaznaczone idealnie ostro, więc nie jest to klasyczne przejście pierwszego rodzaju. Przy zachowaniu jednak wyżej wymienionych warunków wygrzewania po krystalizacji nieostrość jest stosunkowo niewielka i można stosować do tego przejścia prawa równowagi fazowej, tak jak dla przejść pierwszego rodzaju.

Modele struktury krystalicznej polimerów

Proces krystalizacji polimerów jest bardziej skomplikowany niż analogiczny proces w substancjach niskocząsteczkowych. Rozważane są różne modele mechanizmu krystalizacji. Np. model krystaliczno-bezpostaciowy, który



Rys. 3. Schemat struktury polimeru częściowo krystalicznego według modelu jednofazowego

będziemy dalej nazywali jednofazowym¹, zakłada równoległe układanie się segmentów łańcucha w obszarach krystalicznych (rys. 3), a powikłanie ich w sąsiednich obszarach nieuporządkowanych. Odpowiada to przechodzeniu tego samego łańcucha kolejno przez szereg obszarów. Z rozwojem mikroskopii elektronowej należało oczekiwać doświadczalnego stwierdzenia istnienia małych obszarów uporządkowanych, zwanych krystalitami, rozmieszczonych chaotycznie w bezpostaciowej masie polimeru. Nie powinno to przedstawiać trudności, wobec tego że zdolność rozdzielcza nowoczesnych mikroskopów elektronowych

¹ Niektórzy autorzy ten sam model nazywają dwufazowym wychodząc z założenia, że w częściowo krystalicznym polimerze istnieją obok siebie *faza krystaliczna* i *faza amorfna* i że jedna makrocząsteczka wchodzi za pośrednictwem różnych odcinków swego łańcucha do obu faz.

sięga 6—10 Å, a rozmiary krystalitów szacowane na podstawie badań rentgenowskich określa się na dziesiątki Å [5, 6]. Rozmiary krystalitów są znacznie mniejsze od długości „wyciągniętej“ makrocząsteczki (kilkanaście tysięcy Å). Okazało się, że w mikroskopach elektronowych otrzymuje się obrazy dość dużych obszarów krystalicznych o postaci włókien, blaszek, spiralnie skręconych „taśm“, jak również stwierdzono istnienie monokryształów [4]. Duże rozmiary tych obszarów krystalicznych przemawiają za tym, że są to uporządkowane agregaty wielkiej liczby krystalitów i przylegających do nich obszarów amorfnych. Tym strukturom nadano nazwę *sferolitów*. Wróćmy do nich jeszcze w dalszym ciągu.

Model jednofazowy opiera się na tzw. prostej postaci budowy morfologicznej cząsteczki łańcuchowej. Nie tłumaczy on szeregu wyników badań strukturalnych wskazujących na występowanie zagięć łańcuchów. Za innym modelem przemawiają też badania własności mechanicznych, prostopadle ustawienie się łańcuchów do powierzchni blaszkowych krystalitów otrzymanywanych z roztworów itp. Dla wyjaśnienia tych faktów i zależności wprowadzono rozróżnienie postaci sfaldowanej i spiralnej cząsteczek łańcuchowych. Istnienie postaci sfaldowanej i spiralnej stwierdzono w wielu badaniach [7, 8, 9]. W ten sposób narzuca się korekta dawnego poglądu, a mianowicie cząsteczkom łańcuchowym należy przypisywać znacznie większą swobodę ruchów, znacznie większą giętkość, niż to dawniej zakładano.

Nowe ciekawe próby wyjaśnienia procesu krystalizacji podjęte zostały w roku 1957 przez Kargina, Kitajgorodskiego i Słonimskiego [10, 11, 12]. Z podstawowych założeń ich teorii należy podkreślić przyjęcie istnienia znacznie wyższego stopnia uporządkowania cząsteczek w polimerach, niż przypuszczano dawniej — występowanie całych zespołów cząsteczek a nie tylko segmentów w obszarach uporządkowanych oraz istnienie pewnego uporządkowania już w polimerach bezpostaciowych, warunkujące możliwość krystalizacji. Bez tego ostatniego założenia trudno jest wyjaśnić, w jaki sposób w całym szeregu polimerów, stanowiących przecież lepkie środowiska, dochodzi do szybkiej krystalizacji. Uчени radzieccy rozwijają tzw. *paczkowy model procesu krystalizacji*. Uwzględniają oni siły Van der Waalsa jako czynnik sprzyjający porządkowaniu się cząsteczek w stopionych polimerach i w dostatecznie stężonych roztworach polimerów. W wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych łańcuchy cząsteczek polimerów układają się równolegle tworząc paczki lub zwijając się w kłębki. Stosunkowo znaczne rozmiary tych uporządkowanych obszarów wiążą się z dużymi rozmiarami samych makrocząsteczek. Duże rozmiary paczek i wysoka lepkość środowiska gwarantuje względnie dużą trwałość powstających paczek lub kłębków. Obniżenie temperatury prowadzące do zmniejszenia ruchliwości makrocząsteczki jako całości „zamraża“ jak gdyby ten stan uporządkowania, dzięki czemu „utrwalone“ paczki lub kłębki stają się jednostkami strukturalnymi powstającymi w procesie krystalizacji. Kargin traktuje je jako podstawowe jednostki strukturalne tworzące włókna i blaszki, z których zbudowane są sferolity i monokryształy.

Przyjmując teorię paczkową w opisanej postaci trudno byłoby tłumaczyć własności elastyczne wielu polimerów. Badania Kargina i współpracowników [13] wskazują jednak na to, że paczki mogą występować w formie zgiętej. Jak wiadomo, istnieją rozbieżności między wynikami teorii elastyczności i danymi doświadczalnymi. Być może uwzględnienie w tej teorii istnienia paczek doprowadziłoby do wyników bardziej zgodnych z doświadczeniem. Pomyślnie próby były już przeprowadzane przez Wolkensztejna [14, 15]. *Pamięć krystaliczną* polimerów również dość ładnie tłumaczy się według teorii paczkowej. Ogrzanie polimeru do temperatury wyższej od temperatury topnienia nie likwiduje od razu stosunkowo trwałego uporządkowania paczkowego. Dlatego też powtórne odpowiednie ochłodzenie prowadzi do analogicznej krystalizacji. Dłuższe wygrzewanie powoduje zanik „pamięci krystalicznej“. Gdyby pamięć krystaliczna związana była wyłącznie z czynnikami heterogenicznymi, jak np. zanieczyszczenia, rysy na ścianach naczynia itp. zarodki krystalizacji, to zaniku pamięci podczas wygrzewania nie obserwowaloby się.

Mechanizm procesu krystalizacji

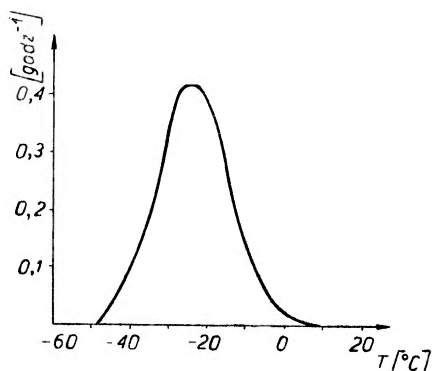
W mechanizmie krystalizacji polimerów można rozróżnić dwa podstawowe procesy: proces tworzenia się zarodków krystalizacji i ich wzrostu oraz proces prowadzący do powstawania większych obszarów uporządkowanych (sferolitów).

A. Tworzenie się i wzrost zarodków krystalizacji

Istnienie zarodków krystalizacji jest przyjmowane jako konieczny warunek przebiegu krystalizacji zarówno w substancjach polimerowych, jak i niskocząsteczkowych. Tworzenie się zarodków może być ujmowane w zasadzie dwojako: jako wynik procesów homogenicznych zachodzących w fazie ciekłej lub też jako wynik procesów heterogenicznych zachodzących na powierzchniach zanieczyszczeń, na niejednorodnościach powierzchni ścianek itp.

Pierwszy sposób tworzenia się zarodków, według Matsuoki [16], Lauritzena i Hoffmana [17] związany jest z występowaniem fluktuacji gęstości w jednorodnym stopionym polimerze. Przy obniżeniu temperatury może się zdarzyć, że taki „fluktuacyjny agregat“ ulega zamrożeniu, tworząc zarodek krystalizacji, który dalej się rozrasta tworząc kryształit. Teorię wzrostu zarodków i kryształów rozwijali między innymi Avrami [18], Evans [19], Fischer, Hollomon i Turnbull [20]. Badania ich wykazują, że dla każdego polimeru krzywe szybkości tworzenia się zarodków oraz szybkości ich wzrostu w funkcji temperatury mają podobny przebieg. Ogólna szybkość krystalizacji zależy od przebiegu obu tych procesów. Zależność szybkości krystalizacji od

temperatury przedstawia rys. 4 oparty na danych eksperymentalnych uzyskanych dla naturalnego kauczuku przez Wooda i Bekkedahl'a. Na osi odciętych odłożone są temperatury, zaś na osi rzędnych odwrotności czasu potrzebnego do wykrycia połowy tej masy, która by uległa krystalizacji przy $t = \infty$.



Rys. 4. Krzywa zależności szybkości krystalizacji naturalnego kauczuku od temperatury

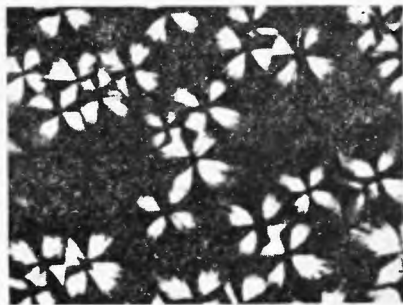
Analogiczny przebieg zależności ogólnej szybkości krystalizacji od temperatury stwierdzono i dla innych polimerów [70, 71].

B. Sferolity

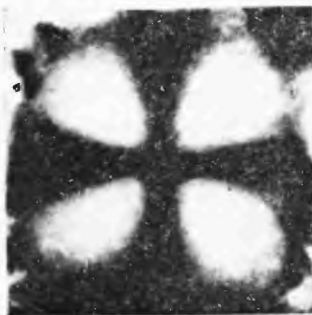
Rozrastające się zarodki prowadzą do wytwarzania się krystalitów. Krystality rozdzielone między sobą obszarami amorfnyymi nie są na ogół rozmieszczone w sposób zupełnie chaotyczny. Wykazują raczej powiązania w większe jednostki morfologiczne zwane *sferolitami*. Występowanie sferolitów nie jest charakterystyczne wyłącznie dla substancji wysokocząsteczkowych. Tworzą się one także w niskocząsteczkowych związkach organicznych przy wprowadzeniu odpowiednich zanieczyszczeń, jak również w związkach nieorganicznych, np. BaSO_4 w specjalnych warunkach krystalizacji wykluczających powstawanie prądów konwekcyjnych. Wymiary największych sferolitów sięgają milimetrów. W różnych sferolitach występują różne typy uporządkowania. Sferolity traktowane są jako superstruktury, których istnienie może być wykazane doświadczalnie (rys. 5), np. za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego [21] lub mikroskopu elektronowego w przypadku mniejszych ich rozmiarów.

W mikroskopie polaryzacyjnym otrzymuje się charakterystyczne obrazy. Najbardziej pospolity obraz uzyskany przy stosowaniu światła zbieżnego i skrzyżowanych nikoli składa się z koncentrycznych układów pierścieni i ciemnych krzyżów maltańskich. Ramiona krzyża są równoległe do kierunku drgań polaryzatora i analizatora (rys. 6). Bunn interpretował wyniki zakładając, że agregaty krystalitów rozrastają się promienisto od pewnego punktu w ten sposób, że ich osie krystalograficzne skierowane są na zewnątrz, a długie osie makrocząsteczek są prostopadłe do promieni sferolitu [21]. Z badań dwoj-
łomności i z badań rentgenowskich wynika jednak, że to prostopadłe upo-

rzędkowanie łańcuchów w sferolitach jest raczej dalekie od doskonałości [22]. Jeden i ten sam polimer może wykazywać różne struktury sferolityczne, zależnie od warunków krystalizacji. Tak np. Keller wykazał, że politereftalan etylenowy w stosunkowo niskich temperaturach krystalizacji 100—180°C tworzy zwykłą postać sferolitów z krzyżami maltańskimi. Gdy jednak ten sam polimer krystalizuje w wyższych temperaturach pojawiają się linie zygzakowate, przechodzące w temperaturze 239° w ciemne koncentryczne koła z ciem-



Rys. 5. Struktura sferolityczna polioksyetylenu obserwowana za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego



Rys. 6. Zdjęcie mikroskopowe sferolitu przy skrzyżowanych nielach

nym krzyżem tworzącym kąt 45° z kierunkiem drgań polaryzatora i analizatora. Powyżej tej temperatury obraz w mikroskopie polaryzacyjnym staje się zupełnie nieregularny.

Podobne efekty obserwowane w polietylenie i w szeregu poliamidów jak również w gutaperce. Te fakty wskazują na to, że w temperaturach znacznie niższych od temperatury topnienia występuje „podstawowy” typ sferolitu z charakterystycznym krzyżem maltańskim, natomiast w temperaturach bliższych T_m mogą się tworzyć różne odmiany sferolitów. Dalsza analiza wyników doprowadziła do względnie prostego modelu budowy podanego przez Kellera dla podstawowego sferolitu [22]. Model ten był wzorowany częściowo na koncepcji spiralnej struktury agregatów obserwowanych w niektórych minerałach.

Według Kellera w przypadku wysokich polimerów łańcuchowe makrocząsteczki są śrubowo zwinięte dokoła promienia sferolitu. Późniejsze prace [23,

24, 25] wprowadziły do — w zasadzie słusznego — modelu Kellera pewne modyfikacje. Modelowy obraz struktury sferolitu w zarysach tak się przedstawia. Część centralna sferolitu składa się z warstw blaszek powstających z krystalitów, w których regularnie powtarzają się sfaldowane makrocząsteczki. Układ fald jest taki, że długie osie cząsteczek są prostopadłe do powierzchni blaszek. Długość „faldu“ odpowiada grubości blaszki, która jest niezależna od długości makrocząsteczki. Długie osie cząsteczek są styczne do promieni sferolitu. Blaszkę w czasie swego wzrostu ulegają spiralnemu skręceniu, gdyż każdy następny krystalit jest lekko przesunięty względem poprzedniego, leżącego bliżej centrum. Skręcenie to może wynikać z dyslokacji albo z istnienia



Rys. 7. Monokryształ polietylenu otrzymany z roztworu w trójchloroetylenie cieniowany Au-Pd

w ramach jednej blaszki obszarów amorfnych i krystalicznych. Dla nylonu 6 znaleziono wartość około 4μ jako długość odpowiadającą 1 pełnemu skrętowi blaszki. Istnienie periodyczności w skrętach blaszki tłumaczy powstawanie ciemnych i jasnych pierścieni w obrazie sferolitu w świetle spolaryzowanym. Przesuwaniu się wzdłuż promienia sferolitu odpowiada obrót elipsoidy współczynnika załamania proporcjonalny do wielkości przesunięcia.

Mimo, że model sferolitu wyżej podany dobrze tłumaczy własności optyczne, nie należy na jego podstawie wyciągać zbyt daleko idących wniosków co do wzajemnego zorientowania i przenikania się obszarów krystalicznych i bezpostaciowych w ramach jednej spiralnie skręconej blaszki. Występowanie spiralnego skrętu blaszek nie budzi jednak wątpliwości jak to wykazały badania dyfrakcji elektronowej [26]. Często sferolity składają się z *fibryli*, w których krystality ułożone są spiralnie.

Fibryle powstają dzięki skręcaniu i rozszczepianiu się blaszek. Czasem blaszki występują w zdegenerowanej postaci pałeczkowych fibryli wskutek anizotropii szybkości wzrostu płaszczyzn krystalograficznych.

Blaszkę i fibryle mogą być traktowane jako monokryształy [26, 27]. Może warto tu wspomnieć, że w ostatnich latach (od 1957 r.) udało się w bardzo zresztą specjalnych warunkach krystalizacji otrzymać [28, 29] niewielkie monokryształy różnych polimerów (zarówno przy krystalizacji z roztworów, jak i ze stopów). Różnią się one oczywiście własnościami od polimerów częściowo krystalicznych (rys. 7).

Poprzednio zwróciliśmy uwagę na fakt sfałdowania łańcuchów w obszarach krystalicznych. Z badań wykonanych na monokryształach możemy wyciągać pewne wnioski co do natury regularnego sfałdowania łańcucha. Mianowicie wysokość fałdu odpowiada grubości schodków, które wyraźnie zaznaczają się w strukturze monokryształu (por. rys. 7). Ogólnie stwierdzono, że dla wszystkich monokryształów otrzymywanych z roztworów wysokość fałdu jest rzędu 70—100 Å. Okazało się, że ze wzrostem temperatury krystalizacji wysokość fałdu rośnie. Przypuszcza się, że jest to związane ze średnią wielkością powstającego krystalitu. W wyższych temperaturach krystalizacji obserwuje się raczej większe krystality niż przy większych stopniach przechłodzenia. Przy dużym ΔT otrzymuje się większą liczbę małych krystalitów.

Wyjaśnienie występowania fałdów o określonej wysokości i wyjaśnienie zależności tej wysokości od temperatury natrafia na duże trudności. Jeszcze trudniejsze jest ono w odniesieniu do monokryształów otrzymywanych ze stopu, jak również do krystalitów, z których składają się blaszki będące podstawowym elementem struktury większości sferolitów. W tych przypadkach należałoby uwzględnić silne przeplatanie się łańcuchów. Powstawanie fałdów o jednakowej wysokości mogłoby mieć miejsce tylko wtedy, gdyby szybkość „odplatywania się” łańcuchów była dużo większa niż się dawniej zakładało i gdyby łańcuchy występujące w stopie były już częściowo sfałdowane.

Przy spełnieniu tego ostatniego warunku obserwowaliśmy zależność wysokości fałdu nie tylko od temperatury krystalizacji, lecz również od czasu przebywania stopu w temperaturze wyższej od T_m . Innymi słowy wysokość ta zależałaby od historii termicznej stopu.

Zakładając istnienie pewnego sfałdowania łańcuchów już w stopie, należałoby rozszerzyć pojęcie „pamięci krystalicznej”. W takim aspekcie przez pamięć krystaliczną rozumiałoby się nie tylko trwałość krystalitów, lecz także trwałość sfałdowania części łańcuchów.

Wyjaśnienie istnienia sfałdowania łańcucha jest obecnie szeroko dyskutowane z punktu widzenia termodynamicznego i kinetycznego [17], jednak dotychczas nie otrzymano w pełni zadowalających wyników.

Szereg prac poświęcono pomiarom wzrostu sferolitów. Stwierdzono, że w stałej temperaturze promień sferolitu rośnie liniowo z biegiem czasu [30, 31]. Z tego można wnioskować, że na przebieg procesu nie ma wpływu ani odpływ ciepła, ani dyfuzja cząsteczek do granicznej powierzchni rozdzielającej sferolit od jego stopionego otoczenia.

Flory i McIntyre [30] stwierdzili zgodność współczynników temperaturowych tworzenia się zarodków i wzrostu sferolitów dla poliestru dekamentyleno-sebacynowego. Stąd wniosek, że wzrost sferolitów zależy od tworzenia się zarodków. Tworzenie się zarodków zależy wykładniczo od stopnia przechłodzenia. To tłumaczy występowanie bardzo wysokich współczynników temperaturowych wzrostu sferolitów przy przechłodzeniu polimerów. Dokładne określenie zależności szybkości wzrostu sferolitu od stopnia przechłodzenia napotyka na duże trudności eksperymentalne związane ze ścisłym wyznacze-

niem punktu topnienia. Niektórzy badacze stwierdzają wykładniczą zależność szybkości wzrostu od odwrotności pierwszej potęgi ΔT , gdzie ΔT oznacza różnicę między temperaturą topnienia i temperaturą, w której odbywa się wzrost sferolitu [31, 32], inni od drugiej potęgi ΔT [30, 33]. Obu typom zależności odpowiadają różne modele geometryczne zarodków krystalizacji. W pierwszym przypadku zarodek ma postać „dysku“ o wysokości stałej niezależnej od temperatury, w drugim — zmienia się wraz z temperaturą i promień „dysku“ i jego wysokość. Dopiero dalsze gromadzenie materiału doświadczalnego i jego analiza pozwoli rozstrzygnąć, jaki jest charakter omawianej zależności i jaki kształt zarodka krystalizacji jest właściwy. Poza tym wydaje



Rys. 8. Struktura dendrytowa na granicy stop-sferolit w polioksyetylenie występująca przy przechłodzeniu o 10 C. Mikroskop polaryzacyjny. Skrzyżowane nikiel

się nie budzić wątpliwości, że powierzchnie zetknięcia stopu i ciała stałego są uprzywilejowane przy tworzeniu zarodków krystalizacji, to znaczy, że nowe krystality szybciej się rozwijają na powierzchniach granicznych sferolitu i stopu, niż „wykluwają“ się z przypadkowych fluktuacji uporządkowania stopu [2, 76]. Przyjęcie tej koncepcji jest też konieczne do wyjaśnienia możliwości rozwijania się sferolitów.

Można podkreślić dendrytową naturę wzrostu sferolitów. Jest to widoczne z rys. 8. Wyraźnie się zaznacza „igielkowe“ przenikanie sferolitu do obszaru amorfego stopu (24).

Podane wyżej wiadomości o wzroście sferolitu łącznie z pewnymi założeniami pozwalają na ustalenie następującego mechanizmu jego rozrastania się. Z doświadczalnie stwierdzonej liniowej zależności szybkości wzrostu sferolitu od czasu wynika, że masa przekształcona ze stopu w sferolit na jednostce powierzchni granicznej w jednostce czasu jest stała. Poza tym zakłada się stałość liczby krystalitów i ich średniego ułożenia na każdej jednostce powierzchni sferolitu oraz stałość szybkości tworzenia się zarodków na powierzchni granicznej stop-sferolit.

Z tych założeń wynika, że masa substancji wykrystalizowanych na pojedynczym zarodku krystalizacji jest również stała. Innymi słowy, z każdego zarodka powstaje krystalit określonej wielkości. Należy to rozumieć w ten

sposób, że proces krystalizacji dokoła zarodka odbywa się bardzo szybko, krystalit osiąga pewne określone rozmiary i dalszy jego wzrost gwałtownie się urywa. (Istnieje przypuszczenie, że w substancjach wielkocząsteczkowych gwałtowne przerwanie wzrostu krystalitów wynika z przeplatania się łańcucha). Na wolno rosnącej powierzchni istniejącego krystalitu powstaje nowy zarodek, z którego znów rozwija się krystalit w sposób wyżej omówiony. Im temperatura jest wyższa, tym dłuższy jest czas wzrostu każdego z krystalitów. Współczynnik określający zależność rozmiarów krystalitu od temperatury związany jest z energią aktywacji dyfuzji segmentów łańcucha polimeru. Ze wzrostem temperatury zmniejsza się też częstość powstawania zarodków. Ponieważ jednak energia aktywacji dyfuzji segmentów jest mniejsza od energii aktywacji tworzenia się zarodków, więc ostateczny wpływ wzrostu temperatury objawia się w zmniejszeniu szybkości wzrostu sferolitu. Równocześnie w wyższej temperaturze na granicy stop-sferolit ostrzej zaznacza się dendrytowa struktura w związku z mniejszą częstością tworzenia się zarodków i ze znacznie większymi rozmiarami krystalitów. Wnioski te pokrywają się z wynikami doświadczeń: przy silniejszym przechłodzeniu otrzymuje się sferolity „doskonalsze“ o ostro zarysowanej powierzchni rozgraniczającej stop od sferolitu.

Z powyższych rozważań wynika też promienisto-symetryczny rozwój sferolitów. Tłumaczenie obserwowanego w sferolitach skrećania się krystalitów podali Keller i Waring [34], a następnie Keith i Padden [24]. Ciekawą koncepcję tworzenia się sferolitów podaje też Schuur [35] przypisując krystalitom układanie się w uprzywilejowanych, określonych kierunkach w przestrzeni. Dotychczas jednak nie ma jeszcze dobrego tłumaczenia faktu, że w pewnych warunkach tworzą się sferolity o niejednakowym zwrocie i niejednakowej fazie skrętu blaszek na sąsiednich promieniach. Sferolity o jednakowym zwrocie i jednakowej fazie skrętu nazywa się *sferolitami warstwowymi*. Np. w polipropylenie tworzą się one tylko w ograniczonym obszarze temperatur. Skręt blaszek związany jest z przesunięciem krystalitów względem siebie. Każdy następny krystalit rosnący na powierzchni poprzedniego jest lekko spiralnie skręcony względem niego. Zgodność faz skrętu na sąsiednich promieniach zależy od sił oddziaływania między krystalitami na nich leżącymi i między łańcuchami polimeru jak również od sił wynikających z ich wzajemnego przenikania się. Silniejsze przechłodzenie wywołujące bardzo szybkie tworzenie się zarodków nie sprzyja przyjęciu odpowiedniej orientacji przez kolejne „pokolenia“ narastających krystalitów, a przy małym przechłodzeniu siły wzajemnego oddziaływania między rosnącymi blaszkami są mniejsze i wskutek tego nie utrzymuje się odpowiednia zależność fazowa skrętu.

Dotychczas też brak całkiem zadawalającego obrazu mechanizmu regularnego fałdowania łańcuchów makrocząsteczek w krystalitach otrzymywanych ze stopów i w monokryształach.

Teorię szybkości wzrostu sferolitów podał Hirai [36] opierając się na mechanizmie wzrostu doskonałego kryształu podanym przez Volmera-Frenkla i na teorii Eyringa. Jest to teoria przybliżona, gdyż nie wyjaśnia ona

niekompletnej krystalizacji polimerów i nie rozważa powstawania pierwotnych zarodków krystalizacji. Inne podejście znajdujemy u Matsuoki.

Matsuoka [16] rozważa dwie koncepcje przebiegu procesu krystalizacji polimerów. W pierwszej przyjmuje, że krystality powstające ze stopu mają zupełnie nieregularną orientację przestrzenną, a sferolity tworzą się właśnie w wyniku relaksacji naprężeń w obszarach amorfnych. Według drugiej koncepcji — sferolity tworzą się od razu przy krystalizacji polimeru stopionego. Opierając się na już istniejącej teorii przejść fazowych dla substancji niskocząsteczkowych Matsuoka uwzględnia w swych przeliczeniach najbardziej prawdopodobną postać zarodka krystalizacji dla substancji wysokocząsteczkowej i narzuca ograniczenia wzrostu pierwotnych krystalitów przez naprężenia występujące w amorfnych obszarach (np. w punktach rozgałęzień lub zagięć).

W wyniku wtórnej krystalizacji powstają sferolity. Szybkość krystalizacji jest zależna od czasów relaksacji naprężeń obszarów amorfnych, w których zaszła pierwotna krystalizacja. Matsuoka dalej zakłada takie oddziaływania między krystalitami, które wywołują wystąpienie uporządkowania przestrzennego równocześnie w większym obszarze. Uporządkowanie to jest konieczne do wytłumaczenia obserwowanych własności optycznych sferolitów. Może ono wynikać np. z wbudowania jednej makrocząsteczki do szeregu krystalitów (por. model jednofazowej substancji częściowo krystalicznej). Istnienie takiej molekularnej siatki, ogólnie zakładane w przypadku krystalicznych żelów, narzuca ograniczenia przestrzenne dla rozwoju pierwotnych krystalitów. Teoria Matsuoki podaje zależność liczby i wielkości zarodków od temperatury, przy czym wyniki jego obliczeń są zgodne z danymi doświadczalnymi uzyskanymi z pomiarów rentgenowskich dla szeregu polimerów poddanych różnej obróbce termicznej. Sprawdzone np., że polimery, które były hartowane i następnie wygrzewane krystalizują tworząc struktury schodkowe [37]. Na podstawie rentgenogramów nisko- i szerokokątowych stwierdzono, że w obszarze temperatur odpowiadających wytwarzaniu się pierwszego schodka struktury kryształu powstawała prawie jednakowa liczba równie wielkich obszarów krystalicznych.

Warto też może wspomnieć o pracach, w których dyskutuje się ogólnie warunki umożliwiające krystalizację substancji wielkocząsteczkowych. Prócz koniecznej regularności molekularnej struktury istotne są problemy wypełnienia przestrzeni i wymagania kinetyki [38, 39]. Np. Braun [38] i Natta [40] wykazali, że izotaktyczny poli-(p-jodo-) i poli-(p-chlorostyren) w ogóle nie krystalizują. Mandelkern w swojej pracy z 1960 r. omawiając niską krystaliczność poliizobutyleny również podkreśla znaczenie odpowiednich kinetycznych warunków krystalizacji. Tak np. polimery z grupami bocznymi wpływającymi na ogół silnie hamująco na krystalizację zdolne są do krystalizacji wtedy, gdy występuje międzycząsteczkowe uporządkowanie przestrzenne. W przeciwnym razie makrocząsteczka jest „usztynwiona“ i dopiero podniesienie temperatury doprowadza do ruchliwości koniecznej do wytwarzania zarodków krystalizacji.

Wpływ krystaliczności polimerów na niektóre własności fizyczne

Już we wstępie sygnalizowaliśmy istnienie silnej zależności między stopniem krystaliczności i własnościami fizycznymi polimerów. Dla przykładu wspomnimy tu o własnościach mechanicznych, sorpcyjnych i optycznych.

Opublikowano stosunkowo niewiele prac poświęconych ilościowym zależnościom własności mechanicznych od stopnia krystaliczności, jakkolwiek jakościowo tę zależność wykazano w licznych pracach. Zmiana własności mechanicznych w wyniku krystalizacji wiąże się z dwoma rodzajami deformacji cząsteczki statystycznie zwiłkanej w stopie, a mianowicie:

a) z deformacją łańcucha poszczególnych makrocząsteczek wynikającą z bliższego położenia sąsiednich łańcuchów w krystalicicie (czyli w wyniku większych sił oddziaływania międzycząsteczkowego),

b) z orientacją całych makrocząsteczek lub większych ich części (segmentów). Uporządkowanie cząsteczek w krystalitach lub sferolitach powoduje anizotropię własności, np. anizotropię modułu elastyczności (długa oś cząsteczki jest zawsze wyróżniona). Uwidocznia się to specjalnie w badaniach mechanicznych własności polimerów orientowanych, np. przez przyłożenie sił zewnętrznych, w wyniku których krystality lub sferolity ulegają orientacji w kierunku przyłożonych napięć.

Anizotropia współczynników elastyczności poszczególnych elementów uporządkowanych przyczynia się do anizotropii całego materiału (np. włókna).

Leitner [41] stwierdził, że wzrost sztywności połączony z krystalizacją naturalnego kauczuku jest ściśle związany ze wzrostem modułu Younga: przy wzroście krystaliczności od 0—24% moduł Younga zmienia się tysiąckrotnie.

Podobne zjawiska zaobserwowano dla szeregu innych polimerów, np. dla polietylenu. Nie można w tym przypadku prowadzić badań wychodząc z zero-procentowej krystaliczności, gdyż polietylen zawsze jest częściowo krystaliczny. Przy zmianie krystaliczności od 60—80% obserwuje się co najmniej dwukrotny wzrost modułu Younga. Trudno mówić o dokładniejszych stosunkach liczbowych, gdyż wyniki podawane w różnych pracach charakteryzuje duży rozrzut związany częściowo ze stosowaniem różnych metod przy oznaczaniu modułu Younga.

Analogicznie przedstawia się ta zależność dla teflonu (politetrafluoroetyleny), dla którego wzrost krystaliczności od 60—80% związany jest z dwukrotnym wzrostem modułu Younga.

Zagadnienie zależności modułu Younga od stopnia krystaliczności jest bardziej skomplikowane w przypadku nylonu. Już dla niskich względnie stopni krystaliczności otrzymuje się wysokie wartości modułu Younga, co wskazuje na to, że zależy on nie tylko od krystaliczności, lecz także od sił międzycząsteczkowych, które dzięki wiązaniom wodorowym są w nylonie znacznie większe niż w poprzednio wspomnianych polimerach winylowych.

Związek gęstości z krystalicznością polimerów był przedmiotem wielu prac. Wymienimy tu tylko badania nad tą zależnością, wykonane dla kauczuków [42],

dla których stwierdzono, że uzyskanie 80% krystaliczności odpowiada zmianie gęstości rzędu 2,0—2,7%, oraz badania poliamidów [43], polietyleny [44] itd. Stwierdzono w niektórych przypadkach pewne odchylenia od proporcjonalności zmian gęstości do stopnia krystaliczności. Związane jest to z powstawaniem pęknięć wewnętrznych w wyniku napięć na granicy obszarów amorfnych i krystalicznych [46, 47]. Stwierdzono też wpływ stopnia krystaliczności na twardość powierzchniową i na wysokość ciśnienia, przy którym występuje płynięcie polimeru [3].

Stopień krystaliczności polimerów uzewnętrznia się także w ich zdolnościach sorpcyjnych. Wiąże się to z pierwszą ze wspomnianych deformacji zawikłanej cząsteczki w trakcie procesu krystalizacji. Dotyczy to zarówno sorpcji związków organicznych, jak i nieorganicznych. O ile sorpcja odbywa się przy dużych prężnościach par substancji niskocząsteczkowych, wtedy obniżenie ruchliwości cząsteczek (lub ich elementów) w wyniku krystalizacji powoduje zmniejszenie sorpcji. Fakt ten stwierdzono w licznych pracach [48, 51]. Jeżeli natomiast polimer poddany jest wyciąganiu, tak, że bez zmiany stopnia krystaliczności rośnie uporządkowanie już istniejących obszarów krystalicznych, wtedy obserwuje się wzrost sorpcji (np. dla polistyrenu [52], polimetakrylanu metylu [53]). Świadczy to o tym, że główną rolę gra tu gęstość upakowania cząsteczek. Ilościowo zjawiska te można wyjaśnić przez uwzględnienie wywołanych krystalizacją zmian w cząstkowych funkcjach termodynamicznych, jak np. ciepło rozpuszczenia i pęcznienia [54, 55]. Oczywiście, one warunkują zmiany wielu innych własności, ale tego bliżej omawiać nie możemy. Silna zależność własności sorpcyjnych od stopnia krystaliczności badanej próbki umożliwia stosowanie badań sorpcji cieczy i dyfuzji gazów do oznaczania stopnia krystaliczności.

W ścisłym związku ze stopniem krystaliczności pozostają zjawiska relaksacji napięć i temperatura T_g — przemiany II-go rodzaju. Nie będziemy tu wchodzić w dyskusję termodynamicznego sensu temperatury T_g , problem ten jest zresztą dotychczas otwarty. Przez temperaturę T_g będziemy rozumieli temperaturę, w której obserwuje się tzw. zamrożenie mikroruchów Browna czyli ruchów segmentów (w odróżnieniu od makroruchów Browna, którym podlegają całe cząsteczki).

Wzrost uporządkowania i z tym związane większe siły międzycząsteczkowe obniżają szybkość procesów relaksacyjnych, które można badać w rozmaity sposób, np. jako zmiany ciepła właściwego [55], stratności dielektrycznych [56], stratności mechanicznych przy tłumieniu periodycznie działających sił deformujących itd.

Wewnętrzne napięcia powstające przy krystalizacji z reguły powodują podwyższenie T_g , jak to wykazali Boyer i Spencer [57] i inni. W przypadku, gdy podczas wyciągania polimeru, obok normalnie występującej zmiany orientacji już istniejących krystalitów, powodującej w pierwszym rzędzie anizotropię własności fizycznych, ma miejsce jeszcze dalsza zmiana krystaliczności, wyżej wspomniane zależności są bardziej skomplikowane. Trudno jest bowiem oddzielić czynnik orientacji od zmian w strukturze (w sensie układ amorfno-

dla których stwierdzono, że uzyskanie 80% krystaliczności odpowiada zmianie gęstości rzędu 2,0—2,7%, oraz badania poliamidów [43], polietylenu [44] itd. Stwierdzono w niektórych przypadkach pewne odchylenia od proporcjonalności zmian gęstości do stopnia krystaliczności. Związane jest to z powstawaniem pęknięć wewnętrznych w wyniku napieć na granicy obszarów amorfnych i krystalicznych [46, 47]. Stwierdzono też wpływ stopnia krystaliczności na twardość powierzchniową i na wysokość ciśnienia, przy którym występuje płynięcie polimeru [3].

Stopień krystaliczności polimerów uzewnętrznia się także w ich zdolnościach sorpcyjnych. Wiąże się to z pierwszą ze wspomnianych deformacji zawikłanej cząsteczki w trakcie procesu krystalizacji. Dotyczy to zarówno sorpcji związków organicznych, jak i nieorganicznych. O ile sorpcja odbywa się przy dużych prężnościach par substancji niskocząsteczkowych, wtedy obniżenie ruchliwości cząsteczek (lub ich elementów) w wyniku krystalizacji powoduje zmniejszenie sorpcji. Fakt ten stwierdzono w licznych pracach [48, 51]. Jeżeli natomiast polimer poddany jest wyciąganiu, tak, że bez zmiany stopnia krystaliczności rośnie uporządkowanie już istniejących obszarów krystalicznych, wtedy obserwuje się wzrost sorpcji (np. dla polistyrenu [52], polimetakrylanu metylu [53]). Świadczy to o tym, że główną rolę gra tu gęstość upakowania cząsteczek. Ilościowo zjawiska te można wyjaśnić przez uwzględnienie wywołanych krystalizacją zmian w cząstkowych funkcjach termodynamicznych, jak np. ciepło rozpuszczania i pęcznienia [54, 55]. Oczywiście, one warunkują zmiany wielu innych własności, ale tego bliżej omawiać nie możemy. Silna zależność własności sorpcyjnych od stopnia krystaliczności badanej próbki umożliwia stosowanie badań sorpcji cieczy i dyfuzji gazów do oznaczania stopnia krystaliczności.

W ścisłym związku ze stopniem krystaliczności pozostają zjawiska relaksacji napieć i temperatura T_g — przemiany II-go rodzaju. Nie będziemy tu wchodzić w dyskusję termodynamicznego sensu temperatury T_g , problem ten jest zresztą dotychczas otwarty. Przez temperaturę T_g będziemy rozumieli temperaturę, w której obserwuje się tzw. zamrożenie mikroruchów Browna czyli ruchów segmentów (w odróżnieniu od makroruchów Browna, którym podlegają całe cząsteczki).

Wzrost uporządkowania i z tym związane większe siły międzycząsteczkowe obniżają szybkość procesów relaksacyjnych, które można badać w rozmaity sposób, np. jako zmiany ciepła właściwego [55], stratności dielektrycznych [56], stratności mechanicznych przy tłumieniu periodycznie działających sił deformujących itd.

Wewnętrzne napiecia powstające przy krystalizacji z reguły powodują podwyższenie T_g , jak to wykazali Boyer i Spencer [57] i inni. W przypadku, gdy podczas wyciągania polimeru, obok normalnie występującej zmiany orientacji już istniejących krystalitów, powodującej w pierwszym rzędzie anizotropię własności fizycznych, ma miejsce jeszcze dalsza zmiana krystaliczności, wyżej wspomniane zależności są bardziej skomplikowane. Trudno jest bowiem oddzielić czynnik orientacji od zmian w strukturze (w sensie układ amorfno-

krystaliczny). Podstawową rolę jednak w anizotropii, np. optycznej, gra anizotropia krystalitu, a tylko przy stosunkowo niskich stopniach krystaliczności uzewnętrznia się anizotropia pojedynczych łańcuchów [58], tzn. anizotropia obszarów amorfnych. Ta sama uwaga dotyczy dichroizmu w podczerwieni [59], anizotropii współczynników rozszerzalności cieplnej i przewodnictwa cieplnego.

Szczególnie wyraźnie występuje zmiana własności mechanicznych polimerów krystalicznych wyciąganych na zimno, tj. w temperaturze niższej lub bliskiej T_g . Zjawisko to odkryte przez Carothersa [60] polega na tym, że krystaliczne polimery podlegają większym deformacjom w niskich temperaturach niż polimery amorfne. Proces wyciągania na zimno częściowo krystalicznych polimerów nadaje włóknom syntetycznym wielką wytrzymałość, dzięki której zdobyły one tak wielkie zastosowanie. Liczni badacze starali się tłumaczyć jakościowo i ilościowo zachodzące w tym procesie zjawiska [61, 62]. Zakładano np. pierwotną destrukcję krystalitów i ich następną odbudowę w formie bardziej zorientowanej, lecz mniej doskonałej. W innych pracach [63] zakładano odrywanie się krystalitów od sferolitów, równoległe ich układanie się i grupowanie w większe obszary krystaliczne. Trudno tu wchodzić w głębszą analizę tych procesów z uwzględnieniem termodynamicznego aspektu [64], warto jednak podkreślić, że autorzy, zarówno prac starszych, jak i nowszych, bez względu na poglądy co do mechanizmu działania sił zewnętrznych, przypisują dominującą rolę części krystalicznej. W licznych przypadkach siły zewnętrzne powodują wzrost krystaliczności, choć występowanie tego zjawiska nie jest konieczne. Wzrost krystaliczności nie może być oceniany wyłącznie na podstawie badań rozpraszania promieni X. Potrzebna jest analiza termodynamiczna, gdyż chodzi tu o przemianę fazową, która znajduje swój wyraz w zmianie parametrów termodynamicznych.

Rozpraszanie światła przez polimery stałe jest również ściśle związane z ich stopniem krystaliczności. Dopiero jednak w ostatnich latach ukazały się prace podające ilościowe zależności [65—67] uwzględniające fakt istnienia obszarów krystalicznych i jednostek strukturalnych w postaci sferolitów. Światło jest rozpraszane przede wszystkim na granicy między sferolitami. Natężenie światła rozproszonego zależy od wielkości obszarów uporządkowanych.

Przykładowo omówione zostały zależności szeregu własności fizycznych od stopnia krystaliczności polimerów syntetycznych. Ramy tego artykułu poświęconego przede wszystkim krystalizacji nie pozwalają na bardziej wnikliwą analizę tych ciekawych zależności. Warto może na zakończenie wspomnieć, że wiele naturalnych wysokich polimerów, jak np. celuloza, kolagen itp. zawdzięcza swoje specyficzne własności mechaniczne wysokiej krystaliczności. Wyjaśnienie tych spraw jest jeszcze bardziej skomplikowane niż w przypadku polimerów syntetycznych, dla których zresztą też jeszcze wiele problemów związanych z zależnością własności fizycznych od krystaliczności czeka na rozwiązanie, świadcząc o ciągłej aktualności poruszonych zagadnień.

- [1] P. J. Flory, *Science*, **124**, 53, (1956).
- [2] L. Mandelkern, *Chem. Rev.*, **56**, 903 (1956).
- [3] Materiały z seminarium p. t. „*Krystaliczna Struktura Polimerów*“, A. Ziabicki, S. Zalwert, W. Przygocki, M. Wajnryb, L. Makaruk, Z. Ciecierska-Tworek, *Two-ryzwa wielkocząsteczkowe*, 1961.
- [4] A. Keller w „*Growth and Perfection of Crystals*“, ed. Doremus, Wiley, N.Y. 1958.
- [5] C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc., London*, **A180**, 82 (1942).
- [6] H. F. Mark, *J. phys. Chem.*, **44**, 764 (1940).
- [7] K. H. Storks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1753 (1938).
- [8] A. Keller, *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1957).
- [9] A. H. Stuart, *Koll. Z.*, **165**, 3 (1959).
- [10] W. A. Kargin, A. I. Kitajgorodski, G. L. Słonimski, *Koń. Ż.*, **19**, 131 (1957).
- [11] W. A. Kargin, *J. Polymer. Sci.*, **30**, 247 (1958).
- [12] A. I. Kitajgorodski, *Struktura polimerow*, Moskwa 1958.
- [13] W. A. Kargin, N. F. Bakiejew, H. Wergin, *Dokł. Akad. Nauk SSSR*, **122**, 97 (1958).
- [14] M. W. Wolkenzstejn, *Dokł. Akad. Nauk SSSR*, **125**, 523 (1959).
- [15] M. W. Wolkenzstejn, J. J. Gotlib, O. B. Pticyn, *Wysokomol. Sojed.*, **1**, 1057 (1959).
- [16] S. Matsuoka, *J. Polymer Sci.*, **42**, 511 (1960).
- [17] J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **64A**, 73 (1960).
- [18] M. Avrami, *J. chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939); *ibid.* **8**, 212 (1940); *ibid.* **9**, 177 (1941).
- [19] U. R. Evans, *Trans Faraday Soc.*, **41**, 365 (1945).
- [20] J. C. Fischer, J. H. Hollomon, D. Turnbull, *J. appl. Phys.*, **19**, 775 (1948).
- [21] C. W. Bunn, T. C. Alceek, *Trans Faraday Soc.*, **47**, 317 (1945).
- [22] A. Keller, *J. Polym. Sci.*, **17**, 351 (1955).
- [23] J. J. Point, *Bull. Acad. Roy. Belgique Cl. Sci.*, **41**, 974.
- [24] H. D. Keith, F. J. Padden, *J. Polymer Sci.*, **39**, 101 (1959).
- [25] F. P. Price, *J. Polym. Sci.*, **37**, 71 (1959).
- [26] R. Eppe, E. W. Fischer, H. A. Stuart, *J. Polymer Sci.*, **34**, 721 (1959).
- [27] A. Keller, A. O'Conner, *Polymer*, **1**, 163 (1960).
- [28] P. H. Till, *J. Polym. Sci.* **17**, 447 (1957).
- [29] A. Keller, *Disc. Faraday Soc.*, **25**, 114 (1957).
- [30] P. J. Flory, A. D. McIntyre, *J. Polym. Sci.*, **18**, 592 (1955).
- [31] B. B. Burnet, W. F. McDevit, *J. Polym. Sci.* **28**, 1101 (1957).
- [32] B. Kahle, H. A. Stuart, *J. Polym. Sci.*, **25**, 486 (1957).
- [33] L. Mandelkern, *Growth and Perfection of Crystals*, 467, J. Wiley, N. Y. 1958.
- [34] A. Keller, J. R. S. Waring, *J. Polym. Sci.*, **17**, 447 (1955).
- [35] G. Schuur, *Phys. Verhand.*, **11**, 174 (1960).
- [36] N. Hirai, *J. Polym. Sci.*, **42**, 213 (1960).
- [37] H. G. Kilian, E. Jenckel, *Z. Elektrochem.*, **63**, 951 (1959).
- [38] D. Braun, *J. Polym. Sci.*, **40**, 578 (1959).
- [39] N. V. Michajłow, E. S. Fajnberg, V. O. Gorbaczewa, *Wysok. Sojed.*, **1**, 143 (1960).
- [40] G. Natta, *Makrom. Chem.*, **35**, 94 (1960).
- [41] M. Leitner, *Trans Faraday Soc.*, **51**, 1015 (1955).
- [42] patrz np. L. A. Wood, rozdz. *Krystalizacja naturalnych i syntetycznych kauczuków* w *Adv. in Colloid Sci.*, **2**, 57 (1946); H. Mark, *Ind. Eng. Chem.* **34**, 449 (1942).
- [43] H. W. Starkweather, R. E. Moynihan, *J. Polym. Sci.*, **22**, 363 (1956).
- [44] C. Black, M. Dole, *J. Polym. Sci.*, **3**, 358 (1948).
- [45] M. Dole, W. Hethinger, *J. chem. Phys.*, **20**, 781 (1952).
- [46] A. B. Tompson, D. W. Wood, *Nature*, **176**, 78 (1955).
- [47] J. Sandeman, A. Keller, *J. Polym. Sci.*, **19**, 405 (1956).

- [48] P. J. Flory, *J. chem. Phys.*, **9**, 660 (1941).
- [49] J. A. Enderby, *Trans Faraday Soc.*, **81**, 106 (1955).
- [50] N. Y. Abbott, A. B. Goodings, *J. Text. Ind.*, **40**, 232 (1949).
- [51] A. Mele, A. Liguori, D. Cascioli, *Ricerca sci.*, **25**, Supl. 607 (1955).
- [52] J. S. Lipatow, V. A. Kargin, G. L. Słonimski, *Ż. fiz. Chim.*, **30**, 1075 (1956).
- [53] E. W. Russell, *Nature*, **165**, 91 (1950).
- [54] A. A. Tager, V. A. Kargin, *Koll. Ż.*, **14**, 367 (1952).
- [55] M. Dole, J. Wilhot, *J. phys. Chem.*, **57**, 14 (1953).
- [56] G. P. Michajow, *Ż. tech. Fiz.*, **21**, 1395 (1951).
- [57] R. F. Beyer, R. S. Spencer, *J. appl. Phys.*, **16**, 594 (1952).
- [58] L. Nielson, R. Buchdahl, *J. appl. Phys.* **21**, 488 (1950).
- [59] H. W. Thompson, P. Torckington. *Proc. Roy. Soc.*, **A184**, 3 (1954).
- [60] W. Carothers, J. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 1579 (1932).
- [61] K. Jäckel, *Koll. Z.* **137**, 130 (1954).
- [62] W. M. Bryant, R. H. Pierce, C. R. Lindegren, R. Roberts, *J. Polym. Sci.*, **16**, 131 (1955).
- [63] R. A. Hersley, H. Nancarrow, *Brit. J. appl. Phys.*, **2**, 345 (1951).
- [64] F. H. Müller, K. Jäckel, *Koll. Z.*, **142**, 30 (1955).
- [65] R. S. Stein, J. J. Keane, *J. Polym. Sci.*, **17**, 21 (1955).
- [66] F. H. Norris, R. S. Stein, *J. Polym. Sci.*, **27**, 87 (1958).
- [67] F. Price, *Growth and Perfection of Crystals*, Willey, N. Y. 1958.
- [68] F. Price, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **83**, 20 (1959).
- [69] L. A. Wood, N. Bekkedahl, *J. appl. Phys.*, **11**, 362 (1946).
- [70] W. H. Coobs, R. L. Burton, *J. Polym. Sci.*, **10**, 275 (1953).
- [71] J. Ubereiter, G. Kanig, A. S. Brenner, *J. Polym. Sci.*, **16**, 53 (1955).
- [72] M. C. Tobin, M. J. Corrano, *J. Polym. Sci.*, **24**, 93 (1957).
- [73] P. H. Hermans, A. Weidinger, *J. Polym. Sci.*, **4**, 709 (1949).
- [74] E. Hunter, W. G. Oakes, *Trans Faraday Soc.*, **41**, 48 (1945).
- [75] R. L. Collins, *J. Polym. Sci.*, **27**, 75 (1957).
- [76] J. D. Hoffman, J. J. Weeles, W. M. Murphy, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **63A**, 67 (1959).

Henryk Szydlowski

Katedra Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
Poznań

Anizotropia magnetyczna

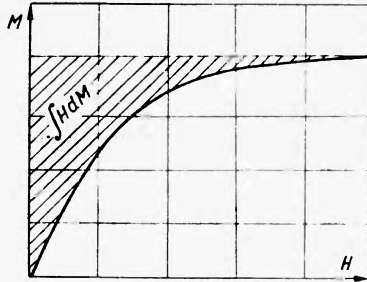
1. Energia anizotropii magnetycznej

Własności magnetyczne ciał ferromagnetycznych określa się zazwyczaj za pomocą następujących parametrów: namagnesowania nasycenia M_s lub indukcji nasycenia B_s , pozostałości magnetycznej M_r lub B_r , koercji H_c oraz maksymalnej wartości iloczynu indukcji magnetycznej i pola magnetycznego. Często podaje się również przenikalność magnetyczną μ ($\mu = B/H$) lub podatność magnetyczną κ ($\kappa = \mu - 1$). Przenikalność magnetyczna ciał ferromagnetycznych zależy od natężenia pola magnetycznego, przy którym ją określono. W praktyce podaje się przenikalność początkową μ_0 określoną dla bardzo słabych pól ($H \rightarrow 0$) i przenikalność maksymalną μ_{\max} , która stanowi największą wartość przenikalności.

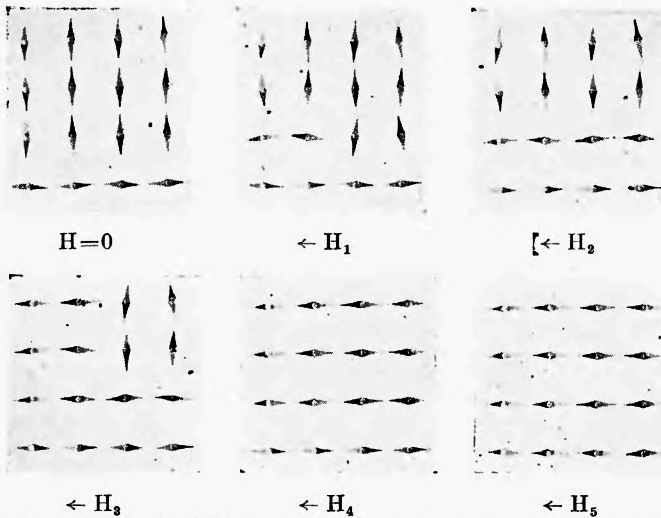
Dla określenia stanu magnetycznego, w jakim znajduje się próbka ferromagnetyczna podać należy jej namagnesowanie oraz natężenie pola magnetycznego; pole to nazywać będziemy *polem przyłożonym*. Ze względu na histerezę magnetyczną należy także określić, na której gałęzi pętli histerezy znajduje się punkt odpowiadający danym wartościom pola i namagnesowania. W pracy niniejszej zajmować się będziemy wyłącznie krzywą pierwotną namagnesowania. W związku z tym, do określenia stanu, w jakim znajduje się próbka wystarczą dwa parametry: namagnesowanie i pole przyłożone. Aby namagnesować próbkę nienamagnesowaną wykonać należy pewną pracę. Praca ta zostaje zmagazynowana w postaci *energii namagnesowania*. Energia namagnesowania jest równa powierzchni zawartej pomiędzy krzywą namagnesowania a osią rzędnych ($\int H dM$, rys. 1). Wartość energii namagnesowania zależy między innymi od kształtu próbki; ponadto dla próbek nie posiadających symetrii obrotowej energia potrzebna do namagnesowania próbki zależy od kierunku pola przyłożonego. Aby kierunek namagnesowania nie wpływał na energię namagnesowania, próbce nadaje się kształt kulki lub krawczyka. W przypadku krawczyka kierunek pola przyłożonego musi być równoległy do jednej z średnic. Ciała, dla których po wyeliminowaniu wpływu kierunku pola przyłożonego energia namagnesowania nie zależy od kierunku nazywamy ciałami izotropowymi. Dla próbek kulistych, wykonanych z pewnych ciał polikrystalicznych

oraz dla monokryształów ferromagnetycznych energia potrzebna do namagnesowania zależy od kierunku pola przyłożonego. Ciała, dla których energia potrzebna do namagnesowania zależy od kierunku pola przyłożonego nazywamy będziemy *ciałami anizotropowymi*, a zjawisko *anizotropią magnetyczną*.

Anizotropia magnetyczna kryształu jest wynikiem jego regularnej budowy. Można to pokazać na przykładzie prostego modelu zbudowanego z igielek



Rys. 1. Krzywa namagnesowania i energia namagnesowania: $\int H \cdot dM$



Rys. 2. Zachowanie się układu igielek magnetycznych pod wpływem pola magnetycznego przyłożonego równoległe do łatwego kierunku namagnesowania. Strzałka umieszczona pod fotografiami wskazuje kierunek pola przyłożonego ($H_1 < H_2 < H_3 < \dots < H_5$)

magnetycznych. Igiełki rozmieszczone są w ten sposób, że tworzą regularną sieć płaską (rys. 2). Każda z igielek reprezentuje węzeł sieci płaskiej, obdarzony pewnym momentem magnetycznym. Analogia nie jest dokładna, ponieważ momenty magnetyczne związane z węzłami sieci krystalicznej zachowują się podobnie jak obracające się baki. Zachowanie się modelu nie poddanego działaniu pola magnetycznego nasuwa następujące dwa wnioski: 1) igły magnetyczne ustawiają się tylko w pewnych wyróżnionych kierunkach; kierunki te są równoległe do krawędzi modelu, 2) występują pewne obszary, w których igielki magnetyczne ustawione są równoległe. Wnioski powyższe można

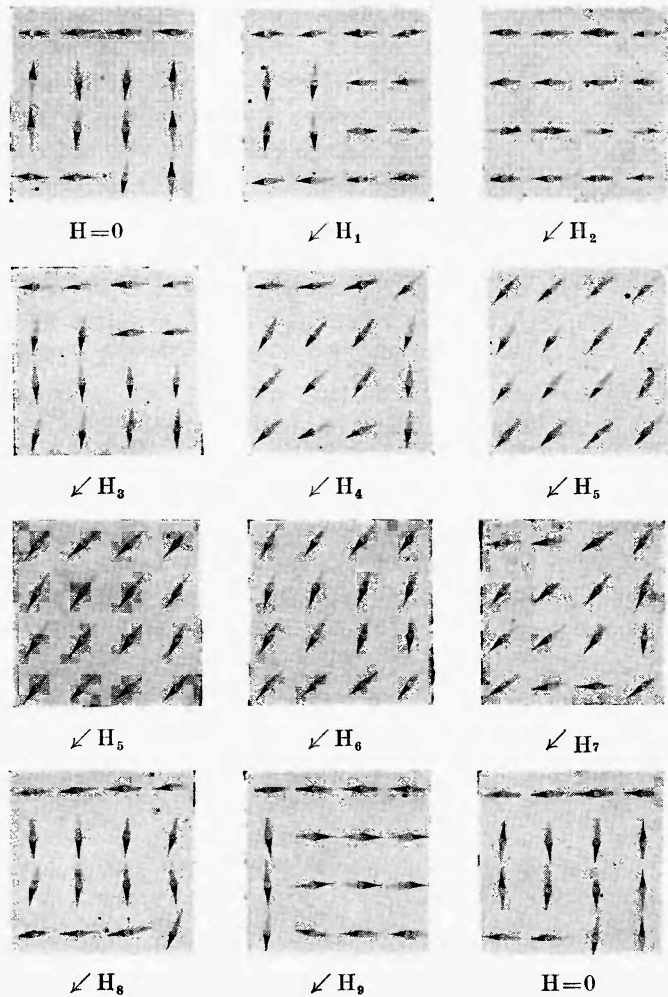
przenieść na rzeczywiste momenty magnetyczne występujące w próbce ferromagnetycznej. Momenty magnetyczne w próbce ferromagnetycznej ustawiają się równoległe do pewnych wyróżnionych krystalograficznie kierunków. Energia namagnesowania kryształu ferromagnetycznego w kierunku krystalograficznie wyróżnionym jest najmniejsza, stąd kierunek ten nazywać będziemy *kierunkiem łatwego namagnesowania*. Obszary monokryształu, w których momenty magnetyczne ustawione są równoległe nazywają się *domenami*.

Jeżeli opisany tu model umieścimy w jednorodnym polu magnetycznym równoległym do jednej z krawędzi, to przy odpowiednio dużym natężeniu pola wszystkie igielki ustawią się równoległe do kierunku pola zewnętrznego (rys. 2). Po zmniejszeniu pola zewnętrznego układ ten zostaje zachowany. W podobny sposób zachowują się momenty magnetyczne w materiałach magnetycznie twardych (tzn. w materiałach o dużej koercji).

Jeżeli pole magnetyczne przyłoży się w kierunku tworzącym pewien kąt z krawędzią modelu (np. 45°), to stosując pole magnetyczne o dostatecznie dużym natężeniu można zorientować wszystkie igielki równoległe do kierunku pola przyłożonego (rys. 3), lecz natychmiast po zmniejszeniu pola magnetycznego kierunek ustawienia poszczególnych igielek przestaje być zgodny z kierunkiem pola magnetycznego — tworzy z nim pewien kąt. Po usunięciu pola powstaje układ domen. W poszczególnych domenach igły magnetyczne ustawiają się równoległe do jednego z kierunków łatwego namagnesowania. Aby w przypadku pola przyłożonego pod pewnym kątem względem krawędzi modelu uzyskać równoległe ustawienie igielek, należy zastosować pole magnetyczne o większym natężeniu, niż w przypadku gdy pole jest równoległe do krawędzi modelu. W omawianym wypadku energia potrzebna do namagnesowania posiada większą wartość niż w przypadku poprzednim. Kierunek, dla którego energia namagnesowania posiada największą wartość nazywa się *najtrudniejszym kierunkiem namagnesowania*. Wnioski wynikające z obserwacji zachowania się modelu umieszczonego w polu magnetycznym tworzącym pewien kąt z krawędzią modelu można również przenieść na kryształy ferromagnetyczne.

Podobnie jak w omawianym tu modelu, w kryształach ferromagnetycznych wektor namagnesowania \vec{M} związany jest z pewnymi krystalograficznie wyróżnionymi kierunkami — kierunkami łatwego namagnesowania i dopiero pole magnetyczne o dostatecznie dużej wartości może odchylić wektor namagnesowania. Takie zachowanie się próbki można opisać przy pomocy tzw. *energii anizotropii*. Energią anizotropii nazywamy energię potrzebną do namagnesowania kryształu w dowolnym kierunku krystalograficznym.

Ogólne wyrażenie określające zależność energii anizotropii od kosinusów kątów $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, jakie wektor namagnesowania tworzy z osiami krystalograficznymi, po raz pierwszy podał N. S. Akulow [1]. Energię anizotropii wyrazić można przez pierwsze dwa lub trzy wyrazy nieskończonego szeregu potęgowego kosinusów kątów φ_1, φ_2 i φ_3 . Szereg ten musi wykazywać taką symetrię, jaką wykazuje kryształ. Szereg określający energię anizotropii kryształu



Rys. 3. Zachowanie się układu igiełek magnetycznych pod wpływem przyłożonego pola tworzącego z kierunkiem łatwego namagnesowania kąt 45° . Fotografam I wykonany jest w polu $H = 0$, a następne w polach kolejno rosnących ($H_1 < H_2 < \dots < H_5$), oraz w przypadku gdy pole nasycające tworzące z kierunkiem łatwego namagnesowania kąt 45° zmniejsza się do zera ($H_5 > H_6 > \dots > H_9$)

układu regularnego musi więc być niezależny od zmiany znaku któregokolwiek z kosinusów oraz zamiany dowolnych dwóch kosinusów. Szereg spełniający takie warunki posiada następującą postać:

$$E = K_0 + K_1(a_1^2 \cdot a_2^2 + a_2^2 \cdot a_3^2 + a_3^2 \cdot a_1^2) + K_2 a_1^2 \cdot a_2^2 \cdot a_3^2 + \dots, \quad (1)$$

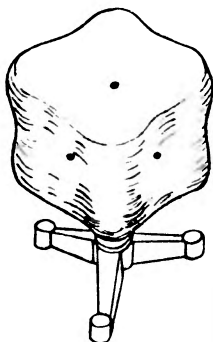
gdzie przez a_i oznaczono kosinusy kątów, jakie wektor namagnesowania tworzy z osiami krystalograficznymi, przez K_0 — część energii niezależną od kąta, a przez K_1 i K_2 — stałe anizotropii pierwszego i drugiego rzędu. Zależność energii potrzebnej do namagnesowania próbki od kierunku bardzo dobrze przedstawić można przy pomocy modelu F. Bittera pokazanego na rys. 4.

Model ten przedstawia energię anizotropii magnetycznej kryształu układu regularnego o dodatniej stałej anizotropii K_1 (żelazo).

Energia anizotropii kryształu heksagonalnego wyraża się wzorem:

$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \varphi + K_2 \sin^4 \varphi + \dots, \quad (2)$$

gdzie przez φ oznaczono kąt, jaki tworzy kierunek namagnesowania z osią heksagonalną, a przez K_1 i K_2 — stałe anizotropii; wartości stałych są inne dla każdego materiału.



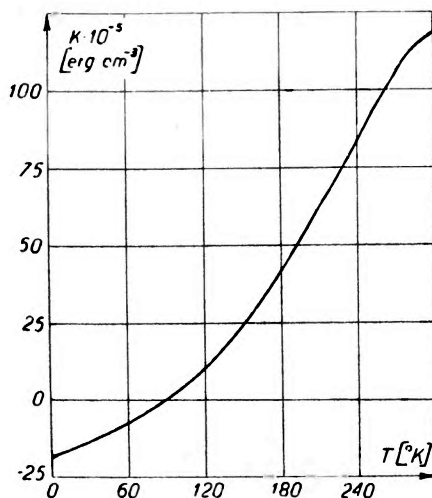
Rys. 4. Model przedstawiający zależność energii namagnesowania od kierunku dla kryształu układu regularnego o dodatniej stałej anizotropii (wg F. Bittera [2])

Stale anizotropii przyjmują dla różnych ciał wartości zawarte w granicach od 0 do ponad 10^6 ergów cm^{-3} . W tabeli I zebrano wartości stałych anizotropii metali, stopów i związków międzymetalicznych. Stale anizotropii są współczynnikami zależnymi od wielu czynników, a przede wszystkim od tempera-

Tabela I
Stale anizotropii różnych kryształów

Material	Temper.	Wartość stałych w erg/cm^3		Autor
		K_1	K_2	
Żelazo Armeo	77° K	$(520 \pm 10) \cdot 10^3$	$(0 \pm 50) \cdot 10^3$	C. D. Graham [3]
	195° K	$(505 \pm 10) \cdot 10^3$	$(0 \pm 50) \cdot 10^3$..
	300° K	$(480 \pm 10) \cdot 10^3$	$(0 \pm 50) \cdot 10^3$..
Fe	pokoj.	$427 \cdot 10^3$	$-170 \cdot 10^3$	R. J. Pietry [4]
	..	$525 \cdot 10^3$	—	L. P. Tarasov [5]
Ni	..	$420 \cdot 10^3$	$150 \cdot 10^3$	C. Kittel [6]
	..	$-34 \cdot 10^3$	$50 \cdot 10^3$	K. Honda i współprac. [7]
Co	..	$41 \cdot 10^5$	$10 \cdot 10^5$	C. Kittel [6]
Fe_3O_4	20° C	$-110 \cdot 10^3$	$-280 \cdot 10^3$	R. Bickford i współprac. [8]
CoFe_2O_4	90° C	$9 \cdot 10^5$	—	P. Tannenwald [9]
	200° C	$6,6 \cdot 10^4$	—	..
	280° C	0	—	..
NiFe_2O_4	20° C	$-62 \cdot 10^3$	—	J. K. Galt [10]
	-196° C	$-87 \cdot 10^3$	—	..
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{18}$	20° C	$3,3 \cdot 10^6$	—	J. Smit [11]

tury [12], od czystości substancji, od sposobu obróbki materiału oraz od natężenia pola mierzącego. Szczególnie wyraźna jest zależność stałych anizotropii od temperatury. Często stałe anizotropii wraz ze zmianą temperatury zmieniają nie tylko swą wartość, lecz również znak. Zależność taka jest szczególnie wyraźna w przypadku związku mangan-bismut [13] (rys. 5). W pewnych przypadkach wraz ze zmianą natężenia pola magnetycznego anizotropia zmie-



Rys. 5. Zależność sumy stałych anizotropii ($K_1 + K_2 = K$) od temperatury dla związku MnBi (wg C. Guillauda [13])

nia swój charakter. Występuje to szczególnie wyraźnie w przypadku ferrytu kobaltowego wygrzewanego w polu magnetycznym [14]. Monokryształ ferrytu kobaltowego krystalizuje w układzie regularnym i normalnie posiada on sześć kierunków łatwego namagnesowania typu [100]. Jeżeli ferryt ten wygrzejemy w polu magnetycznym o natężeniu ponad 4 kOe w temperaturze wyższej od 150°C, to na zwykłą anizotropię krystaliczną nakłada się „anizotropia termiczna“ powstała wskutek wygrzewania w polu. Monokryształ ferrytu kobaltowego wykazujący anizotropię termiczną, badany w słabym polu magnetycznym poniżej 2 kOe, wykazuje tylko jeden kierunek łatwego namagnesowania; jest to kierunek, w którym było przyłożone pole magnetyczne w czasie wygrzewania. W silnych polach magnetycznych monokryształ taki wykazuje sześć kierunków łatwego namagnesowania, lecz kierunek, w którym pole było przyłożone w czasie wygrzewania, jest kierunkiem najłatwiejszym.

2. Związek pomiędzy powierzchnią zawartą między krzywymi namagnesowania i stałymi anizotropii

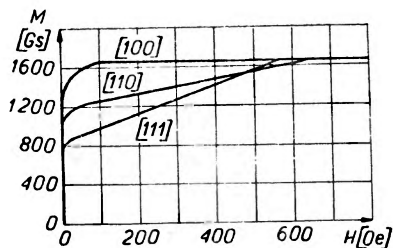
Wzór (1) określający energię potrzebną do namagnesowania kryształu układu regularnego w dowolnym kierunku krystalograficznym upraszcza się w przypadku, gdy kierunek namagnesowania jest równoległy do jednej z osi

Tabela II

Wzory określające energię anizotropii w różnych kierunkach krystalograficznych układu regularnego

Kierunek krystalograficzny [hkl]	Wartości kosinusów kierunkowych			Energia anizotropii E
	$\cos\varphi_1$	$\cos\varphi_2$	$\cos\varphi_3$	
[100]	1	0	0	K_0
[110]	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$K_0 + \frac{1}{4}K_1$
[111]	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$K_0 + \frac{1}{3}K_1 + \frac{1}{27}K_2$

krystalograficznych. W tabeli II zebrano wzory, jakimi wyraża się energia anizotropii krystalicznej układu regularnego dla kierunków [100], [110], [111]. Jeżeli przez $E_{[hkl]}$ oznaczymy energię potrzebną do namagnesowania próbki



Rys. 6. Krzywe namagnesowania monokryształu żelaza dla kierunków krystalograficznych [100], [110] oraz [111]

w kierunku [hkl], to na podstawie tabeli II napisać można następujące równania:

$$E_{[110]} - E_{[100]} = K_1, \quad (3)$$

$$E_{[111]} - E_{[100]} = \frac{1}{3}K_1 - \frac{1}{27}K_2. \quad (4)$$

Energia $E_{[hkl]}$ jest równa powierzchni zawartej pomiędzy krzywą namagnesowania a osią rzędnych ($\int H dM$; rys. 6). Równania (3) i (4) określają więc związek pomiędzy powierzchnią zawartą między krzywymi namagnesowania dla kierunków [100], [110] i [111] a stałymi anizotropii K_1 i K_2 .

Podobne rozważania można również przeprowadzić dla układu heksagonalnego. Odpowiednie wzory określające energię anizotropii zebrano w tabeli III. Dane zebrane w tabeli III służyć mogą do wyprowadzenia następujących równań:

$$E_{[10-0]} - E_{[00-1]} = K_1 + K_2, \quad (5)$$

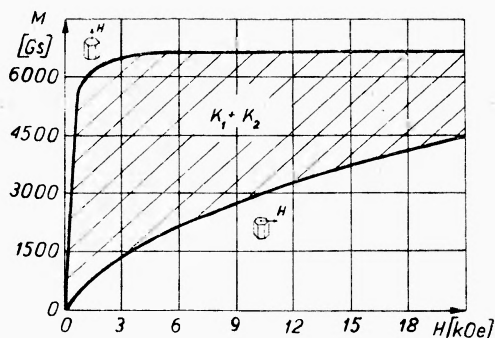
$$E_{[10-1]} - E_{[00-1]} = \frac{1}{2}K_1 + \frac{1}{4}K_2. \quad (6)$$

Tabela III

Wzory określające energię anizotropii w różnych kierunkach krystalograficznych układu heksagonalnego

Kierunek krystalograficzny	Wartości sinusa kierunkowego — $\sin\varphi$	Energia anizotropii E
[00·1]	0	K_0
[10·0]	1	$K_0 + K_1 + K_2$
[10·1]	$1/\sqrt{2}$	$K_0 + 1/2K_1 + 1/4K_2$

Znając zatem przebieg krzywych namagnesowania wyznaczyć można stałe anizotropii K_1 i K_2 . W praktyce wyznacza się tylko sumę $K_1 + K_2$ korzystając wyłącznie z równania (5) rys. 7.



Rys. 7. Krzywe namagnesowania dla poszczególnych kierunków krystalograficznych MnBi (wg C. Guillauda [13])

3. Metody pomiaru stałych anizotropii magnetycznej

a. Metoda torsyjna

Energia anizotropii magnetycznej jest funkcją trzech kątów, jakie tworzy kierunek pola zewnętrznego z osiami kryształu (równ. 1). Jeżeli jednak przyjąć dla kryształu układu regularnego, że namagnesowanie przybiera kierunki leżące tylko w jednej płaszczyźnie krystalograficznej, to wówczas energia anizotropii jest funkcją jednego tylko kąta, jaki kierunek pola przyłożonego tworzy z wybranym kierunkiem krystalograficznym leżącym również w tej płaszczyźnie. Na przykład w płaszczyźnie (100) energia anizotropii wyraża się wzorem:

$$E_{(100)} = K_0 + \frac{1}{8}K_1(1 - \cos 4\theta), \quad (7)$$

w którym θ jest kątem zawartym pomiędzy kierunkiem łatwego namagnesowania a kierunkiem przyłożonego pola.

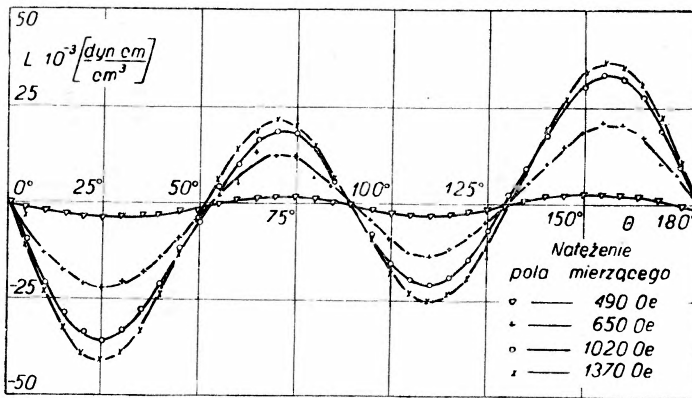
Pochodna energii anizotropii magnetycznej względem kąta θ jest równa mechanicznemu momentowi skręcającemu L działającemu na próbkę:

$$L = dE/d\theta . \quad (8)$$

W przypadku omówionym, gdy namagnesowanie leży w płaszczyźnie (100), moment skręcający wyraża się wzorem:

$$L_{(100)} = \frac{1}{2} K_1 \sin 4\theta . \quad (9)$$

W tabelicy IV zebrano wzory, którymi wyraża się moment skręcający w różnych płaszczyznach krystalograficznych układu regularnego.



Rys. 8. Zależność krzywych magnetycznego momentu skręcającego blach transformatorowych walcowanych na zimno od natężenia pola magnetycznego

Moment skręcający działający na próbkę umieszczoną w polu magnetycznym można wyznaczyć doświadczalnie i obliczyć stąd stałą anizotropii. Moment skręcający jest funkcją kąta θ . Krzywa przedstawiająca zależność momentu skręcającego od kąta θ , jaki namagnesowanie tworzy z wyróżnionym kierunkiem, nazywa się *krzywą magnetycznego momentu skręcającego*. (ang. *torque curve*).

Amplituda krzywych magnetycznego momentu skręcającego zależy od wielkości pola mierzącego (rys. 8). Zależność powyższa jest szczególnie wyraźna w polach znacznie słabszych od pola nasycającego. Aby z krzywych magnetycznego momentu skręcającego wyznaczyć dokładnie stałe anizotropii magnetycznej, należy je ekstrapolować do pól nieskończenie dużych, gdyż wartości wyznaczonych stałych zależą również od natężenia pola mierzącego. Bardzo trudno przeprowadzić ekstrapolację całej krzywej, ale można to wykonać dla wybranych wartości kąta θ . Celem przeprowadzenia ekstrapolacji dla danej wartości kąta θ należy sporządzić wykres zależności momentu skręcającego L od odwrotności pola magnetycznego $1/H$ lub od kwadratowego pierwiastka z odwrotności natężenia pola magnetycznego $1/\sqrt{H}$ [17]. Z wykresu tego, przedstawiającego linię prostą, należy ekstrapolować wartości L do $H = \infty$.

Aby uzyskać krzywą magnetycznego momentu skręcającego dla $H = \infty$ należy w opisany sposób ekstrapolować wszystkie wartości L dla wybranych wartości kąta θ .

Wyznaczona doświadczalnie krzywa magnetycznego momentu skręcającego jest periodyczną funkcją kąta θ i da się rozłożyć na szereg Fouriera:

$$L = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \sin n\theta + b_n \cos n\theta). \quad (10)$$

Współczynniki a_n i b_n wyznacza się zazwyczaj przy pomocy maszyn matematycznych lub algebraicznie dla ograniczonej liczby wyrazów szeregu (10). Jeżeli ograniczyć szereg do pierwszych l wyrazów, to w równaniu (10) nieznanymi współczynnikami są $a_0, a_1, \dots, a_l, b_1, \dots, b_l$. Celem wyznaczenia współczynników wystarczy w tym wypadku znać moment skręcający L dla $k = (2l + 1)$ różnych kątów θ . Dla każdego kąta θ można napisać jedno równanie otrzymując układ k równań o k niewiadomych:

$$L_i = a_0 + \sum_{n=1}^l (a_n \sin n\theta_i + b_n \cos n\theta_i), \quad (11)$$

gdzie $i = 1, 2, \dots, k (= 2l + 1)$. Porównując wyznaczone współczynniki z odpowiednimi współczynnikami występującymi we wzorze teoretycznym określającym moment skręcający (tab. IV) wyliczyć można stałe anizotropii. Na

Tabela IV

Wzory określające moment skręcający w różnych płaszczyznach krystalograficznych układu regularnego (wg Bozortha [15])

Kierunek wyróżniony $[h_0 k_0 l_0]$	Płaszc. kryst. (hkl)	Wzór określający moment skręcający $L = dE/d\theta$
[001]	(100)	$K_1(\sin 4\theta)/2$
[011]	(100)	$K_1(-\sin 4\theta)/2$
[001]	(110)	$K_1(2\sin 2\theta + 3\sin 4\theta)/8 + K_2(\sin 2\theta + 4\sin 4\theta - 3\sin 6\theta)/64$
[011]	(110)	$K_1(-2\sin 2\theta + 3\sin 4\theta)/8 + K_2(-\sin 2\theta + 4\sin 4\theta + 3\sin 6\theta)/64$
[111]	(110)	$K_1(-2\sin 2\theta - 7\sin 4\theta)/24 + K_1(\cos 2\theta - \cos 4\theta)/3\sqrt{2} + K_2(-3\sin 2\theta - 28\sin 4\theta - 23\sin 6\theta)/576 + K_2(3\cos 2\theta - 8\cos 4\theta - 5\cos 6\theta)/144\sqrt{2}$
[110]	(111)	$K_2(\sin 6\theta)/18$
[112]	(111)	$K_2(-\sin 6\theta)/18$
[011]	(211)	$K_1(2\sin 2\theta - 7\sin 4\theta)/24 + K_2(-13\sin 2\theta + 20\sin 4\theta - 25\sin 6\theta)/576$
[111]	(211)	$K_1(-2\sin 2\theta - 7\sin 4\theta)/24 + K_2(13\sin 2\theta + 20\sin 4\theta + 25\sin 6\theta)/576$

Uwaga! Kąt θ mierzy się od kierunku $[h_0 k_0 l_0]$ w płaszczyźnie (hkl) .

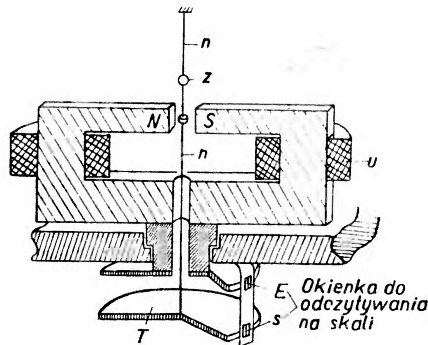
przykład w płaszczyźnie (110), gdy kierunkiem, od którego liczy się kąty θ , jest kierunek [001], moment skręcający wyraża się wzorem:

$$L_{(110)} = \frac{1}{4}(K_1 + \frac{1}{6}K_2) \sin 2\theta + \frac{1}{8}(3K_1 + \frac{1}{2}K_2) \sin 4\theta. \quad (12)$$

W tym wypadku wystarczy ograniczyć szereg do pierwszych czterech wyrazów szeregu. Otrzymuje się następujące związki pomiędzy współczynnikami a_n i stałymi anizotropii krystalicznej (współczynniki a_0 i b_n we wzorze (12) nie występują):

$$\begin{aligned} a_2 &= \frac{1}{4}(K_1 + \frac{1}{6}K_2), \\ a_4 &= \frac{1}{8}(3K_1 + \frac{1}{2}K_2). \end{aligned} \quad (13)$$

Zatem znając wartości współczynników a_2 i a_4 wyznaczyć można stałe anizotropii K_1 i K_2 .



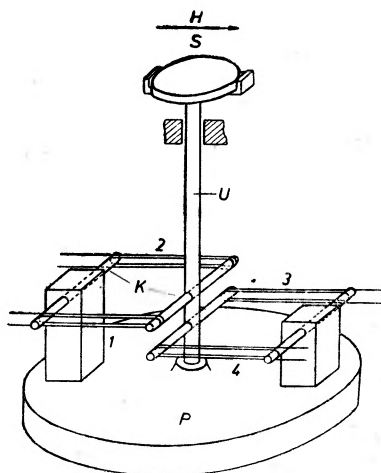
Rys. 9. Budowa anizometru H. C. Williamsa (wg R. Bozortha [15]). N, S — elektromagnes, Z — zwierciadło, U — uzwojenia elektromagnesu, n — sprężyste zawieszenie, T — tarcza ze skalą s , E — skala elektromagnesu

Pierwszy przyrząd służący do doświadczalnego wyznaczania krzywych magnetycznego momentu skręcającego skonstruował H. C. Williams [16] w 1937 r. Budowę tego typu przyrządów zwanych *anizometrami* przedstawia rys. 9. Próbką w kształcie kulki lub krążka jest zawieszona na drucie w polu magnetycznym wytwarzanym przez elektromagnes. Jeżeli kierunek pola magnetycznego nie jest zgodny z krystalograficznie wyróżnionym kierunkiem, to próbka wraz z uchwytem ulega skróceniu o pewien kąt. Skrócenie próbki, tj. jej wychylenie z położenia zerowego, obserwuje się za pomocą wiązki światła odbitej od zwierciadła Z , połączonego sztywno z próbką. Skrócenie wywołane działaniem pola magnetycznego kompensuje się skręcając w przeciwnym kierunku tarczę T , do której umocowany jest dolny koniec zawieszenia. Kąt α , o który należy skrócić tarczę T , stanowi miarę momentu skręcającego działającego na próbkę. Znając moduł skrócenia Φ , długość l i średnicę $2a$ zawieszenia oraz objętość próbki v , można wyliczyć moment skręcający działający na jednostkę objętości próbki z wzoru:

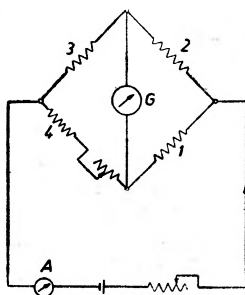
$$L = \Phi \frac{\pi a^4}{2vl} \alpha. \quad (14)$$

Aby wyznaczyć krzywą magnetycznego momentu skręcającego, pomiary momentu skręcającego należy wykonać dla wielu kierunków pola magnetycznego, a więc dla wielu ustawień elektromagnesu (np. co 5°).

W nowych typach anizometrów pomiar odbywa się automatycznie. Ze względu na zasadę działania obecnie stosowane anizometry podzielić można na dwie grupy: oporowe i kompensacyjne.



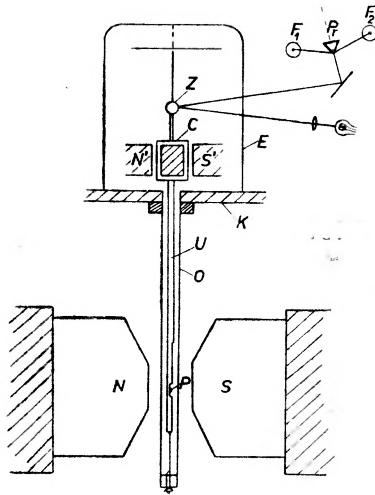
Rys. 10. Budowa anizometru oporowego (wg Kozłowskiego, Poziomskiej i Romera [18]); S — próbka, U — uchwyt do próbki, 1, 2, 3, 4 — druty oporowe, K — kołki oporowe, P — podstawa



Rys. 11. Schemat połączeń oporów w anizometrze oporowym; A — amperomierz, G — galvanometr, 1, 2, 3, 4 — druty oporowe anizometru (por. rysunek 10)

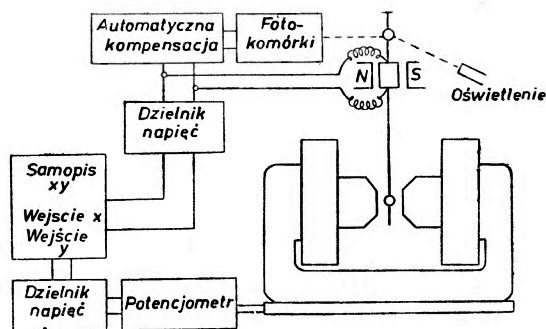
W anizometrach oporowych do pomiaru momentu skręcającego wykorzystano zmiany oporu drutu wywołane naprężeniami mechanicznymi. Przykładem przyrządu tego typu jest anizometr zbudowany w Instytucie Metalurgii w Gliwicach przez L. Kozłowskiego, M. Poziomską i E. Romera [18]. Budowę omawianego anizometru przedstawia rys. 10. Próbka S zamocowana jest w uchwycie U . Uchwyt oraz podstawa magnetometru P są zaopatrzone w dwie pary poprzeczek K , między którymi rozpięte są uzwojenia wykonane z drutu oporowego 1, 2, 3 i 4. Celem zarejestrowania zmian oporu uzwojeń łączy się je

w sposób przedstawiony na rys. 11. Gdy na próbkę umieszczoną w polu magnetycznym działa moment skręcający, druty jednej pary uzwojeń, np. 1 i 3, ulegają naprężeniu, wskutek czego zmienia się ich opór i przez galwanometr G płynie prąd proporcjonalny do momentu skręcającego. Wykonując pomiary prądu dla różnych kierunków pola magnetycznego wyznaczyć można całą krzywą magnetycznego momentu skręcającego. Opisane powyżej pomiary wykonuje się zazwyczaj automatycznie. W tym celu galwanometr zastępuje się samopisem, a kierunek pola przyłożonego zmienia się w sposób ciągły obracając elektromagnes lub podstawę anizometru przy pomocy silnika [19].



Rys. 12. Budowa anizometru Pearsona [20]; N, S — elektromagnes, N', S' — magnes galwanometru, C — cewka galwanometru, Z — zwierciadło, E — ekran magnetyczny, K — konsola, U — uchwyt do próbki, O — osłona, P — próbka, Pr — pryzmat, F_1, F_2 — fotokomórki

Przykładem *anizometru kompensacyjnego* jest anizometr R. F. Pearsona [20] pokazany schematycznie na rys. 12. Próbka znajdująca się w polu magnetycznym elektromagnesu przyklejona jest do pręta, którego górny koniec połączony jest sztywno z cewką magnetoelektrycznego galwanometru zwierciadłowego. Wiązka światła odbita od zwierciadła galwanometru pada na krawędź pryzmatu i odbija się w dwóch kierunkach (rys. 12). Każda z powstałych w ten sposób wiązek pada na fotokomórkę. W obwodach fotokomórek płynie prąd, który po wzmocnieniu wykorzystany jest do kompensowania wychylenia galwanometru, a tym samym do kompensowania momentu skręcającego działającego na próbkę. Schemat elektronicznej części anizometru wykonanego przez Pearsona przedstawia rys. 13. Prąd kompensujący wychylenie galwanometru płynie przez cewkę galwanometru. Natężenie tego prądu jest miarą momentu skręcającego działającego na próbkę umieszczoną w polu magnetycznym dużego elektromagnesu i może być rejestrowane przy pomocy samopisu. Po-



Rys. 13. Schemat układu elektronowego w anizometrze Pearsona

dobnie jak w przypadku anizometru oporowego, celem uzyskania ciągłej zmiany kierunku pola magnetycznego stosuje się obrót elektromagnesu wokół osi pionowej.

b. Metoda oscylacyjna [21]

Kulka anizotropowa posiadająca swobodę obrotów, umieszczona w polu magnetycznym, ustawia się zawsze w ten sposób, by kierunek łatwego namagnesowania był równoległy do kierunku pola zewnętrznego. W praktyce próbka zamocowana jest w uchwycie ograniczającym jej stopnie swobody do jednego (obrót wokół stałej osi). Jeżeli próbka znajdująca się w polu magnetycznym zostanie wychylona o kąt θ z położenia równowagi, to wykonuje ona oscylacje wokół tego położenia. Drgania próbki opisać można przy pomocy wzoru:

$$I \frac{d^2\theta}{dt^2} + D\theta = 0, \quad (15)$$

gdzie przez D oznaczono moment kierujący, a przez θ kąt, jaki pole magnetyczne tworzy z kierunkiem namagnesowania. Jeżeli założyć, że próbkę zawieszono na niesprężystym zawieszeniu, to moment kierujący zależy wyłącznie od energii anizotropii. Dla układu regularnego zależność energii namagnesowania od kierunku przedstawia równanie (1). W omawianym wypadku namagnesowanie i pole magnetyczne znajdują się zawsze w jednej płaszczyźnie prostopadłej do osi obrotu, w związku z czym równanie (1) upraszcza się. W dowolnej płaszczyźnie krystalograficznej energię anizotropii opisać można przy pomocy jednego tylko kąta, jaki namagnesowanie tworzy z wybranym kierunkiem krystalograficznym leżącym w tej płaszczyźnie. Dla kierunku θ_0 moment kierujący jest drugą pochodną energii namagnesowania względem kąta θ : $L = (dE/d\theta)_0$. Wzory opisujące moment skręcający dla różnych płaszczyzn układu regularnego zebrano w tabeli V. Wzory powyższe wyprowadzono przy założeniu, że kąt θ jest mały (funkcje trygonometryczne rozwinięto na szereg

Tabela V

Wzory określające drugą pochodną energii anizotropii oraz moment kierujący dla różnych płaszczyzn krystalograficznych układu regularnego

Płaszczyzna (<i>hkl</i>)	Kierunek [<i>h₀k₀l₀</i>]	$d^2E/d\theta^2$	D	Warunek usprawiedliwiający zaniechanie wyrażzeń nieliniowych
(100)	[001]	$2K_1 - 16K_1\theta^2 + \dots$	$2K_1$	$\theta \ll 1/\sqrt{8}$ radiana
(100)	[011]	$-2K_1 + 16K_1\theta^2 + \dots$	$-2K_1$	$\theta \ll 1/\sqrt{8}$ radiana
(110)	[001]	$2K_1 + (-13K_1 + 3K_2)\theta^2 + \dots$	$2K_1$	$\theta \ll \sqrt{2K_1/(13K_1 - 3K_2)}$
(110)	[0 $\bar{1}1$]	$(K_1 + 1/2K_2) - (11K_1 + 7K_2)\theta^2 + \dots$	$K_1 + 1/2K_2$	$\theta \ll \sqrt{\frac{K_1 + 1/2K_2}{11K_1 + 7K_2}}$
(110)	[$\bar{1}11$]	$-(4/3K_1 + 9/4K_2) + (2\sqrt{2}K_1 + \frac{37}{18\sqrt{2}}K_2)\theta^2 + \dots$	$-(4/3K_1 + 9/4K_2)$	$\theta \ll \frac{4/3K_1 + 9/4K_2}{2\sqrt{2}K_1 + \frac{37}{18\sqrt{2}}K_2}$
(111)	[$\bar{1}\bar{1}0$]	$K_2/3 - 6K_2\theta^2 + \dots$	$K_2/3$	$\theta \ll 1/\sqrt{18}$
(111)	[11 $\bar{2}$]	$-K_2/3 + 6K_2\theta^2 + \dots$	$-K_2/3$	$\theta \ll 1/\sqrt{18}$
(211)	[01 $\bar{1}$]	$-(K_1 + 1/6K_2) + (9K_1 + 11/3 \cdot K_2)\theta^2 + \dots$	$-(K_1 + 1/6K_2)$	$\theta \ll \sqrt{\frac{K_1 + 1/6K_2}{9K_1 + 11/3K_2}}$
(211)	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	$(-4/3K_1 + 4/9K_2) + (29/3K_1 - 53/9K_2)\theta^2 + \dots$	$(-4/3K_1 + 4/9K_2)$	$\theta \ll \sqrt{\frac{4/3K_1 - 4/9K_2}{29/3K_2 - 53/9K_2}}$

potęgowej i zaniechano wyrazy nieliniowe). Wyprowadzone w ten sposób wzory są słuszne tylko wtedy, gdy spełnione są warunki podane w ostatniej kolumnie tabeli V. Z równania (15) wynika związek:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{D}}, \quad (16)$$

łączy okres oscylacji T z momentem bezwładności I oraz momentem kierującym D . Dla płaszczyzny (100), gdy kierunkiem wyróżnionym (od którego liczy się kąt θ) jest kierunek [001], równanie (16) przyjmuje postać:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{2K_1}}. \quad (17)$$

Jeżeli znany jest moment bezwładności uchwytu wraz z próbką, to w równaniu (17) jedyną niewiadomą jest stała anizotropii K_1 . Wykonując pomiary w płaszczyźnie (110), w której występują dwa kierunki łatwego namagnesowania ([001] i [011]), wyznaczyć można obydwie stałe anizotropii (porównaj tab. V).

W dotychczasowych rozważaniach zakładano, że moment kierujący pochodzi wyłącznie od anizotropii magnetycznej próbki. W praktyce drut, na którym zawieszona jest próbka posiada własny moment kierujący D^* nie

zależny od własności próbki. Równanie ruchu uwzględniające obydwa momenty kierujące przyjmuje wtedy postać:

$$I \frac{d^2\theta}{dt^2} + D\theta + D^*\theta = 0. \quad (18)$$

Okres drgań wyraża się wzorem:

$$T_H = 2\pi \sqrt{\frac{I}{D + D^*}}. \quad (19)$$

Moment kierujący zawieszenia D^* można wyliczyć znając moduł skręcenia zawieszenia lub wyznaczyć go doświadczalnie. Celem wyznaczenia momentu D^* wykonuje się pomiar okresu drgań w czasie nieobecności pola zewnętrznego ($H = 0$); nie występuje wtedy moment kierujący spowodowany anizotropią próbki, a okres wyraża się wzorem:

$$T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{I}{D^*}}. \quad (20)$$

Drugi pomiar wykonuje się w obecności pola magnetycznego i wtedy okres drgań T_H wyraża się wzorem (19). Łącząc wzory (19) i (20) otrzymuje się ostatecznie:

$$D = 4\pi^2 I \frac{T_0^2 - T_H^2}{T_0^2 \cdot T_H^2}. \quad (21)$$

Metoda oscylacyjna posiada tę przewagę nad metodą torsyjną, że w wyniku daje bezpośrednio stałe anizotropii i nie wymaga analizy harmonicznej. Metodę powyższą można stosować we wszystkich tych wypadkach, gdy znana jest zależność energii anizotropii od kierunku; w przeciwnym wypadku momentu kierującego nie da się powiązać ze stałymi anizotropii.

Moment bezwładności uchwytu wraz z próbką jest zazwyczaj tak mały i okres oscylacji tak krótki, że nie da się zmierzyć przy pomocy sekundomierza. Aby zwiększyć ten moment stosuje się dodatkowe obciążenie o takim kształcie, by wyliczenie momentu bezwładności było łatwe. Moment bezwładności uchwytu wyznacza się doświadczalnie. Okres mierzy się obserwując ruch wiązki światła odbitej od zwierciadła umocowanego na uchwycie próbki. Pozwala to ograniczyć maksymalne wychylenie próbki z położenia równowagi do około $1,5^\circ$. Kąt ten jest dostatecznie mały i spełnia w zupełności warunki ograniczające stosowalność wzorów zebranych w tabeli V. Wyniki, jakie otrzymuje się przy zastosowaniu metody oscylacyjnej, są zgodne z wynikami uzyskanymi metodą torsyjną.

c. Metoda indukcyjna

Moment skręcający \vec{L} działający na jednostkę objętości próbki umieszczonej w polu magnetycznym o natężeniu \vec{H} wyraża się wzorem:

$$\vec{L} = \vec{M} \times \vec{H}_W, \quad (22)$$

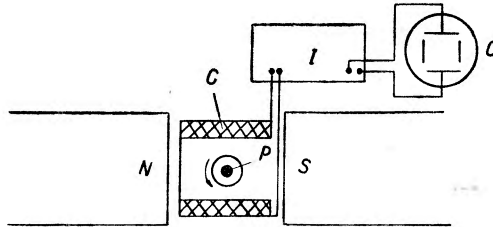
gdzie przez \vec{M} oznaczono namagnesowanie próbki, a przez \vec{H}_W — pole wewnętrzne panujące w próbce. Między polem wewnętrznym a polem przyłożonym, w którym znajduje się próbka, istnieje związek:

$$\vec{H}_W = \vec{H} - N \cdot \vec{M}; \quad (23)$$

N oznacza tu *współczynnik rozmagnesowania*. Podstawiając powyższy związek wzoru (22) otrzymuje się:

$$\vec{L} = \vec{M} \times \vec{H} - N(\vec{M} \times \vec{M}) = \vec{M} \times \vec{H} = M_{\perp} \cdot H, \quad (24)$$

gdzie M_{\perp} oznacza składową namagnesowania prostopadłą do kierunku pola przyłożonego. Równanie (24) jest podstawą indukcyjnej metody pomiaru momentu skręcającego a tym samym stałych anizotropii. Po raz pierwszy metodę



Rys. 14. Zasada działania anizometru indukcyjnego; N, S — elektromagnes, P — próbka, C — cewki pomiarowe, I — integrator, O — oscylograf (wg Ingersona i Becka [22])

powyższą zastosowali W. E. Ingerson i F. J. Beck [22]. Schematycznie budowę anizometru opartego na wyżej opisanej zasadzie przedstawia rys. 14. Próbkę w kształcie krążka lub kulki wiruje pomiędzy biegunami elektromagnesu ze stałą częstotliwością. Dzięki występowaniu anizotropii magnetycznej namagnesowanie \vec{M} nie jest dokładnie równoległe do kierunku przyłożonego pola magnetycznego. Istnieje składowa prostopadła do kierunku przyłożonego pola magnetycznego, której wielkość jest zależna od położenia osi krystalograficznych względem kierunku pola przyłożonego. Wielkość składowej prostopadłej namagnesowania zmienia się wraz z położeniem próbki i, zgodnie z równaniem (24), jest proporcjonalna do chwilowej wartości momentu skręcającego działającego na próbkę. Wskutek zmian składowej prostopadłej namagnesowania, w cewkach pomiarowych, umocowanych w ten sposób, że ich oś jest prostopadła do kierunku pola przyłożonego i do osi obrotu cewki, indukuje się siła elektromotoryczna proporcjonalna do pochodnej składowej prostopadłej namagnesowania dM_{\perp}/dt . Siła elektromotoryczna indukowana w cewkach po scałkowaniu i wzmocnieniu może być obserwowana na ekranie oscylografu.

W zakładzie Fizyki UAM w Poznaniu opracowano również inną metodę obserwacji krzywych magnetycznego momentu skręcającego [14]. Całkowita energia kryształu umieszczonego w polu magnetycznym składa się z energii anizotropii E_k i energii pochodzącej z oddziaływania przyłożonego pola magnetycznego z wektorem namagnesowania ($-H \cdot M_{\parallel}$):

$$E = E_k - H \cdot M_{\parallel}, \quad (25)$$

skąd

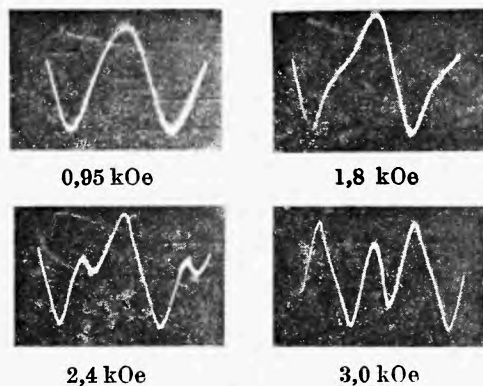
$$M_{\parallel} = (E_k - E) \cdot H^{-1}.$$

Różniczkując powyższy wzór względem kąta θ otrzymuje się związek:

$$\frac{dM_{\parallel}}{d\theta} = \frac{1}{H} \left(\frac{dE_k}{d\theta} - \frac{dE}{d\theta} \right). \quad (26)$$

Namagnesowanie M przyjmuje zawsze taki kierunek θ_0 , że energia całkowita E posiada minimum, czyli $(dE/d\theta)_0 = 0$. Wielkość $dE_k/d\theta$ jest zgodnie z definicją równa momentowi skręcającemu L , działającemu na próbkę. Równanie (26) przyjmuje więc postać:

$$L = H dM_{\parallel}/d\theta. \quad (27)$$



Rys. 15. Zależność kształtu krzywych magnetycznego momentu skręcającego od natężenia pola magnetycznego dla monokryształu ferrytu kobaltowego wygrzewanego w polu magnetycznym

Do pomiaru pochodnej składowej równoległej namagnesowania stosuje się metodę podobną do metody Ingersona i Becka. Próbkę wiruje wokół osi prostopadłej do kierunku pola magnetycznego, a cewki odbiorcze ustawione są w ten sposób, że ich oś jest prostopadła do osi obrotu a równoległa do kierunku pola przyłożonego. W cewkach indukuje się siła elektromotoryczna proporcjonalna do szybkości zmian składowej równoległej wektora namagnesowania: dM_{\parallel}/dt . Zachodzi związek:

$$\frac{dM_{\parallel}}{dt} = \frac{dM_{\parallel}}{d\theta} \cdot \frac{d\theta}{dt}. \quad (28)$$

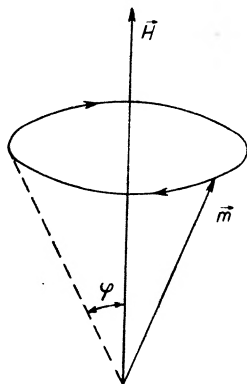
Jeżeli częstość obrotu silnika $d\theta/dt$ jest stała, to indukowana siła elektromotoryczna jest proporcjonalna do pochodnej namagnesowania względem kąta θ — $dM_{\parallel}/d\theta$. Aby otrzymać krzywe magnetycznego momentu skręcającego uzyskany sygnał należy pomnożyć przez pole magnetyczne H . Rysunek 15 przedstawia krzywe uzyskane na ekranie oscylografu za pomocą opisanej tu metody.

Metoda indukcyjna oddaje cenne usługi przy badaniu zależności anizotropii magnetycznej od natężenia pola magnetycznego (porównaj rys. 15). Metody

indukcyjne nie nadają się do pomiaru stałych anizotropii w polach magnetycznych bliskich pola nasycyjającego; w polach tych krzywe magnetycznego momentu skręcającego ulegają zniekształceniu. Metodę indukcyjną można stosować razem z metodą oscylacyjną; przy pomocy metody oscylacyjnej mierzy się wartość stałych anizotropii, a przy pomocy metody indukcyjnej bada się przebieg krzywych magnetycznego momentu skręcającego.

d. Wyznaczanie stałych anizotropii magnetycznej przy pomocy rezonansu ferromagnetycznego [23]

Załóżmy, że atom o momencie magnetycznym \vec{m} znajduje się w polu magnetycznym \vec{H} tworzącym z momentem magnetycznym kąt φ (rys. 16). Na moment magnetyczny atomu działa moment skręcający \vec{L} . Moment skręcający



Rys. 16. Precesja momentu magnetycznego wokół kierunku przyłożonego pola magnetycznego

nie może jednakże doprowadzić do pokrycia wektora \vec{m} z wektorem \vec{H} ; gdyż moment magnetyczny związany jest z momentem pędu \vec{J} :

$$\vec{m} = \gamma \cdot \vec{J}, \quad (29)$$

gdzie przez γ oznaczono czynnik giromagnetyczny. A zatem ze zmianą momentu magnetycznego łączy się zmiana momentu pędu. Jedynym skutkiem działania momentu skręcającego jest, podobnie jak w przypadku żyroskopu, precesja momentu magnetycznego wokół kierunku pola magnetycznego. Równanie ruchu posiada postać:

$$d\vec{J}/dt = \vec{m} \times \vec{H} \quad (30)$$

lub uwzględniając równanie (24):

$$d\vec{J}/dt = \vec{L}.$$

Łącząc wzory (29) i (30) otrzymuje się związek:

$$d\vec{m}/dt = \gamma(\vec{m} \times \vec{H}). \quad (31)$$

Rzut wektora \vec{m} na kierunek pola zewnętrznego może przyjmować tylko określone wartości, a przejścia od jednej wartości do drugiej odbywają się skokowo. Różne wartości, jakie przyjmować może rzut wektora momentu magnetycznego na kierunek pola zewnętrznego, odpowiadają różnym *poziomom energetycznym*, przy czym za *najniższy poziom energetyczny* przyjmujemy poziom odpowiadający najmniejszemu kątowi φ ($\varphi = 0$).

Rzeczywista próbka składa się z bardzo wielu atomów i ze względu na skompensowaną strukturę domenową posiada zerowy moment magnetyczny. Gdy próbkę umieścimy w zewnętrznym polu magnetycznym, o wystarczająco dużym natężeniu \vec{H} , próbka magnesuje się i jej struktura obszarowa znika. Momenty magnetyczne nie są jednakże dokładnie równoległe do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego; oznacza to, że nie wszystkie atomy zajmują najniższe poziomy energetyczne odpowiadające kątowi $\varphi = 0$. W wyniku działania pola magnetycznego ustala się równowaga termodynamiczna, w której niższe poziomy energetyczne są gęściej obsadzone od wyższych. Namagnesowanie próbki \vec{M} jest sumą składowych momentów magnetycznych w kierunku pola, zawartych w jednostce objętości próbki.

Założmy, że z rozpatrywaną próbką związany jest układ współrzędnych prostokątnych, którego oś z jest równoległa do kierunku pola przyłożonego. Jeżeli w kierunku osi x przyłoży się zmienne pole magnetyczne, to dla pewnej jego częstości następuje *absorpcja energii pola zmiennego*. Absorbowana energia zostaje zużyta na zmianę poziomów energetycznych poszczególnych atomów, to znaczy na zmianę orientacji ich momentów magnetycznych (zwiększa się kąt φ). Skutkiem zaabsorbowania energii pola zmienia się również namagnesowanie próbki \vec{M} . (Po pewnym czasie atomy wracają do niższych poziomów energetycznych, próbka wraca do dawnego stanu równowagi termodynamicznej, a różnica energii rozprasza się). Ze względu na addytywność momentów magnetycznych, równanie (31) można stosować do całej próbki podstawiając w miejsce momentu magnetycznego atomu \vec{m} namagnesowanie próbki \vec{M} :

$$d\vec{M}/dt = \gamma(\vec{M} \times \vec{H}). \quad (31a)$$

Równanie (31a) jest słuszne tylko wtedy, gdy pole wysokiej częstości (mikrofalowe) przyłożone prostopadle do kierunku pola \vec{H} jest w rezonansie z częstością precesji wektorów \vec{m} , gdyż tylko w tym wypadku wszystkie momenty \vec{m} obiegają stożki precesji ze zgodną fazą. Przy innych częstościach pola zmiennego istnieje tylko składowa wektora \vec{M} w kierunku pola przyłożonego i nie można mówić o precesji wektora \vec{M} . Szczegółowy opis aparatury i sposobu przeprowadzenia doświadczeń rezonansowych znajdzie czytelnik w artykule K. Antonowicza¹.

Pole panujące we wnętrzu próbki posiada inną wartość niż zewnętrzne pole przyłożone. Składowe pola wewnętrzne posiadają wartości:

$$H_x^w = H_x - N_x M_x, \quad (32a)$$

$$H_y^w = -N_y M_y, \quad (32b)$$

$$H_z^w = H_z - N_z M_z. \quad (32c)$$

¹ K. Antonowicz, Postępy Fizyki 9, 303 (1958).

Przez N_x, N_y, N_z oznaczono tu czynniki rozmagnesowania, przez H_z — natężenie pola stałego przyłożonego w kierunku osi z , a przez H_x — zmienne pole przyłożone w kierunku osi x . Jeżeli do wzoru (38) zamiast pola \vec{H} podstawimy się wartości określone wzorami (32) i ponadto, jeżeli równanie to napisze się w postaci skalarnej, to przyjmuje ono postać:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma[H_z + (N_y - N_z)M_z]M_y, \quad (33a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma[H_x M_z - (N_x - N_z)M_x M_z - H_z M_x], \quad (33b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = 0. \quad (33c)$$

Równanie (33c) wynika stąd, że w kierunku osi z przyłożono pole magnetyczne stałe i namagnesowanie próbki jest stałe. Jeżeli założy się, że równanie powyższe posiada rozwiązanie typu: $M_x = M_x \exp(-j\omega t)$, $M_y = M_y \exp(-j\omega t)$ i że w kierunku osi x przykłada się pole magnetyczne o natężeniu $H_x = H_x \exp(-j\omega t)$, otrzymuje się wzór określający wartość podatności magnetycznej w kierunku osi x ($\chi_x = M_x/H_x$):

$$\chi_x = \chi_0 / [1 - (\omega/\omega_0)^2], \quad (34)$$

gdzie

$$\chi_0 = \frac{M_z}{H_z + (N_y - N_z)M_z};$$

częstość rezonansowa drgań ω_0 wyraża się przy tym wzorem:

$$\omega_0 = \gamma \cdot \{[H_z + (N_y - N_z)M_z] \cdot [H_z + (N_x - N_z)M_z]\}^{1/2}. \quad (35)$$

Podane powyżej wzory odnoszą się wyłącznie do materiałów izotropowych. Aby uwzględnić wpływ anizotropii magnetycznej wprowadza się pojęcie *zastępczego pola anizotropii*, posiadającego podobny charakter jak pole rozmagnesowujące. Polem anizotropii nazywa się wartość pola magnetycznego H^a , która, działając na wektor namagnesowania nasycenia M_s , spowodowałaby powstanie momentu skręcającego $L = dE/d\varphi$. Wobec tego można napisać związek:

$$\frac{d\vec{E}}{d\varphi} = \vec{M}_s \times \vec{H}^a. \quad (36)$$

Równanie powyższe nie wystarcza do dokładnego określenia wektora \vec{H}^a . Zazwyczaj przyjmuje się, że kierunek wektora \vec{H}^a leży w płaszczyźnie xy , a wielkość pola zastępczego anizotropii wyraża się przez efektywne czynniki rozmagnesowania N_x^a, N_y^a . Efektywne czynniki rozmagnesowania definiuje się wzorami:

$$H_x^a = -N_x^a M_x, \quad (37a)$$

$$H_y^a = -N_y^a M_y. \quad (37b)$$

Jeżeli w ten sposób zdefiniowane składowe pola anizotropii doda się do pola wewnętrznego określonego równaniami (32), to częstość rezonansowa (wzór (35)) wyrazi się wzorem:

$$\omega_0 = \gamma \cdot \{[H_z + (N_y + N_y^a - N_z) M_z][H_z + (N_x + N_x^a - N_z) M_z]\}^{1/2}. \quad (38)$$

Obecnie wyliczymy przykładowo współczynniki N_x^a i N_y^a dla próbki posiadającej kształt kulki, dla której czynniki rozmagnesowania wynoszą:

$$N_x = N_y = N_z = 4\pi/3. \quad (39)$$

I. Kryształ jednoosiowy. Energia anizotropii kryształu jednoosiowego wyraża się wzorem (2). Jeżeli założy się, że kierunek pola stałego H_z jest równoległy do osi kryształu, to, uwzględniając tylko pierwszy wyraz szeregu, moment skracający wyrazić można wzorem:

$$dE/d\theta = 2K_1 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta. \quad (40)$$

Zatem zgodnie z definicją zastępczego pola anizotropii otrzymuje się:

$$2K_1 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta = \vec{M}_z \times \vec{H}^a, \quad (41a)$$

lub

$$2K_1 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta = N_x^a \cdot M_z \cdot M_x. \quad (41b)$$

Składową namagnesowania w kierunku osi x można napisać w postaci:

$$M_x = M_z \cdot \sin \theta. \quad (42)$$

Zatem ostatecznie otrzymuje się związek:

$$2K_1 \cdot \cos \theta = N_x^a \cdot M_z^2. \quad (41c)$$

Skąd dla małych wartości kąta θ otrzymuje się wzór:

$$N_x^a = 2K_1/M_z^2. \quad (43)$$

W podobny sposób wyliczyć można wartość efektywnego czynnika rozmagnesowania w kierunku osi y . Wynosi on:

$$N_y^a = 2K_1/M_z^2. \quad (44)$$

Ostatecznie rezonansowa częstość drgań wyrazi się wzorem:

$$\omega_0 = \gamma [(H_z + 2K_1/M_z) \cdot (H_z + 2K_1/M_z)]^{1/2}. \quad (45)$$

II. Kryształ układu regularnego. Rozpatrzmy przypadek, gdy pole przyłożone H_z jest równoległe do kierunku [100] leżącego w płaszczyźnie (100). Energia anizotropii wyraża się wtedy wzorem:

$$E = (K_1/4) \cdot \sin^2 2\theta, \quad (46)$$

przez θ oznaczono kąt zawarty między wektorem namagnesowania M_z a kierunkiem [100]. Magnetyczny moment skręcający wyraża się wtedy wzorem:

$$dE/d\theta = K_1 \cdot 2 \sin \theta \cdot \cos \theta \cos(2\theta) = N_x^a M_z^2 \sin \theta. \quad (47)$$

Dla kątów bliskich 0° otrzymuje się:

$$N_x^a = 2K_1/M_z^2. \quad (48)$$

Takim samym wzorem wyraża się składowa N_y^a . Rezonansowa częstość drgań wyraża się wzorem takim samym jak w przypadku poprzednim (wzór (45)).

III. Kryształ układu regularnego. Rozpatrzmy przypadek, gdy pole H_z jest równoległe do kierunku krystalograficznego [101], pole H_x w kierunku [101], oś y w kierunku [010]. Chcąc obliczyć efektywne czynniki rozmagnesowania N_x , energie anizotropii w płaszczyźnie (010) wyrazić musimy w zależności od kąta ε , jaki namagnesowanie tworzy z kierunkiem [101]. W omawianej płaszczyźnie energia anizotropii wyraża się wzorem:

$$E = -\frac{1}{4}K_1 \cdot \sin^2 2\theta, \quad (49)$$

gdzie θ jest kątem zawartym między osią [001] a namagnesowaniem. Podstawiając $\varepsilon = \theta + \pi/4$ otrzymuje się:

$$E = -\frac{1}{4}K_1 \sin^2 2\varepsilon. \quad (50)$$

Moment skręcający wyraża się wzorem:

$$dE/d\varepsilon = -K_1 \sin 2\varepsilon \cdot \cos 2\varepsilon. \quad (51)$$

Uwzględniając związki (37a) i (42) otrzymuje się:

$$-K_1 \cdot 2 \sin \varepsilon \cdot \cos \varepsilon \cdot \cos 2\varepsilon = N_x^a M_z^2 \sin \varepsilon, \quad (52)$$

skąd dla ε bliskiego 0° otrzymuje się:

$$N_x^a = -2K_1/M_z^2. \quad (53)$$

Aby otrzymać wyrażenie na N_y^a należy wyliczyć energię anizotropii magnetycznej w płaszczyźnie (101); wynosi ona:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{8}K_1(4 - \cos 2\theta - \frac{3}{4} \cos 4\theta) \\ E &= \frac{1}{8}K_1(\sin^2 2\theta + \sin^4 \theta); \end{aligned} \quad (54)$$

θ oznacza tu kąt zawarty między osią y i namagnesowaniem M_z . Moment skręcający wyraża się wzorem:

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{8}K_1(2 \sin 2\theta + 3 \sin 4\theta) \\ &= \frac{1}{8}K_1(4 \sin \theta \cdot \cos \theta + 12 \sin \theta \cdot \cos \theta \cos 2\theta). \end{aligned} \quad (55)$$

Składowa namagnesowania w kierunku osi y wyraża się wzorem:

$$M_y = H_z \cos \theta. \quad (56)$$

Zatem uwzględniając równanie (37b) otrzymuje się:

$$\frac{1}{8} K_1 (4 \sin \theta + 12 \sin \theta \cos 2\theta) \cos \theta = M_z^2 H_y^a \cos \theta. \quad (57)$$

Skąd dla $\theta \simeq -\pi/2$ otrzymuje się:

$$H_y^a = K_1 / M_z^2. \quad (58)$$

Rezonansowa częstość drgań wyrazi się wzorem:

$$\omega_0 = \gamma [(H_z + K_1 / M_z) (H_z - 2K_1 / M_z)]^{1/2}. \quad (59)$$

Z wyprowadzonych tu wzorów wynika, że rezonans może wystąpić również w przypadku gdy nie ma pola przyłożonego. Dla kryształu układu regularnego, w przypadku gdy pole H_z i H_x równoległe są do kierunków [100] i [010] rezonansowa częstość drgań wyraża się wtedy wzorem:

$$\omega_0 = \gamma 2K_1 / M_z \simeq \gamma 2K_1 / M_s. \quad (60)$$

Jak wynika z przeprowadzonych rozważań, skoro znane są wartości: namagnesowania nasycenia oraz współczynnika giromagnetycznego γ , to z danych uzyskanych w zjawisku rezonansu ferromagnetycznego wyznaczyć można wartość stałej anizotropii K_1 .

Anizotropia indukowana

W niektórych materiałach poza zwykłą anizotropią krystaliczną przez odpowiednią obróbkę cieplną wzbudzić można dodatkową anizotropię. Typowym kryształem, w którym można łatwo wzbudzić taką anizotropię jest ferryt kobaltowy o składzie $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Dodatkową anizotropię wzbudza się przez wygrzanie ferrytu umieszczonego w polu magnetycznym w temperaturze wyższej od 150°C . Anizotropię wzbudzoną w taki sposób nazywać będziemy *anizotropią indukowaną*. Anizotropia indukowana, którą wzbudzić można również w kryształach dodaje się do zwykłej anizotropii krystalicznej. W wypadku gdy kierunek pola przyłożonego w czasie wygrzewania kryształu układu regularnego w polu magnetycznym jest równoległy do kierunku krystalograficznego [100], po wygrzaniu, kryształ nie wykazuje już symetrii sześcienniej; kierunek [100] jest kierunkiem, w którym próbka łatwiej magnesuje się niż w kierunkach [010] i [001].

Istnieje kilka prób ujęcia wzorem energii swobodnej kryształu wykazującego obydwa typy anizotropii [24]. Najogólniejszy wzór podali R. F. Pezner i L. R. Bickford [25]:

$$E = K_0 + K_1(a_1^2 a_2^2 + a_2^2 a_3^2 + a_3^2 a_1^2) + K_2 a_1^2 a_2^2 a_3^2 - F \sum_{i=1}^3 a_i^2 \beta_i^2 - G \sum_{i>j} a_i \beta_i a_j \beta_j. \quad (61)$$

Przez a_i , β_i oznaczono tu odpowiednio kosinusy kierunkowe kątów zawartych pomiędzy kierunkiem namagnesowania i osiami krystalograficznymi w czasie

pomiaru i w czasie wygrzewania w polu magnetycznym. Wartości stałych F i G , zebrane w tabeli VI, zależą między innymi od koncentracji jonów kobaltu. Stała F wykazuje liniową zależność od koncentracji jonów kobaltu, a stała G zależy od kwadratu koncentracji.

Tabela VI

Wartości stałych F i G dla ferrytu kobaltowego w zależności od koncentracji kobaltu. Pomiarzy wykonano dla płaszczyzn (110) i (100) (wg Bickforda i Penoyera [24])

Koncentracja Co	F w 10^{-5} erg/cm ³		G w 10^{-5} erg/cm ³	
	110	100	110	100
0,005	0,03	0,03	0,31	0,32
0,01	0,00	0,05	0,80	0,83
0,04	0,16	0,22	3,17	3,04
0,07	0,37	0,55	5,89	5,90
0,10	0,99	1,09	9,77	9,88
0,15	1,94	2,67	14,80	13,95

Ustalenie się stanu magnetycznego próbki wygrzewanej w polu magnetycznym wymaga pewnego czasu; zjawisko to opisuje się przy pomocy czasu relaksacji. Czasem relaksacji nazywamy czas, w którym stałe anizotropii termicznej F i G osiągają $1/e$ -tą swojej wartości maksymalnej, jaką osiągają po bardzo długim wygrzewaniu w polu magnetycznym; e jest tu podstawą logarytmów naturalnych.

Jeżeli badania przeprowadza się w materiałach polikrystalicznych, to energia próbki wygrzewanej w polu magnetycznym zależy tylko od kąta φ zawartego pomiędzy kierunkiem pola przyłożonego a kierunkiem pola obecnego w czasie wygrzewania i wyraża się wzorem:

$$E = K_c + K_T \sin \varphi . \quad (62)$$

Wzór powyższy otrzymuje się przeprowadzając izotropowe uśrednienie wzoru (61). Stałe K_c i K_T wyrażają się następującymi wzorami:

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{1}{5} K_1 + \frac{1}{2} K_2 + \frac{1}{5} F + \frac{1}{10} G , \\ K_T &= - \frac{1}{10} (4F + 3G) . \end{aligned} \quad (63)$$

Wzory potrzebne do przeprowadzenia izotropowego uśrednienia znajdzie czytelnik w pracy A. Piekary i S. Kielicha [26].

Dotychczas nie mierzono oddzielnie czasów relaksacji stałych F i G , a jedynie czas relaksacji współczynnika K_T [24]. Dla ferrytu kobaltowego czas relaksacji zawarty jest w granicach od czterech godzin dla temperatury 150°C do 1,5 min dla temperatury 300°C. Znając czas relaksacji w różnych temperaturach, na podstawie równania:

$$\tau = \tau_0 \exp(W/kT) , \quad (64)$$

wyznaczyć można *energię aktywacji* procesu — W (k oznacza tu stałą Boltzmann). Energia aktywacji wyznaczona przez Bozortha i współpracowników [24] dla ferrytu kobaltowego wynosi 0,94 eV.

Istnieje kilka hipotez, przy pomocy których usiłowano wytłumaczyć powstanie anizotropii w próbce wygrzewanej w polu magnetycznym. Najważniejsze znaczenie posiada teoria R. F. Penoyera i L. R. Bickforda [25]. W teorii tej zakłada się, że w podwyższonych temperaturach jony kobaltu mogą zmieniać swoje położenia. W obecności pola magnetycznego jony kobaltu przyjmują takie położenie, że dla nich kierunkiem łatwego namagnesowania są kierunki typu [111] tworzące najmniejszy kąt z kierunkiem przyłożonego pola. Teoria ta nie tłumaczy wartości energii aktywacji procesu wynoszącej 0,94 eV (Bozorth i współpr. [24]). Zakłada się, że zmiana konfiguracji jonów kobaltu odbywa się drogą dyfuzji, tymczasem energia aktywacji dyfuzji własnej jonów jest rzędu 3,6 eV na jon, a więc jest czterokrotnie większa od energii aktywacji występującego tu procesu [27].

Lepszą zgodność teorii z doświadczeniem uzyskał W. Palmer [28] zakładając, że anizotropia indukowana jest wynikiem różnic w konfiguracji par jonów kobaltu. Konfiguracje te zmieniają się w podwyższonych temperaturach, przy czym dyfuzja jonów odbywa się poprzez luki kationowe. Przyjęcie udziału luk kationowych w reorientacji jonów kobaltu pozwala wytłumaczyć niską wartość energii aktywacji.

Anizotropia wymiany

W. H. Meiklejohn i C. P. Bean [29] stwierdzili, że próbka składająca się z ziaren kobaltu, o wymiarach rzędu 100 do 1000 Å pokrytych warstwą tlenku, chłodzoną w polu magnetycznym o natężeniu rzędu 10 kOe do temperatury ok. 77°K wykazuje przesuniętą pętlę histerezy (rys. 17). Krzywą magnetycznego momentu skręcającego omawianego tu materiału przedstawia rys. 18. Podobne własności wykazują naporowane cienkie warstwy niektórych metali, jeżeli ich powierzchnia jest utleniona [30]. Krzywą magnetycznego momentu skręcającego opisanego tu kobaltu pokrytego warstwą tlenku opisać można przy pomocy wzoru:

$$L = dE/d\theta = K_u \sin 2\theta. \quad (65)$$

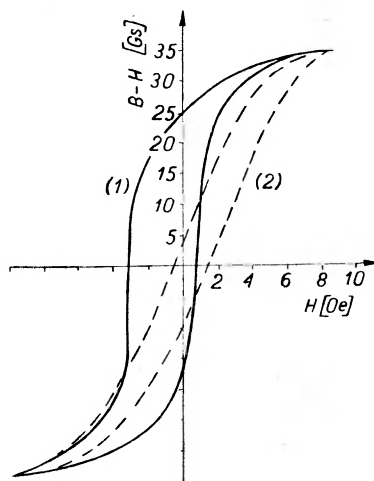
Znając zależność momentu skręcającego od kąta θ wyliczyć można energię anizotropii, która jest całką funkcji przedstawiającej krzywą magnetycznego momentu skręcającego; zatem

$$E = \int K_u \sin 2\theta \cdot d\theta = -K_u' \cos^2 \theta + K_0'. \quad (66)$$

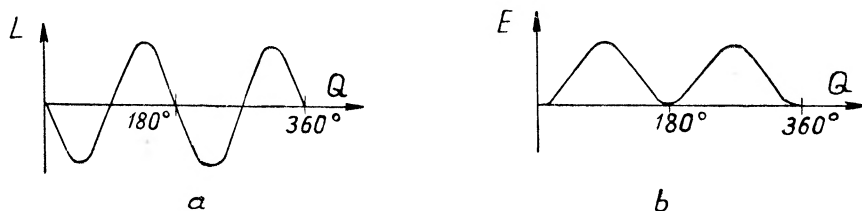
Jeżeli stała K_0' jest równa lub większa od stałej K_u ($K_0' \geq K_u$), to energię anizotropii można przedstawić przy pomocy krzywej z rys. 18b. Omawiane próbki

posiadają tylko jeden kierunek i jeden zwrot łatwego namagnesowania; kierunek przeciwny jest kierunkiem najtrudniejszym. Anizotropia występująca w kobalcie pokrytym tlenkiem nazywa się *anizotropią wymiany*.

Przyjmując energię anizotropii w postaci przedstawionej wzorem (66) wyjaśnić można obserwowane przesunięcie pętli histerezy. Całkowita energia ziarna znajdującego się w polu magnetycznym H składa się z energii anizotropii



Rys. 17. Pętla histerezy w próbce kobalту wykazującej anizotropię wymiany (krzywa 1) oraz pętla histerezy polikrystalicznego kobalту (krzywa 2, wg Meiklejohna i Beena [29])



Rys. 18. Zależność magnetycznego momentu skręcającego od kierunku przyłożonego pola dla kobalту wykazującego anizotropię wymiany (krzywa *a*) oraz zależność energii namagnesowania od kierunku pola przyłożonego dla tejże próbki (krzywa *b*). Wg Meiklejohna i Beena [29])

krystalicznej, która dla heksagonalnego kryształu kobalту wyraża się wzorem: $K_0 + K_1 \sin^2 \theta$, energii oddziaływania pola magnetycznego z wektorem namagnesowania: $-HM_s \cos(\alpha - \theta)$ oraz energii anizotropii wymiany wyrażonej wzorem (66) (znaczenie kątów α i θ podaje rys. 19). Dla kąta $\alpha = \pi$ całkowita energia swobodna wyraża się wzorem:

$$E_c = K_0 + K'_0 + K_1 \sin^2 \theta + HM_s \cos \theta - K_u \cos \theta. \quad (67)$$

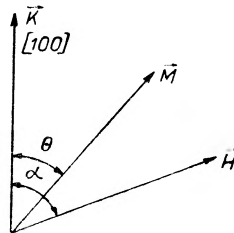
Funkcja powyższa posiada ekstremum dla kąta $\theta = n\pi$. Ażeby położenie wektora namagnesowania, określone kątem $\theta = n\pi$, było położeniem równo-

wagi trwałej, tzn. aby położeniu temu odpowiadało minimum energii swobodnej, druga pochodna energii swobodnej musi być większa od zera:

$$\frac{d^2 E_c}{d\theta^2} > 0. \quad (68)$$

Na podstawie nierówności (68) otrzymuje się następujący warunek równowagi dla pola H :

$$-\frac{2K_1}{M_s} + \frac{K_u}{M_s} \leq H \leq \frac{2K_1}{M_s} + \frac{K_u}{M_s}. \quad (69)$$



Rys. 19. Położenie łatwego kierunku namagnesowania K , pola przyłożonego H i namagnesowania M w monokryształe

Dla kryształu heksagonalnego, nie pokrytego warstwą tlenku, dla którego $K_u = 0$, analogiczny warunek równowagi wyraża się wzorem:

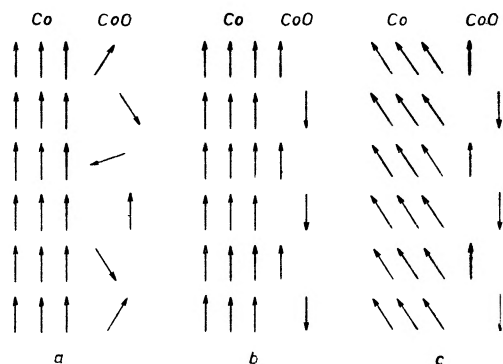
$$-\frac{2K_1}{M_s} \leq H \leq \frac{2K_1}{M_s}. \quad (70)$$

Krytyczna wartość pola $H_c = 2K_1/M_s$ jest polem koercji kwadratowej pętli histerezy. Porównując wzory (69) i (70) widzimy, że pętla histerezy próbki wykazującej anizotropię jednokierunkową jest przesunięta w kierunku dodatnich pól magnetycznych o wartość K_u/M_s , a koercja próbki wyraża się wzorem:

$$H_c = 2K_1/M_s + K_u/M_s. \quad (71)$$

Występowania jednokierunkowej anizotropii wymiany nie można było wytłumaczyć przy pomocy żadnego ze znanych rodzajów anizotropii, bowiem nie wykazują one asymetrii względem zwrotu wektora namagnesowania. Jak wynika z doświadczeń przeprowadzonych przez W. C. Meiklejohna i C. P. Beana za jednokierunkową anizotropię wymiany odpowiedzialna jest warstwa tlenku pokrywającego ziarna kobaltu. Teorię tłumaczącą źródło anizotropii wymiany podał T. O. Paine [29]. Według teorii Paine'a warstwa tlenku pokrywająca lity materiał jest spójna z wewnętrzną częścią ziarna i istnieje oddziaływanie wymiany pomiędzy spinami antyferromagnetycznej warstwy tlenku i ferromagnetycznego wnętrza. Założenie to jest uzasadnione małymi wymiarami ziaren (100 do 1000 Å). Przy tak małym ziarnie zarówno warstwa tlenku, jak i wewnętrzna część ziarna są monodomenami. Ferromagnetyczna część wewnętrzna i antyferromagnetyczna warstwa tlenku wykazują anizo-

tropię jednoosiową, a ich osi łatwego namagnesowania są niemal równoległe. Temperatura Curie kobaltu jest znacznie wyższa (1130°C) od temperatury Neela warstwy tlenku kobaltu (523°K). Energia wymiany wiąże ustawione równoległe spiny ferromagnetycznego kobaltu z ich najbliższymi sąsiadami kobaltowymi wchodzącymi w skład tlenku kobaltu. Dzięki występowaniu energii wymiany, w czasie przechodzenia przez temperaturę Neela spiny „antyferromagnetyczne“ znajdujące się w bezpośrednim sąsiedztwie części ferromagnetycznej ziarna ustawiają się równoległe do spinów „ferromagnetycznych“. Zachowanie się spinów na granicy kobalt — tlenek kobaltu ilustruje rys. 20.



Rys. 20. Mechanizm działania anizotropii wymiany. a) temperatura niższa od temperatury Curie kobaltu, a wyższa od temperatury Neela dla CoO. b) temperatura niższa od temperatury Neela dla CoO. c) temperatura niższa od temperatury Neela dla CoO a pole przyłożone posiada zwrot przeciwny do zwrotu łatwego namagnesowania (wg Beena [30])

Zmiana zwrotu spinów części ferromagnetycznej ziarna, posiadającej temperaturę niższą od temperatury Neela, związana jest ze znacznym zwiększeniem energii swobodnej (por. równ. (66)). Tak więc po ochłodzeniu próbki każde ziarno wykazuje już anizotropię jednokierunkową, lecz skutek dowolnej orientacji ziaren anizotropia ta nie objawia się makroskopowo. Anizotropia jednokierunkowa występuje w całej próbce tylko wtedy, jeżeli przed przejściem przez temperaturę Neela części ferromagnetyczne wszystkich ziaren posiadają zbliżoną orientację krystalograficzną, a więc gdy próbka chłodzona jest w polu magnetycznym. Opisaną tu anizotropię nazwano anizotropią wymiany, aby podkreślić w ten sposób rolę energii wymiany.

Anizotropia materiałów polikrystalicznych

W materiałach polikrystalicznych może również wystąpić anizotropia magnetyczna. Źródłem tej anizotropii jest częściowe uporządkowanie *krystalitów* (tekstura krystalograficzna) lub anizotropia termiczna. Częściowe uporządkowanie krystalitów wystąpić może w materiałach orientowanych w polu magnetycznym oraz w materiałach rekrytalizowanych. Do pierwszej kategorii na-

leżą niektóre prasowane magnesy stałe, a do drugiej walcowane na zimno blachy transformatorowe.

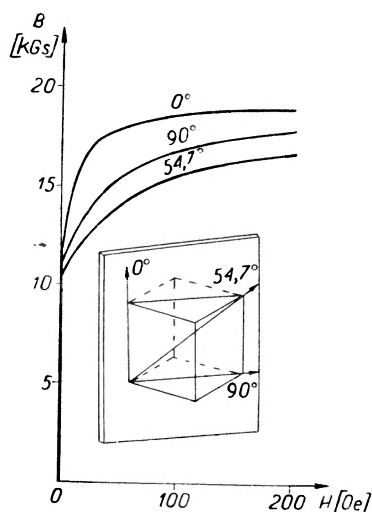
a. Anizotropia materiałów polikrystalicznych orientowanych w polu magnetycznym [31]. Kryształity (pojedyncze kryształy) sproszkowanych materiałów polikrystalicznych umieszczonych w silnym polu magnetycznym ustawiają się w ten sposób, by jedna z osi łatwego namagnesowania była równoległa do kierunku pola przyłożonego, rozkład pozostałych osi w przestrzeni jest przypadkowy. Oczywiście, zjawisko to zachodzi tylko wtedy, gdy wymiary kryształitów są tak małe, że każde ziarno (kryształit) stanowi jedną domenę [32]. Wielkości krytyczne ziarna są różne dla różnych materiałów; dla materiałów o dużej stałej anizotropii wartość krytyczna wynosi ok. 3 mikrony (w materiałach posiadających ziarno większe od 3 mikronów nie można uzyskać anizotropii przez orientowanie polem). Materiał orientowany polem magnetycznym wykazuje anizotropię jednoosiową. Energię swobodną próbki opisać można przy pomocy wzoru (2).

Technologia produkcji anizotropowych magnesów zależy od materiału. Celem uzyskania anizotropowych ferrytów, sproszkowany materiał umieszcza się w matrycy znajdującej się pomiędzy biegunami elektromagnesu, prasuje się i ponownie spieka.

W przypadku związku międzymetalicznego manganu z bizmutem [13] (układ heksagonalny) istnieje zawsze pewien nadmiar czystego bizmutu, który nie wszedł do związku. Bizmut posiada niższą temperaturę topnienia od temperatury Curie związku MnBi. Fakt ten wykorzystuje się w technologii wytwarzania magnesów. Sproszkowany materiał umieszczony w polu magnetycznym podgrzewa się do temperatury wyższej od temperatury topnienia bizmutu. W podwyższonej temperaturze czysty bizmut topi się, a wtedy kryształity MnBi posiadają swobodę obrotu i ustawiają się w ten sposób, że ich osi łatwego namagnesowania są równoległe do kierunku przyłożonego pola magnetycznego. Po ochłodzeniu próbki w polu magnetycznym do temperatury pokojowej ustawienie kryształitów zostaje „zamrożone“ i próbka wykazuje anizotropię jednoosiową. W przypadku, gdy próbka będzie badana w temperaturze niższej od temperatury pokojowej, zamiast bizmutu, do zamrażania kryształów MnBi stosować można воск pszczeli. Ustawienie kryształitów w próbkach orientowanych w polu magnetycznym nie jest dokładnie równoległe, stąd stałe anizotropii tych próbek posiadają niższą wartość od odpowiednich stałych dla monokryształów.

b. Anizotropia blach transformatorowych. W idealnym materiale polikrystalicznym główne kierunki krystalograficzne poszczególnych kryształitów rozłożone są bezładnie w przestrzeni (każdy kierunek jest jednakowo prawdopodobny). W rzeczywistości każda metoda wytwarzania materiałów polikrystalicznych (walcowanie, ciągnięcie, wyżarzanie) powoduje powstanie pewnych regularności w ustawieniu kryształitów. Pewien kierunek ustawienia głównych osi symetrii staje się kierunkiem najbardziej prawdopodobnym. Mówi się, że materiał taki posiada teksturę krystalograficzną. Tekstura ujawnia

się szczególnie w blachach ze stali krzemowej walcowanej na zimno i rekrytalizowanych [33]. Blachy te wykazują własności podobne do monokryształów. Ustawienie krystalitów w blachach walcowanych na zimno oraz krzywe namagnesowania przedstawia rys. 21. Kierunkiem łatwego namagnesowania jest tu kierunek walcowania, odpowiadający kierunkowi krystalograficznemu [100]; płaszczyzna walcowania odpowiada płaszczyźnie krystalograficznej (110). W płaszczyźnie tej kierunek [110] tworzy z kierunkiem [100] kąt 90° , a kierunek [111] — kąt $44,7^\circ$. Przebieg krzywych namagnesowania jest podobny



Rys. 21. Krzywe namagnesowania blachy transformatorowej Fe-Si walcowanej na zimno, oraz orientacja krystalitów (wg Markuszewicza i Mierzyjewskiego [33])

do odpowiednich krzywych w monokryształach. Gęstość energii anizotropii podobnie jak w monokryształach wyraża się wzorem (1), jednakże stałe anizotropii posiadają niższą wartość od odpowiednich stałych dla monokryształów.

Blachy walcowane na zimno stosuje się przede wszystkim do produkcji rdzeni transformatorowych. Kształtki wycina się w ten sposób, by kierunek walcowania był równoległy do wektora indukcji magnetycznej w rdzeniu. Ze względu na dużą przenikalność magnetyczną i wysoką wartość indukcji nasycenia blach zimnowalcowanych, ich użycie pozwoliło znacznie zwiększyć indukcję oraz zmniejszyć straty i ciężar rdzeni transformatorowych.

Składam serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi Dr A. Piekarze, Panu Profesorowi Dr S. Szczeniowskiemu oraz Panu Docentowi Dr Z. Pająkowi za udzieloną mi pomoc przy redagowaniu niniejszego artykułu.

Literatura

- [1] N. S. Akałow, Z. Phys. **57**, 249 (1929); **69**, 78 (1931); W. S. Wonsowski, *Współczesna nauka o magnetyźmie*, (tłum.), PWN Warszawa 1958.
- [2] F. Bitter. *Introduction to Ferromagnetism*, New York 1937.

- [3] C. D. Graham, *Phys. Rev.*, **112**, 1117 (1958).
- [4] R. J. Piety, *Phys. Rev.*, **50**, 1173 (1956).
- [5] L. P. Tarasow, *Phys. Rev.*, **56**, 1231 (1939).
- [6] C. Kittel, *Rev. mod. Phys.*, **21**, 541 (1949).
- [7] K. Honda, H. Kasumoto, Y. Shirakawa, *Rev. Sci. Tohoku. Imp. Univ.*, **24**, 931 (1937).
- [8] R. L. Bickford, J. M. Brownlow, R. F. Penoyer, *Proc. Inst. Electr. Eng.*, B **104**, 238 (1957).
- [9] P. E. Tannenwald, *Phys. Rev.*, **99**, 463 (1955).
- [10] J. K. Galt, B. T. Mathias, J. P. Remeika, F. R. Marritt, *Phys. Rev.*, **81**, 470 (1951).
- [11] J. Smit, H. G. Beliers, *Phil. Res. Rep.*, **10**, 113 (1955).
- [12] S. W. Wonsowski, *Ż. eksper. teor. Fiz.*, **8**, 1104 (1938). L. Pal, *Acta phys. Hung.* **3**, 287 (1954).
- [13] C. Guillaud, *Journ. des Recherches (du Centre National de la Recherche Scientifique)*, **168**, 17 (1951).
- [14] H. Szydlowski, *Acta phys. Polon.*, **21**, 185 (1962).
- [15] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Toronto, New York, London 1951, rozdz. XII.
- [16] H. C. Williams, *Rev. sci. Instrum.*, **8**, 56 (1937).
- [17] J. S. Kouvel, C. D. Graham, *J. appl. Phys.*, **28**, 340 (1957).
- [18] L. Kozłowski, M. Poziomska, E. Romer, *Prace Inst. Min. Hutn.*, **5**, 227, (1953).
- [19] P. S. Miller, *Rev. sci. Instrum.*, **21**, 605 (1950).
- [20] R. F. Pearson, *Report of Mullard Research Lab*, nr 280; R. F. Penoyer, *Rev. sci. Instrum.*, **30**, 711 (1959).
- [21] A. A. Judin, *Więstnik Moskowskiego Uniwersytetu*, nr **2**, 1957, str. 131; J. R. Macdonald, *Brit. J. appl. Phys.*, **9**, 116 (1958); J. H. E. Griffiths, J. R. Macdonald, *J. sci. Instrum.*, **28**, 56 (1951).
- [22] W. E. Ingerson, F. J. Beck, *Rev. sci. Instrum.*, **9**, 31 (1938).
- [23] C. Kittel, *Phys. Rev.*, **73**, 155 (1948).
- [24] R. M. Bozorth, E. F. Tilden, A. J. Williams, *Phys. Rev.*, **99**, 1788 (1955).
- [25] R. F. Penoyer, L. R. Bickford, *Phys. Rev.*, **108**, 271 (1957).
- [26] S. Kielich, A. Piekara, *Acta phys. Polon.*, **18**, 439 (1959).
- [27] S. Lindner, *J. chem. Phys.*, **23**, 410 (1955).
- [28] W. Palmer, *Phys. Rev.*, **120**, 342 (1960).
- [29] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean, *Phys. Rev.*, **105**, 904 (1957).
- [30] C. P. Bean, *Aspects of the Ferromagnetism of Thin Films, Structure and Properties of Thin Films*, Referaty międzynarodowej konferencji na temat struktury i własności cienkich warstw, New York, London 1959.
- [31] J. Smit, H. P. J. Wijn, *Ferrites*, Philips Technical Library 1959, § 44; *Feryty*, Materiały Konferencji Ferrytowej PAN, Wrocław, Warszawa 1960, str. 267 i nast.
- [32] E. W. Sztolc, J. S. Szur, *Dokłady Akad. Nauk SSSR*, **95**, 781 (1954).
- [33] M. Markuszewicz, A. Mierzyjewski, *Materiały Magnetyczne*, Katowice 1954, str. 276 i nast.

I. I. GOLDMAN i W. D. KRIWCZENKOW. *Zadania z mechaniki kwantowej*

PWN, Warszawa 1960

Tłum. z rosyjskiego Grzegorz Białkowski, str. 256, cena 18 zł

Ukazanie się na polskim rynku wydawniczym książki I. I. Goldmana i W. D. Kriwczenkowa uzupełnia dotkliwą lukę, jaką był zupełny brak tego rodzaju opracowań w języku polskim. Jedyne wydane dotychczas w języku polskim zbiory zadań z mechaniki kwantowej S. Flüggego i H. Marshalla (*Metody rachunkowe teorii kwantów*, PWN, Warszawa 1958), zresztą o ile mi wiadomo już od dawna wyczerpany, zawiera głównie „klasyczne“ zagadnienia rachunkowe teorii kwantów i dlatego niezbyt dobrze przydaje się w codziennej praktyce ćwiczeń.

Książka I. I. Goldmana i W. D. Kriwczenkowa jest książką typowo roboczą — zawiera materiał nadający się do studiowania dla czytelników o różnym poziomie przygotowania. Dlatego może świetnie służyć jako podstawowa pomoc do ćwiczeń z mechaniki kwantowej zarówno dla prowadzących ćwiczenia, jak i dla studentów. Na szczególne podkreślenie zasługuje moim zdaniem fakt zamieszczenia w zbiorze całego szeregu prostych problemów. Widać wyraźnie, że autorowie nie starali się aby książka była „uczona“, lecz że głównym ich celem było uczynienie jej maksymalnie praktyczną. Trzeba przyznać, że cel ten udało im się w zupełności osiągnąć nie obniżając przy tym poziomu naukowego zbioru. Przerobienie większości zadań zamieszczonych w podręczniku I. I. Goldmana i W. D. Kriwczenkowa gwarantuje bardzo dobre zaznajomienie się z metodami rachunkowymi mechaniki kwantowej i stanowi doskonałą podstawę do dalszego studiowania zastosowań teorii kwantów jak również kwantowej teorii pól. Warto podkreślić zwłaszcza szerokie uwzględnienie zagadnień związanych z reprezentacją macierzową mechaniki kwantowej oraz teorii zderzeń (świetnie opracowana kinematyka reakcji $\pi-N$), które to działy są na ogół po macoszemu traktowane w innych tego typu zbiorach.

Jedynym poważniejszym mankamentem zbioru wydaje mi się potraktowanie go jako pewnego rodzaju dodatku do podręcznika mechaniki kwantowej L. D. Landaua i E. M. Lifszica (*Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1958). W związku z tym treść niektórych zadań jest zbyt lakoniczna, jak również jedynie bardzo rzadko podane są wskazówki. Utrudnia to posługiwanie się książką czytelnikowi nie zaznajomionemu z podręcznikiem L. D. Landaua i E. M. Lifszica. Wydaje się, że dodanie na początku każdego rozdziału kilku krótkich informacji dotyczących metod rozwiązywania problemów w nim zawartych znacznie ułatwiłoby studiowanie książki początkującemu czytelnikowi (chodzi mi głównie o studentów).

Przekład p. G. Białkowskiego jest zupełnie poprawny.

Andrzej Białas

S. GRZĘDZIŁSKI i W. ZONN, *Materia międzygwiazdowa*

PWN, Warszawa 1961, str. 166

Odkrycie istnienia materii międzygwiazdowej zmieniło nasze wyobrażenia o Wszechświecie. „Pusty“ Wszechświat złożony z porzrzucanych oddzielnych gwiazd znajdujących się w odległościach znacznie przewyższających ich średnice własne, wzbogaca się o bardzo istotny składnik.

Dzięki materii międzygwiazdowej znika izolacja poszczególnych gwiazd od siebie, możliwe jest wzajemne oddziaływanie gwiazd za pomocą tego nowego ośrodka.

Istnienie materii międzygwiazdowej otwiera nowe możliwości przed teorią ewolucji gwiazd a także ma zasadnicze znaczenie dla zagadnień kosmogonicznych. Obok jednokierunkowych procesów emitowania energii przez gwiazdy, w których gwiazda „starzeje się“, możliwe są procesy o kierunku przeciwnym — tworzenie się gwiazd z materii międzygwiazdowej. Możliwe jest także uzupełnianie energii w różnych procesach fuzji termojądrowej „odmładzających“ gwiazdy.

Recenzowana książka S. Grzędzielskiego i W. Zonna jest wprowadzeniem do zagadnień procesów fizycznych w materii międzygwiazdowej.

Jest rzeczą cenną, że już we wstępie autorzy zwracają uwagę na coraz bardziej zacieśniający się związek między badaniami materii międzygwiazdowej a pewnymi aktualnymi zagadnieniami fizyki współczesnej. Związek ten zapoczątkowany został przez pojawienie się problemu tzw. linii wzbronionych w niektórych widmach optycznych mgławic. Linie wzbronione następnie zostały eksperymentalnie wytworzone w warunkach laboratoryjnych ziemskich. Dane dotyczące mechanizmu wzbudzenia linii wzbronionych, uzyskane przez fizyków w laboratoriach, pomogły astrofizykom w zrozumieniu procesów zachodzących w mgławicach i niektórych innych obiektach astrofizycznych.

Słynna linia wzbroniona wodoru neutralnego $\lambda = 21$ cm oddaje dziś nieocenione usługi w badaniu materii międzygwiazdowej.

W rozdziale zatytułowanym: „Wiadomości ogólne“, autorzy charakteryzują w sposób przystępny podstawowe metody wykrywania obecności materii międzygwiazdowej, a więc: statystyka rozmieszczenia Galaktyk na niebie i przede wszystkim tzw. metoda pomiaru nadwyżki barwy widma. Żałować jedynie należy, że ta ostatnia nowoczesna metoda nie została omówiona szerzej od strony eksperymentalnej, od strony techniki pomiarów fotopowielaczy. Brak ten nie wystąpił już przy omawianiu zagadnienia obserwacji spektroskopowych linii mgławicowych, Autorowie bowiem dali przejrzyste opisy spektrografów mgławicowych oraz filtrów interferencyjnych. Opisy te ilustrowane są szeregiem starannie opracowanych schematów i rysunków.

Bardzo dużo ciekawych danych zawiera paragraf poświęcony składowi chemicznemu materii międzygwiazdowej. Podkreślić należy z uznaniem, że autorowie nie cofają się przed pokazaniem wszystkich trudności, jakie występują przy interpretacji dość fragmentarycznych danych z analizy widmowej. Dostatecznie szczegółowo opisują metody wykrywania obecności poszczególnych pierwiastków w materii międzygwiazdowej. Ponadto cennym jest zestawienie rezultatów spektroskopowych z wynikami uzyskanymi z badania składowej pierwotnej promieniowania kosmicznego metodami fizyki jądrowej.

Szczególnie obszernie omówione zostały procesy fizyczne należące do działu fizyki plazmy. A więc szczegółowo i jasno autorowie dyskutują zagadnienia jonizacji, przede wszystkim fotojonizacji prowadzącej do powstania plazmy w materii międzygwiazdowej. Opis specyficznych efektów hydromagnetycznych a więc fal uderzeniowych w plazmie, niestabilności typu Rayleigha-Taylor'a jest zrozumiałą i przejrzystą.

Niezwykle interesująco przedstawione są w ostatnim rozdziale wyniki obserwacji astrofizycznych za pomocą linii wodoru 21 cm. Obserwacje te pozwalają wnioskować o rozmieszczeniu wodoru neutralnego w naszej Galaktyce. Ruchy składowych Galaktyki zilustrowane są bardzo poglądowo za pomocą szeregu czytelnych rysunków i schematów.

Czytając recenzowaną książkę, niestety, odczuwa się stale dość podstawowy brak a mianowicie brak skorowidzów: rzeczowego i skorowidza nazwisk. Brak ten jest dużą wadą tej książki bardzo ciekawie napisanej i zawierającej dużo materiału z różnych dziedzin astronomii i fizyki.

W sumie książka ta posiada wszelkie dane na to, aby zainteresować i zaznajomić szerszy krąg czytelników z bardzo specjalnymi zagadnieniami astrofizyki w sposób ogólny a jednocześnie wystarczająco ścisły.

J. F. NYE Własności fizyczne kryształów w ujęciu tensorowym i macierzowym

PWN, Warszawa 1962, str. 334

Tłumaczył z angielskiego Jerzy Rauluszkiewicz

Celem tego podręcznika jest jednolite przedstawienie własności fizycznych kryształów i związków termodynamicznych między różnymi własnościami kryształów przy pomocy zapisu tensorowego. Autor porusza w niej zagadnienia o charakterze ogólnym, nie zajmując się przy tym wyjaśnieniem poszczególnych własności kryształów z punktu widzenia ich struktury. Książka napisana została na podstawie wykładów, które autor prowadził dla studentów drugiego roku kryształografii w Cambridge. Stopień trudności materiału zawartego w książce jest dostosowany głównie do poziomu studentów drugiego i wyższych lat studiów fizyki; z książki mogą korzystać również absolwenci metalurgii, pragnący zapoznać się z metodami algebry i analizy tensorowej w zastosowaniu do kryształografii.

Książka podzielona jest na cztery części. W części pierwszej przedstawione są w sposób jasny podstawy rachunku tensorowego oraz zilustrowany na przykładach związek pojęć rachunku tensorowego z pojęciami kryształografii. Druga część, nosząca tytuł „Własności procesów zrównoważonych”, poświęcona jest omówieniu przy pomocy zapisu tensorowego tych własności kryształów, które można opisać ograniczając się do stanów równowagi i do procesów termodynamicznych odwracalnych. Poszczególne rozdziały tej części zawierają omówienie podatności paramagnetycznej i diamagnetycznej, polaryzacji elektrycznej, naprężeń, rozszerzalności cieplnej, piezoelektryczności i sprężystości. Część tę kończą rozdziały o rachunku macierzowym i o termodynamice kryształów w stanie równowagi. W trzeciej części omówione są najważniejsze zjawiska transportu, a mianowicie przewodnictwo cieplne i elektryczne oraz zjawiska termoelektryczne, które jako zjawiska typowo nieodwracalne potraktowane są metodami termodynamiki procesów nieodwracalnych. Rozważania tu przeprowadzone są pięknym przykładem zastosowania metod rachunku tensorowego do termodynamiki procesów nieodwracalnych. Czwarta i ostatnia część książki poświęcona jest optyce kryształów, głównie zjawiskom dwójłomności naturalnej i wymuszonej oraz zdolności skręcania płaszczyzny polaryzacji. Książkę kończą uzupełnienia, z których najważniejsze są: uzupełnienie *B* o symetrii kryształów, *D* o liczbie niezależnych współczynników w 32 klasach kryształograficznych i *E* o własnościach macierzy, opisujących własności kryształów w stanie równowagi dla 32 klas kryształograficznych.

Jak widać z tego krótkiego przeglądu treści, w omawianej książce poruszone są zagadnienia z różnych dziedzin fizyki klasycznej; treść książki może zatem zainteresować wielu fizyków, a także matematycy, interesujący się zastosowaniami rachunku tensorowego do fizyki, znajdując tutaj wiele interesujących przykładów nie spotykanych w innych podręcznikach.

Bronisław Średniawa

W. D. LAWSON i S. NIELSEN Otrzymywanie monokryształów

Tłumaczyli Tadeusz Prokopiuk i Wincenty Przyborski

PWN, Warszawa 1962, str. 387

Czyste monokryształy różnych pierwiastków i związków chemicznych znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych dziedzinach nauki zarówno jako przedmiot, jak i narzędzie badań, a technologia otrzymywania monokryształów stanowi dziś odrębną gałąź wiedzy. Doskonałym, popularnym wprowadzeniem w trudne problemy przygotowania najczystszych materiałów, oraz produkcji samych monokryształów jest książka W. D. Lawsons i S. Nielsena *Otrzymywanie monokryształów*. Jest to podręcznik przeznaczony głównie dla mało zaawansowanych w tej dziedzinie fizyków, chemików, metalurgów i in., ale także może być

bardzo użyteczny dla specjalisty przez swój zbiorczo-encyklopedyczny charakter. Wprawdzie zawarte w nim informacje dotyczą głównie materiałów półprzewodnikowych, ale wiele opisanych metod może znaleźć zastosowanie do otrzymywania także monokryształów innych substancji.

Omówione w książce zagadnienia uporządkowane są w dziesięciu rozdziałach. W pierwszym podane są ogólne wiadomości z fizyki półprzewodników, drugi zawiera ogólny przegląd metod otrzymywania monokryształów, w trzecim opisano ogólnie aparaturę (technika próżni, budowa pieców, regulacja temperatury itp.) stosowaną do otrzymywania czystych monokryształów różnych substancji. W rozdziałach 4, 5 i 6 omówione są dosyć szczegółowo metody oczyszczania materiałów półprzewodnikowych, a w rozdziale 7 podane różne sposoby otrzymywania związków międzymetalicznych. Pozostałe trzy rozdziały dotyczą defektów sieci krystalicznych, sposobów ich wprowadzania w czasie wzrostu kryształu oraz zmniejszania ich koncentracji. Na końcu książki umieszczone są bardzo pożyteczne tablice, w których zestawiono najważniejsze własności różnych materiałów półprzewodnikowych.

Całość przedstawiona jest w formie opisu różnych urządzeń i metod, bez podania fizycznego ich uzasadnienia. O ile jednak rozdziały dotyczące zasadniczej treści książki, tzn. problemów oczyszczania materiałów oraz produkcji monokryształów napisane są bardzo przystępnie i mogą być doskonale zrozumiałe nawet dla niezaawansowanego czytelnika, to rozdziały o charakterze pomocniczym (np. technika próżni, pomiar temperatury, analiza chemiczna itp.) są zdaniem recenzenta zbyt ogólnikowe i przez to mało pożyteczne dla laika, a zupełnie niepotrzebne dla bardziej zaawansowanych czytelników. Tłumaczenie na ogół nie budzi zastrzeżeń co do użytej terminologii, ale pewne refleksje nasuwać musi fakt, że polski czytelnik podrecznika bez trudu domyśla się, że oryginał jest napisany w języku angielskim.

Franciszek Leś

Nagroda Nobla

Nagroda Nobla z fizyki za rok 1962 została przyznana wybitnemu radzieckiemu fizykowi teoretykowi L. D. Landauowi.

Lew Dawidowicz Landau urodził się w r. 1908. Studiował na Uniwersytecie Leningradzkim, który ukończył w r. 1927. Od r. 1937 pracuje w Instytucie Problemów Fizycznych im. S. I. Wawilowa.

Badania teoretyczne Landaua obejmują szeroki zakres zagadnień. Najważniejsze jego prace dotyczą teorii ciała stałego, fizyki niskich temperatur, fizyki jądrowej i kwantowej teorii pola.

Do najbardziej doniosłych jego osiągnięć zaliczyć można opracowanie teorii zjawiska nadciekłości helu, przy czym przewidział występowanie dwóch prędkości rozchodzenia się głosu w ciekłym helu, czyli tzw. drugi dźwięk. Jest również twórcą termodynamicznej teorii przejść fazowych drugiego rodzaju w ciałach stałych i autorem interesujących poglądów na oddziaływania wysokiej energii między cząstkami promieniowania kosmicznego.

Jego podręczniki (napisane wspólnie z E. M. Lifszycem) *Teoria pola* i *Mechanika kwantowa* są powszechnie znane i wysoko cenione.

Od r. 1946 Landau jest członkiem Akademii Nauk ZSSR.

Przed kilku miesiącami Landau uległ ciężkiemu wypadkowi samochodowemu i przez dłuższy okres życie jego było w niebezpieczeństwie. Dzięki wysiłkom lekarzy udało się go uratować. Od niedawna stan zdrowia Landaua uległ znacznej poprawie, jednakże przebywa jeszcze w klinice i stopniowo powraca do pełni władz umysłowych po doznanym szoku. Po przyznaniu mu Nagrody Nobla odwiedził go Ambasador Szwedzki w Moskwie, przy czym rozmowa odbywała się w języku angielskim na życzenie Landaua, który oświadczył, że lekarze zalecili mu gimnastykę pamięci

i że rozmowa po angielsku jest dla niego ćwiczeniem.

Polska Akademia Nauk

Na posiedzeniu w dniu 12 września 1962 Rada Państwa zatwierdziła dokonany przez Zgromadzenie Ogólne Polskiej Akademii Nauk wybór 17 członków korespondentów i 19 członków zagranicznych. Między innymi na członków korespondentów wybrani zostali: Arkadiusz Piekara (kierownik Katedry Fizyki Dielektryków Uniwersytetu Poznańskiego) i Stefan Piotrowski (kierownik Katedry Astrofizyki Uniwersytetu Warszawskiego), a na członków zagranicznych: N. N. Bogolubow (kierownik Katedry Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Moskiewskiego i Oddziału Fizyki Teoretycznej Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych w Dubnie), P. L. Kapica (członek rzeczywisty Akademii Nauk ZSSR, dyrektor Instytutu Problemów Fizycznych w Moskwie) i K. F. G. Odqvist (członek Królewskiej Szwedzkiej Akademii Nauk, kierownik Katedry Mechaniki Stosowanej i Teoretycznej Politechniki Sztokholmskiej).

Nominacje profesorów

Uchwałą Rady Państwa zostali powołani na stanowisko profesora zwyczajnego — prof. Ignacy Adamczewski (Politechnika Gdańska), a na stanowisko profesora nadzwyczajnego — doc. Włodzimierz Mościcki (Politechnika Gdańska), doc. Jerzy Plebański (Uniwersytet Warszawski), doc. Maciej Suffczyński (Uniwersytet Warszawski) i doc. Zdzisław Wilhelmi (Uniwersytet Warszawski).

Amaldi członkiem Narodowej Akademii Nauk USA

Wybitny fizyk włoski Edoardo Amaldi, profesor fizyki doświadczalnej Uniwersytetu

Rzymskiego, został wybrany członkiem zagranicznym amerykańskiej Narodowej Akademii Nauk.

Weisskopf członkiem Bawarskiej Akademii Nauk

Bawarska Akademia Nauk wybrała na swego członka korespondenta V. F. Weisskopfa, profesora fizyki w MIT.

Międzynarodowa Akademia Astronautyki

Międzynarodowa Akademia Astronautyki Międzynarodowej Federacji Astronautycznej dokonała wyboru członków korespondentów. Między innymi wybrani zostali: prof. E. Amaldi (Istituto Fisica, Uniwersytet w Rzymie), prof. K. O. Kiepenheuer (Fraunhofer Institut, Freiberg), prof. S. K. Mitra (Instituto of Radio Physics & Electronics, Calcutta), dr Sven Rosseland (Institute of Theoretical Astrophysics, Uniwersytet w Oslo), dr John R. Winckler (Institute of Technology, Uniwersytet Minnesota, Minneapolis).

Zebranie laureatów Nobla

IV Zebranie laureatów Nagrody Nobla odbyło się w dniach od 25 do 29 czerwca 1962 w Lindau na jeziorze Bodeńskim. Obecnych było 22 laureatów Nobla, wielu rektorów i profesorów wyższych uczelni, przedstawiciele rządu i dyplomatów oraz 450 studentów z 11 wyższych uczelni niemieckich i 6 zagranicznych. Posiedzenia transmitowane były przez telewizję i radio bawarskie, południowoniemieckie i austriackie.

Zebranie otworzył hrabia Bernadotte, który serdecznie powitał przybyłych laureatów i wyjaśnił, że obecna sesja ma mieć charakter spotkania między młodzieżą akademicką a najwybitniejszymi fizykami świata.

Referaty wygłosili: E. Appleton (Nagroda Nobla z fizyki 1947), J. Bardeen (NNF 1956), N. Bohr (NNF 1922), M. Born (NNF 1954), H. Brattain (NNF 1956), J. Cockcroft (NNF 1951), J. Franck (NNF 1925), W. Heisenberg (NNF 1932), R. Hofstadter (NNF 1961) i C. Urey (Nagroda Nobla z chemii 1934).

Jedno popołudnie poświęcone było na bezpośrednie rozmowy młodzieży z wielkimi fizykami. Każdy laureat siedział przy osobnym stole, na którym umieszczona była tabliczka z jego nazwiskiem. Przez kilka godzin stół otaczał tłum studentów, żywo dyskutujących z laureatami.

Na zakończenie odbyła się wycieczka statkami do zamku hrabiego Bernadotte na wyspie Mainau.

Nagroda Fritza Londona

Nagrodę Fritza Londona, przyznawaną za wybitne osiągnięcia w dziedzinie fizyki niskich temperatur, otrzymał w tym roku John Bardeen, profesor Uniwersytetu Illinois. Bardeen, wspólnie z L. M. Cooperem i J. R. Schriefferem opracował teorię nadprzewodnictwa. W r. 1956 Bardeen wspólnie z H. Brattainem i W. Schockleyem otrzymali Nagrodę Nobla za odkrycie efektu tranzystorowego.

Nagroda Fritza Londona, ustanowiona w r. 1957, przyznawana jest co dwa lata. Poprzednimi laureatami byli N. Kurti (1957) i L. D. Landau (1959).

Niesprężyste rozpraszanie neutronów

W dniach od 10 do 14 września 1962 odbyło się w Chalk River w Kanadzie sympozjum poświęcone niesprężystemu rozpraszaniu neutronów w ciałach stałych i cieczach. Konferencja zorganizowana została przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej (MAEA) i UNESCO.

Tematyka konferencji dotyczyła głównie badań metodami neutronowymi drgań sieci krystalicznej (krzywych dyspersji i widm częstości fononów), ruchów dyfuzyjnych w cieczach oraz wewnętrznej dynamiki cząsteczek w różnych stanach skupienia. Temat dodatkowy stanowiło rozpraszanie neutronów na falach spinowych oraz tak zwane rozpraszanie krytyczne (w pobliżu temperatury Curie) w materiałach magnetycznych. Referowane prace teoretyczne i doświadczalne przyniosły wiele nowego i interesującego materiału.

Na marginesie warto zauważyć, że było to drugie z kolei sympozjum na ten temat,

zorganizowane przez MAEA. Pierwsze miało miejsce w roku 1960 w Wiedniu, a w ogóle pierwsza na świecie konferencja związana z tą problematyką odbyła się w r. 1957 w Sztokholmie. W Sztokholmie przedstawiono tylko 11 prac z sześciu krajów. W Wiedniu było już 50 prac z 12 krajów, a w Chalk River 66 prac z 13 krajów i 2 organizacji międzynarodowych; Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych (Dubna) i Euratomu. Świadczy to dobitnie o szybkim rozwoju tej nowej i obiecującej gałęzi fizyki.

Otwarcia sympozjonu w imieniu Dyrektora Generalnego MAEA dokonał Bronisław Buras, który był jednocześnie sekretarzem naukowym sympozjum. Wśród 64 uczestników byli między innymi wybitni specjaliści i twórcy tego nowego kierunku badań: I. Waller (Szwecja), B. N. Brockhouse (Kanada), P. A. Egelstaff (Wielka Brytania), B. Jacrot (Francja), H. Palevsky (USA), N. A. Tchernoplekov (ZSRR). Polska była reprezentowana (poza B. Burasem) przez J. Janika i K. Mikkego, którzy referowali prace wykonane w Zakładzie I-B Fizyki Jądrowej Instytutu Badań Jądrowych w Świerku oraz Pracowni Neutronowej Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie.

Podczas trwania sympozjum uczestnicy mieli możliwość zapoznania się z badaniami prowadzonymi w Kanadyjskim Ośrodku Badań Atomowych w Chalk River. Na zakończenie uchwalono, że następne sympozjum odbędzie się w r. 1964. Wielu uczestników wyraziło pragnienie, aby mogło się ono odbyć w Warszawie.

Materiały sympozjum będą wydane przez MAEA i ukażą się w pierwszym kwartale 1963 r.

Oddziaływania promieniowań jonizujących z ciałami stałymi

W czerwcu 1962 odbyła się w Tbilisi konferencja na temat oddziaływań promieniowań jonizujących z ciałami stałymi. Wzięli w niej udział pracownicy instytutów Akademii Nauk ZSRR, Akademii Nauk republik związkowych i wyższych uczelni, prowadzący badania w tej dziedzinie. Celem konferencji było ułatwienie koordynacji prac badawczych w różnych ośrodkach.

Wygłoszono szereg referatów na temat oddziaływań promieniowań jonizujących z ciałami stałymi, na temat defektów poradycyjnych w ciałach stałych oraz działania promieniowań na katalizatory. Omówiono również szczegółowo plany badań na najbliższe dwa lata.

Nowe laboratorium kosmiczne

W Kraju Zakaukaskim na przełęczy Czchra-Czkaro powstaje laboratorium Instytutu Fizyki Akademii Nauk Gruzińskiej SSR do badań oddziaływań promieniowania kosmicznego najwyższych energii z jądrami atomowymi.

Laboratorium wyposażone jest w olbrzymi elektromagnes, dający natężenie pola 10 000 Oe, wewnątrz którego umieszczone są 2 komory Wilsona. Do pomiarów energii globalnej produktów oddziaływań będzie zbudowany jonizacyjny „kalorymetr“ złożony z kilkuset komór jonizacyjnych.

Fizyka ciała stałego w Kanadzie

W dniach od 18 do 22 czerwca 1962 odbyło się w Ottawie zebranie Wydziału Fizyki Czystej kanadyjskiej Narodowej Rady Badań Naukowych, poświęcone fizyce ciała stałego.

Głównym celem zebrania było umożliwienie wymiany poglądów między teoretykami i doświadczalnikami oraz swobodnej dyskusji w nieformalnej atmosferze. Zasadniczymi omawianymi zagadnieniami były: transport elektronów w metalach, zjawiska anharmoniczne w kryształach i podstawowe problemy metalurgii.

Dyskusję nad teorią transportu elektronów otworzył dr M. Bailyn (Northwestern University, Evanston, Illinois), który wskazał na nową metodę wariacyjną, znajdującą zastosowanie w problemach związanych z magnetooporem. Następnie dr Bailyn dyskutował z dr J. Zimanem (Cambridge) na temat zagadnień transportu w niskich temperaturach. Dr G. Chester (Birmingham) przedstawił interpretację fizyczną teorii nadprzewodnictwa, a dr D. K. C. MacDonald (National Research Council) podniósł kwestię, czy istnieje teoretyczna górna

granica temperatury przejścia nadprzewodnictwa.

Dr Barron zrobił krótkie wprowadzenie do dyskusji zagadnień zjawisk anharmonicznych w kryształach, wskazał przy tym na możliwość, z punktu widzenia mechaniki statystycznej, przypisania niektórych efektów anharmonicznych fononom „efektywnym“.

Prof. F. R. N. Nabarro (University of Witwatersrand) dał przegląd właściwości dyslokacji oraz omówił obecny stan teorii deformacji. Dr Z. S. Basinski (University of Ottawa) przedstawił uzyskane przez siebie obrazy stereoskopowe, które dowodzą trójwymiarowości dyslokacji zaobserwowanych przy pomocy mikroskopu elektronowego.

Jednym z głównych problemów współczesnej fizyki jest trudność efektywnego porozumiewania się różnych grup badawczych. Zebranie w Ottawie stworzyło właściwą atmosferę do przełamania „bariery językowej“ między teoretykami a doświadczalniami, pracującymi w dziedzinie fizyki ciała stałego.

Betatron w Jenie

W Fizyko-technicznym Instytucie Uniwersytetu im. Fryderyka Schillera w Jenie rozpoczął działanie betatron, przyspieszający elektrony do energii 27 MeV. Jest to największy tego rodzaju akcelerator w NRD.

Japanese Journal of Applied Physics

W lipcu 1962 ukazał się pierwszy zeszyt nowego czasopisma japońskiego *Japanese Journal of Applied Physics*. Jest to miesięcznik, zawierający prace oryginalne (w języku angielskim, francuskim lub niemieckim) ze wszystkich dziedzin fizyki stosowanej. Przewodniczącym Rady Redakcyjnej jest M. Hirata, a redaktorami naczelnymi są K. Kinoshita i R. Ueda.

Carbon

Na wiosnę 1963 zacznie ukazywać się kwartalnik poświęcony fizyce i chemii

węgla, wydawany przez Pergamon Press pt. *Carbon*. Redaktorem naczelnym jest S. Mrozowski (Buffalo). Do Rady Redakcyjnej powołano 26 specjalistów z 7 krajów, w tym z Polski — W. Świętosławskiego. Czasopismo zawierać będzie przede wszystkim prace oryginalne na temat właściwości fizycznych i chemicznych szerokiej klasy materiałów od kryształów organicznych i polimerów poprzez sadze i węgle aż do grafitu. Przewidziano również zamieszczanie artykułów przeglądowych oraz bibliografię prac z tej dziedziny, ogłaszanych w innych czasopismach.

Konferencja nauczania fizyki

„Jednota Ceskoslovenskych Matematiku a Fyziku“ zorganizowała w dniach 2—4 lipca 1962 r. w Pradze z okazji stulecia swego istnienia konferencję poświęconą nauczaniu fizyki. Jako delegaci Polskiego Towarzystwa Fizycznego wystąpili: prof. dr Michał Halaunbrener, z Oddziału Krakowskiego PTF, z referatem pt.: *Nowa koncepcja nauczania fizyki w Polsce* oraz mgr Aniela Nowicka, z Oddziału Warszawskiego PTF, z referatem pt.: *Działalność Polskiego Towarzystwa Fizycznego mająca na celu podniesienie poziomu nauczania fizyki w szkole średniej*.

Niels Bohr (1885—1962)

Dnia 18 listopada 1962 zmarł wielki fizyk duński Niels Bohr.

Urodzony w Kopenhadze 7 października 1885, Bohr studiował na Uniwersytecie w Kopenhadze w latach 1903—1908, a następnie w Cavendish Laboratory w Cambridge u J. J. Thomsona i w Manchesterze u Rutherforda. W r. 1911 uzyskał stopień Doktora w Uniwersytecie Kopenhaskim, w którym następnie w r. 1913 został docentem, a w r. 1916 objął katedrę fizyki teoretycznej.

Największą zasługą Bohra było zapoczątkowanie kwantowej teorii atomu. Opierając się na poglądach Plancka i Einsteina na promieniowanie elektromagnetyczne oraz na modelu atomu, proponowa-

nym przez Rutherforda, Bohr rzucił genialną myśl, że wewnątrz atomu obowiązuje odrębna, specyficzna mechanika, nazwana mechaniką kwantową. Najistotniejsze rysy tej mechaniki Bohr sformułował w postaci arbitralnych postulatów. Śmiałość koncepcji Bohra, która radykalnie odbiegała od ówczesnych pojęć jest godna podziwu.

Z czasem mechanika kwantowa rozwinęła się w konsekwentną doktrynę, przy czym postulaty Bohra straciły swój arbitralny charakter i znalazły swoje logiczne uzasadnienie w całości teorii. Niemniej dzieło Bohra stanowi przełom, który otworzył drogę rozwoju całej fizyce kwantowej. Koncepcje Bohra rozwijali Sommerfeld, Wilson, Rubinowicz i inni. Dalszym krokiem na drodze wskazanej przez Bohra było stworzenie mechaniki kwantowej w pojęciu dzisiejszym przez De Broglie'a, Schrödingera, Heisenberga, Diraca i inn.

Owoce dalszej działalności Bohra były doniosłe prace w dziedzinie teorii reakcji jądrowych, gdzie Bohr wprowadził pojęcie jądra złożonego oraz tak zwany model kroplowy jądra, na podstawie którego Bohr, wspólnie z J. A. Wheelerem, wyjaśnił mechanizm rozszczepienia ciężkich jąder.

W późniejszej fazie rozwoju mechaniki kwantowej Bohr odegrał ważną rolę wprowadzając pojęcie komplementarności aspektów falowego i korpuskularnego zjawisk fizycznych.

Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Kopenhaskiego, stworzony i kierowany od r. 1920 przez Bohra jest czołowym ośrodkiem badań w dziedzinie fizyki teoretycznej.

W r. 1922 Bohr otrzymał Nagrodę Nobla z fizyki.

Bohr był doktorem honoris causa licznych uniwersytetów, między innymi uniwersytetów w Liverpool, Cambridge, Edinburghu, Kilonii oraz Politechniki Kopenhaskiej, był również członkiem wielu akademii nauk, między innymi członkiem honorowym Polskiej Akademii Nauk.

Obszerne wspomnienie poświęcone Nielsowi Bohrowi ukazuje się w jednym z najbliższych zeszytów *Postępów Fizyki*.

J. W. T. Welsh

17 lipca 1962 zmarł w wieku 70 lat angielski fizyk J. W. T. Welsh, znany specjalista w dziedzinie fotometrii.

Po studiach w Oxfordzie Welsh rozpoczął pracę badawczą pod kierunkiem C. C. Patersona w National Physical Laboratory, gdzie pozostał aż do przejścia na emeryturę, to jest do r. 1951. Welsh rozwinął w tym laboratorium badania fotometryczne, w szczególności jeśli chodzi o wzorcowe źródła promieniowania i przejście z wizualnych do fizycznych metod pomiarowych fotometrii. Był autorem szeregu podręczników, z których najbardziej znany jest *Photometry*.

W uznaniu położonych zasług został w r. 1951 mianowany oficerem Orderu Imperium Brytyjskiego.

S. T. Ma (1913—1962)

Dnia 27 stycznia 1962 zmarł w Sydney Shih Tsun Ma, ceniony fizyk teoretyk.

Ma urodził się 29 czerwca 1913 w Peiping w Chinach. Studiował na uniwersytecie w Pekinie, a następnie w Queens' College w Cambridge pod kierunkiem P. A. M. Diraca. W latach 1941—45 był profesorem fizyki teoretycznej uniwersytetu w Pekinie. W tym czasie uczniami jego byli C. N. Yang i T. D. Lee. W latach 1945—47 był członkiem Institute for Advanced Study w Princeton. Później pracował kolejno w Dublinie, Chicago i Ottawie. Od r. 1953 był profesorem uniwersytetu w Sydney.

Prace badawcze Ma dotyczyły w głównej mierze elektrodynamiki kwantowej i mezo-nowej teorii pola.

Polskie Towarzystwo Fizyczne Oddział Toruński

Dnia 8 listopada 1962 r. został wybrany nowy Zarząd Oddziału Toruńskiego Polskiego Towarzystwa Fizycznego w składzie:

dr Danuta Frąckowiak — przewodniczący; mgr Józef Heldt — wiceprzewodniczący; mgr Tomasz Szczurek — sekretarz; mgr Aleksander Gutsze — skarbnik; mgr Andrzej Kossakowski — członek zarządu.

Komisja Rewizyjna: mgr Henryk Waleryś i mgr Edmund Lisicki.

W ciągu roku 1962 odbyło się 7 zebrań naukowych Oddziału Toruńskiego PTF, na których wygłoszono następujące referaty: prof. dr P. Jacquinet — *Nowe metody spektroskopii interferencyjnej*;

prof. dr W. Łaniecki — *O elektroluminescencji*;

doc. dr W. Wardzyński — *Dwójtomność i dichroizm kryształów selenku kadmu*;

dr E. Lendway — *O luminescencji fosforów aktywowanych typu $Al_2O_3 + H_2O$* ;

dr A. Springford — *Krzywe jarzenia związków III i IV grupy*;

dr A. Szaynok — *O egzoelektronach*;

doc. dr A. Tramer — *O naruszaniu wzbudzenia dla pewnych przejść oscylacyjno-rotacyjnych drobin pod dużym ciśnieniem*.

Ponadto zorganizowano cykl odczytów popularnych z fizyki dla społeczeństwa Torunia i cykl pokazów dla młodzieży szkół średnich województwa bydgoskiego. Członkowie Oddziału wygłosili 117 odczytów po-

popularnych dla młodzieży szkół średnich w różnych miejscowościach województwa bydgoskiego, gdańskiego i olsztyńskiego.

Polskie Towarzystwo Fizyczne Oddział Gdański

Nowi członkowie

1. mgr Maria Cieślewicz-Korba — Gdynia, ul. 3 Maja 14a/4
2. mgr Tadeusz Kopiczyński — Gdańsk-Wrzeszcz, ul. Zawiszy 4—2
3. mgr inż. Andrzej Zastawny — Gdańsk-Wrzeszcz, ul. Chrzanowskiego 78/9
4. mgr inż. Janusz Guleczyński — Gdańsk, ul. Stolarska 2/27
5. Bernard Szczeblowski — Gdańsk-Wrzeszcz, ul. Kilińskiego
6. mgr Regina Marlewska — Gdynia, ul. Abrahama 27/1
7. mgr Jadwiga Piątkowska — Gdańsk-Wrzeszcz, ul. Chrzanowskiego 35/1

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

ZARZĄD

Przewodniczący
Prof. dr WOJCIECH RUBINOWICZ
czł. rzecz. PAN

Wiceprzewodniczący
Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI
czł. rzecz. PAN

Sekretarz
Prof. dr WŁODZIMIERZ ŚCISŁOWSKI

Skarbnik
Dr HALINA CHECIŃSKA

Członek Zarządu
Doc. dr TADEUSZ SKALIŃSKI

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Gdańsk — Dr O. GZOWSKI
Gliwice — Prof. dr KAZIMIERZ GOSTKOWSKI
Kraków — Prof. dr BRONISŁAW ŚREDNIAWA
Lublin — Prof. dr ARMIN TESKE
Łódź — Prof. dr FELIKS WIŚNIEWSKI
Poznań — Prof. dr FELIKS KARAŚKIEWICZ
Szczecin — Doc. dr JÓZEF KONARSKI
Toruń — Dr DANUTA FRĄCKOWIAK
Warszawa — Doc. dr JULIAN AULEYTNER
Wrocław — Prof. dr JAN ŁOPUSZAŃSKI

TREŚĆ

G. Bekefi i S. C. Brown — Promieniowanie radiowe plazmy (<i>tłum. A. Budzanowski</i>)	125
J. A. Janik — Rozpraszanie neutronów na układach molekularnych.	168
A. Kawski i B. Polačka — Metody pomiaru wydajności fotoluminescencji roztworów.	191
M. Kryszewski i M. Skorko — Krystalizacja związków wielkocząsteczkowych Cz. I.	209
H. Szydłowski — Anizotropia magnetyczna	229

RECENZJE

I. I. Goldman i W. D. Kriwczenkow — Złania z mechaniki kwantowej (<i>A. Białas</i>)	261
S. Grzędzielski i W. Zonn — Materia międzygwiazdowa (<i>J. Pietruszka</i>)	261
J. F. Nye — Własności fizyczne kryształów w ujęciu tensorowym i macierzowym (<i>B. Średniawa</i>)	263
W. D. Lawson i S. Nielsen — Otrzymywanie moнокryształów (<i>F. Leś</i>)	263
KRONIKA	265

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. Zamówienie dla zagranicy przyjmuje Przedsiębiorstwo Kolportażu Wydawnictw Zagranicznych „Ruch“, Warszawa, ul. Wileza 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.