

0001353
UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
Biblioteka Instytutu Fizyki
pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1
20-031 Lublin, tel. 97-82-94

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

PTF

TOM XVI

ZESZYT 1

1965

RADA REDAKCYJNA

Przewodniczący — Szczepan Szczeniowski, czł. koresp. PAN (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 Gąbła (Kraków),
Andrzej Kisiel (Kraków)

Adres Redakcji: Kraków, Reymonta 4
tel. 363-80, wewn. 442

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 XVI, ZESZYT 1

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
1965

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
Oddział Kraków, ul. Smoleńsk 14

Nakład 1883 + 137 egz.	Rękopis dostarczono 11. XI. 1964 r.
Ark. wyd. 10, ark. druk. 8 $\frac{1}{2}$ +1 wkł.	Podpisano do druku 22. II. 1965 r.
Papier druk. sat. 80 g, kl. III, 70×100	Druk ukończono w lutym 1965
Zamówienie 723/64	Cena zł 15.— W-33

DRUKARNIA UNIwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Czapskich 4

D. M. Ginsberg

Podstawy doświadczalne teorii nadprzewodnictwa Bardeena, Coopera i Schrieffera *

I. Wstęp

Na ogół uważa się, że mechanika kwantowa, taka jaka była znana przez ostatnie trzydzieści pięć lat, może zasadniczo dać wyjaśnienie obserwowanych własności ciała stałego z dużą dokładnością. Jednakże teoretyczne zbadanie jakiegokolwiek szczególnej własności okazuje się możliwe w praktyce jedynie przy wprowadzeniu założeń upraszczających. Decydując, które z nich mogą być przyjęte bezpiecznie, teoretyk, zajmujący się odnośnymi problemami, musi oprzeć się na doświadczeniu i znajomości różnych zjawisk, które wskazują na najbardziej zasadnicze cechy problemu. Zjawisko nadprzewodnictwa nastęrczyło teoretykom niezwykle duże trudności. Główną być może przyczyną tego jest fakt, że przejście w stan nadprzewodnictwa wymaga nadzwyczaj małej energii na elektron ($\sim 10^{-7}$ eV) w porównaniu do energii Fermiego (~ 10 eV). Chociaż więc minęło pięćdziesiąt lat od chwili odkrycia nadprzewodnictwa [1], współczesna teoria mikroskopowa powstała dopiero kilka lat temu. Główny wkład do niej wnieśli Bardeen, Cooper i Schrieffer, w związku z czym jest ona znana powszechnie pod nazwą teorii Bardeena, Coopera i Schrieffera. Nadaje się ona świetnie do półilościowego wyjaśniania tak rozległego zbioru własności nadprzewodników, że na ogół uważa się ją za poprawną w podstawowych założeniach. Jest to w istocie najbardziej trafna teoria, jaką dysponujemy, opisująca zachowanie się dużej liczby oddziaływających cząstek, a że zawiera ona szereg przybliżeń sądzi się, że może być uściślona. Ukazał się ostatnio szereg prac podejmujących ten problem.

Rozważymy po pierwsze eksperymenty, które były prawdopodobnie najbardziej użyteczne przy budowie teorii oraz wskażemy najważniejsze informacje otrzymywane z każdego z nich. Następnie w krótkich słowach omówimy teorię Bardeena, Coopera i Schrieffera, aby w końcu dojść do najważniejszych wyników doświadczalnych uzyskanych po powstaniu teorii. Większość z tych

* Przekładu dokonano za zgodą Wydawcy czasopisma *American Journal of Physics*, 30, 433 (1962).

wyników stanowi przekonywający dowód słuszności teorii, inne są w jaskrawej niezgodzie z nią. Rozważymy więc niektóre z możliwych przyczyn rozbieżności.

Starano się dać odnośnik do najwcześniejszego wiarygodnego eksperymentu każdego typu, ale wybór ten jest z konieczności oparty na osobistej opinii i niestety jest nieco dowolny. Z bardziej kompletnymi ujęciami może zainteresowany Czytelnik zapoznać się studiując dłuższe prace, co z kolei pomoże mu w wybraniu najistotniejszych opisów.

Praca poświęcona niektórym z doświadczalnych aspektów nadprzewodnictwa była publikowana w *American Journal of Physics* przez Boorse'a (praca ta została przetłumaczona na język polski i opublikowana w *Postępek Fizyki*, 12, 19 (1961) — przyp. tłumacza).

II. Własności nadprzewodników stwierdzone przed powstaniem teorii

A. Własności elektromagnetyczne

Zjawisko nadprzewodnictwa odkryto obserwując gwałtowne zmniejszanie się oporu elektrycznego drucika rtęciowego przy oziębianiu go poniżej pewnej temperatury [1]. Temperaturę tę nazwano temperaturą krytyczną — T_c . Stanem nadprzewodnictwa nazwano stan o temperaturze niższej niż T_c , a stan o temperaturze wyższej, stanem normalnym. Stan nadprzewodnictwa zaobserwowano w dwudziestu trzech pierwiastkach, z których wszystkie są metalami. Posiadają one temperatury krytyczne o wartościach leżących w przedziale 0,4—11,2°K w zależności od pierwiastka. Stany nadprzewodnictwa zaobserwowano także w wielu stopach i mieszaninach, tu jednakże zajmujemy się tylko pierwiastkami.

Zaobserwowano, że prąd wyindukowany w zwoju z ołowiu w stanie nadprzewodnictwa zachowuje swoją amplitudę bez wyraźnego ubytku przez 2¹/₂ lat, co prowadzi do wniosku, że opór musi być równy zeru lub przynajmniej bardzo mały [7]. Opór elektryczny nadprzewodnika okazuje się zasadniczo równy zeru przy prądach o niskich, radiowych częstościach. Z drugiej strony w przypadku wysokich częstości opór ten jest taki sam jak w stanie normalnym i nie zależy wyraźnie od temperatury. Zjawisko to zaobserwowano po raz pierwszy [8] mierząc zdolność odbijającą ołowiu i cyny dla fal o długości 10 μ , co odpowiada energii 10⁻¹ eV. (Pomiar zdolności odbijającej dostarcza informacji odnośnie do oporu elektrycznego powierzchniowej warstwy metalu.)

Rezultaty te prowadzą do wniosku, że powinna istnieć przerwa energetyczna w rozkładzie poziomów dostępnych elektronom nadprzewodnika, oraz że w temperaturach niskich poziomy leżące poniżej tej przerwy powinny być niemal wszystkie wypełnione przy całkowitym niewypełnieniu poziomów leżących powyżej. W związku z tym jedynie te fotony mogą być zaabsorbowane,

które niosą energię zdolną wzbudzić elektron do stanu leżącego powyżej przerwy energetycznej. (Proces taki nazywa się często wewnętrznym efektem fotoelektrycznym.) Pomiary przepuszczalności promieniowania dalekiej podczerwieni przez folie z nadprzewodzącego ołowiu, a także cyny, wskazują na energię tej przerwy rzędu $4kT_c$, gdzie k jest stałą Boltzmana [7]. Daje to energię równą około 10^{-3} eV dla wspomnianych pierwiastków.

Podczas podgrzewania czystego, nienapreżonego metalu do temperatury T_c obserwujemy gwałtowny wzrost oporu do jego wartości w stanie normalnym. Przedział temperatury, w którym ten wzrost obserwujemy jest nadzwyczaj mały, czasami rzędu milistopnia [10]. Wskazuje to [11] na istnienie długozasięgowych korelacji elektronów w nadprzewodniku, krótkozasięgowe korelacje bowiem są związane z fluktuacjami, które prowadziłyby do rozmycia wspomnianego przedziału. Oszacowany z obliczeń oparty na takiej koncepcji zasięg korelacji, zwany też długością koherencji, wynosi ok. 10^{-4} cm [11].

Jeżeli oziębiać elipsoidalną próbkę czystego metalu poniżej jego temperatury krytycznej w polu magnetycznym, zostanie ono wewnątrz niej wygaszone wszędzie z wyjątkiem cienkiej warstwy powierzchniowej, której grubość nazywa się głębokością penetracji [12]. Zjawisko to nosi nazwę efektu Meissnera—Ochsenfelda lub efektu Meissnera. Zwiększenie natężenia pola powyżej pewnej wartości, zwanej natężeniem krytycznym H_c , prowadzi do przejścia metalu w stan normalny. (Przejście to rozpoczyna się zwykle przy niższym natężeniu, określonym przez kształt i orientację próbki w polu [3].) Bardeen [13] pokazał, jak pojęcie przerwy energetycznej pozwala wyjaśnić efekt Meissnera, niestety jego rozumowanie jest zbyt skomplikowane, by mogło być tutaj powtórzone.

Pippard stwierdził, że zanieczyszczona cyna posiada większą głębokość penetracji niż cyna czysta [11]. Fakt ten pomógł mu skonstruować fenomenologiczną teorię, która okazała się później wyraźnie zgodna z teorią Bardeena. Pippard wykazał, że jego badania potwierdzają teorię dla zasięgu korelacji rzędu 10^{-4} cm.

B. Własności termodynamiczne

Stwierdzono, że nadprzewodzące metale posiadają charakterystyczne ciepło elektronowe C_{es} , zachowujące się w przybliżeniu jak $C_{es} = a \exp(-bT/T_c)$, gdzie a i b są wielkościami stałymi, niezależnymi od temperatury, różnymi dla różnych metali. Stwierdzono, że b leży w przedziale $1,5—2,0 T_c$ dla wszystkich nadprzewodników. Eksponencjalna zależność C_{es} od temperatury i znajomość wielkości b pozwala wyznaczyć energię przerwy energetycznej; dla podanych wyżej wartości wynosi ona $3,0—4,0 kT_c$.

Zaobserwowano, że przejście w stan nadprzewodnictwa w zerowym polu magnetycznym jest przejściem drugiego rzędu, tzn. żadne ciepło właściwe nie jest z nim związane [16]. Prowadzi to do wniosku, że szerokość przerwy energetycznej powinna zależeć od temperatury i maleć do zera, gdy T rośnie do T_c .

Wtedy bowiem elektrony poprzednio wzbudzone termicznie do stanów powyżej przerwy energetycznej powinny zmniejszyć swoją energię, co prowadzi do wydzielania się ciepła.

Odkrycie faktu, że temperatura krytyczna zależy od masy izotopowej dostarczyło niezwykle ważnej przesłanki dla teoretyka [17, 18]. Stwierdzono mianowicie, że dla próbek tego samego pierwiastka, lecz o różnych masach izotopowych M , T_c jest proporcjonalne do $M^{-1/2}$ (są jednak dwa wyjątki — p. IV). Zależność tę nazwano efektem izotopowym. Prowadzi on do wniosku, że drgania siatki (fonony) odgrywają w zjawisku nadprzewodnictwa rolę zasadniczą; mianowicie izotop o nieskończenie wielkiej masie M miałby $T_c = 0$. Ponieważ nadprzewodnictwo jest przede wszystkim zjawiskiem elektrycznym, oddziaływanie elektron — fonon musi odgrywać w nim rolę centralną. Już nieco wcześniej, niż stwierdzono istnienie efektu izotopowego, sugerowano [20] możliwość istnienia związku pomiędzy takim właśnie oddziaływaniem, a zjawiskiem nadprzewodnictwa.

C. Własności siatki

Przejście do stanu nadprzewodnictwa nie wpływa zasadniczo na zmianę sieci krystalicznej [21]. Różne nadprzewodniki mają podobne własności niezależne od typu symetrii sieci [3]. Rozważaliśmy już niektóre przykłady takiego podobieństwa, np. fakt, że szerokość przerwy energetycznej wynosi około $3-4 kT_c$ dla wszystkich nadprzewodników. Prowadzi to do wniosku, że szczegóły struktury krystalicznej nie grają żadnej roli, jeśli posługiwać się zmiennymi zredukowanymi, np. $t = T/T_c$, $h = H/H_c$ itp.

Tłumienie drgań siatki, obserwowane przy pomiarach osłabienia ultradźwiękowego, gwałtownie maleje wraz z obniżaniem temperatury poniżej T_c . Tłumienie to należy przede wszystkim przypisać pochłanianiu energii kosztem wzbudzenia elektronów, a zależność od temperatury jest dalszym potwierdzeniem istnienia przerwy energetycznej w widmie poziomów dostępnych elektronom.

III. Teoria Bardeena, Coopera i Schrieffera

Istnienie efektu izotopowego wskazuje na ścisły związek zjawiska nadprzewodnictwa z oddziaływaniem elektron — fonon. Twórca teorii stoi więc przed problemem pokazania analitycznego związku pomiędzy tym oddziaływaniem, a istnieniem przerwy energetycznej o wielkości rzędu obserwowanej. Związek ten powinien też prowadzić do obserwowanej zależności tej wielkości od temperatury. Teoria ta powinna też wskazywać na istnienie długozasięgowych korelacji i w ten sposób wykazywałaby przynajmniej jakościową zgodność z wyni-

kami doświadczenia opisanymi powyżej. Szczegóły budowy sieci krystalicznej, jako nie najbardziej istotne, zostały pominięte przez teorię [2] posługującą się uproszczonym modelem, w którym elektrony poruszają się w ośrodku o ciągłym rozkładzie ładunku dodatniego. Rozkład ten jest również jednorodny, a istniejące w nim fluktuacje reprezentują fonony. Zgodnie z tymi i innymi uproszczeniami wprowadza się przybliżony hamiltonian. Funkcje falowe stanu podstawowego i stanów wzbudzonych uzyskuje się metodą wariacyjną, posługując się przy tym tzw. funkcją próbną zgodnie z koncepcją Coopera [23], który wykazał, że w wypadku istnienia przyciągania pomiędzy elektronami będą one dążyły do łączenia się w pary. W stanie podstawowym nadprzewodnika dostępne elektronom stany są połączone w pary, z których każda jest albo zajęta, albo pusta. Elektrony zajmujące parę stanów mają spiny skierowane przeciwnie, a całkowity pęd każdej z par jest taki sam i równy zeru w wypadku, gdy nadprzewodnik nie przewodzi prądu. Wspomniane długozasięgowe korelacje są zatem wynikiem łączenia się pędów w pary. (W obecności zanieczyszczeń będzie to nieco bardziej skomplikowane, lecz w dalszym ciągu łączenie w pary będzie się odbywać pomiędzy stanami sprzężonymi przez operację odrócenia czasu [24].) W celu rozdzielenia którejkolwiek z par należy dostarczyć jej pewnej energii, która średnio na jedną parę będzie właśnie równa energii przerwy. Wzbudzenie termiczne w wyższych temperaturach spowoduje powstanie pewnej liczby elektronów swobodnych.

W zasadzie już po uzyskaniu funkcji falowych można określić własności metalu, a ponieważ te funkcje nie są skomplikowane, własności te można wyznaczyć dokładnie.

W oryginalnej pracy podano wyliczenia wielkości i zależności przerwy energetycznej od temperatury, natężenia krytycznego pola i charakterystycznego ciepła elektronowego jak również wyjaśniono szczegółowo efekt Meissnera. W obliczeniach pojawiają się trzy parametry, T_c , prędkość Fermiego i charakterystyczne ciepło elektronowe w stanie normalnym T , które nie są wyznaczone teoretycznie, lecz dopasowane z doświadczenia w każdorazowym zastosowaniu teorii do konkretnego nadprzewodnika. Tylko jeden z tych parametrów, T_c , jest ściśle związany ze stanem nadprzewodnictwa; teoria Bardeena, Coopera i Schrieffera jest więc w tym sensie teorią jednoparametrową. Najbardziej podówcześnie uderzające dowody na słuszność tej teorii mogą być zebrane w następujących pięciu punktach:

1. Teoria przewiduje szerokość przerwy energetycznej $3,5 kT_c$ w temperaturze 0°K , co jest w dobrej zgodzie z wartościami doświadczalnymi, które leżą w przedziale $3-4 kT_c$.

2. Szerokość przerwy energetycznej dąży do zera, gdy T zmierza do T_c .

3. Zależność charakterystycznego ciepła elektronowego od temperatury zgadza się z zależnością wyznaczoną doświadczalnie.

4. Wielkość i zależność od temperatury natężenia pola krytycznego są zgodne z doświadczeniem. Nie dają one jednak potwierdzenia teorii niezależnej od pomiarów ciepła właściwego. Natężenie krytyczne H_c i charakterystyczne

ciepło elektronowe na jednostkę objętości w stanie nadprzewodnictwa i w stanie normalnym C_{es} i C_{en} są ze sobą związane relacją [3]:

$$C_{es} - C_{en} = \frac{T}{4\pi} \frac{d}{dT} \left(H_c \frac{dH_c}{dT} \right).$$

5. Dane doświadczalne potwierdzają obliczone wielkości i zależność głębokości penetracji od temperatury [25].

Teoria wyjaśnia też brak oporu elektrycznego. Rozpraszany na zaburzeniach struktury sieci lub fononach elektron otrzymać musi wystarczającą energię, aby „przeskoczyć“ przerwę energetyczną, tzn. aby para została rozerwana. Przechodząc do stanu niższego łączy się z innymi, tworząc parę o takim samym pędzie jak poprzednio, a zatem takie rozpraszanie nie ma żadnego wpływu hamującego na prąd.

Efekt izotopowy może być również uwzględniony przez tę teorię, jest on jednak raczej jednym z jej założeń aniżeli jej wynikiem.

Szerszy opis teorii można znaleźć w pracy Coopera [26].

IV. Doświadczenia wykonane po powstaniu teorii

A. Wyniki potwierdzające teorię

Zależność przerwy energetycznej od temperatury określić można z pomiarów osłabienia ultradźwiękowego [27], absorpcji mikrofalowej [28] i przenikania elektronów z normalnego lub nadprzewodzącego metalu do metalu nadprzewodzącego przez cienką płytkę izolującą [29], a rezultaty tych doświadczeń dostarczają dobrego dowodu na słuszność teorii. Gęstość stanów elektronowych może być wyznaczona wprost z danych doświadczeń przenikania [30], natomiast szerokość przerwy energetycznej w temperaturze zera absolutnego traktuje się jako parametr do dopasowania.

Pomiary zależności relaksacji jądrowej od temperatury dla glinu w stanie nadprzewodnictwa [31] nie tylko potwierdzają teorię, ale ponadto dostarczają dowodu na łączenie się spinów w pary.

Najnowsze eksperymenty potwierdzają też, że strumień pola magnetycznego przechodzącego przez pętlę z drutu w stanie nadprzewodnictwa jest skwantowany w jednostkach $hc/2e$, gdzie c jest prędkością światła, a e ładunkiem elementarnym [32, 33]. Wynik ten przeczy przewidywaniom [24], że jednostka ta wynosi hc/e , potwierdza jednak przewidywania teorii nadprzewodnictwa [35], jeśli chodzi o łączenie się elektronów w pary. Teoria przewiduje też [36], że w wypadku, gdy grubość pętli nie jest duża w porównaniu do głębokości penetracji, jednostka kwantowania jest nieco mniejsza niż $hc/2e$, co potwierdza się w jednym z eksperymentów [33].

B. Wyniki wskazujące na konieczność poprawienia teorii w szczegółach

Pomiary temperatury krytycznej rutenu wykazały, że efekt izotopowy, jeżeli w ogóle występuje, to najwyżej w 10% w stosunku do efektu oczekiwanego [37]. Ten sam przypuszczalny brak efektu izotopowego zauważono w osmie [38]. Ten brak efektu w dwu metalach tłumaczy się obecnie na dwa sposoby; z jednej strony uwzględniając bardziej szczegółowo odpychanie kulombowskie elektronów między sobą [39], z drugiej przypuszczając, że odpowiedzialne za nadprzewodnictwo przyciąganie nie jest wynikiem oddziaływania elektron — fonon, lecz jakiegoś innego efektu [40]. (Efekt izotopowy zgodny z przewidywaniem obserwuje się w ołowiu, cynie i rtęci.)

Pomiary osłabienia ultradźwiękowego w cynie pokazują, że szerokość przerwy energetycznej jest anizotropowa i zmienna w granicach do ok. 25%, zależnie od kierunku prędkości elektronu [41, 42]. Wynik ten można wyjaśnić jedynie uwzględniając w teorii efekt struktury krystalicznej.

Teoria przewiduje też, że podatność paramagnetyczna powinna maleć do zera wraz z obniżaniem temperatury do zera absolutnego w związku z łączeniem się spinów w pary. Pomiary przesunięcia Knighta w rtęci [43] i cynie [44] potwierdzają te przewidywania tylko w 25%. Ta poważna rozbieżność może być związana z małymi rozmiarami próbki. Efekty te trudno uwzględnić rachunkowo na podstawie teorii, niemniej problem ten podjęto w kilku pracach [45—47].

Istnienie przerwy energetycznej prowadzi do wniosku, że powinien istnieć próg absorpcji elektromagnetycznej i tylko fotony posiadające wyższą energię mogłyby być zaabsorbowane. Stwierdzono, że ołów, rtęć i stop ołowiu z 10% dodatkiem talu pochłaniają fotony o energii nieco niższej niż próg [48, 49]. Fakt ten nie został dotychczas wytłumaczony, przypuszcza się jednak, że jest on związany z anomalną zależnością natężenia krytycznego pola od temperatury dla ołowiu [50] i rtęci [51], której przyczyny również nie są jasne. Dziwne zachowanie się tych dwu metali może wiązać się z faktem, że ich temperatury krytyczne są większe w porównaniu do temperatur Debye'a niż w przypadku któregośkolwiek innego nadprzewodnika.

V. Wnioski

Teoria Bardeena, Coopera i Schrieffera niezwykle trafnie zinterpretowała w sposób ilościowy wyniki wielu różnorodnych eksperymentów; wydaje się jednak, że korzystne byłoby uwzględnienie w niej efektów związanych ze skończonymi rozmiarami próbki i anizotropią krystaliczną. Poprawki te nie zmieniłyby przypuszczalnie zasadniczych cech teorii. Ołów i rtęć zdają się wymagać specjalnego opracowania, prawdopodobnie w związku z niskimi temperaturami Debye'a. Brak efektu izotopowego w osmie i rutenie może

sugerować, że albo istnieje oddziaływanie inne niż elektron-fonon, odpowiedzialne za stan nadprzewodnictwa, albo też odpychanie kulombowskie elektronów wymaga dokładniejszego uwzględnienia.

Autor jest wielce zobowiązany J. Bardeenowi, J. R. Schriefferowi i D. Pinesowi oraz M. Tinkhamowi za wiele interesujących dyskusji. Pragnąłby również wyrazić wdzięczność J. D. Jacksonowi i E. Luscherowi za pomoc w wyborze odpowiedniej literatury.

Tłumaczył Jacek Irlík

Literatura

- [1] H. K. Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, Nr 119b (1911).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108**, 1175 (1957).
- [3] D. Shoenberg, *Superconductivity*, Cambridge University Press, New York 1952.
- [4] M. A. Biondi, A. T. Forrester, M. P. Garfunkel, C. B. Satterthwaite, *Rev. Mod. Phys.*, **30**, 1109 (1958).
- [5] J. Barden, J. R. Schrieffer, *Progress in Low Temperature Physics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1961, Vol. III, s. 170.
- [6] H. A. Boorse, *Amer. J. Phys.*, **27**, 47 (1959).
- [7] J. W. Crowe, *IBM J. Research and Develop.*, **1**, 294 (1957).
- [8] J. G. Daunt, T. C. Keeley, K. Mendelssohn, *Phil. Mag.*, **23**, 264 (1937).
- [9] R. E. Glover, M. Tinkham, *Phys. Rev.*, **110**, 778 (1958).
- [10] W. J. de Haas, J. Woogd, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, Nr 214c (1931).
- [11] A. B. Pippard, *Proc. Roy. Soc.*, **A216**, 547 (1953).
- [12] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften*, **21**, 787 (1933).
- [13] J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **97**, 1724 (1955).
- [14] A. Brown, M. W. Zemansky, H. A. Boorse, *Phys. Rev.*, **92**, 52 (1953).
- [15] B. B. Goodman, *Proc. Phys. Soc.*, **A66**, 217 (1953).
- [16] W. H. Keesom, J. A. Kok, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, Nr 221e (1932).
- [17] E. Maxwell, *Phys. Rev.*, **78**, 477 (1950).
- [18] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, L. B. Nesbitt, *Phys. Rev.*, **78**, 487 (1950).
- [19] B. Serin, *Progress in Low Temperature Physics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1955, Vol. I, s. 138.
- [20] H. Fröhlich, *Phys. Rev.*, **79**, 845 (1950).
- [21] W. H. Keesom, H. K. Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, Nr 174b (1924).
- [22] H. E. Bömmel, *Phys. Rev.*, **96**, 220 (1954).
- [23] L. N. Cooper, *Phys. Rev.*, **104**, 1189 (1956).
- [24] P. W. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, 26 (1959).
- [25] D. Shoenberg, *Proc. Roy. Soc.*, **A17**, 49 (1940).
- [26] L. N. Cooper, *Amer. J. Phys.*, **28**, 91 (1960).
- [27] R. W. Morse, H. V. Bohm, *Phys. Rev.*, **108**, 1094 (1957).
- [28] M. A. Biondi, M. P. Garfunkel, *Phys. Rev.*, **116**, 853 (1959).
- [29] J. Giaever, K. Megerle, *Phys. Rev.*, **122**, 1101 (1961).
- [30] J. Bardeen, *Phys. Rev. Letters*, **6**, 57, (1961).
- [31] L. C. Hebel, C. P. Slichter, *Phys. Rev.*, **107**, 901 (1957).
- [32] B. S. Deaver, W. M. Fairbanks, *Phys. Rev. Letters*, **7**, 43 (1961).
- [33] R. Doll, M. Näbauer, *Phys. Rev. Letters*, **7**, 51 (1961).
- [34] F. London, *Superfluids*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1952, s. 152.
- [35] N. Byers, N. Yang, *Phys. Rev. Letters*, **7**, 46 (1961).

- [36] J. Bardeen, Phys. Rev. Letters, **7**, 162 (1961).
- [37] T. H. Geballe, B. T. Matthias, G. W. Hull, E. Corenzwit, Phys. Rev. Letters, **6**, 275 (1961).
- [38] T. H. Geballe, B. T. Matthias (nieopublikowane).
- [49] J. C. Swihart, Phys. Rev., **116**, 45 (1959).
- [40] D. S. Falk, R. A. Ferrell, Bull. Amer. Phys. Soc., **7**, 324 (1962).
- [41] R. W. Morse, T. Olsen, J. D. Gavenda, Phys. Rev. Letters, **3**, 15 (1959).
- [42] P. A. Pezuglyi, A. A. Galkin, A. P. Korylyuk, Soviet Phys. — JETP, **9**, 1388 (1959).
- [43] F. Reif, Phys. Rev., **106**, 208 (1957).
- [44] G. M. Androes, W. D. Knight, Phys. Rev., **121**, 779 (1961)
- [45] P. C. Martin, L. P. Kadanoff, Phys. Rev. Letters, **3**, 322 (1959).
- [46] J. R. Schrieffer, Phys. Rev. Letters, **3**, 323 (1959).
- [47] P. W. Anderson, Phys. Rev. Letters, **3**, 325 (1959).
- [48] D. M. Ginsberg, P. L. Richards, M. Tinkham, Phys. Rev. Letters, **3**, 337 (1959).
- [49] D. M. Ginsberg, J. D. Leslie (w druku).
- [50] D. L. Decker, D. E. Mapother, R. W. Shaw, Phys. Rev., **112**, 1888 (1958).
- [51] D. K. Finnemore, D. E. Mapother, R. W. Shaw, Phys. Rev., **118**, 127 (1960).

W. L. Ginzburg

Co potwierdzają pomiary grawitacyjnego przesunięcia częstości ? *

Dopiero trzy lata temu udało się zupełnie pewnie zmierzyć grawitacyjne przesunięcie częstości (zmierzyć ciężar fotonów), chociaż zjawisko to było przewidziane jeszcze przez Einsteina w 1907 r. Pomiar grawitacyjnego przesunięcia częstości (częściej mówią o przesunięciu ku czerwieni, mając na uwadze przesunięcie linii w widmie Słońca i gwiazd) uważa się za jedną z dróg sprawdzenia teorii względności. Jednak w związku z doświadczeniami Pounda i in. [1], pojawiły się w literaturze wypowiedzi o tym, że doświadczenia te, właściwie nie wnoszą nic nowego i nie sprawdzają ogólnej teorii względności. Taki właśnie punkt widzenia wypowiedziany jest jasno, na przykład, w artykule Smorodinskiego [3], opublikowanym niedawno *Uspiechach Fizycznych Nauk*, (w artykule tym wskazuje się na to, że doświadczenia „nic, oprócz prawa zachowania energii nie potwierdzają“).

Wydaje mi się, że podobny wniosek jest niesłuszny, a doświadczenia Pounda i in. rozwiązują to i właśnie to zadanie, które było postawione jeszcze przez Einsteina w 1907, a potem w bardziej pełnej postaci w 1911 r.¹ i posiada prosty związek z ogólną teorią względności.

Pytanie było sformułowane przez Einsteina z właściwą mu wyrazistością i jasnością [4].

„Teoria względności doprowadziła do wniosku, że masa bezwładna ciała rośnie z zawartością energii; jeżeli przyrost energii wynosi E , to przyrost masy bezwładnej równy jest E/c^2 , gdzie c — prędkość światła. Czy temu przyrostowi masy bezwładnej odpowiada także przyrost masy ciężkiej? Jeżeli nie, to ciało w jednym i tym samym polu ciężkości spadałoby z różnym przyspieszeniem, w zależności od zawartości energii ciała. Tak zadawalający wynik teorii względności, według którego prawo zachowania masy mieści się w prawie zachowania energii, okazałoby się niesłuszne, bo w takim przypadku dla masy bezwładnej należałoby odrzucić prawo zachowania masy w jego starym sformułowaniu, a dla masy ciężkiej pozostałoby ono słuszne. Wniosek ten należy uważać za bardzo nieprawdopodobny. Z drugiej strony, zwykła teoria względności nie

* Przekładu dokonano za zgodą Wydawcy z czasopisma *Uspiechi Fizycznych Nauk*, **81**, 739, (1963).

¹ Praca Einsteina z 1911 r. [4] nie tylko szczegółowo i całkowicie oświetla zagadnienie, ale i bardziej jest dostępna (przekład rosyjski). Dlatego będziemy powoływać się na tę pracę, a nie na poprzedni artykuł [2].

daje ani jednego argumentu, z którego można by wywnioskować, że ciężar ciała zależy od zawartości energii w tym ciele. Ale my pokażemy, że z naszej hipotezy o równoważności układów K i K' ciężkość energii wpływa jako konieczny wniosek“.

We wspomnianym tutaj układzie K , będącym w spoczynku względem układu inercyjnego, istnieje jednorodne pole ciężkości (przyśpieszenie siły ciężkości g), a układ K' jest równomiernie przyśpieszony względem układów inercyjnych bez pola ciężkości (przyśpieszenie układu K' równe jest $-g$). Hipoteza o równoważności, tj. całkowitym fizycznym równouprawnieniu układów K i K' stanowi treść „zasady równoważności“ (z ogólnej teorii względności wiadomo, że zasada ta nosi lokalny charakter; stosuje się ona tylko do dostatecznie małego przestrzenno-czasowego obszaru; patrz w związku z tym [5, 6]).

Z zasady równoważności, jeżeli wykorzystać także szczególną teorię względności i prawo zachowania energii w układzie K' wynika, że zmiana masy ciężkiej

$$\Delta m_e = \Delta m_b = \frac{\Delta E}{c^2},$$

gdzie Δm_e i ΔE — odpowiednio zmiany masy bezwładnej i energii ciała. Właśnie to pokazał Einstein, który w tej — ze pracy [4] otrzymał wzór dla grawitacyjnego przesunięcia częstości

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{\Delta \varphi}{c^2}$$

sposobem niezależnym (w tym sensie, że nie były przy tym wykorzystane stosunki energetyczne). Faktycznie chodzi jednak o jedno i to samo zjawisko. Jeżeli światło (pakiet falowy) o energii E posiada masę ciężką E/c^2 , to zmiana tej energii E przy przechodzeniu od punktu o potencjale $\varphi_2 = \varphi_1 - \Delta\varphi$ do punktu o potencjale φ_1 równa się

$$\Delta E = \frac{E}{c^2} \Delta\varphi.$$

Pozostaje tylko związać energię E z częstością światła ν . Jeżeli odwołać się do relacji kwantowych, to $E = h\nu$ i od razu otrzymuje się wskazany wzór na $\Delta\nu$. W tym względzie wykorzystanie obrazu kwantowego jak i w wielu innych analogicznych przypadkach (patrz na przykład [7]) jest wygodne i przy rozwiązywaniu zadań klasycznych (stała Plancka h znika). Można jednak z takim samym powodzeniem wykorzystać prawo zachowania energii i pędu w postaci klasycznej, ale oprócz tego związać E z ν , uwzględniając to, że przy powolnej zmianie parametrów stosunek $E/\nu = \text{const}$ (niezmiennik adiabatyczny).

A więc, wystarczy przyjąć zasadę równoważności lub stosunek

$$\Delta m_e = \frac{\Delta E}{c^2}$$

ażeby otrzymać wzór dla grawitacyjnego przesunięcia częstości w omawianym tu pierwszym przybliżeniu względem φ/c^2 . Twierdzenie odwrotne jest nieprawdziwe: masa ciężka światła mogła by równać się zeru, a grawitacyjne przesunięcie częstości pojawiało by się, na przykład, jeżeli masa bezwładna m_b zależała od potencjału grawitacyjnego φ . To ostatnie zakłada się właśnie w niezmienniczej względem transformacji Lorentza (i w tym sensie całkowicie konsekwentnej) teorii ciężenia Nordströma [8, 9]. Jednak w tej teorii promienie światła w polu grawitacyjnym Słońca zupełnie nie odchylają się, w przeciwieństwie do ogólnej teorii względności i do obserwacji.

Już z powiedzianego powyżej wynika, że na podstawie jednego tylko prawa zachowania energii, bez żadnych założeń co do związku m_c z E lub wpływu pola grawitacyjnego na m_b , dojście do słusznego wyrażenia dla grawitacyjnego przesunięcia częstości jest niemożliwe. To wynika oczywiście i z artykułu [3], w którym różnica energii dwóch stanów jądra, znajdującego się na wysokości H nad ziemią, uważa się równą

$$\Delta mc^2 \left(1 + \frac{gH}{c^2} \right).$$

Ale w takim przypadku z góry przyjmuje się właśnie to, co należy udowodnić w doświadczeniach przy pomiarze grawitacyjnego przesunięcia częstości.

Jeżeli przyjąć, że różnica energii (masy bezwładnej) stanu układu (atomu, jądra itp.) nie zależy od położenia i, jak należy się spodziewać, od wartości potencjału w danym punkcie, co wynika z istniejącej teorii i przyjmuje się w [3], to doświadczenia Pounda i in. wykazują istnienie równoważnej masy ciężkiej

$$\Delta m_c = \frac{\Delta E}{c^2}$$

u wzbudzonych jąder i fotonów. Wniosek ten, jest co prawda w znacznej mierze oczywisty [10] na podstawie doświadczenia Eötvös'a z masami o różnym składzie chemicznym (doświadczenia te były niedawno powtórzone z rezultatem [11] $(m_c - m_b)/m_b < 10^{-10}$). Ponadto, już sam fakt, że przesunięcia grawitacyjnego częstości nie udało się pewnie (choćby z dokładnością 10%) zmierzyć przez całych 53 lata od pracy Einsteina [2], chyba nie pozostawia wątpliwości co do celowości doświadczeń Pounda i in.

Tak czy inaczej, sens podobnych doświadczeń był zupełnie jasny jeszcze wtedy, kiedy ogólna teoria względności była sformułowana w konsekwentnej postaci [12]. Dlatego też nigdy nie powstało przypuszczenie, że pomiar grawitacyjnego przesunięcia częstości może doprowadzić do sprawdzenia równań pola grawitacyjnego w pewnym przybliżeniu, leżącym za granicami bezpośredniego zastosowania zasady równoważności (w szczególności, za pomocą pomiaru częstości nie można ustalić faktu krzywizny przestrzeni). Ponieważ

zasada ta przyjęta jest za podstawę teorii, potwierdzenie jej z całą pewnością, może zarazem być uważane i za sprawdzenie samej ogólnej teorii względności. Inna sprawa, że grawitacyjne przesunięcie częstości „nie jest krytyczne“ w tym sensie, że otrzymuje się je (w pierwszym przybliżeniu względem $\varphi(c^2)$ w różnych innych grawitacyjnych teoriach [13, 14], różnych od ogólnej teorii względności, niekiedy nawet nie będących w zgodzie z zasadą równoważności [8, 9]. Tutaj jednak wprost spotykamy się z dobrze znaną „niesymetrią“ między zaprzeczeniem i potwierdzeniem jakichkolwiek naukowych teorii przyrodniczych (patrz w szczególności [14, 15]). Konkretnie, niezachowanie wzoru

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta\varphi}{c^2},$$

niewątpliwie zaprzeczyłoby ogólnej teorii względności i chociażby dlatego jest celowe sprawdzenie tego stosunku. Ale potwierdzenie tego wzoru, jak i innych oddzielnie rozpatrywanych wniosków teorii, jeszcze nie dowodzi jej słuszności, bowiem ten wzór może być wynikiem również innych teorii².

Zatrzymamy się jeszcze na dwóch zagadnieniach poruszonych w artykule [3]. W artykule tym wskazuje się, że „w ogólnej teorii względności konieczne jest posługiwanie się zegarami kwantowymi — okoliczność, wskazująca na głęboki związek między geometrią i kwantami (por. Wigner [9])“⁴. Z artykułu Wignera [17] wynika jednak według mnie przeciwny wniosek: w rezultacie analizy możliwości pomiarów w ogólnej teorii względności Wigner dochodzi do wniosku, że „zegar jest istotnie obiektem niemikroskopowym“ i że „rzeczywiście niemikroskopowa natura podstawowych tez ogólnej teorii względności wydaje się być nieunikniona“. Przeniesienie poglądów ogólnej teorii względności na mikroskopowy (kwantowy) obszar rzeczywiście związane jest z trudnościami i niejasnymi momentami, ale to tylko dodatkowo potwierdza makroskopowy charakter tej teorii. W obszarze niekwantowym żadnych zasadniczych trudności w zagadnieniu o pomiarze interwału lub innych wielkości, o ile wiadomo, nie ma³. Tylko ta ostatnia okoliczność czyni ogólną teorię względności teorią konsekwentną. Nie mówimy już o tym, że stała Plancka h w ogólnej teorii względności nie figuruje, co daje formalną podstawę do uważania teorii jako niekwantowej.

² Według Bergmanna [16] sam Einstein uważał, że szczególnie jest ważny w ogóle nie pomiar trzech tak zwanych „krytycznych zjawisk“ (grawitacyjnego przesunięcia częstości, odchylenia promieni świetlnych w polu Słońca i obrotu peryhelium planet), lecz możliwie bardziej dokładne ustalenie równości $m_b = m_c$. Pod tym względem każde dokładniejsze określenie rezultatów Eötvös'a jest interesujące, a odpowiednie doświadczenia mogą być rozpatrywane jako metoda sprawdzenia ogólnej teorii względności.

³ W szczególności, grawitacyjne przesunięcie częstości można zmierzyć przy pomocy klasycznego obwodu drgającego. Jeżeli mierzone przesunięcie grawitacyjne częstości jest dostatecznie duże, a to w zasadzie jest zupełnie możliwe, to przy wykorzystaniu obwodu nie powstaną żadne trudności, związane z wprowadzeniem przybliżonej odpowiedności i w ogóle z cechowaniem obwodów, rozmieszczonych w różnych punktach i służących do pomiaru częstości.

Ostatnia uwaga, która mi się wydaje na miejscu, dotyczy odchylenia promieni świetlnych w polu Słońca. Odpowiednie odchylenie jest równe ⁴

$$\alpha = \frac{4\kappa M_{\odot}}{c^2 R}$$

(κ — stała grawitacyjna, R — najmniejsza odległość od promieni do środka Słońca) i jest efektem rzędu $1/c^2$, świadczącym o krzywiznie przestrzeni. Zagadnienie polega na tym, że wymieniony rezultat nie wynika z zasady równoważności w połączeniu ze szczególną teorią względności, ponieważ zagadnienie traktuje o całkowym zjawisku niezależnym od wyboru układu odniesienia (w nieskończoności metryka uważana jest za Galileuszową). Fakt ten był podkreślany przez samego Einsteina (patrz [19], str. 85), ale niedawno w literaturze pojawiły się odmienne poglądy, bezkrytycznie powtórzone i w moim artykule [14]. Pomimo wspomnianego już ogólnego argumentu (całkowity charakter zjawiska), można przekonać się z artykułów [6, 20] o niemożliwości objaśnienia odchylenia promieni o kąt α w oparciu o zasadę równoważności.

Zgodność przewidywań teorii z obserwacjami w zastosowaniu do wszystkich trzech „krytycznych zjawisk“, a także szereg innych faktów (dokładniej patrz [14, 15]) daje dodatkowe podstawy do twierdzenia, że ogólna teoria względności spoczywa na wyjątkowo trwałym fundamencie.

Tłumaczył H. Lizurej

Literatura

- [1] R. V. Pound, *Uspiechi Fiz. Nauk*, **72**, 673 (1960).
- [2] A. Einstein, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik*, **4**, 411 (1907).
- [3] J. A. Smorodiński, *Uspiechi Fiz. Nauk*, **79**, 589 (1963).
- [4] A. Einstein, *Ann. Phys. (Germany)*, **35**, 898 (1911).
- [5] W. Pauli, *Teoria otnositielnosti*, Moskwa 1947, § 51.
- [6] R. U. Sexl, *Z. Phys.*, **167**, 265 (1962).
- [7] W. L. Ginzgurg, *Uspiechi Fiz. Nauk*, **69**, 537 (1959).
- [8] G. Nordström, *Phys. Z.*, **13**, 1126 (1912); *Ann. Phys. (Germany)* **40**, 856; **42**, 533 (1913); **43**, 1101 (1914).
- [9] A. Einstein, A. D. Fokker, *Ann. Phys. (Germany)* **44**, 321 (1914); M. v. Laue, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik*, **14**, 163 (1917).
- [10] L. I. Schiff, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **45**, 69 (1959).
- [11] R. Dike, *Uspiechi Fiz. Nauk*, **79**, 333 (1963).
- [12] A. Einstein, *Ann. Phys. (Germany)* **49**, 760 (1916).

⁴ We wspomnianej pracy 1911 r. Einstein otrzymał dwukrotnie mniejsze znaczenie, do którego można dojść (to było zrobione przez Zoldnera w 1801 r.) na podstawie mechaniki klasycznej i stosunku $m_e = m_b$ w zastosowaniu do korpuskuł świetlnych (obliczenie przeprowadzono na przykład w [18]); obliczenia na podstawie mechaniki klasycznej (przy czym w postaci ostatecznej prędkość korpuskuły v zakłada się równą c) w danym przypadku zgadza się z obliczeniami relatywistycznymi, ponieważ idzie o małe odchylenie w kierunku prostopadłym do prędkości cząstki (fotonu).

- [13] S. J. Whitrow, G. E. Morduch, *Nature*, **188**, 790 (1960).
- [14] W. L. Ginzburg, w zb. *Einstein i rozwicie fiziko-matematycznej mysli*, Izdwo AN SSSR, 1962, str. 117.
- [15] W. L. Ginzburg, *Proc. Intern. Conf. on Relativistic Theories of Gravitation*, Warsaw 1962.
- [16] P. G. Bergmann, *Proc. Intern. Conf. on Relativistic Theories of Gravitation*, Warsaw 1962.
- [17] E. Wigner, *Rev. Mod. Phys.*, **29**, 255 (1957).
- [18] W. L. Ginzburg, *Uspiechi Fiz. Nauk*, **59**, 11 (1956).
- [19] A. Einstein, *Suszcznosc teorii ontositielnosti*, Moskwa 1955.
- [20] A. Schild, *Phys. Rev.*, **28**, 778 (1960).

Andrzej Trautman

Uniwersytet Warszawski

Galileusza ogólna teoria względności *

Według Arystotelesa ruch miał charakter bezwzględny i ustawał, gdy zanikała wywołująca go przyczyna. Czas spadania ciał na Ziemię miał zależeć od „wielkości“ tych ciał; używając dzisiejszego języka można powiedzieć, że według Arystotelesa czasy spadania ciał z tej samej wysokości powinny być odwrotnie proporcjonalne do ich mas. Najważniejszy wkład Galileusza do podstaw fizyki to obalenie tych poglądów, odkrycie względności ruchu, które później Newton wyraził w postaci prawa bezwładności. Przypisuje się również Galileuszowi wykonywanie doświadczeń polegających na obserwacji spadania rozmaitych ciał z krzywej wieży w Pizie. Obserwacje te miały go przekonać o tym, że gdyby usunąć opór powietrza, to wszystkie ciała spadałyby jednakowo. Inaczej mówiąc, Galileusz odkrył równość masy bezwładnej i ważkiej [1].

Celem referatu jest przedstawienie uogólnienia mechaniki Newtona na przypadek, gdy w całej przestrzeni występuje pole grawitacyjne. Uogólnienie to otrzymuje się analizując znaczenie fizyczne pierwszej zasady dynamiki oraz uwzględniając równość masy bezwładnej i ważkiej. Teoria, która w ten sposób powstaje nieco przypomina teorię grawitacji Einsteina i jest tak naturalnym uogólnieniem mechaniki Newtona, że zwykle nie nadaje się jej odrębnej nazwy [2]. Ze względu na to, że u podstaw tej teorii leży analiza tych założeń mechaniki, które wiążą się z imieniem Galileusza, proponuję, aby nazwać ją ogólną teorią względności Galileusza.

Zastanówmy się nad postulatami mechaniki Newtona, pomijając na razie istnienie grawitacji. Zgodnie z popularnym charakterem tego wykładu rezygnujemy ze ścisłości sformułowań; nietrudno uzupełnić poniższy tekst odpowiednimi założeniami matematycznymi. Czasoprzestrzeń teorii Newtona to czterowymiarowa różniczkowalna (różniczkowalna), której punkty nazywają się zdarzeniami. Według Newtona

I. Istnieje absolutne pojęcie równoczesności zdarzeń, tzn. podział czasoprzestrzeni na klasy równoważności zdarzeń równoczesnych. Zbiór zdarzeń należących do jednej klasy nazywa się przestrzenią; zakłada się, że wszystkie przestrzenie są jednakowe i że:

* Referat wygłoszony 3 kwietnia 1964 r. na posiedzeniu Warszawskiego Oddziału PTF, poświęconym uczczeniu czterechsetnej rocznicy urodzin Galileusza.

II. Przestrzeń jest trójwymiarową przestrzenią euklidesową. Czas to dowolny parametr t numerujący klasy zdarzeń równoczesnych; można go poddawać przekształceniom $t \rightarrow f(t)$. Na mocy (II), w każdej przestrzeni $t = \text{const}$ można wprowadzić kartezjański układ współrzędnych, wektory itd.; jednak dopóki nie powie się czegoś więcej, nie można „uzgodnić“ układów współrzędnych przestrzennych w różnych chwilach czasu. Mechanika zajmuje się ruchami punktów materialnych; obrazem ruchu w czasoprzestrzeni jest krzywa, która ma dokładnie jeden punkt wspólny z każdą klasą zdarzeń równoczesnych; jest jasne, że ruch można opisać przy pomocy funkcji wektorowej czasu, $\vec{r}(t)$. Pierwsza zasada dynamiki mówi, że pewien sposób wyboru czasu oraz wzajemnego położenia układów współrzędnych w różnych chwilach czasu jest szczególnie wygodny do opisu zjawisk mechanicznych. Dokładniej, według pierwszej zasady Newtona

III. 1. Istnieje wyróżniona rodzina ruchów swobodnych i 2. Można wprowadzić czas t (tzn. parametryzację klas zdarzeń równoczesnych) oraz układy współrzędnych kartezjańskich w różnych chwilach czasu w ten sposób, aby ruchy swobodne odbywały się zgodnie z równaniem

$$\ddot{\vec{r}} = 0. \quad (1)$$

Postulat III. 1 należy uzupełnić założeniem, że ruchów swobodnych jest „dużo“, w łatwym do zrozumienia znaczeniu. Układy odniesienia wyróżnione przez III. 2 to układy inercjalne. Z równania (1) wynika, że przekształcenie Galileusza

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{V}t + \vec{r}_0, \quad \vec{V}, \vec{r}_0 = \text{const}, \quad (2)$$

prowadzi od układu inercjalnego do innego układu o tej samej własności. Dysponując pojęciem układu inercjalnego nietrudno sformułować pozostałe założenia dynamiki, w szczególności drugą zasadę Newtona.

Ruchy swobodne to jedna z wielu idealizacji, które się wprowadza w fizyce. Doświadczenie uczy, że jeśli zaniedbać pola grawitacyjne, to w granicach ważności fizyki klasycznej można realizować takie ruchy z dowolną dokładnością. Inaczej jest gdy występuje pole grawitacyjne. Ze względu na równość obu rodzajów masy, wszystkie ciała podlegają siłom grawitacyjnym, nie ma substancji grawitacyjnie obojętnych. Usuwając wszystkie te oddziaływania, które lokalnie można usunąć (biorąc ciała elektrycznie obojętne, wypompowując powietrze z obszaru, gdzie wykonuje się doświadczenia, itd.) otrzymujemy klasę ruchów, które można nazwać spadkami swobodnymi. Najczęściej mamy do czynienia z polem grawitacyjnym izolowanego układu mas, zmierzającym do zera przy oddalaniu się od tych mas (np. pole Słońca). W takich wypadkach do określenia układów inercjalnych można używać spadków swobodnych zachodzących w dużych odległościach od układu mas, tzn. w obszarze, gdzie pole grawitacyjne jest bardzo słabe. Z doświadczenia wynika, że

pole grawitacyjne można wtedy opisać przy pomocy potencjału $\varphi(\vec{r}, t)$ znikającego w nieskończoności,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \varphi = 0, \quad (3)$$

a równania spadków swobodnych są

$$\ddot{\vec{r}} = -\text{grad} \varphi. \quad (4)$$

Niech teraz $\vec{a}(t)$ będzie dowolnym wektorem zależnym od czasu; przekształcenie

$$\vec{r}' = \vec{r} - \vec{a}(t) \quad (5)$$

prowadzi do układu nieinercjalnego (chyba, że $\ddot{\vec{a}} = 0$). Równanie spadku swobodnego (4) przechodzi w

$$\ddot{\vec{r}}' = -\text{grad} \varphi', \quad (6)$$

gdzie

$$\varphi' = \varphi + \ddot{\vec{a}} \cdot \vec{r} + b \quad (7)$$

oraz b oznacza dowolną funkcję czasu. Równanie (6) jest tej samej postaci co (4), ale układ inercjalny, użyty do zapisu (4), jest wyróżniony przez warunek brzegowy (3). Łatwo widać, że jeśli φ spełnia w układzie inercjalnym równanie Poissona

$$\Delta \varphi = 4\pi k \rho \quad (8)$$

to również φ' spełnia w układzie nieinercjalnym \vec{r}' równanie tej postaci, z tą samą gęstością masy ρ .

Przypuśćmy teraz, że mamy do czynienia z nieograniczonym rozkładem mas, tzn. że nie można podać ograniczonego obszaru przestrzeni, na zewnątrz którego ρ znika. Nie można się wówczas spodziewać, aby istniały rozwiązania równania (8) spełniające (3). W takim razie trzeba zrezygnować z wyróżnionej roli układów inercjalnych i uważać za równie dobre wszystkie układy odniesienia, w których równania spadków swobodnych są postaci (4). Inaczej mówiąc, jeśli pole grawitacyjne nie znika nawet asymptotycznie, to nie istnieją ruchy swobodne, które są potrzebne do określenia układów inercjalnych, a zatem samo pojęcie układu inercjalnego traci sens fizyczny. Niektórzy nazywają inercjalnymi wszystkie te układy, w których zachodzi (4) lub (6), ale klasa tych układów jest znacznie obszerniejsza niż klasa układów inercjalnych w zwykłym znaczeniu tego słowa.

Podsumowując, pierwszą zasadę dynamiki można uogólnić w sposób następujący:

III'. 1. Istnieje wyróżniona rodzina ruchów, zwanych spadkami swobodnymi;
2. Można wybrać parametryzację czasu, wprowadzić współrzędne oraz znaleźć funkcję $\varphi(\vec{r}, t)$ taką, że równania spadków swobodnych będą postaci

$$\ddot{\vec{r}} = -\text{grad} \varphi.$$

Układy współrzędnych, o których mowa w III. 2 będziemy nazywali wyróżnionymi. Równanie (5) stanowi najogólniejszą transformację współrzędnych wyróżnionych; można ją nazwać uogólnionym przekształceniem Galileusza; towarzyszy jej przekształcenie (7) potencjału grawitacyjnego φ . Pod wpływem tego przekształcenia zarówno potencjał, jak i jego gradient ulega zmianie, natomiast drugie pochodne potencjału są niezmiennicze. Widać od razu, że na to, aby pole φ można było usunąć przez transformację układu, potrzeba i wystarczy, aby

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k \partial x_l} = 0, \quad k, l = 1, 2, 3.$$

Uogólnioną teorię Newtona stosuje się w kosmologii [2]. Najprostsze założenie, jakie można uczynić o rozkładzie materii we Wszechświecie i o jej ruchu znajduje wyraz w zasadzie kosmologicznej, według której Wszechświat jest wszędzie taki sam, jeśli pominąć lokalne nieregularności. Dokładniej, w teorii Newtona można przyjąć, że średnia gęstość materii zależy tylko od czasu, $\rho = \rho(t)$, a uśrednione pole prędkości w pewnym układzie wyróżnionym jest postaci

$$\vec{v}(\vec{r}, t) = \frac{\dot{R}}{R} \vec{r}, \quad (9)$$

gdzie $R(t)$ jest funkcją czasu. Pole prędkości (9) nie wyróżnia żadnego kierunku ani punktu. Istotnie, punkt materialny (element substratum), którego promień wodzący jest \vec{r}_1 porusza się z prędkością $\vec{v}(\vec{r}_1, t) = \frac{\dot{R}}{R} \vec{r}_1$ względem układu współrzędnych użytego we wzorze (9). Jeśli natomiast wprowadzić układ, względem którego ten punkt spoczywa, to pole prędkości będzie

$$\vec{v}(\vec{r}, t) - \vec{v}(\vec{r}_1, t) = \vec{v}_1(\vec{r}', t) = \frac{\dot{R}}{R} \vec{r}',$$

gdzie

$$\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_1, \quad (10)$$

tzn. będzie tej samej postaci co (9). Oznacza to, że każdy obserwator poruszający się razem z substratum widzi taki sam rozkład prędkości. Ze wzoru (9) łatwo otrzymuje się postać ruchu substratum,

$$\vec{r}(t) = R(t) \vec{r}_0,$$

gdzie \vec{r}_0 jest dowolnym stałym wektorem. Przekształcenie (10) jest zatem uogólnioną transformacją Galileusza. Aby móc uważać różne punkty substratum za równoważne, należy zrezygnować z uprzywilejowanej roli układów inercjalnych i nadać tę godność szerszej klasie układów, które nazwaliśmy tutaj wyróżnionymi.

Wygodnie jest unormować funkcję $R(t)$ tak, aby w chwili czasu t_0 odpowiadającej teraźniejszości było $R(t_0) = 1$; wówczas $\vec{r}(t_0) = \vec{r}_0$. Rozpatrzmy jednostkę masy substratum, która w chwili t_0 znajduje się w jednostkowej odległości od początku układu. Prawo zachowania energii dla tego elementu substratum daje

$$\frac{1}{2} \dot{R}^2 - \frac{kM}{R} = \varepsilon = \text{const}, \quad (11)$$

gdzie

$$M = \frac{4}{3} \pi \rho(t_0).$$

Równanie (11) można rozwiązać, jeśli znana jest obecna średnia gęstość materii $\rho(t_0)$ oraz wielkość stałej Hubble'a $\dot{R}(t_0)$. Friedmann otrzymał równanie tej samej postaci co (11) w oparciu o einsteinowską teorię grawitacji; w teorii tej $-2\dot{t}/R^2$ jest krzywizną przestrzeni $t = \text{const}$ [3].

Literatura

- [1] A. Einstein, L. Infeld, *Ewolucja Fizyki*, PWN, Warszawa 1962.
- [2] O. Heckman, E. Schücking, *Handbuch der Physik*, 53, Springer, Berlin 1959, s. 489.
- [3] A. Einstein, *Istota teorii względności*, PWN, Warszawa 1958.

Kazimierz Antonowicz

Katedra Elektroniki i Fizyki
Ciała Stałego
UMK w Toruniu

Relaksacja o elektronowym rezonansie paramagnetycznym *

Wstęp

Na rezonans paramagnetyczny można patrzeć jak na dział spektroskopii w dziedzinie bardzo długich fal. Główna różnica między spektroskopią w dziedzinie widzialnej i mikrofalową polega na tym, że 1) częstości w całym zakresie mikrofalowym są o kilka rzędów wielkości mniejsze od częstości w dziedzinie widzialnej, a prawdopodobieństwa przejść spontanicznych są proporcjonalne do ν^3 , dlatego w rezonansie paramagnetycznym mamy do czynienia wyłącznie z przejściami wymuszonymi. 2), że współczynniki Einsteina dla przejść dipolowych magnetycznych, z którymi mamy do czynienia w rezonansie paramagnetycznym, są o cztery rzędy wielkości mniejsze w stosunku do przejść dipolowych elektrycznych najczęściej spotykanych w dziedzinie widzialnej. Obie te okoliczności: że są to przejścia dipolowe magnetyczne i tylko wymuszone sprawiają, że efekt jest w zasadzie efektem bardzo słabym. Jeżeli mimo to obserwujemy rezonans paramagnetyczny, to należy to przypisać dwóm korzystnym okolicznościom: wysokiej czułości metod detekcyjnych i ogromnej ilości fotonów, którymi możemy dysponować.

Dla częstości 10^{10} Hz mocy 1 mW odpowiada 10^{20} fotonów na sek. Normalnie używane moce są rzędu 10^2 mW, co odpowiada liczbie 10^{22} fotonów na sekundę. Najsilniejsze źródła światła (pomijając lasery) mogą dostarczyć w ciągu sekundy liczbę fotonów, przypadającą na ten sam przedział częstości o kilkanaście rzędów wielkości mniejszą. Wielka liczba fotonów ma jeszcze inną konsekwencję, mianowicie z relacji nieoznaczoności wynika, że dla dużej liczby fotonów faza drgań staje się dokładnie określona. A wobec tego pole elektromagnetyczne można traktować jak wielkość klasyczną, z czego często korzystamy dla modelowego przedstawienia mechanizmu absorpcji paramagnetycznej.

* Referat wygłoszony na Ogólnopolskiej Konferencji Radiospektroskopii i Elektroniki Kwantowej w Poznaniu 13—15 IV 1964.

Wreszcie stosunek szerokości linii do częstości podstawowej w dziedzinie optycznej jest zawsze bardzo mały, w elektronowym rezonansie paramagnetycznym szerokość linii bywa bliska częstości podstawowej.

Z punktu widzenia spektroskopii, absorpcja paramagnetyczna następuje dzięki przejściom między poziomami zeemanowskimi. Częstość absorbowana ν spełnia związek:

$$E_m - E_{m-1} = g\beta H_0 = h\nu$$

β — magneton Bohra, g — czynnik Landego. g — dla momentu czysto spinowego = 2 i dla momentu czysto orbitalnego = 1. Jeżeli elektron jest związany w atomie lub drobinie, to g przyjmuje wartości od ułamka do kilku jedności.

Przejściami dozwolonymi są przejścia przy $\Delta m = \pm 1$. Przejściom $\Delta m = \pm 1$ odpowiadają drgania kołowe w płaszczyźnie xy , prostopadłej do kierunku stałego pola magnetycznego, wywołującego rozszczepienie zeemanowskie. Wobec tego wektor magnetyczny pola częstości ν powinien być prostopadły do pola H_0 .

W tak postawionym zagadnieniu rozpatrujemy absorpcję paramagnetyczną przez swobodne atomy lub drobinę. W promieniach atomowych mamy taką właśnie sytuację, że atomy lub drobinę można uważać z dobrym przybliżeniem za swobodne. Rabi [1] w 1938 roku zapoczątkował rezonans paramagnetyczny w promieniach atomowych. Charakterystyczną cechą tej metody jest to, że absorpcja paramagnetyczna powoduje zmianę natężenia promienia atomowego, proporcjonalną do liczby aktów absorpcji i detekcja polega na analizowaniu zmian w natężeniu wiązki na skutek przejść między podpoziomami zeemanowskimi. Metoda ta bardzo czuła i bardzo dokładna ma to do siebie, że daje cenne informacje odnośnie do subtelnej struktury drobin, ale nie może być stosowana do układów bardziej złożonych.

Znacznie szerszy zakres zjawisk obejmuje metoda zapoczątkowana przez Zawojkiego [2] w 1944 r., gdzie obserwuje się zmianę natężenia fali elektromagnetycznej po przejściu przez ciało absorbujące. Metoda ta może być stosowana do każdego stanu skupienia. W dalszym ciągu omówione zostaną zjawiska, które obserwujemy przede wszystkim w ciele stałym.

Czasy relaksacji i kształt linii absorpcyjnej

W ciele stałym atomy, a wraz z nimi niesparowane elektrony, ulegają silnym oddziaływaniom zarówno z siecią krystaliczną, jak i między sobą. Oddziaływania te prowadzą do tego, że w równowadze termodynamicznej obsada zeemanowskich poziomów energetycznych podyktowana jest czynnikiem boltzmanowskim.

Jeżeli w pewnym momencie zaczniemy dostarczać do układu energię w formie rezonansowej częstości mikrofalowej, zacznie się absorpcja, a co za tym idzie wzrost obsady wyższych poziomów energetycznych. Jednocześnie na

skutek oddziaływań spin-sieć zacznie się proces odwrotny — powrót do stanu równowagi termodynamicznej. A więc w rezultacie wytworzy się nowy stan równowagi, w którym w ciągły sposób będzie absorbowana energia ze zmiennego pola magnetycznego i zamieniana w ciepło. Jeżeli pojemność cieplna sieci jest dużo większa od pojemności cieplnej układu spinów, stan taki może być stanem trwałym.

Możliwość dobrania takich warunków, żeby ciało paramagnetyczne w ciągły sposób absorbowowało energię elektromagnetyczną jest podstawą metody elektro-nowego rezonansu paramagnetycznego.

Casimir i du Pré [3] wprowadzili pojęcie czasów relaksacji. Według nich proces ustalania się równowagi termodynamicznej można podzielić na dwa procesy, naprzód w układzie spinów zostaje osiągnięta równowaga ze stałą czasową τ' , a następnie z inną stałą czasową τ następuje równowaga w układzie spin-sieć. Taki podział na dwa czasy relaksacji ma jednak sens tylko wtedy, kiedy $\tau' \ll \tau$. Od czasu wprowadzenia przez Blocha [4] czasów relaksacji T_1 i T_2 dla rezonansu jądrowego, gdzie T_1 odpowiada czasowi τ , zaś T_2 odpowiada czasowi τ' , ale są trochę inaczej zdefiniowane, zostały one zapożyczone również do rezonansu elektronowego. Czasy T_1 i T_2 , zdefiniowane przez Blocha przy pomocy szybkości zmian składowych wypadkowego momentu magnetycznego na kierunek pola magnetycznego zewnętrznego i na kierunek doń prostopadły, mają swój sens zawsze, a więc i wtedy kiedy $T_1 = T_2$. T_1 i T_2 określają szerokość linii rezonansowej i jest ona rzędu $\Delta\nu \approx \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}$.

Szerokość linii spotykanych w ciele stałym zmienia się w szerokich granicach od 1000 do 0,1 gaussa. Ogólnie można powiedzieć, że są to linie szerokie. W przypadku braku subtelnej struktury, szerokość i kształt linii są jedynymi źródłami informacji o stosunkach panujących w badanym paramagnetyku.

Funkcję kształtu linii wprowadzamy w następujący sposób: z teorii promieniowania wiadomo, że prawdopodobieństwo przejścia między poziomami m i m' pod wpływem oscylującego pola magnetycznego $H_1 \cos 2\pi\nu t$ równe jest

$$\rho_{mm'} = \frac{8\pi^3}{h^2} |\langle m | \mu_x | m' \rangle|^2 \rho_\nu,$$

gdzie $\langle m | \mu_x | m' \rangle$ element macierzowy składowej momentu magnetycznego cząstki na kierunek zmiennego pola magnetycznego, ρ_ν średnia spektralna gęstość absorbowanej energii elektromagnetycznej. W rozpatrywanym przypadku:

$$\rho_\nu = \frac{H_1^2}{8\pi} g(\nu),$$

gdzie $g(\nu)$ opisuje kształt linii absorpcyjnej oraz spełnia warunek normalizacyjny

$$\int_0^\infty g(\nu) d\nu = 1.$$

Dla porównania obliczeń teoretycznych z doświadczeniem, przyjmuje się dla $g(\nu)$ kształt albo gaussowski

$$g(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1)$$

albo lorentzowski

$$g(\nu) = \frac{\Delta\nu}{2\pi} \frac{1}{(\nu-\nu_0)^2 + \frac{\Delta\nu^2}{4}}, \quad (2)$$

gdzie

$$\nu_0 = \frac{g\beta H_0}{h}, \quad \sigma = \frac{\Delta\nu}{2\sqrt{2\ln 2}}, \quad \Delta\nu - \text{szerokość linii.}$$

W praktyce obserwowane linie mają często kształt, który nie jest ani gaussowski, ani lorentzowski. Spowodowane to bywa, pomijając nasycenie, charakterem oddziaływań.

Charakter oddziaływań zmienia się w bardzo istotny sposób, kiedy przechodzimy od jednej klasy paramagnetyków do innej. Jako przykład można przytoczyć najszerzej i najgruntowniej zbadaną klasę paramagnetyków — kryształy jonowe. Atomy należące do grupy żelaza, palladu, ziem rzadkich i platyny w procesie krystalizacji zachowują niedomknięte powłoki elektronowe i konkretnie:

dla grupy żelaza	od Ti do Cu są to	$3d^n$	elektrony,
grupy palladu	od Zr do Ag	$4d^n$	„
ziem rzadkich	od Ce do Yb	$4f^n$	„
grupy platyny	od Hf do Au	$5d^n$	„

Oddziaływania, które trzeba uwzględnić, są to: oddziaływania spin-spin, spin jądro jonu, przy którym jest elektron, oddziaływania elektryczne, magnetyczne i wymienne między różnymi jonami i w końcu oddziaływanie z zewnętrznym polem magnetycznym. Elektrostatyczne oddziaływania między jonami uśredniają się i wprowadza się pojęcie pola krystalicznego sieci. Pole krystaliczne sieci wywołuje rozszczepienie poziomów energetycznych. Charakter tego rozszczepienia w wysokim stopniu zależy od symetrii pola krystalicznego. Bethe [5] pokazał przy pomocy teorii grup, jak można przewidzieć rozszczepienie w polach o różnej symetrii. Dla rezonansu paramagnetycznego szczególnie ważny jest wniosek wyciągnięty przez Bethego, a będący konsekwencją twierdzenia Kramersa [6], które mówi, że pole elektryczne nie może znieść całkowicie zwyrodnienia poziomów energetycznych układu, który posiada nieparzystą liczbę elektronów. Stąd wniosek, że absorpcję paramagnetyczną można obserwować na jonach, które posiadają niesparowane elektrony. W przeciwnym wypadku, już bez pola magnetycznego, poziomy energetyczne mogą być niezwyrodniałe i tak daleko od siebie położone, że częstości rezonansowe nie będą w dziedzinie mikrofalowej. Kryształy jonowe z reguły mają bogate widmo linii odpowiadających różnym przejściom. Bardziej wyczerpujące dane na ten temat można znaleźć w monografiach i artykułach zbiorczych [7, 8, 9, 10].

Momenty krzywych absorpcji

Znacznie mniej zbadany jest problem kształtu linii absorpcyjnych. Gdybyśmy mogli obliczyć czasy relaksacji, moglibyśmy coś powiedzieć o szerokości linii. Niestety sytuacja w ciele stałym jest zbyt skomplikowana na to, żeby takie rachunki można było przeprowadzić. Zostały natomiast rozwinięte skuteczne metody obliczania momentów krzywych absorpcji. Przez k -ty moment rozumiemy:

$$M_k = \int_0^{\infty} (\nu - \nu_0)^k g(\nu) d\nu. \quad (3)$$

Najważniejsze są drugi i czwarty moment. Drugi moment daje średni kwadrat szerokości linii. Związek momentów z kształtem linii staje się oczywisty, jeżeli do wyrażenia (3) podstawimy za $g(\nu)$ gaussowski kształt linii (1), wtedy po wycalkowaniu otrzymujemy:

$$\begin{aligned} M_2 &= \sigma^2 \\ M_4 &= 3\sigma^3, \end{aligned} \quad (4)$$

jeżeli zaś założymy, że $g(\nu)$ ma kształt lorentzowski (2), to $g(\nu)$ trzeba obciąć dla $\nu - \nu_0 \geq a$ ze względu na zbieżność całki i po wycalkowaniu otrzymujemy:

$$\begin{aligned} M_k &= \frac{a\Delta\nu}{\pi} \\ M_4 &= \frac{a^3\Delta\nu}{3\pi}. \end{aligned} \quad (5)$$

W ten sposób widać, że drugi i czwarty moment mają prosty związek z szerokością linii.

Metody rachunkowe wyliczania momentów, zapoczątkowane przez Van Vlecka [11], zostały przez innych autorów [12, 13, 14, 15, 16] uogólnione i rozszerzone. Oczywiście, że metody te zmieniają się w bardzo istotny sposób w zależności od typu sieci krystalicznej i sytuacji wewnątrz sieci. Można jednak zobaczyć pewne ogólne prawidłowości. Momenty linii absorpcyjnej wylicza się metodą zaburzeń. Jako zaburzenie przyjmuje się: oddziaływania dipolowe, oddziaływania wymienne i pole sieci krystalicznej. Otóż drugi moment zależy od oddziaływań dipolowych i oddziaływań z polem sieci krystalicznej, ale nie zależy od oddziaływań wymiennych. Rachunki pokazują, że w przypadku oddziaływań czysto dipolowych stosunki momentów są następujące:

$$M_6^{1/6} : M_4^{1/4} : M_2^{1/2} = 1,57 : 1,32 : 1$$

i kształt linii jest gaussowski. Jeżeli natomiast $M_4^{1/4} : M_2^{1/2} \gg 1$ znaczy to, że oddziaływania wymienne zaczęły grać istotną rolę i kształt linii staje się lorentzowski. Znaczenie zwięzienia wymiennego staje się oczywiste, jeżeli zauważymy, że zwięzienie to może być 100 a czasem kilkasetkrotne. Metoda momentów nie jest najodpowiedniejsza do obliczania zwięzienia wymiennego.

Przed wszystkim obliczenie czwartego momentu często jest niemożliwe ze względu na trudności rachunkowe, a nawet jeżeli go znamy, to daje nam tylko dane orientacyjne o kształcie linii, ale nie daje jej kształtu *explicite*.

Zwężenie wymienne

Anderson i Weiss [17, 18, 19] zapoczątkowali metodę, która szczególnie dobrze nadaje się do wyjaśnienia zwężenia wymiennego linii. Można by ją nazwać metodą przypadkowej modulacji częstości. Modelowo samą ideę można wyjaśnić w następujący sposób: mamy zbiór elektronów, między którymi działa energia wymiany J_{ik} . Z zasady nieoznaczoności wynika, że energia ta jest wymieniana w odcinkach czasu $\tau \approx \frac{1}{\nu} \approx \frac{\hbar}{J_{ik}}$. Weźmy pod uwagę na przód jeden tylko elektron, który możemy traktować jako oscylator. Niech oscylator ten ma tylko dwie częstości ν_1 i ν_2 po czasie τ zmienia częstość $\nu_1 \rightarrow \nu_2$ i odwrotnie. W ten sposób zakłada się modulację częstości precesji larmorowskiej z okresem τ . Jeżeli zechcemy znaleźć kształt linii rezonansowej takiego oscylatora to okazuje się, że wynik zależy od warunków brzegowych, a więc od tego czy założymy, że po zderzeniu drgania zaczynają się na nowo, to znaczy oscylator nie pamięta o przeszłości, czy też posiada dobrą pamięć i przy zmianie częstości zachowuje fazę drgań. W pierwszym przypadku linia rezonansowa jest kształtu:

$$g(\nu) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\frac{1}{2\pi\tau}}{(\nu - \nu_1)^2 + \frac{1}{(2\pi\tau)^2}} + \frac{\frac{1}{2\pi\tau}}{(\nu - \nu_2)^2 + \frac{1}{(2\pi\tau)^2}} \right]. \quad (6)$$

Z wzoru (6) widać, że kiedy $\tau \rightarrow 0$, a więc kiedy energia wymiany rośnie, to $g(\nu) \rightarrow 0$ i obie linie rezonansowe zlewają się w jedną szeroką linię.

Ciekawszy jest drugi przypadek, kiedy założymy, że zmianie częstości nie towarzyszy zmiana fazy, wtedy

$$g(\nu) = \frac{2}{\pi} \frac{\frac{\nu_m^2}{2\pi\tau}}{(\nu - \nu_1)^4 + \nu_m^4 + (\nu - \nu_1)^2 \left(\frac{1}{\pi^2 \tau^2} - 2\nu_m^2 \right)} \quad (7)$$

dla $\tau \rightarrow 0$, $g(\nu) \rightarrow \infty$, a ponieważ powierzchnia pod linią się nie zmienia, więc linia zwęża się.

W kryształach mamy taką sytuację, że: ν_0 — określone jest przez zewnętrzne pole magnetyczne ν' — określone są przez lokalne pola magnetyczne, o częstościach ν zakładamy, że mają rozkład gaussowski. Niech średnia kwadratowa $\bar{\nu}^2 = \nu_\mu^2$ oraz $\nu_1 = \frac{I_{ik}}{\hbar}$. Przy takich założeniach można obliczyć kształt linii

absorpcyjnej, okazuje się, że zależy on od różnicy $\nu - \nu_0$, jeżeli

$$\nu - \nu_0 \gg \nu_l \quad \text{to} \quad g(\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu\nu_p}} e^{-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\nu_p^2}}, \quad (8)$$

jeżeli

$$\nu - \nu_0 \ll \nu_l \quad \text{to} \quad g(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\left(\frac{\nu_p^2}{\nu_l}\right)}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\nu_p^2}{\nu_l}\right)^2} \quad (9)$$

czyli w środku linia ma kształt lorentzowski, a skrzydła jej są gaussowskie. Stąd widać, że obcinanie skrzydeł linii przy obliczaniu drugiego i wyższych momentów jest całkowicie uzasadnione. Z drugiej strony wynik ten wskazuje na to, że przy pomiarach koncentracji spinów tylko całkowanie powierzchni pod krzywą absorpcyjną może prowadzić do poprawnych rezultatów.

Oddziaływanie spin-sieć

O kształcie linii nie zawsze decyduje oddziaływanie spin-spin. W niektórych przypadkach oddziaływanie spin-orbita prowadzi do czasów relaksacji $T_1 < T_2$ i wtedy oddziaływanie spinów z siecią krystaliczną w decydujący sposób wpływa na kształt linii absorpcyjnej. Możliwe są dwa mechanizmy wymiany energii między elektronami i fononami sieci krystalicznej:

1) jednofonowe — $E_{ik} = h\nu$ oraz

2) dwufonowe (ramanowskie) $E_{ik} = h\nu - h\nu'$.

Prawdopodobieństwa przejść dla obu mechanizmów są:

$$A'_{ik} = \frac{4\pi^2}{h^2} \rho_\nu |H'_{ik}|^2 \quad (10)$$

oraz

$$A^2_{ik} = \frac{4\pi^2}{h^2} \int_0^\infty |H'_{ik}|^2 \rho_\nu \rho_{\nu'} d\nu', \quad (11)$$

gdzie H'_{ik} — element macierzowy oddziaływania spin-sieć,
 ρ_ν — spektralna gęstość oscylatorów o częstości ν .

W drugim przypadku udział biorą wszystkie częstości sieci i dlatego mimo, że ramanowskie rozproszenie jest efektem drugiego rzędu, w temperaturze dostatecznie wysokiej, ono gra główną rolę. W niskich temperaturach przyjmuje się, że zachodzą procesy tylko jednofonowe.

W związku z czasami relaksacji nasuwa się pytanie bardziej ogólne: czy dwa czasy relaksacji T_1 i T_2 są wystarczające do opisu relaksacji we wszystkich przypadkach? Odpowiedź jest przecząca. Na fakt ten wskazało naprzód doświadczenie. Van Vleck pokazał teoretycznie, że czas relaksacji T_1 powinien być:

1) Odwrotnie proporcjonalny do temperatury, 2) maleć ze wzrostem pola magnetycznego H_0 , 3) nie zależeć od koncentracji spinów, 4) nie zależeć od wielkości kryształu.

W wielu przypadkach rzeczywiście takie zmiany T_1 były obserwowane, ale w helowych temperaturach zauważono wręcz przeciwne zależności [20—24]. Rozbieżności te można łatwo wytłumaczyć, jeżeli przypomnimy, że w opisie procesu relaksacji zakłada się, że drgania sieci można traktować jak termostat, w którym zanurzony jest układ spinów. Zakłada się przy tym, że pojemność cieplna termostatu jest duża w porównaniu z pojemnością cieplną układu spinów. Otóż jeżeli założymy, że temperatura układu spinów jest wyższa od temperatury sieci i proces relaksacji jest procesem jednofonowym, to przewodnictwo ciepła odbywa się wąską tylko wstęgą częstości, w myśl równania $E_{ik} = h\nu$ i pojemność cieplna tych efektywnych fononów czy oscylatorów może być mała. Problem sprowadza się wtedy do pytania, jak szybko efektywne oscylatory mogą przekazać energię innym oscylatorom albo termostatowi helowemu. Niech T_s oznacza temperaturę spinów, T_z — temperaturę efektywnych oscylatorów, T_0 — temperaturę termostatu. Jeżeli $T_s - T_z \gg T_z - T_0$, to znaczy temperatura efektywnych oscylatorów jest bliska temperatury termostatu, to o relaksacji decyduje czas T_1 . Ale jeżeli $T_s - T_z \ll T_z - T_0$, to znaczy temperatura efektywnych oscylatorów jest bliska temperatury układu spinów i jest znacznie wyższa od temperatury termostatu, wówczas decydującą rolę będzie grał nowy czas relaksacji T'_1 , który nie ma nic wspólnego z czasem T_1 , a który zależy tylko od tego jak szybko następuje wymiana energii między układem oscylatorów efektywnych i termostatem helowym.

Można oszacować liczbę spinów i liczbę fononów efektywnych. Dla koncentracji $N = 10^{19}$ spinów na cm^3 i dla $\nu = 10^{10}$ Hz dla procesów jednofonowych na jeden oscylator przypada 10^4 spinów. W tych warunkach należy spodziewać się wystąpienia nowego czasu relaksacji, zależnego od mechanizmu transportu energii przez fonony. Dla przypadku, kiedy średnia droga swobodna fononów jest znacznie mniejsza od rozmiarów kryształu Townes i współpracownicy [25] wyprowadzili następujący, przybliżony wzór na czas relaksacji T'_1 :

$$T'_1 = \frac{R^2 h^2 N_0 \nu}{18\pi^2 (kT_s)^2}, \quad (12)$$

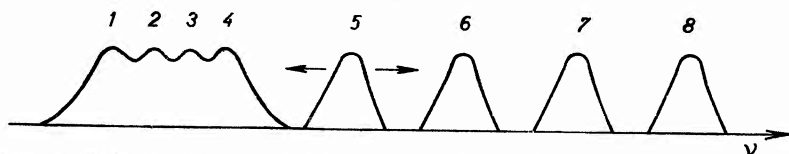
gdzie R — wymiary kryształu, ν — prędkość dyfuzji fononów. W innych przypadkach otrzymuje się znacznie bardziej skomplikowane wyrażenia. We wzorze (12) T'_1 zależy od koncentracji spinów i od wielkości kryształu.

Innym przykładem, kiedy zachodzi potrzeba wprowadzenia jeszcze jednego czasu relaksacji jest relaksacja „krzyżowa“ (*Cross relaxation*) zaproponowana przez Blombergena w 1959 r. [26]. Potrzebę wprowadzenia nowego czasu widać od razu w doświadczeniach wykonanych przez Giordmaina, Townesa i innych [27]. Obserwowali oni rezonans elektronowy w temperaturze helowej w monokryształach $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Niesparowany elektron należy do

jonu miedzi, w komórce elementarnej są dwa jony miedzi w trochę różnych pozycjach. Na skutek oddziaływań, głównie z momentem jądrowym atomu miedzi, obserwuje się rozszczepienie każdej z linii. Całe widmo przedstawione jest na rys. 1.

Jako pierwsze zjawisko, zaobserwowali oni, że kiedy nasycą się linie, np. 5, to nasycają się również linie 4 i 6, słabiej 3 i 7, a wcale nie nasycają się linie 1 i 8. Efekt ten powtarza się cyklicznie, przy nasycaniu np. linii 6, nasycają się sąsiednie i tym skuteczniej im bliżej są linii nasycanej. Wygląda to tak, jak gdyby energia z linii nasycanej odpyływała na boki.

Drugie zjawisko wystąpiło przy pomiarach czasów relaksacji. Czas relaksacji T_2 był rzędu 10^{-7} sek. Czas relaksacji T_1 mierzony był przez stopniowe nasycanie i wyznaczono jego wartość równą 20 sek, ale istnieje druga metoda pomiaru czasu relaksacji T_1 , mianowicie najprzód nasycamy linię tak, żeby zmalała znacznie, a potem zdejmujemy nasycenie i mierzymy czas powrotu linii do normalnej wielkości. Metoda ta daje ten sam wynik co poprzednia.



Rys. 1. Widmo rezonansu elektronowego kryształu $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Jednak w tym przypadku czas powrotu linii do normalnej wielkości wynosił 10^{-4} sek, zamiast spodziewanych 20 sek. Blombergen i współpracownicy dali ilościowe wyjaśnienie tego zjawiska. Obliczyli oni prawdopodobieństwo przekazania energii między dwoma sąsiednimi poziomami energetycznymi, należącymi do dwóch różnych linii i otrzymali na czas T_{23} dla rozważanego przykładu 10^{-4} sek. Model opisujący relaksację w tym przypadku byłby następujący: po absorpcji równowaga termodynamiczna układu zostaje naruszona i powrót do stanu równowagi można podzielić na trzy etapy. Po czasie T_2 osiągnięta zostaje równowaga termodynamiczna wewnątrz układu spinów należących do linii, przy czym $T_2 = 10^{-7}$ sek. Następnie następuje wymiana energii między elektronami znajdującymi się na sąsiednich poziomach energetycznych i równowaga zostaje osiągnięta po czasie $T_{23} = 10^{-4}$ sek. Wreszcie na skutek oddziaływań z fononami energia odpyływa do sieci i równowaga zostaje osiągnięta po czasie $T_1 = 20$ sek. Podobny mechanizm relaksacyjny znaleziono w wielu przypadkach, ale w omawianym przykładzie występuje wyjątkowo jasno, ze względu na to, że poszczególne czasy relaksacji różnią się o kilka rzędów wielkości.

Kronig [27] już w 1939 r. przewidział możliwość takiej sytuacji. Pokazał on, że jeżeli weźmiemy dwa rodzaje spinów, to można mówić o jednym układzie spinów tylko wtedy, jeżeli energia oddziaływania spin-spin pokrywa odstęp energetyczny między poziomami energetycznymi tych dwóch rodzajów spinów,

w przeciwnym wypadku trzeba je traktować jak dwa niezależne układy. W pośrednich przypadkach mamy do czynienia z przepływem energii z jednego układu do drugiego, co można opisać odpowiednim czasem relaksacji.

Elektronowy rezonans paramagnetyczny w metalach

Część elektronów z pasma przewodzenia można traktować jak klasyczny gaz elektronowy, który powinien wykazywać absorpcję paramagnetyczną. W metalach rezonans elektronowy elektronów z pasma przewodzenia był obserwowany tylko w bardzo nielicznych przypadkach [28—37], mianowicie w Li, Na, K, Be i Cs w innych metalach nie znaleziono go. Czynniki Landego g dla Li i Na jest bliski wartości g dla elektronu swobodnego, natomiast dla K i Cs g wynosi 1,99 i 1,93 odpowiednio. Jeżeli chodzi o czasy relaksacji elektronów z pasma przewodzenia w metalach, Overhauser przeanalizował różne możliwe oddziaływania i znalazł, że oddziaływania dipol-dipol są słabe, silniejsze są oddziaływania z podłużnymi i poprzecznymi fononami. Interesujące są oddziaływania ze spinami jądrowymi, jakkolwiek słabe, są one niezależne od temperatury i można przypuszczać, że w niskich temperaturach oddziaływania te mogą grać istotną rolę. Niestety wyniki otrzymane przez Overhausera nie dają ilościowej zgodności z doświadczeniem. Elliot [38] pokazał, że jakkolwiek słabe jest sprzężenie spin-orbita dla elektronów z pasma przewodzenia w metalach, to jednak inne mechanizmy dają jeszcze mniejsze efekty i w rezultacie sprzężenie spin-orbita decyduje o relaksacji. Elliot znalazł prosty związek między czasem relaksacji, a czasem między zderzeniami elektronów przewodzących τ_R i przesunięciem Δg , które zależne jest od stopnia sprzężenia spin-orbita

$$\tau = \frac{\alpha \tau_R}{(\Delta g)^2}, \quad (13)$$

gdzie Δg jest przesunięciem wartości g w stosunku do jego wartości dla elektronu swobodnego, α — czynnik liczbowy. τ_R można obliczyć z przewodnictwa elektrycznego metalu. Dla Li, Na i K τ_R jest rzędu 10^{-14} sek. τ_R jest funkcją temperatury, dla $T > \theta$, gdzie θ temperatura Debeya $\tau_R \sim \frac{1}{T}$ dla $T < \theta$, $\tau_R \sim \frac{1}{T^5}$.

Z wzoru (13) widać, dlaczego rezonans elektronowy elektronów przewodzących w metalach obserwuje się tylko w niskich temperaturach i tylko w lekkich metalach. Ze wzrostem numeru porządkowego atomu szybko rośnie oddziaływanie spin-orbita, ściśle z tym związane Δg i linia staje się bardzo szeroka.

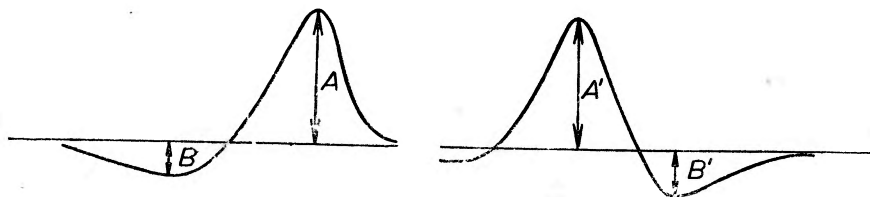
Drugim charakterystycznym zjawiskiem występującym w metalach jest efekt naskórkowy. Można co prawda uniknąć go mając metal na drobny proszek, jeżeli ziarno proszku jest mniejsze od głębokości penetracji mikrofal to efekt ten nie ma znaczenia, ale często chodzi o badanie monokryształów i o zna-

leżenie zależności kierunkowych, wtedy efektu naskórkowego uniknąć nie można.

Skutkiem efektu naskórkowego amplituda fali padającej maleje w miarę wnikania w głąb kryształu, zmienia się również jej faza. Ciągła zmiana fazy powoduje to, że nie można oddzielić części rzeczywistej od części urojonej dynamicznej podatności magnetycznej. Ponadto odbywa się dyfuzja elektronów zarówno w warstwie naskórkowej, jak i z głębszych warstw metalu do warstwy naskórkowej. Kształt linii absorpcyjnej w tych warunkach obliczył Dyson [39]. Dyson założył bardzo prosty model elektronów prawie swobodnych, które doznają zderzeń w średnich odstępach czasu τ_R , przebywają średnią drogę swobodną λ i w czasie τ_D przebywają warstwę naskórkową grubości δ . Łatwo pokazać, że:

$$\tau_D = \frac{3}{2} \frac{\delta^2}{\lambda^2} \tau_R \quad (14)$$

czas τ_D jest jednocześnie średnim czasem oddziaływania elektronu z zewnętrznym, zmiennym polem magnetycznym. Na ogół $\tau_D \ll \tau_R$. Rachunki pokazują, że linia absorpcyjna jest superpozycją dwu linii o szerokościach $\frac{1}{\tau_D}$ i $\frac{1}{\tau}$.



Rys. 2. Kształt linii absorpcyjnej i jej pochodnej w metalu

wchodząc w szczegóły teorii Dysona można powiedzieć, że jej wynikiem jest podanie kształtu linii absorpcyjnej i jej pochodnej (rys. 2) dla elektronów przewodzących z uwzględnieniem wpływu efektu naskórkowego na kształt linii. Stosunki $\frac{A}{B}$ i $\frac{A'}{B'}$ zależą od czasu τ_D i przez pomiar tych stosunków można go wyznaczyć, a następnie obliczyć głębokość wnikania fali elektromagnetycznej itd. Z teorii Dysona wynika, że $\frac{A'}{B'} \geq 2,7$, jeżeli stosunek ten jest mniejszy od 2,7 znaczy to, że oprócz elektronów z pasma przewodzenia są jeszcze inne centra spinowe. W metalach mogą one pochodzić od zanieczyszczeń.

Podobnego kształtu linie otrzymujemy również w półprzewodnikach i to zarówno dzięki elektronom z pasma przewodzenia jak i dziurom. Ze stosunku $\frac{A'}{B'}$ można zorientować się, czy rezonans pochodzi od nośników prądu, czy też istnieje wkład innych centrów do rezonansu.

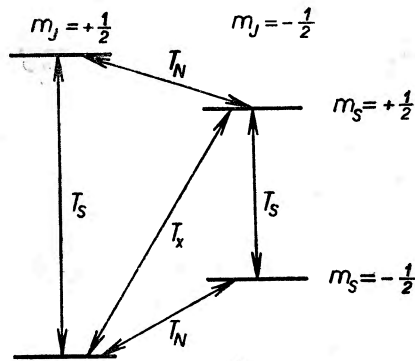
Półprzewodniki

W półprzewodnikach mało interesujący jest rezonans elektronów z pasma przewodzenia, natomiast bardzo interesujący jest rezonans elektronów z centrów donorowych i akceptorowych. Widmo rezonansu elektronowego pozwala powiedzieć o sytuacji, w jakiej znajduje się atom domieszkowy i w jaki sposób on oddziałuje z najbliższymi atomami sieci. Z oddziaływań tych można również ocenić kształt funkcji falowej niesparowanego elektronu. Szczególnie jednak ważnym aspektem rezonansu elektronowego w półprzewodnikach jest to, że pozwala on oddzielić i badać jeden tylko rodzaj centrów, np. rezonans jednego rodzaju domieszek, niezależnie od innych domieszek i defektów sieci krystalicznej. Przy używaniu takich metod jak przewodnictwo elektryczne, czy efekt Halla, otrzymujemy zawsze tylko sumaryczne wyniki.

Jako przykład można przytoczyć badanie rezonansu elektronowego centrów donorowych w krzemie. Jeżeli atom krzemu zostanie zastąpiony atomem np. fosforu, to cztery elektrony atomu fosforu tworzą wiązania z czterema atomami krzemu, a piąty elektron zostaje niesparowany. Elektron ten jest słabo związany i w temperaturze pokojowej przechodzi do pasma przewodzenia. Dlatego chcąc go badać, kiedy jest on w centrum donorowym, trzeba zejść do niskich temperatur.

Oddziaływania, które powodują rozszczepienie poziomów energetycznych donoru fosforowego w krzemie są to: oddziaływania z momentem magnetycznym, jądrowym fosforu, który ma spin $= \frac{1}{2}$, oraz ze spinami jądrowymi Si^{29} , które również mają spin $= \frac{1}{2}$. Zasadnicze rozszczepienie następuje przez oddziaływanie z zewnętrznym polem magnetycznym i wypada w dziedzinie mikrofalowej. Następne rozszczepienie następuje skutkiem oddziaływania z momentem jądrowym donoru i jest rzędu 10 MHz. Każdy z czterech poziomów ulega dalszemu rozszczepieniu na skutek oddziaływań ze spinami jądrowymi Si^{29} . Szerokość tych poziomów jest rzędu odstępów między poziomami i wobec tego nie są rozszczepiane zwykłymi metodami, natomiast dają się rozszczepić przy pomocy rezonansu podwójnego. Odstępy między liniami są od około 1 MHz do 0. Ponieważ reguły wyboru dla przejść między poziomami są: $\Delta m = \pm 1$ więc możliwe przejścia są takie, gdzie: $\Delta m_s = \pm 1$, $\Delta m_D = 0$, $\Delta m_{si} = 0$. Otrzymujemy dwie linie, a na szerokość każdej z nich składa się nadsubtelna struktura wynikająca z oddziaływań elektronu ze spinami jąder Si^{29} . Metoda podwójnego rezonansu daje tutaj bogate możliwości analizowania widma. Dla przykładu weźmy najwyższy system poziomów energetycznych i założmy, że nasyciliśmy linię rezonansu elektronowego. Znaczący, że została wyrównana obsada poziomów, między którymi zachodzą przejścia. Otóż część górnych poziomów można odsycić przy pomocy rezonansu jądrowego, jeżeli wywołamy przejścia między poziomami nasyconymi i sąsiednimi, które nie są nasycone. Na linii absorpcyjnej rezonansu elektronowego pojawi się maksimum w miejscu, gdzie zostało zdjęte nasycenie. W ten sposób przechodząc przez różne częstotliwości radiowe otrzymamy nadsubtelną strukturę linii.

Interesującym zagadnieniem jest wyznaczenie czasów relaksacji i mechanizmów relaksacji. Zagadnienie to jest szczególnie interesujące ze względu na to, że w bardzo czystych próbkach obserwuje się niezwykle długie czasy relaksacji. Zostało stwierdzone [40], że czasy relaksacji silnie zależą od koncentracji domieszek i szybko maleją, gdy koncentracja rośnie. Dokładniejsze badania wykazały, że w zależności od natężenia pola magnetycznego, temperatury, koncentracji domieszek i liczby nośników prądu zachodzą różne mechanizmy relaksacji. Na rys. 3 przedstawione są 4 zasadnicze poziomy energetyczne dla donorów w krzemie i strzałkami oznaczone są możliwe procesy relaksacyjne. Każdy proces oznaczony strzałką może zawierać kilka fizycznych mechanizmów, które prowadzą do stanu równowagi między odpowiednimi poziomami. W przypadku niskich koncentracji fosforu (np. $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) obserwuje się następujące zależności czasu relaksacji T_s od temperatury [41]: w przedziale

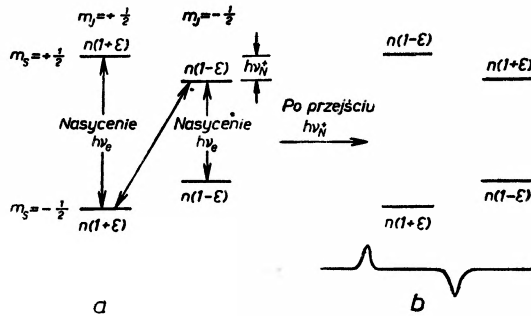


Rys. 3. Układ poziomów energetycznych w krzemie aktywowanym fosforem. s — spin elektronu, J — spin jądra, strzałki wskazują różne procesy relaksacyjne

temperatur od 1,25 do 2°K czas relaksacji T_s jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury, co wskazuje na zwykły proces jednofonowy. W przedziale temperatur od 3 do $4,2^\circ \text{K}$ czas relaksacji jest odwrotnie proporcjonalny do T^7 , co wskazuje na to, że w tym przedziale temperatur proces relaksacji jest procesem typu ramanowskiego. W wyższych temperaturach znowu zmienia się charakter zależności od temperatury, co wskazuje za zjawienie się nowego procesu. W polach magnetycznych od 3000 do 8000 gausów T_s nie zależy od natężenia pola, ale w polach większych od 8000 gausów T_s zmienia się proporcjonalnie do H^{-4} .

W procesie T_x następuje jednoczesna zmiana kierunku elektronowego i jądrowego spinu ($\Delta m_1 = \pm 1$, $\Delta m_s = \mp 1$). Ten proces relaksacyjny gra ważną rolę przy polaryzacji jąder i był badany od dawna (w półprzewodnikach [42—45]). Interesujący jest sposób pomiaru czasu T_x . Wykorzystuje się tu fakt, że $T_s \ll T_x$, wobec tego po czasie T_s można uważać, że proces T_s został zakończony i dalszy proces relaksacyjny jest procesem T_x . Dla dokonania pomiaru T_x nasycza się obie linie i otrzymuje się obsadę poziomów energetycznych taką jak na rys. 4a, następnie częstością odpowiadającą rezonansowi

jądrowemu indukuje się przejście $h\nu_N^+$, które zmienia obsadę poziomów energetycznych w sposób wskazany na rys. 4b i teraz zmieniając pole magnetyczne przechodzi się przez obie linie, z których jedna jest linią absorpcyjną a druga emisyjną. Mierząc natężenie tych linii w określonych odstępach czasu można wyznaczyć T_x . Dla omawianego przypadku w polu $H = 3200$ gausów i w temperaturze $1,25^\circ\text{K}$, $T_x = 30$ godzin oraz w polu 8000 gausów i temperaturze $1,25^\circ\text{K}$, $T_x = 5$ godzin. Długie czasy relaksacji ułatwiają przeprowadzenie niektórych pomiarów, np. pomiar T_x w polu o natężeniu 8000 gausów mierzony



Rys. 4. Ilustracja metody pomiaru T_x w krzemie z koncentracją fosforu $= 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ w przypadku $T_s \ll T_x$

był w ten sposób, że w pewnym momencie podnoszono natężenie pola do 8000 gausów i utrzymywano je przez czas około godziny, poczem obniżano powrotnie do 3200 gausów i wywoływano sygnał. Zmiany w natężeniu sygnału dawały informacje o relaksacji w polu 8000 gausów. Podobne metody pozwalają wyznaczyć czasy relaksacji T_n .

Elektronowy rezonans paramagnetyczny w węglach

Jeżeli znana jest struktura centrum spinowego, to rezonans elektronowy wraz z teoretycznymi oszacowaniami struktury subtelnej, szerokości linii i czasów relaksacji daje bardzo dokładne informacje odnośnie do takiej struktury. Jeżeli natomiast nic nie wiemy o centrum spinowym, to na podstawie obserwowanej absorpcji paramagnetycznej nie można dać jednoznacznego wyjaśnienia dotyczącego struktury centrum spinowego. Taka sytuacja jest w tej chwili z rezonansem elektronowym obserwowanym w różnego rodzaju węglach. Zwęglane związki organiczne zachowują niesparowane elektrony i to w bardzo znacznej koncentracji, w niektórych przypadkach rzędu 10^{20} spinów na gram. W czasie zwęglania związków organicznych powstają systemy pierścieni benzenowych, załączki krystalitów, które stopniowo rosną w miarę dalszej grafityzacji. Wielkość krystalitów zależy od warunków grafityzacji, w pierwszym rzędzie od maksymalnej temperatury, do której węgiel został wygrzany. Liczba pierścieni benzenowych wchodzących w jeden

system zaczyna się od kilkuset dla węgla słabo zgrafityzowanych i sięga wielu tysięcy dla węgla silnie zgrafityzowanych. Wraz ze wzrostem krystalitów zmienia się struktura pasmowa węgla [46]. Pasma wzbronione dla węgla słabo zgrafityzowanych wynosi kilka elektronowoltów, dla grafitu wynosi dokładnie zero. W ten sposób w węglu mamy ciągłe przejście od izolatora do przewodnika.

W monokryształach grafitu obserwuje się rezonans elektronów z pasma przewodzenia [47]. W drugim skrajnym przypadku, kiedy stopień zwęglania jest bardzo słaby, obserwuje się rezonans, który trzeba przypisać wolnym rodnikom w częściowo rozłożonych związkach organicznych. Wolne rodniki znikają w procesie grafityzacji i po wygrzaniu węgla w temperaturze około 1000°C praktycznie znikają wszystkie. Znane są węgle, które nie wykazują absorpcji paramagnetycznej wcale. Ale również w tych węglach można wytworzyć niesparowane elektrony przez działanie chemiczne takich gazów jak tlen w dostatecznie wysokiej temperaturze i pod dużym ciśnieniem [48]. Wytworzone centra spinowe są raczej zagadkowe. Analizę utrudnia fakt, że nie występuje subtelna struktura linii. Pojedyncza linia zmienia swoją szerokość w bardzo szerokich granicach dzięki zwięźeniu wymiennemu. Bardzo interesujące jest oddziaływanie tych spinów z tlenem oraz inne ich własności.

Literatura

- [1] J. J. Rabi, *Phys. Rev.*, **51**, 652 (1937).
- [2] E. K. Zawojckij, *J. Phys.*, USSR, **9**, 245 (1945).
- [3] H. B. G. Casimir, F. K. du Pré, *Physica*, **5**, 507 (1938).
- [4] F. Bloch, *Phys. Rev.*, **70**, 460 (1946).
- [5] H. A. Bethe, *Ann. Phys.*, **3**, 133 (1929).
- [6] H. A. Kramers, *Proc. Acad. Sci. Ams.*, **33**, 959 (1930).
- [7] C. A. Altszuler, B. M. Kozyrew, *Elektronnyj Paramagnitnyj Rezonans*, Moskwa 1961.
- [8] B. Bleaney, K. W. H. Stevens, *Rep. Progr. Phys. (GB)*, **16**, 108 (1955).
- [9] K. D. Bowens, J. Owen, *Paramagnetic Resonance II*, *Rep. Progr. Phys. (GB)*, **18**, 304 (1955).
- [10] M. H. L. Pryce, *Paramagnetism in Crystals*, *Nuovo Cimento, Suppl.*, **6**, 817 (1957).
- [11] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, **73**, 1249 (1948).
- [12] C. Kittel, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, **90**, 238 (1953).
- [13] G. J. Glebaszew, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **30**, 612 (1956).
- [14] M. H. L. Pryce, K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc.*, **63**, 36 (1950).
- [15] E. Ishiguro, K. Kambe, T. Usui, *Physica*, **17**, 310 (1951).
- [16] I. G. H. Griffiths, J. Owen, *Proc. Roy. Soc.*, **A 213**, 459 (1952).
- [17] P. W. Anderson, P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 269 (1953).
- [18] P. W. Anderson, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 316 (1954).
- [19] R. Kubo, K. J. Tomita, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 888, (1954).
- [20] H. A. Kramers, D. Bijl, C. J. Gorter, *Physica*, **16**, 65 (1950).
- [21] F. W. Vrijer, C. J. Gorter, *Physica*, **18**, 549 (1952).
- [22] R. J. Benzie, A. H. Cooke, *Proc. Phys. Soc.*, **A 63**, 201 (1950).
- [23] C. J. Gorter, L. C. Van der Marel, B. Bolger, *Physica*, **21**, 103 (1955).
- [24] L. C. Van der Marel, J. Van der Broek, C. J. Gorter, *Physica*, **23**, 361 (1957).
- [25] J. A. Giordmaine, L. E. Alsop, F. R. Nash, C. H. Townes, *Phys. Rev.*, **109**, 302 (1958).

- [26] N. Blombergen, S. Shapiro, P. S. Pershan, J. O. Artman, *Phys. Rev.*, **114**, 445 (1959).
- [27] R. L. Kronig, *Physica*, **6**, 33 (1939).
- [28] T. W. Griswold, A. F. Kip, C. Kittel, *Phys. Rev.*, **88**, 951, (1950).
- [29] A. F. Kip, T. W. Griswold, A. M. Portis, *Phys. Rev.*, **92**, 544 (1953).
- [30] G. Feher, T. W. Griswold, *Phys. Rev.*, **93**, 952 (1954).
- [31] S. Gntowsky, P. J. Frank, *Phys. Rev.*, **94**, 1067 (1954).
- [32] R. T. Schumacher, T. R. Carver, C. P. Slichter, *Phys. Rev.*, **95**, 1089 (1954).
- [33] G. Feher, A. F. Kip, *Phys. Rev.*, **95**, 1343, (1954).
- [34] G. Feher, A. F. Kip, *Phys. Rev.*, **98**, 337 (1955).
- [35] R. A. Levy, *Phys. Rev.*, **102**, 31 (1956).
- [36] N. C. Garifianow, *Zh. Eksper. Teor. Fiz. (USSR)*, **32**, 149 (1957).
- [37] N. C. Garifianow, M. A. Starikow, *Zh. Eksper. Teor. Fiz. (USSR)*, **35**, 798 (1958).
- [38] R. J. Elliott, *Phys. Rev.*, **96**, 266 (1954).
- [39] F. J. Dyson, *Phys. Rev.*, **98**, 349 (1955).
- [40] G. Feher, R. C. Fletcher, E. A. Gere, *Phys. Rev.*, **100**, 1784 (1955).
- [41] G. Feher, E. A. Gere, *Phys. Rev.*, **114**, 1245 (1959).
- [42] A. Abragam, J. Combrisson, *C.R. Acad. Sci.*, **243**, 576 (1956).
- [43] D. Pines, J. Bardeen, Ch. Slichter, *Phys. Rev.*, **106**, 489 (1957).
- [44] J. W. Culvahouse, F. M. Pipkin, *Phys. Rev.*, **109**, 319 (1958).
- [45] G. Feher, *Physica, Suppl.*, **24**, 80 (1958).
- [46] S. Mrozowski, *J. Chem. Phys.*, **21**, 492 (1953).
- [47] G. Wagoner, *Proceedings of the Fourth Conference on Carbon* 197 (1960).
- [48] K. Antonowicz, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2046 (1962).

Jacek W. Hennel

Instytut Fizyki Jądrowej
w Krakowie

Magnetyczna relaksacja jądrowa *

Wstęp

Celem niniejszego artykułu jest pobieżne zarysowanie teorii magnetycznej relaksacji jądrowej w cieczech i pokazanie w jaki sposób przez badanie zjawiska relaksacji można osiągnąć informacje o statystycznych właściwościach ruchów brownowskich, wywołujących zmianę orientacji drobin w przestrzeni. Ponieważ zadaniem moim jest przedstawienie myśli przewodniej rozumowań z ominięciem wielce skomplikowanych rachunków, przeto w dalszym ciągu będę stosował daleko idące uproszczenia.

Ogólny opis zjawiska

Działanie silnego pola magnetycznego na badane ciało (zwane w dalszym ciągu próbką) wywołuje w tym ciele powstanie makroskopowego momentu magnetycznego M , wywołanego częściową polaryzacją jąder danego nuklidu o niezerowym spinie i o różnym od zera współczynniku magnetogirycznym γ . Wprowadźmy prostokątny układ współrzędnych XYZ , którego oś Z jest równoległa do kierunku pola magnetycznego H_0 . Po osiągnięciu stanu równowagi moment magnetyczny M osiąga stałą w czasie i równoległą do osi Z wartość, którą oznaczamy przez M_∞ . Jeśli wartość M zmienimy w jakikolwiek sposób, np. przez poddanie próbki działaniu pola magnetycznego o częstotliwości rezonansu jądrowego, to po usunięciu przyczyny zakłócającej rozpocznie się proces powrotu momentu magnetycznego do wartości M_∞ . Jest to tzw. proces relaksacji, którego przebieg określają następujące równania

$$M_z(t) = [M(0) - M_\infty] \exp(-t/T_1) + M_\infty,$$

$$M_{xy}(t) = M_{xy}(0) \exp(-t/T_2),$$

gdzie M_z i M_{xy} są rzutami M na oś Z i na płaszczyznę XY . Stałe T_1 i T_2 noszą nazwę podłużnego i poprzecznego czasu relaksacji.

* Referat wygłoszony na Ogólnopolskiej Konferencji Radiospektroskopii i Elektroniki Kwantowej w Poznaniu, 13—15 IV 1964.

Teoria relaksacji sprowadza się do obliczania czasów relaksacji. Dla cieczy o małej lepkości (np. woda, alkohol, skroplone gazy) najczęściej $T_1 = T_2$. Do tego przypadku ograniczymy się w niniejszym artykule. Ponadto będziemy zakładać, że rozważane jądra, wywołujące moment magnetyczny, posiadają spin $\frac{1}{2}$. Do przyjęcia tego uproszczenia skłaniają nas dwa powody. Po pierwsze, teoria relaksacji spinów $\frac{1}{2}$ jest stosunkowo prosta pod względem rachunkowym, a opiera się na tej samej myśli przewodniej, co bardziej skomplikowana teoria dla dowolnej wartości spinu. Po drugie, badania doświadczalne procesu relaksacji protonów, posiadających jak wiadomo spin $\frac{1}{2}$, skupiły dotąd największą uwagę eksperymentatorów i w największym stopniu przyczyniły się do poznania tego zjawiska.

Zarys teorii relaksacji

Energia oddziaływania wypadkowego momentu magnetycznego M z polem magnetycznym H_0 wynosi jak wiadomo

$$E = -M \cdot H_0 = -M_z H_0.$$

Wynika stąd, że zmiana M_z następująca w czasie relaksacji oznacza przekazywanie energii z układu spinów do otoczenia lub w przeciwnym kierunku. Przekazywanie to jest możliwe dzięki istnieniu „pól lokalnych“, tzn. pól wytworzonych w miejscu rozpatrywanego spinu przez jego otoczenie, np. przez spiny (niekoniecznie tego samego rodzaju) znajdujące się w tej samej drobinie lub nawet w sąsiednich drobinach. Wystarczy brać pod uwagę tylko najbliższe sąsiedztwo rozpatrywanego spinu, gdyż oddziaływanie maleje bardzo szybko z odległością. W rezultacie musimy uwzględnić fakt, że każdy pojedynczy spin o momencie magnetycznym $\mu = \gamma \hbar I$ (γ jest współczynnikiem magnetogirycznym, I jest wektorem spinu) oddziałuje z polem magnetycznym $H_{\text{ef}} = H_0 + H_{\text{lok}}(t)$. Bezładne ruchy brownowskie drobin powodują, że pole lokalne jest przypadkową funkcją czasu. Ostatecznie operator energii spinu możemy zapisać jako

$$\mathcal{H}(t) = -H_{\text{ef}} \cdot \mu = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}'(t),$$

gdzie $\mathcal{H}^0 = -H_0 \gamma \hbar I_z$. Wartości $H_{\text{lok}}(t)$ nie przekraczają na ogół kilkudziesięciu erstedów, podczas gdy stosowane wartości stałego pola H_0 wynoszą kilka do kilkunastu kiloerstedów. Dlatego też wartości energii związane z $\mathcal{H}'(t)$ są znacznie mniejsze od energii \mathcal{H}^0 , co pozwala na traktowanie $\mathcal{H}'(t)$ jako słabego zaburzenia.

Zmiana energii makroskopowego momentu magnetycznego próbki dokonuje się w drodze przejść kwantowych pomiędzy poziomami $+\frac{1}{2}$ i $-\frac{1}{2}$ i stąd pochodzi fundamentalny związek (Bloembergen i inni 1948)

$$\frac{1}{T_1} = 2 \langle W_{\pm} \rangle, \quad (1)$$

na którym opiera się cała teoria relaksacji magnetycznej. $\langle W_{\pm} \rangle$ oznacza średnie prawdopodobieństwo przejść wymuszonych pomiędzy stanami $+\frac{1}{2}$ i $-\frac{1}{2}$ liczone na jednostkę czasu i na 1 spin. Nawias $\langle \rangle$ oznacza średniowanie po zbiorze lub po czasie. Dzięki związkowi (1) obliczenie T_1 sprowadza się do znalezienia $\langle W_{\pm} \rangle$. Według znanych wyników teorii zaburzeń zależnych od czasu

$$\langle W_{\pm} \rangle = \frac{d}{dt} \langle a(t)^* a(t) \rangle,$$

gdzie

$$a(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t (m|\mathcal{H}'(t')|n) e^{i\omega_0 t'} dt', \quad \omega_0 = \gamma H_0$$

jest częstością kołową rezonansu oraz $m, n = \pm \frac{1}{2}$. Widzimy więc, że 1) zagadnienie relaksacji sprowadza się do zagadnienia oddziaływania spinu z otoczeniem, 2) konieczna jest znajomość statystycznych własności hamiltonianu zaburzenia $\mathcal{H}'(t)$. Ten ostatni punkt staje się bardziej zrozumiały po dokonaniu pewnych niezbyt skomplikowanych przekształceń, których szczegóły opuszczamy:

$$\langle W_{\pm} \rangle = \frac{d}{dt} \langle a(t)^* a(t) \rangle = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle (m|\mathcal{H}'(t)|n)(m|\mathcal{H}'(t+\tau)|n) \rangle^* e^{i\omega_0 \tau} d\tau. \quad (2)$$

Postać hamiltonianu zaburzenia zależy od sposobu oddziaływania z otoczeniem; ogólnie możemy ją zapisać w postaci iloczynu wyrażenia zawierającego niezależne od czasu operatory i przypadkową funkcję czasu $f(t)$

$$\mathcal{H}'(t) = (\text{Oper.})f(t). \quad (3)$$

W niektórych specjalnie prostych przypadkach $f(t) = H_{\text{lok}}(t)$. $H_{\text{lok}}(t)$ jest dlatego funkcją czasu, że zależy od orientacji drobiny. Ponieważ dla określenia orientacji drobiny trzeba podać trzy kąty np. ϑ, φ, χ więc ogólnie możemy napisać $f = f(\vartheta, \varphi, \chi)$. Ruchy brownowskie sprawiają, że wspomniane kąty są przypadkowymi funkcjami czasu, wobec czego funkcja f staje się również przypadkową funkcją czasu $f(t) = f[\vartheta(t)\varphi(t)\chi(t)]$.

Wobec (3) wyrażenie (2) przyjmuje postać

$$W_{\pm} = \frac{k_1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle f(t)f(t+\tau) \rangle e^{i\omega_0 \tau} d\tau, \quad (4)$$

gdzie k_1 jest stałą.

Średnia $\langle f(t)f(t+\tau) \rangle$ nosi nazwę funkcji korelacji funkcji $f(t)$. Nie zależy ona od t , lecz wyłącznie od τ , gdyż charakter ruchu drobiny jest w każdej chwili taki sam. Z tych samych powodów wielkość $\langle f^2(t) \rangle$ nie zależy od t , wobec czego będziemy ją zapisywać jako $\langle f^2 \rangle$. Funkcja

$$r_f(\tau) = \frac{\langle f(t)f(t+\tau) \rangle}{\langle f^2 \rangle}$$

nosi nazwę zredukowanej funkcji korelacji. Dla czasu τ tak małego, żeby funkcja $f(t+\tau)$ nie zdążyła się wiele zmienić, mamy w przybliżeniu $\langle f(t) f(t+\tau) \rangle = \langle f^2 \rangle$. Dla większych τ , dla których wartość $f(t+\tau)$ nie zależy praktycznie biorąc od tego, jaką wartość $f(t)$ przyjęła ta funkcja w chwili (t) , mamy

$$\langle f(t)f(t+\tau) \rangle = \langle f(t) \rangle \langle f(t+\tau) \rangle = 0,$$

ponieważ $\langle f(t) \rangle = 0$. Tak więc mamy

$$0 < r_f(\tau) < 1.$$

Wielkość

$$\tau_{cf} = \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma_f(\tau) d\tau \quad (5)$$

nosi nazwę czasu korelacji.

Jeżeli funkcja korelacji maleje szybciej w stosunku do zmian funkcji $\exp(i\omega_0\tau)$, to wartość funkcji podcałkowej w wyrażeniu (4) jest praktycznie biorąc różna od zera tylko dla bardzo małych wartości τ , dla których możemy położyć $\exp(i\omega_0\tau) = 1$. Wówczas wyrażenie (2) przyjmuje postać, którą przy użyciu definicji τ_{cf} możemy zapisać jako

$$W = \frac{2k_1}{\hbar^2} \langle f^2 \rangle \tau_{cf}. \quad (6)$$

Widzimy więc, że prawdopodobieństwo przejścia jest proporcjonalne do czasu korelacji, czyli do powierzchni pod krzywą funkcji korelacji.

Obliczanie funkcji korelacji

Dotychczas funkcję $r_f(\tau)$ dla cieczy obliczano w oparciu o makroskopowy współczynnik lepkości η cieczy. Aby tę sprawę wyjaśnić, przyjmijmy dla uproszczenia, że drobina może się obracać tylko wokół jednej ustalonej osi. Wówczas do wyznaczenia położenia drobiny wystarcza znajomość jednego kąta, który oznaczmy przez ϑ . Przyjmijmy następującą postać funkcji $f(t)$:

$$f(t) = f(0) e^{i\vartheta(t)}$$

i przyjmijmy, że $\vartheta(0) = 0$. (W rzeczywistości funkcja $f(t)$ ma nieco bardziej skomplikowaną postać iloczynu funkcji harmonicznych). Przyjmując tę uproszczoną postać funkcji $f(t)$ otrzymujemy

$$\langle f(0)f(\tau) \rangle = \langle f(0)^2 e^{i\vartheta(\tau)} \rangle.$$

Ponieważ wartości przypadkowe występujące po prawej stronie są wzajemnie niezależne możemy napisać

$$\langle f(0)f\tau \rangle = \langle f^2 \rangle \langle e^{i\vartheta(\tau)} \rangle;$$

stąd wynika, że

$$r_f(\tau) = \langle e^{i\vartheta(\tau)} \rangle.$$

Aby obliczyć tę funkcję, trzeba odwołać się do właściwości funkcji przypadkowej czasu $\omega(t)$ określającej zmieniającą się w przypadkowy sposób prędkość obrotową drobin. Zachodzi bowiem związek

$$\vartheta(\tau) = \int_0^\tau \omega(t) dt.$$

Założmy, że prędkość $\omega(t)$ jest procesem gaussowskim, tzn., że dla dowolnych n chwil t_1, t_2, \dots, t_n rozkład wielkości $\omega t_1, \omega t_2, \dots, \omega t_n$ jest gaussowski. Można pokazać, że tak jest zawsze, jeżeli $\omega(t)$ powstaje z sumowania się drobnych przypadkowych impulsów udzielonych drobinie w zderzeniach z drobinami sąsiednimi. Wtedy także $\vartheta(t)$ jest procesem gaussowskim, gdyż wiadomo, że dowolna kombinacja wielkości przypadkowych o rozkładzie gaussowskim ma także rozkład Gaussa:

$$P_t(\vartheta) = (2\pi \langle \vartheta^2 \rangle_t)^{-1/2} \exp -\frac{\vartheta^2}{2 \langle \vartheta^2 \rangle_t}, \quad (7)$$

gdzie $P_t(\vartheta)$ oznacza prawdopodobieństwo tego, że drobina ustawi się w chwili t pod kątem ϑ zaś $\langle \vartheta^2 \rangle_t$ oznacza średnią wartość ϑ^2 w chwili t .

Korzystając z (7) możemy obliczyć:

$$r_f(t) = \int P(\vartheta) \exp(-\vartheta^2/2 \langle \vartheta^2 \rangle_t) d\vartheta = \exp -\frac{1}{2} \langle \vartheta^2 \rangle_t$$

Dla znalezienia $\langle \vartheta^2 \rangle_t$ stosowano dotychczas za Bloembergenem (1948) wzór Einsteina-Smoluchowskiego

$$\langle \vartheta^2 \rangle_t = 2Dt$$

przyjmując, że ruch obrotu drobin ma charakter dyfuzyjny, określony współczynnikiem dyfuzji D . Wobec tego otrzymujemy $r_f(t) = \exp(-Dt)$ i stąd na podstawie (5) łatwo obliczyć, że $\tau_{cf} = 1/D$. Ścisłe rachunki uwzględniające właściwą postać $f(t)$ dają wynik różniący się czynnikiem:

$$\tau_{cf} = 1/6D.$$

Stosując znany związek $D = kT/a$, gdzie a oznacza moment siły potrzebny dla nadania drobinie prędkości kątowej $\omega = 1$ rad/sek, k jest stałą Boltzmanna, a T temperaturą bezwzględną i wyrażając a za pomocą lepkości η na podstawie prawa Stokesa

$$a = 8\pi\eta a^3,$$

gdzie a jest promieniem drobin otrzymujemy

$$\tau_{cf} = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}.$$

Wobec czego na podstawie (1) i (6) otrzymujemy ostatecznie

$$\frac{1}{T_1} = k_2 \langle f^2 \rangle \frac{\eta}{T}, \quad (8)$$

gdzie k_2 jest stałą.

W ten sposób wielkość $1/T$ zostaje wyrażona za pomocą wielkości mierzalnych. Wielkość $\langle f^2 \rangle$ zależy bowiem od parametrów decydujących o sile oddziaływania, np. w przypadku dipolowego oddziaływania otrzymujemy:

$$\langle f^2 \rangle = k_3 \frac{\gamma_i^2 \gamma_j^2}{r^6},$$

gdzie γ_i, γ_j są współczynnikami giromagnetycznymi oddziaływających spinów, r ich wzajemną odległością w drobinie, a k_3 jest stałą. Zauważmy, że charakter ruchu drobin ingeruje w przedstawionej powyżej teorii jedynie poprzez współczynnik lepkości η . Jest to bardzo niedoskonały sposób powiązania teorii relaksacji z dynamiczną strukturą cieczy i nie dziwnego, że zgodność otrzymanych wyników teoretycznych z doświadczeniem nie jest zadowalająca. Rzut oka na tablicę I, w której przytoczono dane dotyczące kilku cieczy, pozwala zauważyć, że na ogół teoretyczne wartości $1/T_1$ są za duże w porównaniu z doświadczalnymi. Oznacza to, że mechanizm relaksacji przedstawiony w teorii jest zbyt efektywny.

Tablica I
Wartości czasu relaksacji T_1

Ciecz	T_1 sek		Temp. °C	Liter.
	teor.	dośw.		
CH ₄	4,2	14,0	-165	a
(CH ₃) ₄ Si	2,6	16,7	25	a
C ₆ H ₆	8,1	19,3		a
NH ₃	11,7	22,4	20	b
CH ₃ Cl	6,6	18,6	20	b
CH ₃ CN	2,9	15,3	25	a
cykloheksan	0,66	7,3	27	a
aceton	1,9	15,9	20	a
woda	4,4	3,1	20	

a — Moniz i inni (1963) b — Blicharski i inni (1960)

Drugim sposobem porównania zgodności teorii z doświadczeniem jest badanie przebiegu temperaturowego wielkości $T_1 \eta / T$, która na podstawie wzoru (8) winna być stała, niezależna od temperatury. Okazuje się, że dla wszystkich zbadanych dotąd cieczy wielkość $T \eta / T$ w mniejszym lub większym stopniu maleje z temperaturą. Obecnie panuje pogląd, że ten stan rzeczy spowodowany jest oddziaływaniem spinowo-rotacyjnym, które występuje w cieczach obok oddziaływania dipolowego i uwydatnia się specjalnie silnie w temperaturach niewiele niższych od temperatury krytycznej.

Najnowszą próbę udoskonalenia dotychczasowej teorii relaksacji stanowią trzy prace autorów Steele (1963a, b), Moniz i inni (1963). Autorzy ci w konsekwentny sposób wyciągnęli wnioski ze znanego od paru lat, lecz nie wykorzystanego należycie faktu (Kubo 1959), że zanik funkcji korelacji nie musi mieć kształtu eksponencjalnego, który występuje tylko w pewnym krańcowym przypadku. Aby się o tym przekonać obliczmy, co następuje:

$$\langle \vartheta^2 \rangle_t = \left\langle \left(\int_0^t \omega(t') dt' \right)^2 \right\rangle = \int_0^t \int_0^t \langle \omega(t') \omega(t'') \rangle dt' dt'' = 2 \int_0^t (t-\tau) \langle \omega(0) \omega(\tau) \rangle d\tau. \quad (9)$$

gdzie $\tau = t'' - t'$.

Od tego momentu mamy do czynienia z dwiema funkcjami korelacji: z funkcją korelacji funkcji $f(t)$ i funkcją korelacji funkcji $\omega(t)$. Odpowiednie znormalizowane funkcje korelacji oznaczamy $r_f(\tau)$ i $r_\omega(\tau)$. Podobnie oznaczamy czas korelacji:

$$\tau_{c\omega} = \int r_\omega(\tau) d\tau.$$

Całkowanie rozciąga się na przedział $-\infty, +\infty$.

Interesuje nas przebieg funkcji $r_f(t) = \exp -\frac{1}{2} \langle \vartheta^2 \rangle_t$, tylko w tym zakresie, w którym funkcja ta jest w istotnym stopniu różna od zera. Przypuśćmy, że zakres ten rozciąga się od $t = 0$ do $t = t_0$ (w przybliżeniu). Możemy wówczas rozróżnić dwa przypadki.

Przypadek I

Funkcja $\omega(t)$ zmienia swą wartość powoli, tak że praktycznie biorąc w przedziale czasu od 0 do t_0 pozostaje stała. Wówczas wzór (9) przyjmuje postać

$$\langle \vartheta^2 \rangle_t = \langle \omega^2 \rangle t^2$$

i szukana funkcja korelacji

$$r_f(t) = e^{-\frac{1}{2} \langle \omega^2 \rangle t^2} \quad (10)$$

nie ma kształtu eksponenty, lecz jest krzywą Gaussa.

Zauważmy, że warunek określający omawiany przypadek daje się także sformułować jako $\tau_{c\omega} \gg t_0$. Z kolei można przyjąć, że w przybliżeniu $t_0 = \tau_{cf}$, zaś całkując wyrażenie (10) otrzymujemy $\tau_{cf} = \left(\frac{\pi}{2 \langle \omega^2 \rangle} \right)^{1/2}$. Wobec tego warunkiem przypadku I jest

$$\tau_{c\omega} \gg \tau_{cf},$$

czyli

$$\tau_{c\omega} \gg 1 / \langle \omega^2 \rangle^{1/2}.$$

Stąd też przypadek I nosi nazwę przypadku dynamicznej koherencji, gdyż drobina „pamięta“ swą prędkość przez dłuższy czas niż położenie.

Przypadek II

Funkcja $\omega(t)$ zmienia się szybko, tak że jej funkcja korelacji osiąga (praktycznie) wartość 0 znacznie wcześniej przed upływem t_0 . Warunek ten jest równoważny

$$\tau_{c\omega} \ll \tau_{cf} \quad (11)$$

W tych warunkach wyrażenie (9) przyjmuje postać

$$\langle \vartheta^2 \rangle_t = 2 \langle \omega^2 \rangle t \tau_{c\omega}$$

i stąd

$$r_f(t) = e^{-\langle \omega^2 \rangle t \tau_{c\omega}} \quad (12)$$

Jest to znany przypadek eksponencjalnego zaniku funkcji korelacji. Całkując wyrażenie (12) otrzymujemy $\tau_{cf} = 1/\langle \omega^2 \rangle \tau_{c\omega}$. Korzystając z nierówności (11) otrzymujemy nierówność

$$\tau_{cf} \geq 1/\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$$

Widzimy więc, że dla danej wartości $\langle \omega^2 \rangle$ przyjęcie tego, iż zachodzi przypadek II, prowadzi do większej wartości τ_{cf} niż przyjęcie przypadku I. Moniz i inni (1963) przeprowadzili obliczenia czasu relaksacji dla szeregu cieczy przy założeniu, że zachodzi dla nich przypadek I. W tablicy II przedstawione są

Tablica II

Wartości $1/T_{\text{rot}}$ doświadczalne i teoretyczne obliczone przy założeniu przypadku I przez Moniza i innych (1963)

Ciecz	$1/T_{\text{rot}} \text{ sek}^{-1}$		Temp. °C
	teor.	dośw.	
CH ₄	125	28,4	-165
(CH ₃) ₄ Si	40	27,6	25
C ₆ H ₆	370	555	25
NH ₃	233	38,1	20
CH ₃ Cl	228	27,2	20
CH ₃ CN	228	24,4	25
cykloheksan	59,6	47,6	27
aceton	66,3	34,0	20
woda	407	6,5	

wyniki obliczeń i odpowiadające im dane doświadczalne. Odnoszą się one do wielkości $1/T_{\text{rot}}$, tzn. tej części prawdopodobieństwa, która pochodzi od oddziaływań dipolowych wewnątrz drobiny. Z tablicy widać, że przyjęcie przypadku I daje dość dobrą zgodność dla tych cieczy, do których najwyraźniej teoria przypadku II nie stosowała się. Na odwrót, ciecze, posiadające duży moment dipolowy, jak np. woda lub ciekły amoniak, dają lepszą zgodność z teorią przypadku II. Przypuszczalnie właściwości ruchu drobin pozostałych cieczy przytoczonych w tablicach leżą w pośrodku między przypadkiem I a II.

Literatura

- Blicharski J., Hennel J. W., Krynicki K., Mikulski J., Waluga T. and Zapalski G.,
Bulletin Ampère, **9**, 452 (1950).
- Bloembergen N., Purcel E. M., Pound R. V., Phys. Rev., **73**, 679 (1948).
- Kubo B. R., w *Lectures in Theoretical Physics* pod red. Brittin W. E. **1**, 181 Interscience
Publishers, New York, 1959.
- Moniz W. B., Steele W. A. and Dixon J. A., J. Chem. Phys., **38**, 2418 (1963).
- Steele W. A., J. Chem. Phys., **38**, 2404 (1963a).
- Steele W. A., J. Chem Phys., **38**, 2411 (1963b).

Leon Kowalewski

Katedra Fizyki Teoretycznej
Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
Poznań

Jadwiga Urszula Kowalewska

Zakład Ferromagnetyków
Instytutu Fizyki PAN
Poznań

Ferryty o strukturze heksagonalnej

1. Wstęp

1.1. Ferryty zwane również żelazinami są bardzo ważnymi materiałami magnetycznymi ze względu na ich spontaniczne, wypadkowe namagnesowanie i na ogół duży opór elektryczny ($\rho = 5 \cdot 10^{-3} - 10^{12} \Omega \text{cm}$). Równoczesne występowanie obu tych właściwości sprawia, iż ferryty znajdują duże zastosowanie w nauce i technice i są przedmiotem szerokich i gruntownych badań fizycznych.

Ferryty są chemicznymi związkami tlenku żelazowego Fe_2O_3 z tlenkami metali jedno-, dwu-, i trójwartościowych, a czasem nawet czterowartościowych. Posiadają one różne struktury krystalograficzne i pod tym względem można je podzielić na siedem grup:

a. Ferryty, które posiadają strukturę minerału spinelu MgAl_2O_4 [1, 2, 3]. Do tej grupy należą ferryty o ogólnym wzorze $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{MeFe}_2\text{O}_4$, gdzie *Me* oznacza dwuwartościowe kationy jednego lub kilku metali, np. Cd^{++} , Co^{++} , Cu^{++} , Fe^{++} , Mg^{++} , Mn^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} . *Me* może również oznaczać kombinację kationów o średniej wartościowości równej dwa, np. Li^+ i Fe^{+++} w ferrycie $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}^{+++}\text{O}_4$. Sieć spinelu jest zbudowana z jonów tlenu O^{--} , o promieniu jonowym 1,32 Å, tworzących sieć kubiczną powierzchniowo centrowaną i ze znacznie mniejszych jonów metali, o promieniach jonowych 0,6 Å—0,9 Å, zajmujących w sposób uporządkowany położenia międzywęzłowe. W komórce elementarnej, w skład której wchodzi 32 jony tlenu, znajdują się 64 położenia międzywęzłowe zwane tetraedrycznymi oraz 32 położenia międzywęzłowe zwane oktaedrycznymi. Terminy: tetraedryczny i oktaedryczny, oznaczają, że położenia międzywęzłowe znajdują się w środku tetraedrów (rys. 4) i oktaedrów (rys. 6) utworzonych przez jony tlenu. W każdej komórce elementarnej tylko $\frac{1}{2}$ położenia tetraedrycznych (tj. 8 położenia) i $\frac{1}{2}$ położenia oktaedrycznych (tj. 16 położenia) jest obsadzona przez jony metalu. Jony te trochę deformują sieć utwo-

rzoną przez jony tlenu. Jony metalu znajdujące się w położeniach oktaedrycznych zaznaczamy we wzorze chemicznym nawiasem kwadratowym, a jony znajdujące się w położeniach tetraedrycznych zapisujemy poza nawiasem ($Me_x^{++}Fe_{1-x}^{+++}[Me_{1-x}^{++}Fe_{1+x}^{+++}]O_4^-$). Jonów trójwartościowych jest dwa razy więcej niż dwuwartościowych i podobnie obsadzonych położen oktaedrycznych też jest dwa razy więcej niż obsadzonych położen tetraedrycznych. Ferryty mają strukturę spinelu prostego, jeżeli wszystkie trójwartościowe jony metalu są w położeniach oktaedrycznych, a dwuwartościowe w tetraedrycznych (wtedy $x = 1$ np. $Cd[Fe_2]O_4$, $Zn[Fe_2]O_4$ [5]). Ferryty mają strukturę spinelu odwrotnego, jeśli wszystkie dwuwartościowe jony metalu są w położeniach oktaedrycznych, a trójwartościowe po połowie w położeniach tetraedrycznych i oktaedrycznych, (wtedy $x = 0$, np. $Fe^{+++}[Ni^{++}Fe^{+++}]O_4^-$, $Fe^{+++}[Fe^{++}Fe^{+++}]O_4^-$, $Fe^{+++}[Mg^{++}Fe^{+++}]O_4^-$, $Fe^{+++}[Co^{++}Fe^{+++}]O_4^-$, $Fe^{+++}[Cu^{++}Fe^{+++}]O_4^-$). Spinele są mieszane wtedy gdy $0 < x < 1$. Przestrzenna grupa spinelu ma klasyfikację $O_h^7 - Fd3m$ No 227 [4]. Obszerniejsze wiadomości o ferrytach ze strukturą spinelu znajdzie czytelnik w artykule H. Kubickiej [6].

b. Drugą grupę ferrytów stanowią związki o strukturze minerału hausmanitu Mn_3O_4 [3, 7]. Przestrzenna grupa tego związku ma klasyfikację D_{2h}^{19} No 141 [4, 8]. Do tej grupy należy wspomniany już ferryt $CuFe_2O_4$, którego struktura zależy od temperatury spiekania. Jeśli spiekanie tego związku prowadzi się w temperaturze powyżej $760^\circ C$ i szybko chłodzi, to otrzymuje się spinel odwrotny lub mieszany [9]. Ferryt spiekany w temperaturze poniżej $760^\circ C$ i szybko chłodzony ma strukturę tetragonalną tj. taką, jaką ma hausmanit.

c. Do trzeciej grupy ferrytów należą żelaziny ziem rzadkich i itru ze strukturą minerału granatu $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ [10, 11, 12]. Przestrzenna grupa granatu ma klasyfikację: $O_h^{10} - Ia3d$ No 230 [4]. Ferryty te przedstawia wzór $5Fe_2O_3 \cdot 3Me_2O_3$, gdzie $Me = Y, Gd, Dy, Ho, Er, Tu, Lu, Yb, Sm, Eu, Tb$.

d. Do grupy czwartej zaliczamy ferryty o strukturze ortorombowej, tzw. ortoferryty, które posiadają strukturę nieznacznie zdeformowanego minerału perowskitu $CaTiO_3$ [13, 14, 15]. Ogólnie można je przedstawić wzorem $Me_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ gdzie $Me = Y, Gd, Dy, Ho, Er, Tu, Lu, Yb, Sm, Eu, Nd, Pr, La, Ce, Tb$ [15, 16, 17]. Grupa przestrzenna: $D_{2h}^{16} - Pnma$ No 62 [15, 4].

e. Piątą grupę stanowią ferryty litu $Li_2O \cdot Fe_2O_3$ i $Li_2O \cdot 5Fe_2O_3$. Struktura $Li_2O \cdot Fe_2O_3$ jest kubiczna typu NaCl lub tetragonalna zależnie od temperatury syntezy [18, 19]. Rozkład jonów Li^+ i Fe^{+++} w strukturze tetragonalnej jest uporządkowany, a w kubicznej słabo uporządkowany (jony Li^+ i Fe^{+++} zajmują dowolne węzły spośród tych, które w strukturze NaCl zajmują jony Na). Ferryty $Li_2O \cdot 5Fe_2O_3$ mają strukturę zbliżoną do struktury spinelu [20].

f. Do szóstej grupy należą poniżej wymienione ferryty o strukturze ortorombowej: I. $CaO \cdot Fe_2O_3$, II. związki $A \cdot 4MeO$ gdzie $A = B_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ a $Me = Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}$; III. związki $A \cdot 2MeO$ gdzie $Me = Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Mg^{++}$ [21, 22]. Ferryty $CaO \cdot Fe_2O_3$ i $A \cdot 2MeO$ należą do grupy przestrzennej $D_{2h}^{16} - Pnma$ No 62 [4]. Ferryty $A \cdot 4MeO$ należą do grupy przestrzennej $D_{2h} - Pnmm$ No 47 [4].

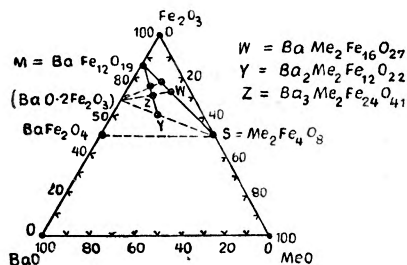
g. Do siódmej grupy należą ferryty o strukturze heksagonalnej złożone częściowo lub całkowicie z elementów struktury minerału magnetoplumbitu ($\approx \text{PbFe}_{7,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{10}$) [23]. Strukturę magnetoplumbitu posiada ferryt ołowiaowy $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$.

1.2. W niniejszym artykule omówimy skład chemiczny i strukturę krystalograficzną ferrytów heksagonalnych. Materiały te, w zależności od kierunku łatwego namagnesowania, znajdują różne praktyczne zastosowania. I tak ferryty heksagonalne, które posiadają kierunek łatwego namagnesowania wzdłuż osi c , są magnetycznie twarde i mogą być stosowane jako magnesy stałe. Przykładem są tu ferryty tzw. *Ferroxdure*, które są bardzo przydatne z ekonomicznego punktu widzenia, gdyż w przeciwieństwie do najczęściej spotykanych magnesów stałych nie zawierają drogich i trudnoosiągalnych pierwiastków kobaltu i niklu. Natomiast ferryty, które posiadają kierunek łatwego namagnesowania w płaszczyźnie prostopadłej do osi c (tzw. *Ferroxplana*), są magnetycznie miękkie i mają możliwości zastosowań jakościowo podobne do większości ferrytów spinelowych (tzw. *Ferroxcube*).

2. Skład chemiczny ferrytów heksagonalnych

Składy chemiczne ferrytów heksagonalnych można przedstawić w prosty sposób na następującym diagramie [24]:

Na trzech bokach trójkąta równobocznego odłożmy skale procentowych zawartości następujących tlenków: BaO , MeO i Fe_2O_3 od 0% do 100%. Wy-



Rys. 1. Diagram ferrytów $\text{BaO} - \text{MeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

rysujemy następnie siatkę linii prostych równoległych do wszystkich trzech boków trójkąta. Każdemu punktowi wewnątrz trójkąta odpowiada zaznaczona na bokach trójkąta procentowa zawartość odpowiednich tlenków w rozważanym produkcie. Punkty leżące na prostych $Y-M$ i $M-S$ wyznaczają składy chemiczne ferrytów heksagonalnych [24]. Wyjątek stanowi punkt S , któremu odpowiada skład chemiczny ferrytu spinelowego $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, krystalizującego w układzie kubicznym. Bardziej znane produkty syntezy tlenków BaO , MeO i Fe_2O_3 odpowiadają na diagramie następującym punktom:

1. M — ferromagnetyczny ferryt barowy $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ lub inaczej $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [24].

2. Y — ferromagnetyczny ferryt barowy $2(\text{BaO} \cdot \text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3)$ lub inaczej $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, o strukturze różnej od struktury M [25, 26]. Me w tych związkach to dwuwartościowe jony metali takich jak Ni, Co, Mg, Mn, Zn, Cd, Cu a także jednowartościowe Na, K, Rb i trójwartościowe La.

3. W — ferromagnetyczny ferryt barowy $\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ lub $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, lub jeszcze inaczej $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 2\text{MeFe}_2\text{O}_4$ (symbolicznie $M \cdot 2S$) [25, 26, 27].

4. X — ferromagnetyczny ferryt barowy $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ lub $2\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 14\text{Fe}_2\text{O}_3$, lub jeszcze inaczej $2\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot 2\text{MeFe}_2\text{O}_4$ (symbolicznie $2M \cdot 2S$) [26].

5. Z — ferromagnetyczny ferryt barowy $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ lub $3\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 12\text{Fe}_2\text{O}_3$, lub jeszcze inaczej $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot \text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (symbolicznie $M \cdot Y$) [25, 26].

6. $\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ albo $4\text{BaO} \cdot 2\text{MeO} \cdot 18\text{Fe}_2\text{O}_3$ lub symbolicznie $2M \cdot Y$ $2\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} \cdot \text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$.

7. Nieferromagnetyczny ferryt barowy $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Elementarne komórki struktur krystalicznych związków odpowiadających punktom położonym na prostych $Y-M$ i $M-S$ zbudowane są z elementów struktur S , M i Y .

W większości przypadków jony baru można zastępować jonami Pb, Sr i Ca a trójwartościowe jony żelaza odpowiednimi zespołami dwu- i czterowartościowych jonów [28]. Otrzymane w ten sposób związki przedstawmy ogólnie wzorami na przykładzie ferrytu M : $\text{Ba}_{1-\lambda-\mu-\nu}\text{Pb}_\lambda\text{Sr}_\mu\text{Ca}_\nu\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0 \geq \lambda + \mu + \nu \geq 1$); $\text{BaMe}_\delta\text{Fe}_{12-\delta}\text{O}_{19}$ ($Me = \text{Al, Ga, Cr, ...}$); $\text{BaMe}_\delta\text{Me}'_\delta\text{Fe}_{12-2\delta}\text{O}_{19}$ ($Me = \text{Ni, Co, Zn, ...}$; $Me' = \text{Ti, Ge, Sn, Zr, ...}$).

3. Struktura krystalograficzna ferrytów heksagonalnych

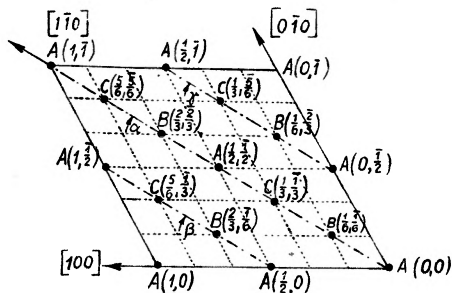
3.1 Struktura ferrytu $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (typ M)

Ferryt $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ krystalizuje w układzie heksagonalnym o stałych sieci $a = 5,88 \text{ \AA}$ i $c = 23,21 \text{ \AA}$ [24]. Struktura ferrytu M jest strukturą magneto-plumbitu [23, 26]. Na każdą komórkę elementarną przypadają dwa jony baru, 24 jony żelaza trójwartościowego i 38 jonów tlenu. Położenia wszystkich jonów baru, żelaza i tlenu podajemy przy pomocy współrzędnych w płaszczyźnie prostopadłej do osi c i współrzędnej z -owej wzdłuż osi c . Współrzędne położenia tych jonów w płaszczyźnie prostopadłej do osi c są wyznaczone przez punkty podane na rys. 2.

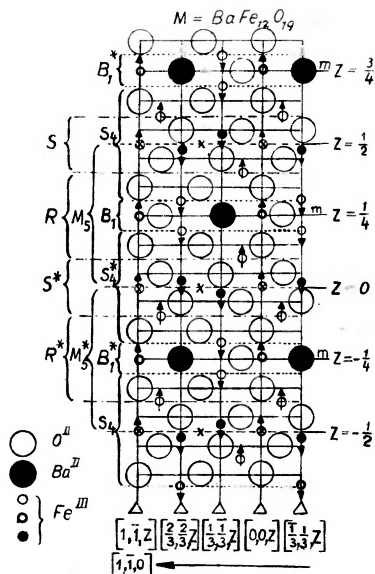
Wzdłuż osi c w równych odległościach ($\approx 2,3 \text{ \AA}$) mamy 10 płaszczyzn obsadzonych jonami tlenu tworzącymi sześciokąty równoboczne z węzłami w środku. Porządek obsadzeń A lub B lub C (patrz rys. 2) wzdłuż osi c jest następujący: uporządkowanie C (przy $z = \frac{1}{20}$), A (przy $z = \frac{3}{20}$), C (przy $z = \frac{5}{20}$), A (przy

$z = \frac{1}{2_0}$), C (przy $z = \frac{0}{2_0}$), B (przy $z = \frac{11}{2_0}$), A (przy $z = \frac{13}{2_0}$), B (przy $z = \frac{15}{2_0}$), A (przy $z = \frac{17}{2_0}$), B (przy $z = \frac{19}{2_0}$).

W płaszczyznach o uporządkowaniu C przy $z = \frac{5}{2_0}$ i B przy $z = \frac{15}{2_0}$ dwa jony tlenu są zastąpione jonami baru (patrz rys. 3). Jony tlenu ułożone w wyżej wskazany sposób tworzą wierzchołki brył zwanych tetraedrami, pentaedrami



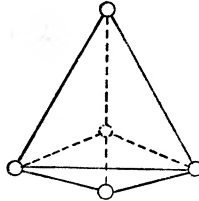
Rys. 2. Położenia jonów w płaszczyznach prostopadłych do osi c w komórce elementarnej ferrytów heksagonalnych. Jony umieszczone są w punktach A lub B lub C zależnie od współrzędnej z -owej wzdłuż osi c . W okrągłych nawiasach zaznaczono współrzędne punktów w ukośnym układzie odniesienia wyznaczonym przez proste $[100]$ i $[0\bar{1}0]$. Proste sieciowe α , β i γ są fizycznie równoważne



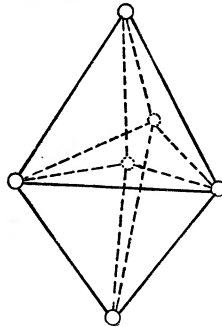
Rys. 3. Przekrój (110) komórki elementarnej ferrytu $BaFe_{12}O_{19}$ (M). Na rysunku zaznaczone są tylko węzły leżące w płaszczyźnie wyznaczonej przez proste $[1\bar{1}0]$ i $[001]$. Pozostałe węzły otrzymujemy przez translacyjne przesunięcie płaszczyzny (110) przechodząc od prostej a do β lub γ (patrz rys. 2). Na rysunku oznaczono tzw. bloki S , R , S^* i R^* , M_5 i M_6 oraz B_1^* , S_4 , B_1 i S_4^* , na które można podzielić komórkę elementarną ferrytu M . Δ — trójkątna oś obrotu; x — środek symetrii; m — płaszczyzna odbicia; \bullet — węzeł tetraedryczny; \circ — węzeł pentaedryczny; \bigcirc — węzeł oktaedryczny. Strzałki wskazują kierunki spinów w stanie podstawowym. Wielkości promieni kół na rysunku nie odpowiadają wielkościom promieni jonowych (Ba^{II} — 1,43 Å; O^{II} — 1,32 Å; Fe^{III} — 0,67 Å)

i oktaedrami. W środku tych brył znajdują się jony żelaza (rys. 4, 5, 6). Położenia tych jonów będziemy nazywali odpowiednio tetraedrycznymi, pentaedrycznymi i oktaedrycznymi.

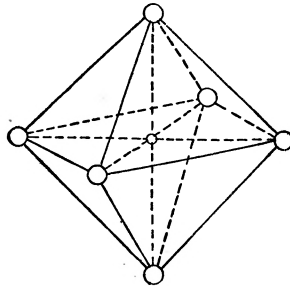
Na rys. 3 zostały przedstawione położenia jonów umiejscowionych w płaszczyźnie (110), tj. w płaszczyźnie równoległej do osi c i przechodzącej przez



Rys. 4. Położenie tetraedryczne. Wierzchołki tetraedru obsadzone są jonami tlenu



Rys. 5. Położenie pentaedryczne. Wierzchołki pentaedru obsadzone są jonami tlenu

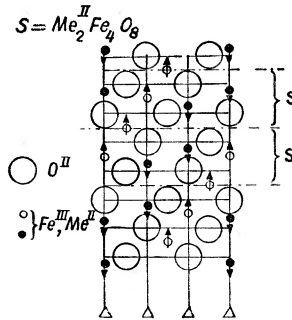


Rys. 6. Położenie oktaedryczne. Wierzchołki oktaedru obsadzone są jonami tlenu

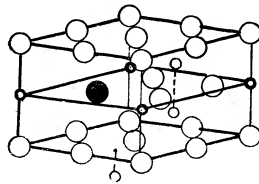
prostą $[110]$. Całą komórkę elementarną możemy podzielić wzdłuż osi c na bloki S , R , S^* , R^* (rys. 3). Położenia jonów w bloku S są takie same jak w spinelu ustawionym kierunkiem $[111]$ wzdłuż prostej pionowej (rys. 7). Położenia jonów w bloku R podajemy na perspektywnym rysunku 8.

Bloki S^* i R^* powstają przez obrót bloków S i R o 180° wokół osi c .

Współrzędne 64 różnych położenia jonów baru, żelaza i tlenu mierzonych w jednostkach stałych sieci (a, a, c) są następujące (grupa przestrzenna



Rys. 7. Przekrój spinelu w płaszczyźnie zwierciadlanego odbicia przy ustawieniu kierunku [111] wzdłuż prostej pionowej. Oznaczenia patrz rys. 3



Rys. 8. Przestrzenny rozkład jonów tlenu O^{II} , baru Ba^{II} , żelaza Fe^{III} i metalu Me^{II} w bloku R . Oznaczenia patrz rys. 3

$P6_3/mmc$ No 194): (poniżej wprowadzimy skrócone zapisy np. $2Ba$ zamiast 2 jony Ba itp.).

2 Ba	w położeniach	(d):	$\pm (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$;
2 Fe	"	(a):	$(0, 0, 0); (0, 0, \frac{1}{2})$;
2 Fe	"	(b):	$\pm (0, 0, \frac{1}{4})$;
4 Fe	"	(f):	$\pm (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z); \pm (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}-z); z = \frac{1}{36}$;
4 Fe	"	(f):	$z = \frac{17}{90}$
12 Fe	"	(k):	$\pm (x, 2x, z); \pm (2\bar{x}, \bar{x}, z); \pm (x, \bar{x}, z);$ $\pm (x, 2x, \frac{1}{2}-z); \pm (2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z); \pm (x, \bar{x}, \frac{1}{2}-z);$ $x = \frac{1}{6}; z = \frac{13}{120}$;
4 O	w położeniach	(e):	$\pm (0, 0, z); \pm (0, 0, \frac{1}{2}-z); z = \frac{3}{20}$;
4 O	"	(f):	$z = -\frac{1}{20}$;
6 O	"	(h):	$\pm (x, 2x, \frac{1}{4}); \pm (2\bar{x}, \bar{x}, 1); \pm (x, \bar{x}, \frac{1}{4}); x = \frac{67}{360}$;
12 O	"	(k):	$x = \frac{1}{6}; z = -\frac{1}{20}$;
12 O	"	(k):	$x = \frac{1}{2}; z = \frac{3}{20}$.

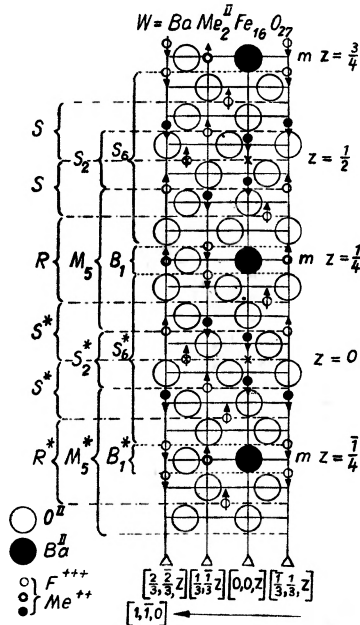
3.2. Struktura ferrytu $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ (typ W)

Ferryt $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ krystalizuje w układzie heksagonalnym o stałych sieci w przybliżeniu równych $a = 5,88 \text{ \AA}$, $c = 32,85 \text{ \AA}$ i zależnych od wielkości jonów Me^{++} . Komórka elementarna ferrytu typu W jest zbudowana z bloków R i S (rys. 9). Liczba jonów w komórce elementarnej jest równa liczbie jonów

znajdujących się w dwu cząsteczkach $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$. Współrzędne położenia w płaszczyznach prostopadłych do osi c wszystkich 92 jonów są wyznaczone przez punkty podane na rys. 2.

Punkty $(\frac{2}{3}, \frac{1}{6})$; $(\frac{1}{6}, \frac{2}{3})$; $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3})$; $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ zaznaczone na rysunku 2 są równoważne odpowiednim punktom $(\frac{1}{3}, \frac{1}{6})$; $(\frac{1}{6}, \frac{1}{3})$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3})$; $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})$.

Jony tlenu rozmieszczone są w czternastu płaszczyznach prostopadłych do osi c .



Rys. 9. Przekrój (110) komórki elementarnej ferrytu $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ (W). Oznaczenia patrz rys. 3

Współrzędne 56 różnych położenia jonów baru i tlenu mierzone w jednostkach stałych sieci (a, a, c) są następujące: (grupa przestrzenna $P6_3/mmc$ No 194 [4, 26]; współrzędne są uporządkowane wg wzrastającej wartości współrzędnej z -owej):

$z = 0,0179 \approx \frac{8}{45}$	12 O w położeniach (k): ($x = \frac{1}{6}$);
	4 O w położeniach (f);
$z = 0,036 \approx \frac{13}{360}$	12 O w położeniach (k): ($x = -\frac{1}{6}$);
	4 O w położeniach (f);
$z = 0,111 \approx \frac{1}{9}$	12 O w położeniach (k): ($x = \frac{1}{2}$);
	4 O w położeniach (e);
$z = \frac{1}{4}$	6 O w położeniach (h): ($x = \frac{1}{2}$);
	2 Ba w położeniach (b).

Jony tlenu tworzą wierzchołki tetraedrów, pentaedrów i oktaedrów, w środku których znajdują się jony żelaza trójwartościowego i metalu dwuwartościowego.

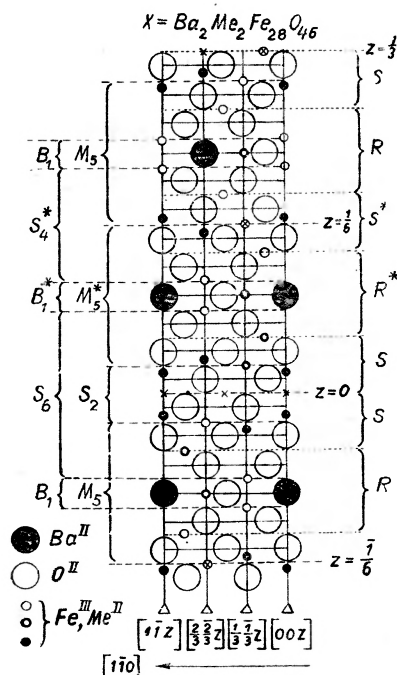
Współrzędne 36 jonów Me^{++} i Fe^{+++} zajmujących położenie tetraedryczne, pentaedryczne i oktaedryczne są następujące:

$z = 0$	6 Fe w położeniach (g): $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$;
$z = 0,056 \approx \frac{1}{18}$	4 Fe w położeniach (e);
$z = -0,073 \approx -\frac{1}{90}$	4 Fe w położeniach (f);
$z = 0,092 \approx \frac{11}{120}$	4 Fe w położeniach (f);
$z = 0,1499 \approx \frac{3}{20}$	12 Fe w położeniach (k): $(x = -\frac{1}{6})$;
$z = 0,208 \approx \frac{5}{24}$	4 Fe w położeniach (f);
$z = \frac{1}{4}$	2 Fe w położeniach (d).

Objętość komórki elementarnej jest równa $\approx 984 \text{ \AA}^3$.

3.3. Struktura krystaliczna ferrytu $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$ (typ X)

Ferryt $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$ krystalizuje w układzie heksagonalnym [26]. Stałe sieci tych ferrytów zależne są od wielkości jonów metali dwuwartościowych (Me^{++}) i równe w przybliżeniu $a \approx 5,88 \text{ \AA}$, $c \approx 84 \text{ \AA}$. Liczba jonów w komórce elementarnej ferrytu X jest równa liczbie jonów 3 cząsteczek $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$,



Rys. 10. Przekrój (110) komórki elementarnej ferrytu $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$ (X). Oznaczenia patrz rys. 3

tj. 234 jonów. Objętość komórki elementarnej ferrytu $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ ($\equiv \text{Fe}_2X$) jest równa 2515 \AA^3 , a stałe sieci są równe $a = 5,88 \text{ \AA}$, $c = 84,11 \text{ \AA}$.

Struktura elementarnej komórki X jest złożona z przylegających do siebie na przemian połowy komórki elementarnej ferrytu W i połowy komórki elementarnej ferrytu M (rys. 10). Komórki te przylegają do siebie płaszczyznami odbicia zwierciadlanego (m) dla struktur M i W , zaznaczonymi na rys. 3 ($z = \frac{1}{4}$ i $z = \frac{3}{4}$) oraz na rysunku 9 ($z = \frac{1}{4}$ i $z = \frac{3}{4}$). Wspomniane płaszczyzny styku struktur M i W są również płaszczyznami odbicia zwierciadlanego w strukturze X , ale tylko dla 4 sąsiednich płaszczyzn tlenowych (patrz rys. 10), a nie dla całego kryształu. Z rys. 10 łatwo zauważyć, że struktura ferrytu X jest złożona z kolejno po sobie następujących, wzdłuż osi c , bloków S , R^* , S^* , R , S .

Rozkład wszystkich jonów w środkowej części komórki elementarnej ($\frac{1}{3} < z < \frac{2}{3}$) i w górnej części komórki elementarnej ($\frac{2}{3} < z < 1$) uzyskuje się przez translację wszystkich jonów z dolnej części komórki elementarnej ($0 < z < \frac{1}{3}$) o wektor równy odpowiednio $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3})$ i $(\frac{4}{3}, \frac{4}{3}, \frac{2}{3})$. Oczywiście translacja $(\frac{4}{3}, \frac{4}{3}, \frac{2}{3})$ jest fizycznie równoważna translacji $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3})$.

Współrzędne położenia w płaszczyznach prostopadłych do osi c dla wszystkich jonów są wyznaczone przez punkty podane na rys. 2.

Jony tlenu rozmieszczone są w 36 płaszczyznach prostopadłych do osi c .

Współrzędne 234 różnych położenia jonów mierzone w jednostkach stałych sieci (a, a, c) są następujące (grupa przestrzenna $R\bar{3}m$ No 166 [4, 26]; współrzędne są uporządkowane wg wzrastającej wartości współrzędnej z -owej od 0 do $\frac{1}{6}$):

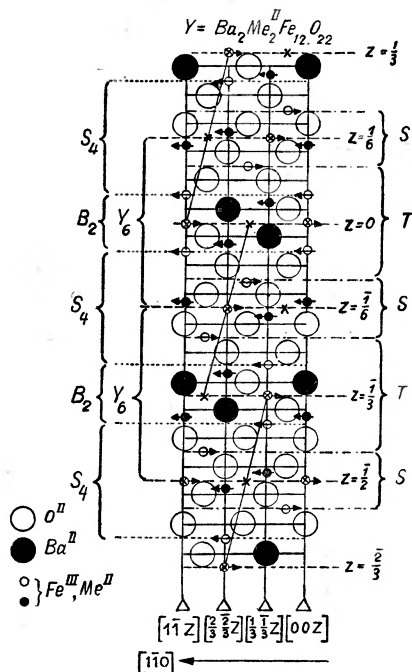
$z = 0$	9 Fe	w położeniach	(c): $(\frac{1}{4}, 0, 0)$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$;
$z = 0,013$	18 O	w położeniach	(h): $\pm(x, \bar{x}, z)$; $\pm(x, 2x, z)$; $\pm(2\bar{x}, \bar{x}, z)$; $x = \frac{1}{6}$;
$z = 0,013$	6 O	„	(c): $\pm(0, 0, z)$;
$z = 0,022$	6 Fe	„	(c);
$z = 0,029$	6 Fe	„	(c);
$z = 0,036$	6 Fe	„	(c);
$z = 0,043$	18 O	„	(h): $x = \frac{1}{2}$;
$z = 0,043$	6 O	w położeniach	(c);
$z = 0,059$	18 Fe	„	(h): $x = \frac{1}{6}$;
$z = 0,070$	18 O	„	(h): $x = -\frac{1}{6}$;
$z = 0,070$	6 O	„	(c);
$z = 0,081$	6 Fe	„	(c);
$z = 0,098$	6 Ba	„	(c);
$z = 0,098$	6 Fe	„	(c);
$z = 0,098$	18 O	„	(h): $x = \frac{1}{2}$;
$z = 0,114$	6 Fe	„	(c);
$z = 0,125$	18 O	„	(h): $x = -\frac{1}{6}$;
$z = 0,125$	6 O	„	(c);
$z = 0,136$	18 Fe	„	(h): $x = \frac{1}{6}$;
$z = 0,152$	18 O	„	(h): $x = \frac{1}{3}$;

$z = 0,152$	6 O	„	(c);
$z = 0,159$	6 Fe	„	(c);
$z = \frac{1}{6}$	3 Fe	„	(b).

Współrzędne położenia jonów w środkowej części komórki elementarnej uzyskujemy dodając wielkości $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ do wszystkich wyżej wypisanych współrzędnych. Podobnie współrzędne położenia jonów w górnej części komórki elementarnej ($\frac{2}{3} < z < 1$) uzyskujemy przez dodanie wielkości $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ do wszystkich powyżej wypisanych współrzędnych.

3.4. Struktura krystaliczna ferrytu $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ (typ Y)

Ferryt $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ krystalizuje w układzie heksagonalnym o stałych sieci w przybliżeniu równych $a \approx 5,88 \text{ \AA}$, $c \approx 43,56 \text{ \AA}$ i zależnych od wielkości jonów Me^{++} . Liczba jonów w komórce elementarnej jest równa liczbie jonów



Rys. 11. Przekrój (110) komórki elementarnej ferrytu $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ (Y). Oznaczenia patrz rys. 3

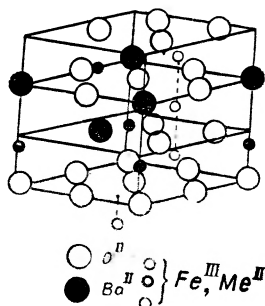
trzech cząsteczek $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$, tj. 114 jonów. Objętość komórki elementarnej ferrytu Zn_2Y jest równa 1302 \AA^3 , a stałe sieci są równe $a = 5,87 \text{ \AA}$, $c = 43,55 \text{ \AA}$.

Struktura ferrytu Y (rys. 11) jest złożona z następujących kolejno po sobie wzdłuż osi c bloków T i S. Przestrzenny rozkład jonów w bloku T podany jest na rys. 12.

Jony baru są większe od jonów tlenu i dlatego odległości między sąsiednimi płaszczyznami prostopadłymi do osi c zawierającymi jony baru są większe niż odpowiednie odległości między płaszczyznami zawierającymi jony tlenu (rys. 11).

Współrzędne położenia w płaszczyznach prostopadłych do osi c dla wszystkich jonów są wyznaczone przez punkty podane na rys. 2.

Jony tlenu rozmieszczone są w 18 płaszczyznach prostopadłych do osi c . Jony metali zajmują w strukturze Y położenia tetraedryczne (12 jonów) i oktaedryczne (30 jonów).



Rys. 12. Przestrzenny rozkład jonów tlenu O^{II} , baru Ba^{II} , żelaza Fe^{III} i metalu Me^{II} w bloku T
Oznaczenia patrz rys. 3

Współrzędne 114 różnych położenia jonów w ferrycie Zn_2Y mierzone w jednostkach stałych sieci (a, a, c) są następujące (grupa przestrzenna $R\bar{3}m$ No 166 [4, 26]; współrzędne są uporządkowane wg wzrastającej wartości współrzędnej z -owej od 0 do $\frac{1}{6}$):

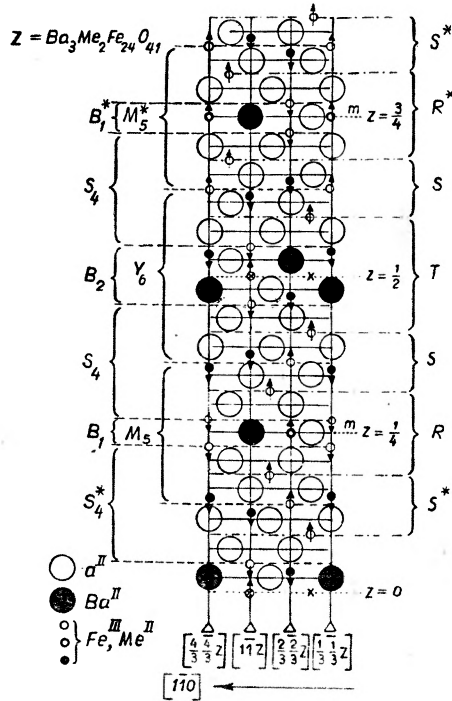
$z = 0$	3 Fe	w położeniach (a);	
$z = 0,027$	18 O	"	(h): $x = 0,15$
$z = 0,03361$	6 Ba	"	(c);
$z = 0,0428$	3 (Fe+Zn)	"	(c);
$z = 0,0656$	6 Fe	"	(c);
$z = 0,084$	6 O	"	(c);
$z = 0,085$	18 O	"	(h): $x = -0,17$;
$z = 0,1100$	18 Fe	"	(h): $x = 0,503$;
$z = 0,136$	6 O	"	(c);
$z = 0,138$	18 O	"	(h): $x = 0,17$;
$z = 0,1521$	3 (Fe+Zn)	"	(c);
$z = \frac{1}{6}$	3 Fe	"	(b).

Podobnie jak przy strukturze X współrzędne położenia jonów w środkowej części komórki elementarnej ($\frac{1}{3} < z < \frac{2}{3}$) i w górnej części komórki elementarnej ($\frac{2}{3} < z < 1$) uzyskujemy przez dodanie odpowiednio wielkości ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$) i ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$) do wszystkich wyżej wypisanych współrzędnych.

3.5. Struktura krystaliczna ferrytu $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ (typ Z)

Ferryt $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ krystalizuje w układzie heksagonalnym o stałych sieci w przybliżeniu równych $a = 5,88 \text{ \AA}$, $c = 52,30 \text{ \AA}$ i zależnych od wielkości jonów Me^{++} .

Liczba jonów w komórce elementarnej jest równa liczbie jonów w dwu cząsteczkach $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$. Ogółem jest 140 jonów. Objętość komórki elementarnej ferrytu Z jest równa w przybliżeniu 1569 \AA^3 .



Rys. 13. Przekrój (110) komórki elementarnej ferrytu $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ (Z). Oznaczenia patrz rys. 3

Komórka elementarna związku $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ zbudowana jest z bloków R, R^*, S, S^*, T, T^* . Występują one w następującej kolejności $RSTSR^*S^*T^*S^*$. Na rys. 13 podany jest przekrój (110) komórki elementarnej ferrytu Z. Można zauważyć również, że struktura ferrytu Z jest złożona z elementów struktur M i Y w następującym porządku: $\frac{1}{2}M, \frac{1}{3}Y, \frac{1}{2}M, \frac{1}{3}Y$.

Położenia wszystkich 140 jonów w płaszczyznach prostopadłych do osi c wyznaczają punkty podane na rys. 2.

W komórce elementarnej jony tlenu zajmują położenia w 22 płaszczyznach prostopadłych do osi c . Jony tlenu tworzą wierzchołki tetraedrów, pentaedrów i oktaedrów. W środku tych brył znajdują się jony metali Fe^{+++} i Me^{++} .

Współrzędne 140 różnych położenia jonów w komórce elementarnej mierzone w jednostkach stałych sieci (a, a, c) są następujące (grupa przestrzenna $P6_3/mmc$).

No 194 [4, 26] — patrz struktura M : współrzędne uporządkowane są wg wzrastającej wartości współrzędnej z -owej):

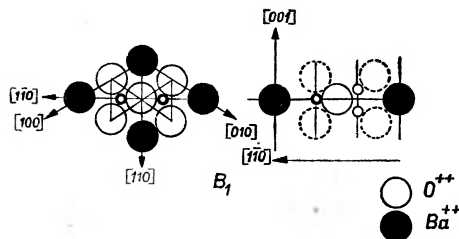
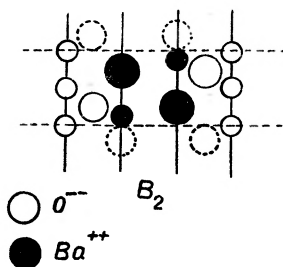
$z = 0$	2 Fe	w położeniach	(a);
$z = 0,021$	12 O	„	(k): $x = -\frac{1}{6}$;
$z = 0,0274$	4 Ba	„	(f);
$z = 0,0359$	4 Fe	„	(f);
$z = 0,0543$	4 Fe	„	(e);
$z = 0,070$	4 O	„	(f);
$z = 0,0722$	12 O	„	(k): $x = \frac{1}{6}$;
$z = 0,0912$	12 Fe	„	(k): $x = \frac{1}{2}$;
$z = 0,1144$	4 O	„	(f);
	12 O	„	(k): $x = -\frac{1}{6}$;
$z = 0,1263$	4 Fe	„	(e);
$z = 0,1393$	4 Fe	„	(f);
$z = 0,1505$	4 Fe	„	(f);
$z = 0,1620$	12 O	„	(k): $x = \frac{1}{2}$
$z = 0,166$	4 O	„	(e);
$z = 0,1867$	12 Fe	„	(k): $x = -\frac{1}{6}$;
$z = 0,2050$	12 O	„	(k): $x = \frac{1}{6}$;
	4 O	„	(f);
$z = 0,2232$	4 Fe	„	(f);
$z = \frac{1}{4}$	2 Ba	„	(b);
$z = \frac{1}{4}$	2 Fe	„	(d);
$z = \frac{1}{4}$	6 O	„	(h).

3.6. Porównanie struktur krystalicznych M , W , X , Y i Z

Struktury M , W , X , Y i Z mają wiele wspólnych cech, z których jedną bardzo istotną wskażemy poniżej.

Struktury M , W , X , Y i Z zawierają między innymi warstwy uporządkowanych jonów w analogiczny sposób jak w spinelach. Jony tlenu tworzą gęsto upakowaną sieć kubiczną, a jony metalu znajdują się w położeniach tetraedrycznych i oktaedrycznych. Grubość takich warstw spinelowych spotykana we wspomnianych strukturach jest wyznaczona przez cztery (S_4) lub sześć (S_6) płaszczyzn tlenowych. Pomiedzy dwiema zewnętrznymi płaszczyznami tlenowymi z obu stron warstwy spinelowej występują tylko oktaedryczne położenia jonów metali. W ferrytach M , Y i Z występują tylko warstwy S_4 , a w ferrycie W tylko warstwy S_6 (patrz tabl. I). W ferrycie X natomiast występują na przemian S_4 i S_6 . Wspomniane warstwy spinelowe są złączone warstwą B_1 pokazaną na rys. 14 albo warstwą B_2 pokazaną na rys. 15.

Uporządkowanie B_1 spotykamy w ferrytach M , W i X , B_2 w ferrytach Y , a na przemian B_1 i B_2 w ferrytach Z .

Rys. 14. Przekrój (110) warstwy B_1 . Oznaczenia patrz rys. 3Rys. 15. Przekrój (110) warstwy B_2 . Oznaczenia patrz rys. 3

Tablica I

Niekóre dane krystalograficzne ferrytów o strukturze heksagonalnej

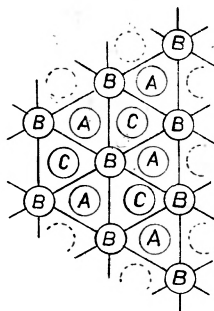
Skład chemiczny	Sym- bol	Budowa krystalograficzna			Ilość płasz- czyzn tleno- wych w ko- mórcie ele- mentarnej
		I	II	III	
$BaFe_{12}O_{19}$	<i>M</i>	RSR^*S^*	$B_1S_4B_1^*S_4^*$	$M_5M_5^*$	10
$Ba_2Me_2Fe_{16}O_{27}$	<i>W</i>	$RSSR^*S^*S^*$	$B_1S_6B_1^*S_6^*$	$M_5S_2M_5^*S_2^*$	14
$Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$	<i>X</i>	$(SR^*S^*RS)_3$	$(B_1^*S_4^*B_1S_6)_3$	$(S_2M_5^*M_5)_3$	36
$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	<i>Y</i>	$(TS)_3$	$(B_2S_4)_3$	$(Y_6)_3$	18
$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	<i>Z</i>	$RSTSR^*S^*T^*S^*$	$B_1S_4B_2S_4B_1^*S_4^*B_2^*S_4^*$	$M_5Y_6M_5^*Y_6^*$	22

Warstwa B_1 zawiera jedną płaszczyznę gęsto upakowanych jonów tlenu i baru oraz poza tą płaszczyzną jony metalu w położeniach oktaedrycznych (rys. 14 i 8). Warstwa uporządkowania B_1 łączy warstwy spinelowe w taki sposób, iż zawiera w sobie płaszczyznę zwierciadlanego odbicia dla sąsiadujących płaszczyzn sieciowych. Gęsto upakowana sieć kubiczna przekształca się dzięki temu w gęsto upakowaną sieć heksagonalną (rys. 16).

W strukturach *M*, *W* i *Z* wspomniane płaszczyzny zwierciadlanego odbicia odnoszą się do całego kryształu, a w strukturze *X* tylko do kilku sąsiadujących płaszczyzn sieciowych.

Warstwa B_2 zawiera dwie sąsiadujące płaszczyzny, gęsto upakowanych jonów tlenu i baru, oraz jony metalu w położeniach oktaedrycznych i tetraedrycznych (rys. 15 i 12). Uporządkowanie jonów tlenu i baru jest takie, iż warstwa B_2 , łącznie z sąsiednimi płaszczyznami sieciowymi warstwy spinelowej, tworzy strukturę heksagonalną gęsto upakowaną (rys. 11, 13, 16).

Wspomniane struktury M , W , X , Y i Z można podzielić również na tzw. bloki M_5 , Y_6 i S_2 . Jony tlenu i baru tworzą w blokach M_5 i Y_6 sieć heksagonalną gęsto upakowaną. Przy połączeniach bloków M_5 , Y_6 i S_2 otrzymujemy w sąsiedztwie ich połączeń strukturę sieci kubicznej gęsto upakowanej utworzoną przez jony tlenu (rys. 3, 9, 10, 11 i 13).



Rys. 16. Rozkład jonów gęsto upakowanych w płaszczyznach A , B , C . Uporządkowanie jonów w kolejnych płaszczyznach równoległych do płaszczyzny rysunku daje strukturę kubiczną gęsto upakowaną, jeśli jest typu A, B, C, A, B, C , a strukturę heksagonalną gęsto upakowaną, jeśli jest typu A, B, A, B, \dots

Literatura

- [1] W. H. Bragg, *Nature*, **95**, 561 (1915); *Phil. Mag.*, **30**, 305 (1915).
- [2] E. W. Gorter, *Proc. Inst. Radio Engrs*, **43**, 1945 (1955).
- [3] B. F. Ormont, *Struktury nieorganicznych wieszczestw*, Techteorizdat, Moskwa—Leningrad 1950.
- [4] *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, England 1952.
- [5] E. J. W. Verwey, E. L. Heilmann, *J. Chem. Phys.*, **15**, 174 (1947).
- [6] H. Kubicka, *Wiadomości Chemiczne*, **12**, 141 (1958).
- [7] P. B. Braun, *Nature*, **170**, 1123 (1952).
- [8] G. Aminoff, *Z. Krystallogr.*, **64**, 475 (1926).
- [9] L. Weil, F. Bertaut, L. Bochirol, *J. Phys. Radium*, **11**, 208 (1950).
- [10] L. Néel, *Compt. Rend.*, **239**, 8 (1954).
- [11] F. Bertaut, F. Forrat, *C. R. Acad. Sci*, **242**, 382 (1956).
- [12] S. Geller, M. A. Gilileo, *Acta Cryst.* **10**, 239 (1957); *Phys. Rev.* **110**, 73 (1958).
- [13] G. Guioot-Guillain, *C. R. Acad. Sci.*, **232**, 1832 (1951); **242**, 793 (1956).
- [14] S. Geller, *Phys. Rev.*, **99**, 1641 (1955).
- [15] S. Geller, E. A. Wood, *Acta Cryst.*, **9**, 563 (1956).
- [16] A. Ruggiero, R. Ferro, *Gazz. Chim. Ital.*, **85**, 892 (1955).
- [17] R. M. Bozorth, Y. Kramer, J. P. Remeika, *Phys. Rev. Letters*, **1**, 3 (1958).
- [18] E. Posnjak, T. E. W. Barth, *Phys. Rev.*, **38**, 2234 (1931).

- [19] F. Barblan, E. Brandenburg, P. Niggli, *Helv. Chim. Acta*, **27**, 88 (1944).
- [20] S. Hoffman, *Nature*, **26**, 431 (1938).
- [21] B. F. Decker, J. S. Kasper, *Acta Cryst.*, **10**, 332 (1957).
- [22] F. Bertaut, *Acta cryst.*, **3**, 473 (1950).
- [23] V. Adelsköld, *Arkiv. Kemi, Min. Geol.*, **12A**, No 29, 1, (1938).
- [24] J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, G. W. v. Oosterhout, *Philips Tech. Rev.*, **13**, 194 (1951/52).
- [25] G. H. Jonkers, H. P. J. Wijn, P. B. Braun, *Proc. Inst. Electr. Engrs.*, **104** Part B, 1957, Supplement 249; *Philips Tech. Rev.*, **18**, 145 (1956/57).
- [26] P. B. Braun, *Philips Res. Rep.*, **12**, 491 (1957).
- [27] H. P. J. Wijn, *Nature*, **170**, 707 (1952).
- [28] J. Smit, H. P. J. Wijn, *Ferrites*, Philips tech. Library, Eindhoven, 1959, str. 178.

Leon Pomorski

Institut Fizyki Jądrowej
w Krakowie

Jan Tys

Institut Badań Jądrowych
w Warszawie

Reakcje przejścia nukleonów w oddziaływaniach jąder z ciężkimi jonami

Część B. Reakcje przejścia wielu nukleonów

1. Wstęp

Duże ujemne wartości Q na reakcje przejścia wielu nukleonów utrudniały w znacznym stopniu badanie tego typu reakcji w początkowym okresie eksperymentów z ciężkimi jonami, kiedy to fizycy dysponowali wiązkami jonów o niskich energiach, zazwyczaj nie przewyższających 2 MeV na nukleon. Dopiero pojawienie się nowych akceleratorów ciężkich jonów zdolnych przyspieszać jony do energii około 10 MeV/nukleon, dało szerokie możliwości badań wielonukleonowych reakcji przejścia, specyficznych dla oddziaływań jąder z ciężkimi jonami.

Reakcje przejścia wielu nukleonów zasługują na szczególną uwagę ze względu na nowy mechanizm oddziaływania wzajemnego dwu złożonych kompleksów nukleonowych oraz ze względu na fakt, że w reakcjach takich biorą udział peryferyjne nukleony. Dokładne i systematyczne badania tego typu oddziaływań, a w szczególności badania przejść neutronów, protonów i cząstek alfa, winny dostarczyć informacji o rozmieszczeniu nukleonów na powierzchni jąder oraz o ich energetycznych i przestrzennych korelacjach.

W części A tego artykułu opisane już zostały metody eksperymentalne stosowane w badaniu reakcji przejścia nukleonów oraz jednonukleonowe reakcje przejścia. Obecnie zostaną omówione funkcje wzbudzenia oraz rozkłady katowe produktów wielonukleonowych reakcji przejścia.

2. Funkcje wzbudzenia

W dotychczasowych pracach eksperymentalnych z ciężkimi jonami obserwowane były różne reakcje przejścia wielu nukleonów, ale tylko niektóre z nich badane były bardziej szczegółowo. W pracy [1] Kaufmann i Wolfgang

bombardując tarcze z Al, Cu i Sn jonami ^{16}O i ^{14}N oraz tarczę ^{103}Rh jonami ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O i ^{19}F obserwowali kilka typów przejść wielu nukleonów z jądra pocisku do jądra tarczy i w kierunku odwrotnym. Uzyskane wartości przekrojów czynnych dla badanych reakcji zawarte są w tablicy I i II.

Tablica I

Wartości przekrojów czynnych na reakcje przejścia wielu nukleonów uśrednione dla przedziału energii jonów padających od 4—10 MeV/nukleon

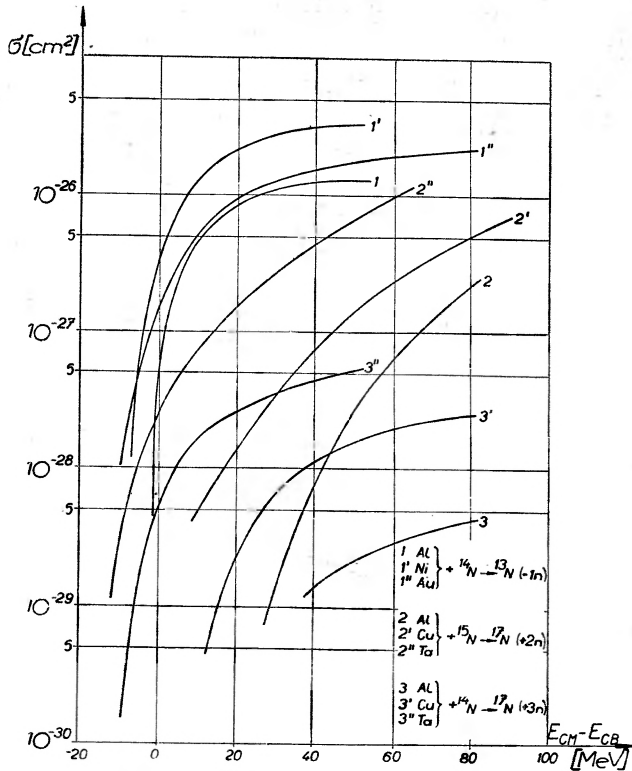
Reakcja	Typ przejścia	σ (mb)
Al +	$^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{N}$	(-p2n) 4,0
	$^{16}\text{O} \rightarrow ^{11}\text{C}$	(-2p3n) 2,3
	$^{14}\text{O} \rightarrow ^{11}\text{C}$	(-p2n) 8,0
Cu +	$^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{N}$	(-p2n) 4,7
	$^{16}\text{O} \rightarrow ^{11}\text{C}$	(-2p3n) 2,9
Sn +	$^{14}\text{N} \rightarrow ^{11}\text{C}$	(-p2n) 4,2
	$^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{N}$	(-p2n) 1,4
	$^{16}\text{O} \rightarrow ^{11}\text{C}$	(-2p3n) 0,7

Tablica II

Wartości przekrojów czynnych na reakcje przejścia wielu nukleonów otrzymane podczas bombardowania cienkiej tarczy ^{103}Rh (7,35 mg/cm²) ciężkimi jonami z energią 10 MeV/nukleon

Reakcja	Typ przejścia	σ (mb)
$^{103}\text{Rh} +$	$^{14}\text{N} \rightarrow ^{11}\text{C}$	(-p2n) 5
	$^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{N}$	(-p2n) 7
	$^{16}\text{O} \rightarrow ^{11}\text{C}$	(-2p3n) 3
	$^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{F}$	(+pn) 15
	$^{14}\text{N} \rightarrow ^{18}\text{F}$	(+2p2n) 1,5
	$^{12}\text{C} \rightarrow ^{18}\text{F}$	(+3p3n) 1
	$^{19}\text{F} \rightarrow ^{18}\text{N}$	(-3p4n) 3
	$^{19}\text{F} \rightarrow ^{11}\text{C}$	(-3p5n) 2

Na rys. 1 przedstawione są funkcje wzbudzenia reakcji przejścia (+2n) i (+3n), otrzymane w pracy [2] podczas bombardowania tarcz z Al, Cu i Ta odpowiednio jonami ^{15}N i ^{14}N . (znak + oznacza przejście nukleonu lub grupy nukleonów z jądra tarczy do jądra pocisku, znak - oznacza proces w odwrotnym kierunku). Na rys. 1 przedstawione są również funkcje wzbudzenia reakcji przejścia jednego neutronu (-1n) otrzymane w pracach [3, 4]. W celu porównania reakcji zachodzących z różnymi jądrami, na osi odciętych odłożona jest wielkość $E_{CM} - E_{CB}$, będąca różnicą energii padającego jonu i wysokości bariery kulombowskiej w układzie środka mas. Wielkość ta określa energię kinetyczną względnego ruchu jąder w momencie zderzenia. Tablica III zawiera odpowiednie wartości E_{CB} oraz Q dla rozpatrywanych wyżej reakcji.



Rys. 1. Funkcje wzbudzenia reakcji przejścia $(-1n)$, $(+2n)$ i $(+3n)$ otrzymane podczas bombardowania różnych tarcz jonami ${}^{14}\text{N}$ i ${}^{15}\text{N}$

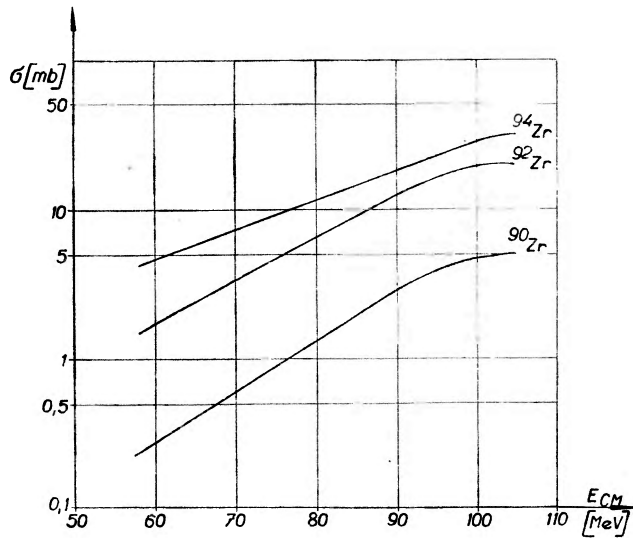
Tablica III

Podane są wartości Q oraz wysokości bariery kulombowskiej E_{CB} dla porównywanych reakcji przejścia $(-1n)$ i $(+2n)$, $(+3n)$. Wartości Q wyliczone zostały na podstawie mas jąder

Reakcja	Typ przejścia	Q (MeV)	E_{CB} (MeV)
$\left. \begin{matrix} \text{Al} \\ \text{Ni} \\ \text{Au} \end{matrix} \right\} + {}^{14}\text{N} \rightarrow {}^{13}\text{N}$	$(-1n)$	-2,85	16
		$\left\{ \begin{matrix} -1,55 - {}^{58}\text{Ni} \\ -2,73 - {}^{60}\text{Ni} \end{matrix} \right.$	29
		-4,06	64
		-16,18	16
$\left. \begin{matrix} \text{Al} \\ \text{Cu} \\ \text{Ta} \end{matrix} \right\} + {}^{15}\text{N} \rightarrow {}^{17}\text{N}$	$(+2n)$	$\left\{ \begin{matrix} -11,48 - {}^{63}\text{Cu} \\ -9,58 - {}^{65}\text{Cu} \end{matrix} \right.$	30
		-4,79	61
		-22,42	16
		$\left\{ \begin{matrix} -12,39 - {}^{63}\text{Cu} \\ -9,58 - {}^{65}\text{Cu} \end{matrix} \right.$	30
$\left. \begin{matrix} \text{Al} \\ \text{Cu} \\ \text{Ta} \end{matrix} \right\} + {}^{14}\text{N} \rightarrow {}^{17}\text{N}$	$(+3n)$	-2,19	61

Z rys. 1 widać, że funkcje wzbudzenia reakcji przejścia wielu nukleonów, podobnie jak dla przejść jednonukleonowych, dążą do stanu nasycenia dla dużych energii jąder pocisków. Ten charakterystyczny stan nasycenia wyraźnie odróżnia procesy zachodzące podczas styczynego oddziaływania jąder od procesów idących przez stadium jądra złożonego, dla których funkcje wzbudzenia posiadają kształt krzywej dzwonowej z szerokością w połowie wysokości maksimum wynoszącą około 10 MeV [5—7].

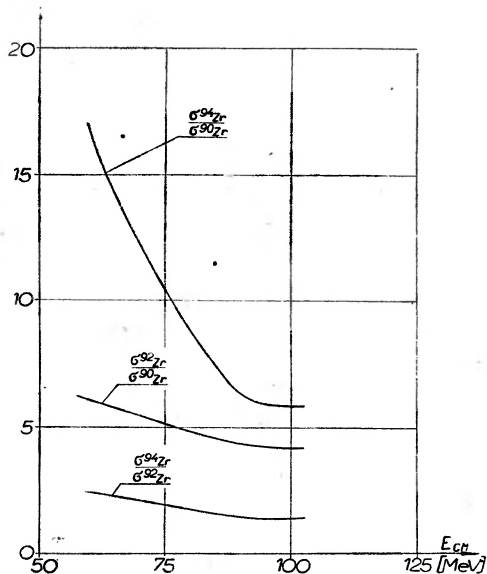
Przedstawione krzywe wyraźnie rozdzielają się na 3 oddzielne grupy odpowiadające liczbie przechodzących neutronów. Dalej można zauważyć, że przekrój czynny dla reakcji przejścia $(+2n)$ i $(+3n)$ wzrasta przy przejściu



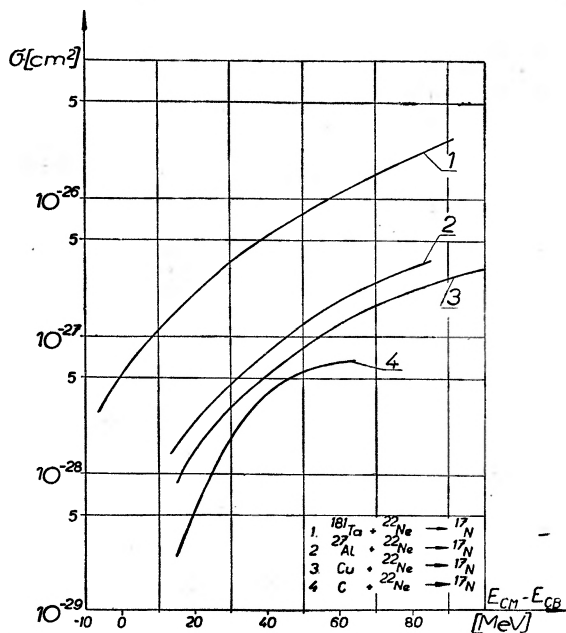
Rys. 2. Funkcje wzbudzenia reakcji przejścia $(+2n)$ otrzymane podczas bombardowania izotopów cyrkonu Zr^{90} , Zr^{92} i Zr^{94} jonami ^{15}N

od jąder Al do Cu i Ta. Można wskazać na dwie przyczyny, których działanie powinno powodować taki właśnie wzrost przekroju czynnego. Są to Q reakcji oraz średnica jądra tarczy. Ze wzrostem rozmiaru jądra tarczy zwiększa się obszar, w którym mogą zachodzić reakcje przejścia wielu nukleonów bez ryzyka utworzenia się jądra złożonego. Możliwe jest, że oprócz wyżej wymienionych przyczyn wzrostu przekroju czynnego wpływają również inne, np. struktura jąder tarczy oraz stany, w których znajdują się peryferyjne neutrony przechodzące do jąder pocisków. W celu uzyskania informacji o wpływie struktury powierzchniowej jądra na prawdopodobieństwa przejścia dwu neutronów w pracy [8] badano reakcje przejścia $(+2n)$ na rozdzielonych izotopach cyrkonu.

Struktura powierzchniowa jąder zmienia się najwyraźniej przy przechodzeniu od jąder z zamkniętą powłoką do jąder posiadających kilka nukleonów ponad zamkniętą powłoką. Badanie reakcji przejścia $(+2n)$ winno być szczególnie interesujące w obszarze liczb magicznych. W związku z powyższym badano jądra ^{90}Zr , ^{92}Zr i ^{94}Zr , które odpowiednio posiadają zamkniętą powłokę neutro-



Rys. 3. Stosunki przekrojów czynnych reakcji przejścia dwu neutronów dla izotopów cyrkonu w funkcji energii jonów ^{15}N



Rys. 4. Funkcje wzbudzenia reakcji przejścia $(-3p2n)$ otrzymane podczas bombardowania Cu, Al i Ta jonami ^{22}Ne w funkcji $(E_{CM} - E_{CB})$

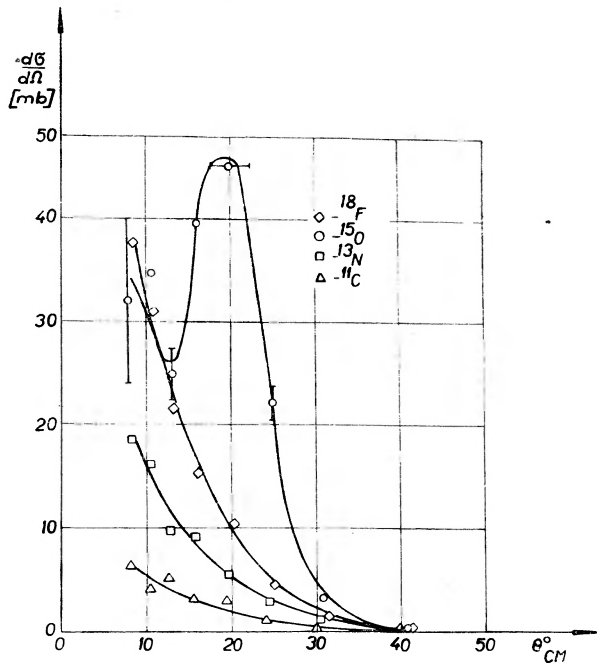
nową $N = 50$ oraz 2 i 4 neutrony ponad tą powłoką. Wyniki tego eksperymentu przedstawione są na rys. 2. Porównanie przekrojów czynnych na przejście $(+2n)$ na cyrkonie ^{90}Zr , ^{92}Zr i ^{94}Zr wyraźnie wskazuje na fakt, że prawdo-

podobieństwo przejścia wzrasta silnie dla neutronów znajdujących się ponad zamkniętą powłoką. Dodanie bowiem dwu lub czterech neutronów do ^{90}Zr faktycznie mało zmienia ogólną liczbę neutronów w jądrze, podczas gdy przekrój czynny wzrasta wielokrotnie dla cyrkonu ^{94}Zr . Dla lepszego przedstawienia różnic w wartościach przekrojów czynnych na przejście $(+2n)$, na rys. 3 pokazano stosunki tych przekrojów w zależności od energii jonów padających.

Funkcje wzbudzenia reakcji przejścia pięciu nukleonów $(-3p2n)$, otrzymane przez autorów podczas bombardowania tarcz z C, Al, Cu i Ta jonami ^{22}Ne , przedstawione są na rys. 4.

3. Rozkłady kątowe

Rozkłady kątowe produktów reakcji przejścia wielu nukleonów, otrzymane w pracy [1] podczas bombardowania cienkiej tarczy ^{103}Rh jonami ^{16}O z energią 160 MeV sugerują, że mechanizm przejścia tego typu reakcji różni



Rys. 5. Rozkłady kątowe produktów reakcji przejścia i wielu nukleonów otrzymane podczas bombardowania Rh^{103} jonami ^{16}O o energii 160 MeV (LAB). Widoczny jest również rozkład kątowy jąder ^{15}O powstających w rezultacie przejścia jednego neutronu

się od mechanizmu przejścia pojedynczego nukleonu. Na rys. 5 przedstawione są rozkłady kątowe produktów takich jak ^{11}C , ^{13}N i ^{18}F , które odpowiadają reakcjom przejścia $(-2p3n)$, $(-p2n)$ i $(+pn)$ oraz rozkład kątowy jąder ^{15}O

odpowiadający reakcji przejścia jednego neutronu ($-1n$). Dla reakcji przejścia wielonukleonowych widoczne jest wyraźne maksimum do przodu w obszarze kątów mniejszych od 20 stopni.

Zwraca uwagę fakt występowania dwu maksimów dla przejść jedno-nukleonowych. Jeden dla kątów mniejszych od 20 stopni oraz drugi dla kąta 40 stopni. Może to oznaczać, że za efekt przejścia jednego nukleonu odpowiedzialne są dwa mechanizmy. Mechanizm tunelowy, który występuje dla dużych parametrów zderzenia, i drugi mechanizm dla małych parametrów zderzenia podobny do mechanizmu przejścia wielu nukleonów.

Uzyskane wyniki rozkładów kątowych, dla przejść wielu nukleonów z maksimum w pobliżu zera stopni kąta rozpraszania θ , świadczą o silnym udziale sił jądrowych w tego typu procesach, będącego wynikiem bardzo bliskiego powierzchniowego kontaktu kolidujących ze sobą jąder.

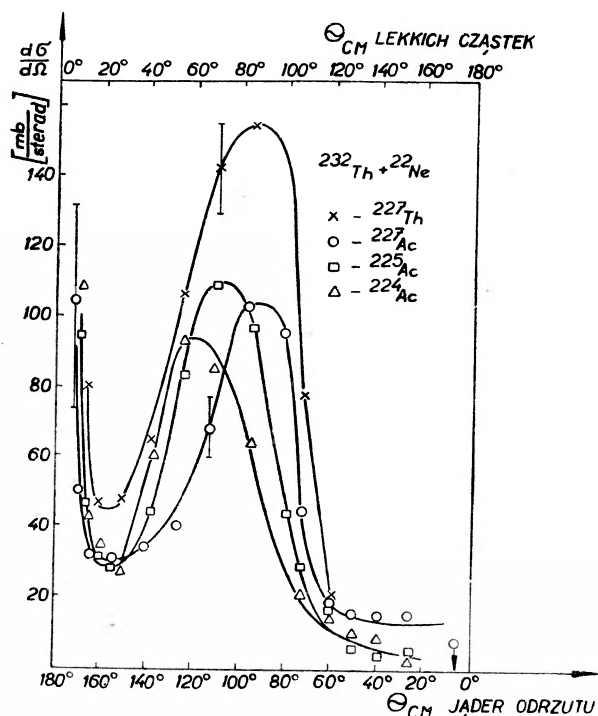
Wolfgang i Kaufmann [1] dla tego typu przejść zaproponowali mechanizm, który nazwali *mechanizmem stycznego kontaktu* (*Grazing contact mechanism*). Według takiego mechanizmu, jądro pocisk o dostatecznie dużej energii zderzając się stycznie z jądrem tarczy tworzy z nim — na bardzo krótki przedział czasu — system hantli (*dumbbell shape system*), który następnie rozpada się, zanim zdąży wykonać pół obrotu.

Rozerwanie się takiego układu spowodowane jest dążeniem jądra pocisku do kontynuowania pierwotnego ruchu oraz działaniem siły kulombowskiej i siły odśrodkowej. Warunkiem na rozerwanie się takiego układu dwu jąder jest, aby siła odśrodkowa plus siła kulombowska były większe od sił wiązań jądrowych. Jeżeli warunek ten nie będzie spełniony, to powstały układ dwu zderzających się stycznie jąder może utworzyć jądro złożone. Obserwowany ostry pik do przodu jest więc naturalną konsekwencją przenikania jonu bombardującego w obszar przyciągającego potencjału jądra tarczy. Przyciąganie jądrowe zmniejsza efekt odpychającego działania kulombowskiego, powodując powstanie maksimum około zera stopni. W wielu zderzeniach może się okazać, że działanie sił jądrowych przewyższy efekt odpychania kulombowskiego i produkt reakcji polecą pod kątem ujemnym (liczonym od kierunku padania cząstki w kierunku ruchu wskazówek zegara), co eksperymentalnie jest nierozróżnialne od kierunku emisji w taki sam kąt dodatni (liczony w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara). Jest to wynikiem osiowej symetrii wiązki torowej cząstek rozproszonych, wśród których kąty dodatnie i ujemne są równouprawnione.

Teoretyczne rozważania oparte na modelu stycznego kontaktu pozwalają uzyskać podobny rozkład kątowy produktów reakcji $^{103}\text{Rh} + ^{16}\text{O}$, przy założeniu, że zderzające się jądra przenikają się wzajemnie na głębokość 2—3 fermi oraz oddziaływanie jądrowe wynosi około 10 MeV [1].

Tak więc proponowany mechanizm stycznego kontaktu jakościowo wyjaśnia otrzymany eksperymentalnie obraz produktów reakcji przejścia wielu nukleonów, jednakowoż nie wszystkie otrzymane dotychczas rezultaty mogą być wyjaśnione w oparciu o ten mechanizm.

Rozkłady kątowe produktów reakcji przejścia wielu nukleonów obserwowane w pracy [9] podobne są do rozkładów kątowych produktów reakcji przejścia jednego nukleonu. W pracy tej zidentyfikowano ciężkie jądra odrzutu (przez pomiar aktywności alfa tych jąder) wyrwane w tarczy na skutek wyrwania kilku nukleonów, a nie lekkie produkty powstałe z jąder pocisków. Na rys. 6 pokazane są rozkłady kątowe jąder odrzutu ^{227}Th , ^{226}Ac , ^{225}Ac i ^{224}Ac otrzymane podczas bombardowania ^{232}Th jonami ^{22}Ne z energią 150 MeV (lab.) Produkty



Rys. 6. Rozkład kątowy jąder odrzutu: ^{227}Th , ^{226}Ac i ^{224}Ac otrzymane podczas bombardowania ^{232}Th jonami ^{22}Ne o energii 150 MeV (lab.). Na dolnej skali osi odciętych odłożone są kąty wylotu jąder odrzutu, a na górnej skali kąty wylotu lekkich cząstek o układzie środka mas

te mogły powstać, jeśli z jądra tarczy zostało wyrwanych odpowiednio $5n$, $p5n$, $p6n$ i $p7n$. Na rys. 6 widoczne są dwa maksima, podobnie jak dla przejść jednonukleonowych. Jeśli z otrzymanych rozkładów kątowych wyliczyć odległość największego zbliżenia jąder, zakładając trajektorie Rutherforda, to na wartość R_0 określoną z wzoru

$$R_{\min} = R_0(A_1^{1/3} + A_2^{1/3})$$

otrzymujemy wartość równą 1,3 fermi (R_0 jest parametrem separacji kolidujących jąder). Oznacza to, że jądra pociski podchodzą bliżej jąder tarczy niż w przypadku przejść jednonukleonowych. Tym niemniej poruszają się w zasadzie po trajektoriach Rutherforda, a siły jądrowe tylko nieznacznie zmie-

niają ich pierwotny kierunek. Fakt ten raz jeszcze potwierdza powierzchniowy charakter reakcji przejścia wielu nukleonów.

Widoczne na rys. 6 przesunięcia maksimów, w zależności od liczby przekazywanych nukleonów, świadczą o tym, że w procesach tych biorą udział siły jądrowe, a udział ten zwiększa się wraz ze wzrostem liczby przechodzących nukleonów.

Jak widzimy, rezultaty eksperymentalne rozkładów kątowych produktów reakcji przejścia wielu nukleonów są jakościowo różne dla różnych typów przejścia. Różnice w rozkładach kątowych uzyskanych w pracach [9] i [1] mogą być spowodowane zarówno różną energią jąder pocisków, jak również znaczną różnicą oddziaływania kulombowskiego zderzających się jąder. (Znaczna różnica Z jąder tarczy i jąder pocisków).

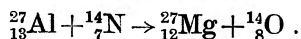
Tak więc dotychczasowe dane eksperymentalne odnośnie do rozkładów kątowych produktów reakcji przejścia wielu nukleonów nie pozwalają na pełne zrozumienie mechanizmu styczego oddziaływania dwu kompleksów nukleonowych.

Reakcje wymiany nukleonami

Interesującymi procesami zachodzącymi przy styczonym oddziaływaniu jąder są reakcje przejścia typu wymiany, w których zachodzi równoczesne przejście nukleonów z jądra tarczy do jądra pocisku i odwrotnie.

W roku 1958 Goldansky [10] wskazał na teoretyczną możliwość istnienia takiego typu reakcji, a w szczególności na możliwość wymiany neutronami, co w efekcie powinno doprowadzić do zmiany spinów oddziaływających ze sobą jąder. Jednakowoż z doświadczalnego punktu widzenia przeprowadzenie takiego eksperymentu, w którym można by mierzyć zmianę spinów powstających produktów w wyniku reakcji wymiany neutronami, wykracza w chwili obecnej poza możliwości realizacji praktycznej.

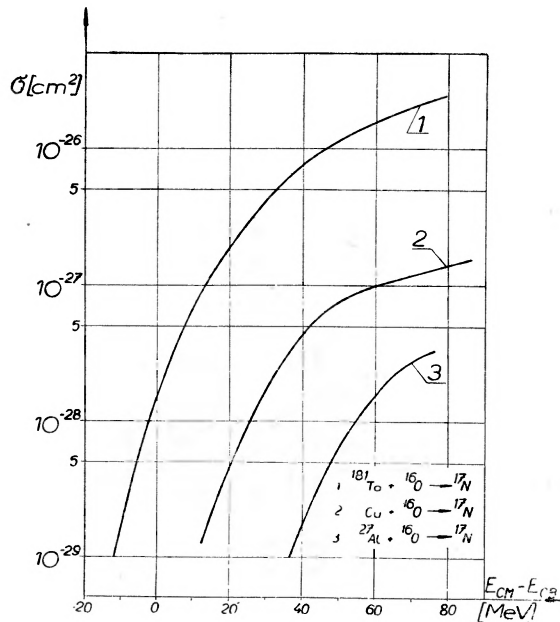
Reakcja wymiany protonu na neutron ($+p, -n$) obserwowana była przez Pinajiana [11]. W pracy tej bombardowano tarczę z ^{27}Al jonami ^{14}N o energii 26 MeV. Identyfikowano powstające w tej reakcji jądra ^{27}Mg . W tym wypadku jądra ^{27}Mg mogły powstać tylko przez reakcję wymiany protonu na neutron z jądrami ^{14}N , co możemy napisać w postaci:



Otrzymany przekrój czynny na tę reakcję wynosi około $2 \times 10^{-30} \text{ cm}^2$, co dość dobrze zgadza się z wartością przewidywaną przez Goldanskiego.

Bardziej złożona reakcja wymiany, w której proton wymieniany jest na dwa neutrony ($-p, +2n$) obserwowana była w pracy [12]. Reakcja ta była dokładniej badana przez autorów. Bombardowano tarcze z Al, Cu i Ta jonami ^{16}O i we wszystkich przypadkach identyfikowano jądra ^{17}N , które mogły powstać z jąder ^{16}O przez oddanie tarczy protonu i równoczesne schwytywanie dwu

neutronów. Otrzymane funkcje wzbudzenia dla tych reakcji przedstawione są na rys. 7. Widać, że prawdopodobieństwo wymiany protonu na dwa neutrony rośnie ze wzrostem masy atomowej jądra tarczy. Zależność taka wydaje się być logiczna, gdyż im cięższe jest jądro tym stosunek liczby neutronów do protonów jest większy i ciężkie jądro chętniej będzie chwycić proton z jądra pocisku, a oddawać mu dwa neutrony. Tak więc tantal, posiadając nadmiar neutronów, chętniej chwyci proton i oddaje dwa neutrony niż aluminium, w którym liczba neutronów jest prawie taka sama jak liczba protonów.



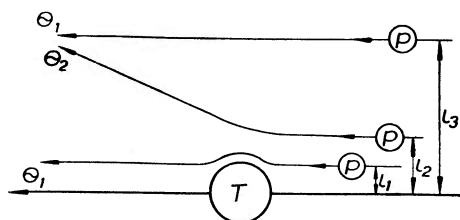
Rys. 7. Funkcja wzbudzenia reakcji wymiany protonu na dwa neutrony otrzymane podczas bombardowania Al, Cu i Ta jonami ^{16}O w zależności od $(E_{CM} - E_{CB})$

W chwili obecnej materiał doświadczalny odnośnie do tego typu reakcji jest bardzo mały, brak jest rozkładów kątowych produktów reakcji wymiany nukleonów, co nie pozwala wyciągnąć ostatecznych wniosków o mechanizmie tych reakcji. Można jednak sądzić, że mechanizm ten będzie podobny do mechanizmu reakcji, w których przejście nukleonu zachodzi w jednym kierunku.

5. Obecny stan teorii reakcji przejścia nukleonów

Analiza danych eksperymentalnych reakcji przejścia pokazuje, że przejście nukleonu zachodzi w wąskim obszarze otaczającym jądro. Prawdopodobieństwo przejścia nukleonu winno więc silnie zależeć od odległości największego zbliżenia dwu zderzających się jąder. W dotychczasowych rozważaniach, oraz w interpretacji danych eksperymentalnych, odległość największego zbli-

żenia określona była na podstawie czysto kulombowskiego traktowania trajektorii jądra pocisku. Założenie takie daje wprawdzie pewne przybliżenie stanu faktycznego, nie jest jednakże całkowicie poprawne w przypadku dużych energii jonów bombardujących. Większość obserwowanych dotychczas reakcji przejścia zachodzi głównie przy energiach jąder pocisków znacznie przewyższających energię bariery kulombowskiej. W takich energicznych zderzeniach dwa jądra zbliżają się na tyle, że w procesie oddziaływania biorą udział nie tylko siły kulombowskie, lecz również siły jądrowe, które są głównie odpowiedzialne za przejście nukleonów z jądra do jądra. Faktyczna trajektoria jądra pocisku nie jest więc trajektorią Rutherforda.



Rys. 8. Typowe trajektorie jąder pocisków zderzających się z różnymi wartościami d

W rozkładzie kątowym produktów reakcji wkład dla małych kątów mogą wносить zarówno jądra zderzające się z dużym l ($l = \left(\frac{m_0 v}{\hbar}\right)$), których trajektoria określona jest głównie oddziaływaniem kulombowskim, jak i jądra zderzające się z małym l , dla których trajektoria będzie silnie zmieniona oddziaływaniem jądrowym. Na rys. 8 przedstawione są dla ilustracji takie trajektorie.

W rozważaniach teoretycznych główną trudność stanowi uwzględnienie oddziaływań jądrowych, które przy zderzeniu dwu jąder nie dają się prosto opisać, a z drugiej strony nie można ich całkowicie zaniedbać.

Dotychczasowe prace teoretyczne poświęcone są przeważnie reakcjom przejścia jednego nukleonu, które można rozważać stosując pewne upraszczające przybliżenia.

Jak dotychczas, brak jest teorii, która by w sposób pełny i zadowalający opisywała obserwowane fakty eksperymentalne. W poszczególnych pracach na ten temat podejmowane są mniej lub bardziej udane próby opisanie danych doświadczalnych, przy założeniu określonych modeli oddziaływania dwu zderzających się jąder.

Pierwsze próby podjęte jeszcze w roku 1956 przez Breita i Ebela [13, 14] dotyczyły opisanie reakcji $^{14}\text{N}(^{23}\text{N}, ^{13}\text{N})^{15}\text{N}$. Reakcja ta obserwowana była przy energii jonów mniejszej od energii bariery kulombowskiej. Z rozkładów kątowych wynikało, że przejście neutronu następuje nawet przy względnie dużej odległości pomiędzy zderzającymi się jądrami ($R_0 = 2,2f$). W celu wyjaśnienia tych faktów Breit i Ebel zaproponowali mechanizm przejścia tunelowego. Mechanizm ten należy rozważać jako kwantowo-mechaniczny efekt przenikania neutronu przez barierę potencjalną, jaka istnieje

między dwoma oddalonymi od siebie jądrami. Wyliczenia oparte na takim mechanizmie nie dawały jednakże zadowalającej zgodności z danymi eksperymentalnymi. Dla uzyskania lepszej zgodności mechanizm ten skorygowano przez wprowadzenie dodatkowych założeń, że przejście neutronu następuje nie ze stanu podstawowego, lecz natłuczające jądro najpierw wzbudza się polem kulombowskim jądra tarczy, a następnie dopiero zachodzi przejście neutronu z wirtualnego stanu wzbudzonego. Porównanie otrzymanych na tej drodze rezultatów z danymi doświadczalnymi pokazuje, że w obszarze energii mniejszych od bariery kulombowskiej można opisać ogólny charakter zależności przekroju od energii. Dla jonów o energii większej od energii bariery kulombowskiej teoria ta nie może być stosowana ze względu na przyjęte założenia i faktycznie obserwuje się rozbieżność danych doświadczalnych i teoretycznych wyliczeń [4].

Wyliczenia rozkładów kątowych produktów reakcji przejścia jednego neutronu wykonane w pracy [15] oparte są na quasi-klasycznym traktowaniu elastycznego rozpraszania ciężkich jonów. Rozważania swoje autorzy opierają na założeniu, że proces przejścia nukleonu ma charakter quasi-elastyczny. Wkład do reakcji przejścia winny dawać zderzenia jąder pocisków z różnych l , a realny potencjał oddziaływania kolidujących jąder winien być sumą potencjału kulombowskiego i jądrowego.

Przy założeniu quasi-elastycznego traktowania procesu zderzenia dwu jąder, każdą parcjalaną amplitudę reakcji przejścia nukleonu otrzymuje się mnożąc każdą parcjalaną amplitudę elastycznego rozpraszania przez czynnik modulujący $W(l)$, będący elementem macierzowym związanym z przejściem nukleonu z jednego jądra do drugiego.

$$W(l) = \exp[-aR_{\min}(l, E)],$$

gdzie a jest pewnym parametrem dobieranym z doświadczenia, R_{\min} jest odległością największego zbliżenia dwu zderzających się jąder z określoną energią E i momentem pędu l .

Tak więc wyrażenie na różniczkowy przekrój czynny można napisać w postaci:

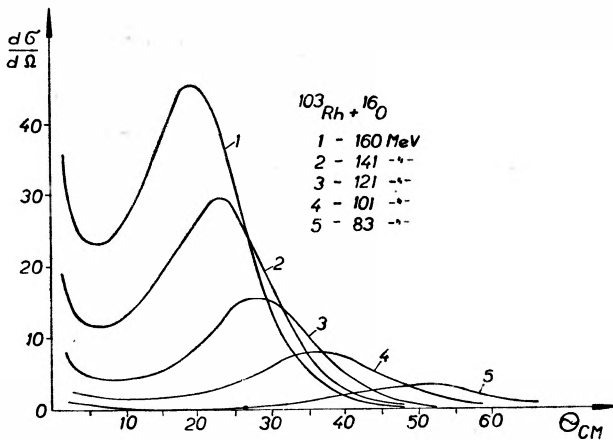
$$d\sigma = \left| \sum_{l=l_0}^{\infty} [f_l(\theta) W(l, E)] \right|^2 d\Omega.$$

Na rys. 9 przedstawione są rozkłady kątowe wyliczone na podstawie takiego modelu oddziaływania dla reakcji $^{103}\text{Rh} + ^{16}\text{O} \rightarrow ^{104}\text{Rh} + ^{15}\text{O}$ dla różnych energii jonów ^{16}O . Rezultaty otrzymane eksperymentalnie [1] wykazują taki sam charakter dając dość dobrą zgodność danych doświadczalnych i teoretycznych. Tak więc z pomocą quasi-elastycznego traktowania procesu przejścia nukleonu w zderzeniach dwu jąder można opisać zasadniczy kształt rozkładów kątowych produktów reakcji, ich zależność od energii oraz ogólną zmianę

przekroju czynnego ze zmianą energii. Przybliżenie to opisuje również dość dobrze rezultaty eksperymentalne dla reakcji $^{197}\text{Au} + ^{14}\text{N} \rightarrow ^{198}\text{Au} + ^{13}\text{N}$, otrzymane w pracy [4]. Można więc sądzić, że będzie się ono stosować i dla reakcji w innych jądrach.

Przyjęte w pracy [15] ograniczające założenia nie pozwalają zastosować otrzymanych rezultatów dla reakcji przejścia wielu nukleonów.

W procesach przejść wielu nukleonów występuje bardziej wyraźna zmiana masy oraz energii produktów końcowych, co może radykalnie wpłynąć na przebieg trajektorii jądra pocisku po zajściu zderzenia. W takich przypadkach teoretyczne wyrażenia winny uwzględniać wszystkie tego rodzaju zmiany, co jednak nie jest łatwą sprawą. Jednakowoż, stosując pewne przybliżenia elastycznego rozpraszania ciężkich jonów, można spróbować z grubsza ocenić chociażby ogólny charakter rozkładów kątowych produktów reakcji przejścia

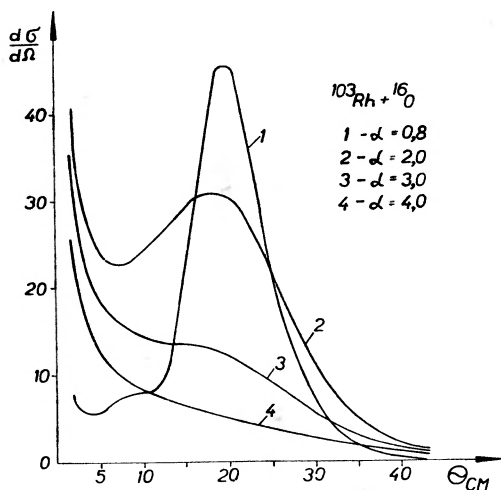


Rys. 9. Różniczkowy przekrój czynny reakcji przejścia jednego neutronu wyliczony dla różnych energii jonów ^{16}O przy założeniu quasi — elastycznego charakteru procesu przejścia

wielu nukleonów. Tak więc, jeśli nie uwzględniać różnych efektów korelacyjnych, można przyjąć, że dla reakcji przejścia wielu nukleonów element macierzy przejścia winien zawierać iloczyn funkcji kilku nukleonów. Fakt ten w przyjętych wyżej oznaczeniach winien wyrazić się wzrostem parametru α . Wzrost α fizycznie oznacza, że obszar, w którym zachodzi przejście wielu nukleonów z największym prawdopodobieństwem znacznie się zwięża ze wzrostem liczby przechodzących nukleonów w porównaniu z obszarem przejść jednonukleonowych. Innymi słowy, maleje liczba fal cząstkowych dających główny wkład do przekroju czynnego reakcji przejścia wielu nukleonów. Obraz taki wydaje się być uzasadniony fizycznie, gdyż dla wyrwania z jądra wielu nukleonów udział sił jądrowych winien być większy, a tym samym jądra winny zbliżać się bardziej w procesie zderzenia. Eksperymentalnym odzwierciedleniem tego faktu winno być powstanie maksimum w obszarze kątów bliskich zera stopni, jako działania sił jądrowych dla zderzeń zachodzących z małym l .

Na rys. 10 przedstawione są wyniki powyższych rozważań [15]. Widać wyraźną zmianę w rozkładzie kątowym produktów reakcji przejścia wielu nukleonów dla różnych wartości parametru α w przypadku reakcji $^{103}\text{Rh} + ^{16}\text{O}$, dla energii jonów ^{16}O wynoszącej 160 MeV. Dla $\alpha = 4\text{f}^{-1}$ obserwuje się tylko jeden pik do przodu, podobnie jak obserwowany w pracy [1] (zobacz rys. 5).

Z przytoczonych rozważań widać, że nawet upraszczające założenia i grube traktowanie procesu przejścia nukleonów w oparciu o przybliżenie elastycznego rozpraszania pozwala opisać zasadniczy charakter rozkładów kątowych. Wydaje się, że istotne jest tutaj wprowadzenie do opisu potencjału oddziaływania jądrowego.



Rys. 10. Rozkłady kątowe produktów reakcji przejścia wyliczone przy różnych wartościach parametru d dla reakcji $^{103}\text{Rh} + ^{16}\text{O}$ z energią 160 MeV (lab.)

Należy sądzić, że dalsze szerokie i szczegółowe badania reakcji przejścia nukleonów, wnikliwa analiza procesów elastycznego i nieelastycznego rozpraszania ciężkich jonów, pozwolą dokładniej zrozumieć i opisać procesy zachodzące podczas styecznych oddziaływań ciężkich jonów z jądrami oraz umożliwią głębsze wniknięcie w strukturę jąder atomowych.

Literatura

- [1] R. Kaufmann, R. Wolfgang, Phys. Rev., **121**, 192 (1961).
 R. Kaufmann, R. Wolfgang, Proc. of the Sec. Conf. on Reactions between Complex Nuclei, str. 30, 1960.
- [2] V. V. Volkov, L. Pomorski, J. Tys, G. N. Flerov, Zh. Eksper. Teor. Fiz. (USSR), **43**, 865 (1962).
- [3] V. V. Volkov, A. C. Pasiuk, G. N. Flerov, Zh. Eksper. Teor. Fiz. (USSR), **33**, 595 (1957).

- [4] J. A. McIntyre, T. L. Watts, F. C. Jobes, *Phys. Rev.*, **119**, 1331 (1960).
- [5] C. A. Baraboszkin, A. C. Karamian, G. N. Flerov, *Zh. Eksper. Teor. Fiz. (USSR)*, **32**, 1294 (1957).
- [6] A. C. Karamian, A. A. Pleve, *Zh. Eksper. Teor. Fiz. (USSR)*, **37**, 654 (1959).
- [7] J. D. Jackson, *Canad. Journ. Phys.*, **34**, 767 (1956).
- [8] V. V. Volkov, L. Pomorski, J. Tys, J. Wileczyński, *Zh. Eksper. Teor. Fiz. (USSR)*, **45**, 897 (1963).
- [9] G. Kumpf, D. E. Doniec, *Zh. Eksper. Teor. Fiz. (USSR)*, **44**, 798 (1963).
- [10] V. J. Goldansky, *Nucl. Phys.*, **9**, 551 (1960).
- [11] J. J. Pinajan, *Nuclear Phys.*, **17**, 44 (1960).
- [12] G. N. Flerov, V. V. Volkov, L. Pomorski, J. Tys, *Zh. Eksper. Teor. Fiz. (USSR)*, **41**, 1365 (1961).
- [13] G. Breit, E. M. Ebel, *Phys. Rev.*, **103**, 679 (1956).
- [14] G. Breit, E. M. Ebel, *Phys. Rev.*, **104**, 1030 (1956).
- [15] B. N. Kalinkin, J. Grabowski, Preprint ZIBJ, P-1238, Dubna 1963.

Adam Wanic

Institut Fizyki Jądrowej
Kraków

Neutronowe badania widm magnonowych

1. Wstęp

Przedmiotem artykułu są metody i wyniki obserwacji wzbudzeń pojedynczych grup magnonów czyli fal spinowych. Terminem *magnony* określamy kolektywne wzbudzenia sieci spinów w magnetykach bliskich nasycenia, niezależnie od ich struktury. Magnony w wielu wypadkach mogą być traktowane jako cząstki, a ściślej kwasicząstki. Fizyka ciała stałego chętnie posługuje się tym pojęciem. Innymi, może bardziej znanymi, kwasicząstkami fizyki ciała stałego są: fonony, elektrony Blocha, ekscytony, polarony. Aczkolwiek większość własności magnetyków w niskich temperaturach jest ściśle związana z widmem magnonów danej struktury, nie było do niedawna możliwości badania tego widma przez obserwacje poszczególnych grup magnonów. Badano jedynie efekty całkowite związane z funkcjonalami widma — z całym widmem lub z dużym obszarem widma. Nowe możliwości badawcze pojawiły się dopiero w drugiej połowie lat pięćdziesiątych, kiedy do tego celu wykorzystano z powodzeniem zjawisko nieelastycznego rozpraszania neutronów powolnych (od roku 1956) oraz zjawisko rezonansu magnetycznego na spinach elektronów magnetycznych (od roku 1958) w postaci tzw. rezonansu na falach spinowych (*SWR* w anglosaskiej literaturze). Zjawiska te polegają na przekazywaniu sieci spinów magnetyku energii neutronów albo fotonów. Tutaj ograniczymy się do opisanie metody neutronowej. Metodzie fotonowej poświęcony będzie odrębny artykuł, gdyż metody te nie są równoważnościowe, nie pokrywają tego samego zakresu widma i specyfika ich jest odmienna.

2. Magnetyki, magnony, neutrony

Magnetykiem nazywamy ciało stałe, krystaliczne, w którym, poniżej pewnej temperatury zwanej punktem krytycznym (T_c), nieskompensowane spiny elektronów jonów albo atomów ulegają samorzutnemu (bez udziału pól zewnętrznych) uporządkowaniu orientacyjnemu. Dzięki temu w kryształach po-

wstają domeny [39] złożone ze spinów o jednakowej (średnio po czasie) orientacji. Domeny takie posiadają moment magnetyczny (namagnesowanie) różny od zera i z definicji równy momentowi nasycenia w danej temperaturze. Przedmiotem naszych rozważań będzie pojedyncza domena albo raczej kryształ jednodomenowy. Siły sprzęgające wzajemne orientacje spinów są tzw. siłami wymiennymi, tj. siłami pochodzenia elektrostatycznego wytłumaczalnymi tylko na drodze rachunków kwantowych, uwzględniających nierozróżnialność elektronów i zakaz Pauliego. W efekcie hamiltonian energii sił wymiennych daje się zapisać w postaci:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i>j}^N J_{ij} \mathbf{S}_{r_i} \cdot \mathbf{S}_{r_j}, \quad (1)$$

gdzie:

- $\mathbf{S}_{r_i}, \mathbf{S}_{r_j}$ — spiny jonów wzgl. atomów w pozycjach r_i, r_j ,
- J_{ij} — stałe sprzężenia (całki wymiany) pomiędzy jonami w pozycjach „ i ” i „ j ”,
- N — liczba jonów magnetycznych w kryształ.

Wartości stałych sprzężenia zależą od geometrii chmur elektronowych w kryształ, a więc od rodzaju jonów i struktury kryształu. Zależnie od wartości J_{ij} stabilne są w danej geometrii i temp. określone typy uporządkowania spinów. Sprzężenia wymienne są krótkozasięgowe i zwykle wystarczy przyjąć, że za wyjątkiem jednej lub kilku wartości J_{ij} (między sąsiednimi jonami) wszystkie inne równają się zeru. Jeżeli wartości spinów \mathbf{S} wyrazimy w jednostkach bezwymiarowych (liczbami spinowymi), to stałe J_{ij} mają wymiar energii (zob. tablica I).

„Klasyczna” dyfraktometria neutronowa [3, 16] będąca unikalną metodą wyznaczania tych uporządkowań, dostarczyła nam bogatego i nieraz zupełnie nieoczekiwanego (uporządkowania śrubowe) materiału na temat geometrii występujących w przyrodzie układów spinów kryształów magnetycznych.

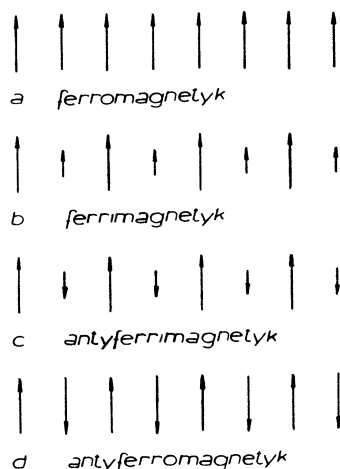
Tablica I

Niektóre wyniki uzyskane metodą neutronową

Magnetyk	Typ uporządkowania	T_c [°K]	Bezwymiarowa stała dyspersji ¹	Decydująca całka wym. J [meV]	Literatura
$\text{Co}_{0,92}\text{Fe}_{0,08}$	↑↑↑	1300	180	16	[31]
Fe	↑↑	1043	135	18	[19]
Fe_3O_4	↑↓	855	314	-2,3	[9]
Fe_7S_8	↑↓	593	585	-1,1	[37]
Franklinit	↑↓	230	50		[21]
Fe_2O_3	↑↓	969		-2,0	[11]
MnF_2	↑↓	68		-0,153	[23]

¹ Bezwymiarową stałą dyspersji a (w aproksymacji $q \rightarrow 0$) otrzymuje się przez podzielenie wymiarowej stałej dyspersji przez $\hbar^2/2m$, gdzie \hbar jest stałą Plancka a m — masą neutronu.

Uporządkowania spinów, podobnie jak uporządkowania atomów w krystalochemii [12], są na ogół uporządkowaniami przestrzennie periodycznymi (za wyjątkiem uporządkowań śrubowych) i określa się je przez podanie struktury krystalomagnetycznej komórki podstawowej [35, 36]. W naturze przeważają uporządkowania kolinearne lub prawie kolinearne [35], tj. takie, w których wszystkie spiny w stanie podstawowym kryształu są wzajemnie równoległe, przy czym oś uporządkowania ma określony kierunek (zespół kierunków) w kryształach wyznaczony przez minimum energii anizotropii [34]. Dla uporządkowań kolinearnych przyjmujemy za Smartem [32] nowszą i elegantszą klasyfikację uporządkowań, którą ilustruje rys. 1. na przykładzie, nieistniejącego oczywiście w naturze, liniowego modelu magnetyku. Szereg przykładów rzeczy-



Rys. 1. Liniowe modele najprostszych magnetyków o uporządkowaniu kolinearnym, ilustrujące nomenklaturę wg Smarta [32]

wistych struktur magnetycznych znaleźć można w monografii Bacona [3]. Nasze dalsze rozważania dotyczyć będą wyłącznie uporządkowań kolinearnych.

W przypadku gdy istnieje krystalomagnetyczna komórka podstawowa, sieć spinów rozłożyć można na pewną liczbę identycznych podsieci, nie większą niż liczba (Z) jonów magnetycznych zawartych w komórce. Ponieważ z każdym spinem związany jest moment magnetyczny $\mu = \gamma \mathcal{S}$ (γ — czynnik magneto-mechaniczny) uporządkowanie sieci spinów prowadzi do spontanicznego, makroskopowego namagnesowania, za wyjątkiem antyferromagnetyków, u których momenty podsieci wzajemnie się kompensują [33]. Gwoli ścisłości należy dodać, że kompensacja nie zawsze jest zupełna, co prowadzi do wystąpienia tzw. słabego ferromagnetyzmu u niektórych antyferromagnetyków [35], np. w MnCO_3 i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Przyjmujemy, że w stanie podstawowym magnetyku (inaczej dla $T = 0^\circ\text{K}$) we wszystkich podsieciach panuje idealne uporządkowanie. Nie jest to zupełnie ściśle dla antyferromagnetyków (zobacz obszerny artykuł [33] Szczeniowskiego o antyferromagnetyzmie), ale stanowi dobre przybliżenie stanu podstawowego.

Każde zaburzenie porządku orientacyjnego prowadzi do podwyższenia energii układu spinów. Kluczem do rozwiązania szeregu zagadnień jest znajomość widma energii układu. Atakowanie tego problemu od strony teoretycznej datuje się od pracy Blocha z roku 1930 [1], który wykazał rachunkiem kwantowym, że odwrócenia spinów w ferromagnetyku nie są zlokalizowane, lecz obejmują całą sieć, stanowiąc zaburzenia o charakterze falowym. Do chwili obecnej literatura dotycząca tego tematu osiągnęła pokaźną objętość. Można się o tym przekonać przeglądając imponujący artykuł Ahieзера i innych [1], do którego odsyłamy czytelników ciekawych dokładnych informacji o rozwoju teorii. Poglądowe przedstawienie wzbudzeń możliwe jest tylko na gruncie rozważań teorii półklasycznej.

Teoria półklasyczna wychodzi z kwantowego równania ruchu spinów:

$$i\hbar \frac{d\mathbf{S}_r}{dt} = [\mathbf{S}_r, \mathcal{H}], \quad (2)$$

które po rozpisaniu hamiltonianu \mathcal{H} i uwzględnieniu reguł komutacji daje się sprowadzić do postaci:

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}_r}{dt} = \mathbf{S}_r \times \left\{ \hbar\gamma \mathbf{H}_r + 2' \sum_{\rho} J_{\rho} \mathbf{S}_{r+\rho} \right\}, \quad (3)$$

gdzie:

\mathbf{H}_r — efektywne pole magnetyczne, zewnętrzne plus ewentualne pole anizotropii, działające na moment w punkcie r ,

ρ — wektor względnego położenia sąsiadów spinu znajdującego się w pozycji r .

Dalej operatory występujące w równaniu (3) traktujemy jak wektory klasyczne i poszukujemy rozwiązań w postaci:

$$\mathbf{S}_r = jR_r e^{i(2\pi\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + \omega t + \varphi_r)} + \mathbf{j}_z = S_r^z, \quad (4)$$

gdzie:

R_r — amplituda precesji r -tego spinu, $\mathbf{j} = \mathbf{j}_x - i\mathbf{j}_y$,

$\mathbf{j}_x, \mathbf{j}_y, \mathbf{j}_z$ — wektory jednostkowe na osiach x, y, z ,

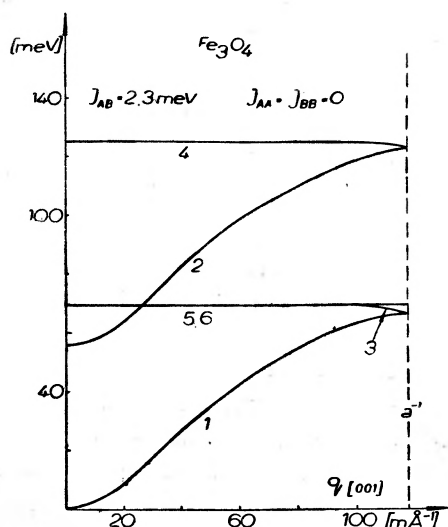
$q = \frac{1}{\lambda}$ — wektor falowy magnonu, często spotykany w postaci $q = \frac{2\pi}{\lambda}$,

gdzie λ — długość fali magnonu,

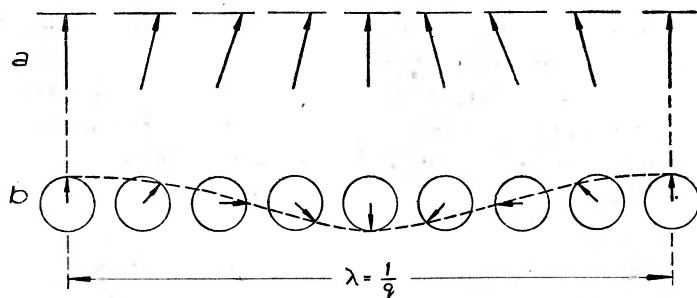
φ_r — przesunięcie fazy precesji r -tego spinu względem fazy prostej fali płaskiej.

Równanie (4) przedstawia falę precesji spinów dokoła osi z , zob. rys. 3. Podstawiając (4) do (3) otrzymujemy układ równań do rozwiązania ze względu na niewiadome $R_r e^{i\varphi_r}$. Warunkiem rozwiązalności układu jest odpowiednie równanie sekularne, którego pierwiastki dają nam związek częstości kołowej ω z \mathbf{q} . Każdej fali (magnonowi) przypisujemy pęd $\hbar\mathbf{q}$ i energię $\hbar\omega$. Zależność energii magnonu od jego pędu, inaczej ω od \mathbf{q} , nazywamy relacją dyspersji. Liczba relacji dyspersji równa jest liczbie różnych pierwiastków równania sekularnego.

Tak więc zależnie od stopnia komplikacji sieci mogą się w niej rozchodzić różne typy fal o odmiennych relacjach dyspersji. Widmo stanów energetycznych układu będzie określone (zob. rys. 2) przez zespół widm wszystkich możliwych w danym układzie fal spinowych czyli magnonów.



Rys. 2. Gałęzie (krzywe) dyspersji magnonów rozchodzących się w kierunku [001] w magnetycie. Wartość J_{AB} pochodzi z pomiarów neutronowych [9]



Rys. 3. Magnony jako fale precesji spinów według teorii półklasycznej w liniowym modelu ferromagnetyku. *a* — rzut na płaszczyznę *xz*, *b* — rzut na płaszczyznę *xy*

Energia magnonów $E_m^{(i)} = \hbar\omega^{(i)}(\mathbf{q})$ zależy od wielkości i kierunku wektora falowego oraz od typu fali *i*. Wskaźnik *i* określa tzw. gałąź relacji dyspersji, do której dany magnon należy (zob. rys. 2). Liczba gałęzi dyspersji nie może przewyższać liczby podsieci. Niekiedy występuje degeneracja, decyduje o tym symetria sieci poprzez typ równania sekularnego. Półklasyczne podejście do teorii fal spinowych najpełniej rozwinął Cofta [13] wyprowadzając wzory dyspersji dla obszernej klasy uporządkowań magnetycznych.

Mniej przejrzystą, chociaż ogólniejszą, metodą w teorii fal spinowych jest metoda kwantowo-polowa. Wprowadzili ją jako pierwsi Holstein i Prima-

kopff wyrażając hamiltonian sieci spinów przez kombinacje operatorów kreacji i anihilacji zlokalizowanych dewiacji spinów, z których, po odpowiednich transformacjach fourierowskich do przestrzeni odwrotnej, czyli przestrzeni wektorów falowych (q -przestrzeni), otrzymujemy operatory kreacji i anihilacji niezlokalizowanych magnonów: a_q^* i a_q . Zdiagonalizowany hamiltonian w tej reprezentacji ma postać:

$$\mathcal{H} = \sum_{q,i} E_m^{(i)}(\mathbf{q}) a_q^{*(i)} a_q^{(i)} + c, \quad (5)$$

gdzie c wyraża energie stanu zerowego, tj. nie zawierającego fal spinowych. Z reguł komutacji wynika, że wartości własne operatora energii \mathcal{H} są:

$$E = \sum_{q,i} E_m^{(i)}(\mathbf{q}) n_i(\mathbf{q}), \quad (6)$$

gdzie $E_m^{(i)}$ — energia magnonu typu „ i ” o wektorze falowym \mathbf{q} , a $n_i(\mathbf{q})$ liczba takich magnonów w układzie. Każdy magnon odpowiada jednostkowej zmianie z -owej składowej spinu, $\Delta S_z = 1$. Rezultat (5) i (6) otrzymuje się w pierwszym przybliżeniu, tzn. dla niewielkich odstępstw od idealnego uporządkowania spinów. W tym przybliżeniu energia sieci spinów jest sumą energii elementarnych wzbudzeń-magnonów, które mogą być uważane za swobodne cząstki pola spinów. Cząstki te podlegają statystyce Bose-Einsteina, co wraz z relacjami dyspersji pozwala obliczać termodynamiczne parametry magnetyków w niskich temperaturach. W wyższych temperaturach oraz w celu znalezienia własności kinematycznych należy uwzględnić także oddziaływanie między magnonami, które prowadzi do zderzeń, dając w efekcie skończoną drogę swobodną i różne od zera szerokości energetyczne — skończony czas życia magnonów, zmienia także przebieg krzywych dyspersji [22]. Odnośnie jednak do relacji dyspersji, teoria kwantowa daje w pierwszym przybliżeniu te same rezultaty co półklasyczna.

Neutrony dzięki posiadaniu własnego momentu magnetycznego mogą ulegać rozproszeniu na elektronach jonów magnetycznych. Dzieje się to albo bez wymiany spinu, tzn. elastycznie ze względu na energię sieci magnetycznej, albo z odwróceniem spinu, czemu towarzyszy powstanie względnie anihilacja fali spinowej. Wynika to z zasady zachowania krętu w układzie neutron — sieć. Przy tym należy zaznaczyć, że nie rozpatrujemy procesów dwumagnonowych i wyższych rzędów. Rozważać będziemy wyłącznie rozpraszanie nieelastyczne jednomagnonowe. Rozwój teorii magnonowego rozpraszania neutronów zaczyna się od prac Avakjanca [2] i Moorhouse'a [20] wyprzedzając próby obserwacji tego efektu. Prace te miały ograniczony zakres stosowności. Po pełniejsze naświetlenie należy sięgnąć do prac Elliotta i Lowdego [14] oraz Saenza [28, 29], w których uwzględniono wpływ polaryzacji neutronów rozpraszanych na proces rozpraszania. Szczegółne zagadnienie efektów polaryzacyjnych przy rozpraszaniu na antyferromagnetykach ze słabym ferromagne-

tyzmem opracowali ostatnio Barjahtar i Sinepolskij [5]. Przegląd teorii, szczególnie z uwzględnieniem poważnego wkładu fizyków radzieckich, zawiera publikacja Izjumova [15].

Dla naszego użytku wystarczy stwierdzenie, że przekrój czynny na rozpraszanie magnonowe zależy od czterech decydujących czynników:

1) Nieelastycznego czynnika strukturalnego $F(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)$, zawierającego formfaktory atomowe i będącego uogólnieniem czynnika strukturalnego występującego we wzorze na natężenia braggowskich pików dyfrakcyjnych. Pojawienie się czynnika F wynika z faktu, że rozpraszanie magnonowe jest również koherentne.

2) Czynnika, w postaci iloczynu funkcji δ , wyrażającego zasady zachowania pędu i energii w procesie rozpraszania.

3) Czynnika populacyjnego określonego liczbą obsadzeń stanów magnonowych.

4) Czynnika polaryzacyjnego P , który wyraża zależność natężenia rozpraszania od wzajemnej orientacji wektorów jednostkowych występujących w tym zagadnieniu a to: wektora rozpraszania $\boldsymbol{\kappa}$, namagnesowania \mathfrak{M} i polaryzacji neutronów padających $\boldsymbol{\xi}$. Dla przypadku rozpraszania z udziałem magnonów akustycznych w nieantyferromagnetyku, wzór ten ma postać [28, 29]:

$$\frac{d^2\sigma^\pm}{d\Omega dE} = CP \times \sum_{\tau} \int d\mathbf{q} \frac{k}{k_0} F(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0) [\langle n(\mathbf{q}) \rangle + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}] \times \\ \times \delta(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k} - \tau \pm \mathbf{q}) \delta(E_k - E_{k_0} \pm E(\mathbf{q})), \quad (7)$$

gdzie:

$$P = 1 + (\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathfrak{M})^2 \mp 2p(\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\xi})(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathfrak{M}) \quad (8)$$

C — stała dla danego magnetyku,

p — stopień polaryzacji neutronów padających,

$\langle n(\mathbf{q}) \rangle$ — średnia liczba magnonów typu \mathbf{q} w danej temperaturze,

\mathbf{k}_0, \mathbf{k} — wektory falowe neutronów odpowiednie przed i po rozproszeniu

$\tau_{hkl} = \frac{1}{d_{(hkl)}}$ wektor węzła sieci odwrotnej.

Zależnie od normalizacji czynnika C przekrój czynny wyrażony jest w przeliczeniu na jeden jon, komórkę podstawową, względnie jednostkę objętości. Czynniki δ określają, w jakich punktach przestrzeni k może pojawić się niezerowe natężenie neutronów rozproszonych, natomiast pozostałe czynniki określają jego wielkość. Znak górny (+) odnosi się do przypadku kreacji magnonów w procesie rozpraszania, a znak dolny do przypadku anihilacji. Dzięki funkcjom δ w wyrażeniu (7) zasada pomiaru widm magnonowych (relacji dyspersji) jest prosta. Wystarczy skierować monoenergetyczne neutrony o znanym pędzie hk_0 na kryształ magnetyku o znanej orientacji i zmierzyć pędy neutronów rozproszonych, aby znaleźć energie i pędy magnonów biorących w tym udział.

3. Technika badań neutronowych

Podobnie jak przy badaniach widm fononów (zobacz artykuł Burasa i O'Connora [10]) wykorzystuje się zawartą we wzorze [7] zasadę zachowania pędu i energii. Jedynie czynnik F jest tutaj znacznie silniej zależny od $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ niż w wypadku rozpraszania jądrowego, co utrudnia pomiary dla dużych wartości wymiany pędu.

Równania:

$$k_0^2 - k^2 = \varepsilon \frac{2m_0}{\hbar^2} E_m^{(i)}(\mathbf{q}), \quad (9)$$

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}$$

gdzie:

m_0 — masa neutronu,

$\varepsilon = +1$ (kreatcja)

lub -1 (anihilacja)

wraz z relacją dyspersji możemy traktować jako równania powierzchni będących miejscem geometrycznym końców wektorów \mathbf{k} . Powierzchnie te nazywamy powierzchniami rozpraszania, gdyż decydują o jego obrazie. Te same powierzchnie można oczywiście opisać w układzie wektorów \mathbf{q} , tj. względem sieci odwrotnej kryształu. Równania (9) mówią, że wiązka neutronów rozproszonych ma określone widmo pędowo-energetyczne, którego charakter (pomijając kwestie natężeniowe określone czynnikami C, F, P) zależy wyłącznie od geometrii kryształu (poprzez $\boldsymbol{\tau}$) i od relacji dyspersji $E_m^{(i)}(\mathbf{q})$, przy danym ustawieniu kryształu względem wiązki pierwotnej neutronów.

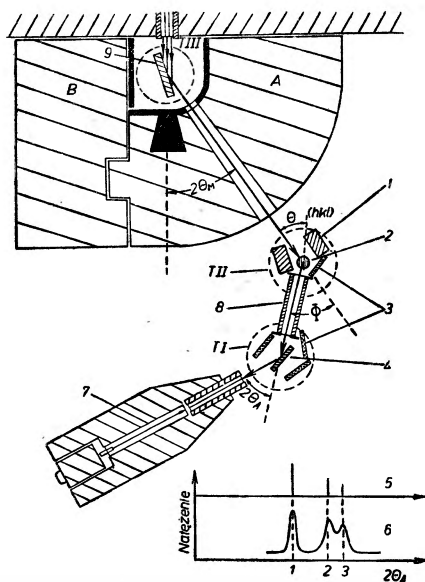
W metodzie neutronowej badania widm magnonowych można wyróżnić dwie techniki:

1) Technika analizy energii, ściślej pędów, polegająca na pomiarze kierunków i energii neutronów rozproszonych czyli oparta na pomiarze $\frac{d\sigma}{d\Omega dE}$.

2) Technika dyfrakcyjna polegająca na pomiarze jedynie rozkładów kątowych neutronów rozproszonych, bez analizy energii, czyli na pomiarze $\frac{d\sigma}{d\Omega}$.

Przy stosowaniu techniki analizy energii używane są te same metody i przyrządy pomiarowe co w przypadku badań fononowych [10] i nie będziemy się nimi szczegółowiej zajmować, odsyłając czytelników do wyżej wspomnianego artykułu [10]. Znajdywanie energii neutronów rozproszonych odbywa się albo drogą pomiarów czasu przelotu znanej bazy z wykorzystaniem techniki elektronowych analizatorów przebiegów czasowych, albo drogą pomiarów kąta odbicia od dużych kryształów metali, które służą jako analizatory długości fali neutronów poprzez równanie Bragga $\lambda = 2d \sin \theta$. W tym drugim przypadku mówimy o spektrometrach krystalicznych. Spektrometry krystaliczne dają pewne możliwości, nieosiągalne na innej drodze, które do niedawna nie były wykorzystywane i dlatego warto o nich wspomnieć.

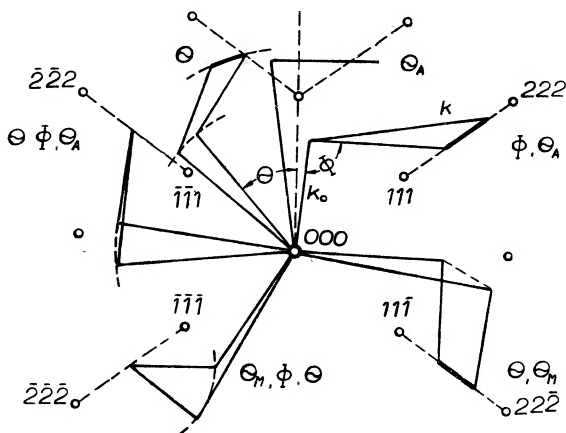
Spektrometry neutronowe skonstruowane jako trójosiowe, nazywane niekiedy trójstolikowymi, mają cztery stopnie swobody (zob. rys. 4). Można na nich pracować zmieniając θ_M , θ , Φ i θ_A . Pierwotnie przy ustalonym θ_M , θ i Φ zmieniano tylko θ_A , co w reprezentacji przestrzeni odwrotnej oznacza zdejmowanie widma neutronów w kierunku promienia sieci neutronowej. Brockhouse [8] był pierwszym, który do praktyki eksperymentalnej wprowadził zmienianie w czasie pomiaru również i pozostałych stopni swobody w sposób



Rys. 4. Zasada pracy krystalicznego, trójosiowego spektrometru neutronowego. 1 — ekran, parafina z borem, 2 — badany kryształ, 3 — ekran, kadm i węgiel boru, 4 — kryształ analizator, 5 — widmo rozproszonych neutronów przy idealnej zdolności rozdzielczej, 6 — widmo neutronów przy realnej zdolności rozdzielczej, 7 — licznik neutronów w osłonie, 8 — kolidator pionowy, 9 — kryształ monochromator

z góry zaprogramowany. Tym sposobem można np. zmieniać rejestrowaną wartość przekazywanej neutronom energii przy stałym $k - k_0$, albo zmieniać $k - k_0$ przy ustalonej energii. Będą to odpowiednio, analiza energii przy ustalonej wymianie pędu i analiza pędu przy ustalonej wymianie energii. Metody wynikające ze swobody manipulacji wszystkimi czterema parametrami instrumentu w odpowiednich kombinacjach wyjaśnia rys. 5. Pomiar polega na zlokalizowaniu maksimum piku natężenia w obrębie sieci odwrotnej kryształu. Oczywiście trzeba wiedzieć, jakiemu efektowi i jakiej gałęzi dyspersji dany pik przypisać. W tym celu zwracamy uwagę na wartość natężenia piku magnonowego i jego zachowanie się przy zmianie warunków eksperymentu. Dla identyfikacji piku możemy wykorzystać czynniki F i P z równania (7). Czynniki F mówi, że natężenie rozpraszania magnonowego jest najsilniejsze, jeżeli rozpraszanie związane jest z węzłem (hkl) , który jest w stanie dać silny braggowski refleks magnetyczny w wypadku gdy wektory $\langle S_i \rangle$ są prostopadłe do we-

która rozpraszania \ast . Czynniki P dla neutronów niespolaryzowanych osiąga maksymalną wartość, gdy wektor \ast jest równoległy do $\langle S_i \rangle$, podczas gdy natężenie odbicia braggowskiego jest wtedy równe zero [16]. Ze względów technicznych tę zależność od kierunku namagnesowania trudno jest stosować w przypadku antyferromagnetyków, które znacznie słabiej reagują na przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne. Zależność natężenia od polaryzacji neutronów padających, przejawiać się może tylko w wypadku nieantyferromagnetyków, gdyż uporządkowanie antyferromagnetyczne nie wyróżnia zwrotu osi uporządkowania. Antyferromagnetyczne magnony mogą więc być trudniejsze do roz-



Rys. 5. Metody pomiaru relacji dyspersji techniką analizy neutronów przy pomocy trójosiowego spektrometru krystalicznego. Diagramy w przestrzeni odwrotnej przedstawiają 6 metod pomiaru, obok każdego zaznaczono zmieniające się parametry. Umownie nieruchomym układem odniesienia jest płaszczyzna (110) sieci odwrotnej kryształu kubicznego

szyfrowania. Często jednak sam charakter prawa dyspersji i zależność temperaturowa natężenia pików wyklucza, aby piki obserwowane można było przypisać nie magnonom, lecz fononom. Metoda analizy energii jest metodą niezwykle bezpośrednią, ale aby móc ją stosować trzeba rozporządzać monoenergetycznymi wiązkami neutronowymi o dużym natężeniu. W każdym razie konieczne są reaktory o gęstości strumienia neutronów termicznych nie mniejszej od 10^{13} neutr./cm² sek. Niezbędne są również dobrze wykształcone i duże monokryształy magnetyków o masie rzędu kilkudziesięciu gramów, gdyż całkowite przekroje czynne na rozpraszanie magnonowe są rzędu kilku mb na jon magnetyczny. To znaczy, że w praktyce przy stosowaniu metody analizy energii na spektrometrze krystalicznym, na każde sto milionów neutronów padających na kryształ-próbkę, detektor po analizatorze energii rejestruje mniej więcej 1—10 neutronów rozproszonych magnonowo, przy przeciętnej dobrej zdolności rozdzielczej. Całkowita liczba magnonowo rozproszonych neutronów jest oczywiście większa o czynnik 20—100, lecz redukuje ją konieczność ograniczenia się, drogą odpowiedniej kolimacji, do zbierania neutronów tylko z małego obszaru przestrzeni odwrotnego — małego w porównaniu

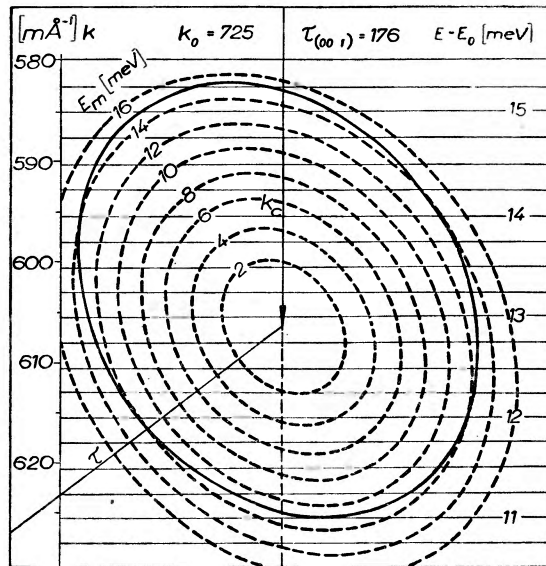
do rozmiarów powierzchni rozpraszania. W takim przypadku poziom tła jest niezmiernie krytyczny dla powodzenia pomiarów.

2) Do stosowania techniki dyfrakcyjnej uciekamy się w przypadku gdy natężenie wiązek neutronowych, jakimi dysponujemy, nie wystarcza dla stosowania metody bezpośredniej. Mierzymy wtedy tylko $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, czyli poddajemy analizie jedynie kątowy rozkład natężenia neutronów rozproszonych magnonowo. Przy tym posługujemy się albo białą wiązką neutronów (metoda historycznie pierwsza), albo wiązką monoenergetyczną. Ponieważ zasada obu metod jest zbliżona, a metoda białej wiązki została wcześniej opisana zob. *Postępy Fizyki* [36], zajmiemy się wyłącznie metodą wiązki monoenergetycznej.

Skuteczność techniki dyfrakcyjnej związana jest z charakterem powierzchni rozpraszania i w związku z tym nie może być stosowana do badania dowolnych gałęzi dyspersji w dowolnym zakresie i pod tym względem ustępuje technice bezpośredniej. Technika dyfrakcyjna wykorzystuje ten fakt, że przynajmniej dla jednej gałęzi dyspersji (z reguły akustycznej i przy niezbyt niskim T_c) powierzchnie rozpraszania mogą być powierzchniami zamkniętymi [38] w dość szerokim zakresie warunków eksperymentu. Aby to zobaczyć musimy umieć konstruować obraz rozpraszania w przestrzeni odwrotnej. W tym celu wygodnie jest wprowadzić siatkę izolinii energii neutronów w przestrzeni k . Siatka taka składa się z ciągu koncentrycznych okręgów, których promienie wyrażają pędy neutronów o określonych energiach. Izolinie kreślimy co pewną wartość przyrostu energii, powiedzmy, na przykład co 1 meV. Podobną siatkę izolinii energii skonstruować można dla każdego danego widma wzbudzeń pędowo-energetycznych kryształu magnonów czy fononów.

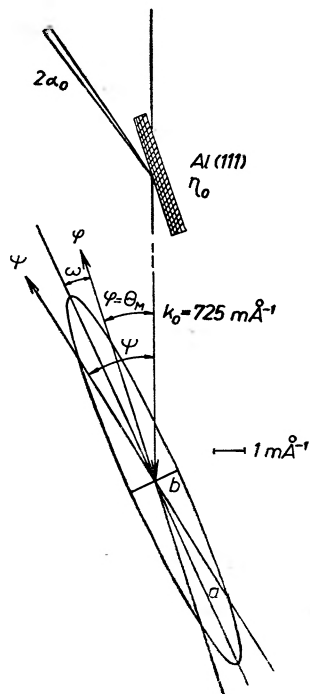
Izolinie te na ogół nie będą okręgami, kształt ich zależy bowiem od symetrii kryształu i zagadnienia. Mając takie dwie siatki (neutronową i magnonową) możemy łatwo zobaczyć, jakie energie i pędy neutronów rozproszonych dopuszczone są przez zasady zachowania, przy rozpraszaniu koherentnym związanym z określonym wektorem sieci odwrotnej $\tau_{(hkl)}$. W tym celu nakładamy odpowiednio zorientowaną siatkę izolinii magnonów (*SIM*) na siatkę izolinii neutronów (*SIN*) (przy czym przynajmniej jedna z nich musi być naniesiona na kalce technicznej), tak aby środek *SIM* pokrywał się z końcem wektora τ . Początek wektora τ ustalamy na izolacji odpowiadającej energii E_0 wiązki padającej. Obie zasady zachowania spełnione są jednocześnie w punktach przecięcia izolinii *SIM* o energiach $\hbar\omega_m$ z izolacjami *SIN* o energiach $E = E_0 \mp \hbar\omega_m$. Zbiór wszystkich takich punktów przecięcia stanowi miejsce geometryczne końców wektorów falowych neutronów rozproszonych w danym procesie (dla danej gałęzi dyspersji). Konstrukcję taką przedstawia rys. 6, obejmujący oczywiście tylko pewien wycinek *SIN* dookoła końca wektora $\tau_{(00,1)}$ pirotynu odchylonego o $\Delta\theta = 41^\circ$ od koincydencji ze sferą odbicia [16]. Wycinek ten jest mały zarówno w porównaniu do rozmiarów zony Brillouina, jak i do promienia *SIN*, to ostatnie pozwoliło na zaniedbanie zakrzywienia *SIN*. Taki ostry obraz rozpraszania jak na rys. 6 (należy przy tym pamiętać, że

jest to przekrój dwuwymiarowy obrazu trójwymiarowego) otrzymalibyśmy w doświadczeniu idealnym. W rzeczywistości zawsze mamy do czynienia z wiązką padającą niedokładnie monoenergetyczną i z kryształem mozaikowym. Nieidealna monoenergetyczność wiązki oznacza, że w przestrzeni odwrotnej jest ona reprezentowana nie pojedynczym wektorem, lecz pewną ich wiązką o określonej strukturze. Końce wektorów falowych wiązki pokrywają pewien obszar, który nazwiemy plamką monochromatora. Geometria plamki związana jest z rodzajem kryształu monochromatyzującego (w wypadku takiego formowania wiązki) i parametrami kolimatora kanałowego. Plamka posiada oczywiście pewien rozkład natężenia, ostre granice są umowne, oddają

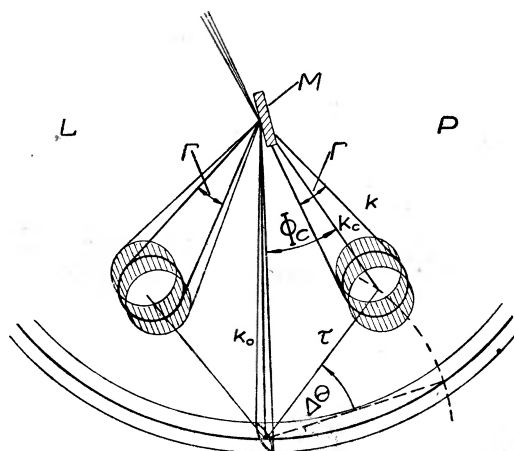


Rys. 6. Konstrukcja powierzchni rozpraszania (przekrój w płaszczyźnie poziomej) przy p7 mocy *SIN* i *SIM*. *SIM* odpowiada relacji dyspersji magnonów akustycznych w Fe_2S_8 [3]

jedynie przebieg izol linii natężenia. Dla spektrometrów krystalicznych kształt plamki jest eliptyczny [38] i zwykle silnie wydłużony. Plamkę odpowiadającą warunkom ustawionym podczas jednego z pomiarów magnonowych przedstawia rys. 7. Jak widzimy rzeczywista wiązka monoenergetyczna nie posiada symetrii lewo-prawo i wszelkie obrazy rozpraszania koherentnego dla symetrycznych położenia kryształu badanego, z lewej i prawej strony wiązki padającej, nie będą identyczne. Przejaw tej asymetrii dobrze znany jest w „klasycznej” braggowskiej dyfraktometrii neutronowej w postaci różnicy szerokości pików na dyfraktogramach, zdjętych przy równoległej i antyrównoległej pozycji kryształów [3]. Efekt ten występuje również w rozpraszaniu nieelastycznym powodując zamazanie ostrości obrazu, w przestrzeni odwrotnej — realny obraz rozpraszania przestaje być powierzchnią. Na rys. 8. pokazane są rozmyte powierzchnie rozpraszania (figury rozpraszania) dla dwu symetrycznych położenia wektora τ . To, która pozycja jest lepsza, zależy od wyboru metody pomiaru.



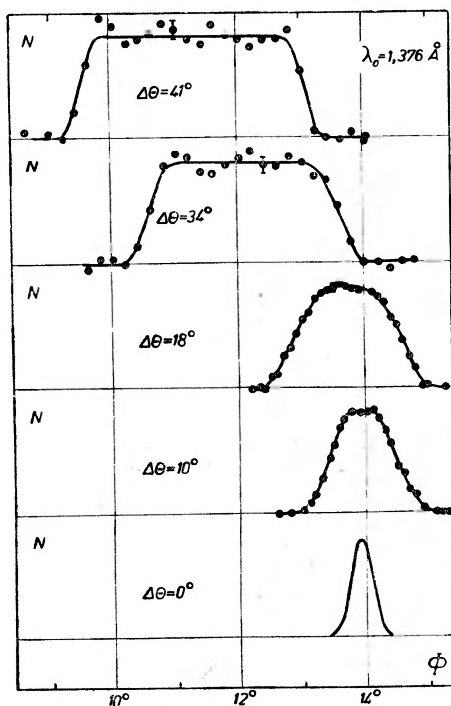
Rys. 7. Wygląd płamki monochromatora podczas pomiarów na Fe_7S_8 , gdzie $2\alpha_0 = 0,216^\circ$, mozaika $\eta = 0,1^\circ$. Kontur płamki odpowiada połowie maksymalnej (w centrum) gęstości strumienia neutronów



Rys. 8. Rozmycie obrazu rozpraszania wywołane nieidealnością padającej wiązki neutronów. W celu wyraźniejszego przedstawienia wpływu płamki monochromatora (zob. rys. 7) rozmiary jej zostały wyołbrzymione

Stosując technikę dyfrakcyjną mierzymy rozkład natężenia w obrębie pęku rozpraszania magnonowego opartego na powierzchni rozpraszania. W zasadzie najlepiej by było mierzyć ten rozkład detektorem zaopatrzonym w kolimator dwukierunkowy, przy czym i kolimacja wiązki musiałaby być dwukierunkowa.

Ze względów natężeniowych i praktycznych kolimacje spektrometrów są jedno-kierunkowe, tj. płaszczyzna dobrej kolimacji jest zwykle płaszczyzną poziomą. Z tych względów detektor skanujący pęk, zaopatrzony jest w kolimator szczelinowy typu Sollera, który ma dobrą zdolność rozdzielczą w jednym kierunku (w poziomie), a w kierunku do niego prostym do niego szeroki kąt zbierania. Skanując pęk rozpraszania magnonowego takim detektorem, otrzymujemy pik zbliżony kształtem do profilu góry stołowej o stromych zboczach, zob. rys. 9. Z szerokości tego piku wyliczamy, przez odjęcie efektów instru-



Rys. 9. Niektóre piki magnonowe w Fe_7S_8 obserwowane techniką dyfrakcyjną na wiązce monoenergetycznej, znormalizowane do jednakowej wysokości. Pik elastyczny dla $\Delta\theta = 0$ określa instrumentalną zdolność rozdzielczą

mentalnych, szerokość idealnego pęku rozpraszania Γ (zob. rys. 8) wzdłuż danego przekroju. Z dyskusji poprzednio przeprowadzonej wynika, że szerokość Γ określona jest między innymi relacją dyspersji magnonów. Często można przyjąć, z dobrym przybliżeniem, że znajomość szerokości piku dla danego odchylenia $\Delta\theta$ wektora τ od położenia odbicia pozwala na obliczenie punktu na krzywej dyspersji według wzoru:

$$q = k_c \sin(\frac{1}{2}\Gamma) \quad E_m(q) = |E_{k_0} - E_{k_c}|.$$

W ogólnym wypadku dopasowanie krzywej dyspersji do wyników pomiaru dyfrakcyjnego przeprowadzić można graficznie drogą kolejnych prób, stosując krzywą otrzymaną z równań [10] jako pierwsze przybliżenie. Jeżeli relacje dyspersji są anizotropowe, to powierzchnie rozpraszania nie są osiowo syme-

tryczne względem wektora k_c i pęk rozpraszania magnonowego ma różną szerokość w różnych płaszczyznach. Dobierając odpowiednio płaszczyzny dobrej kolimacji i skanując pęk wzdłuż różnych płaszczyzn przechodzących przez jego oś (kierunek k_c) można wykryć i oszacować anizotropię relacji dyspersji, która ujawnia się niejednakową szerokością pików. Ponadto należy pamiętać, że kierunek wektorów falowych q , określających szerokości Γ przy różnych $\Delta\theta$, nie jest stały w kryształach, lecz zmienia się z $\Delta\theta$.

4. Wyniki badań neutronowych

Listę prac doświadczalnych nad magnonowym rozpraszaniem neutronów otwiera eksperyment Lowdego na żelazie opublikowany w r. 1956 [18] i eksperyment Brockhouse'a [6] na magnetycie, tj. naturalnym ferrycie żelazowym będącym antyferrimagnetykiem. Celem eksperymentu Lowdego było stwierdzenie, która z przeciwstawnych teorii ferromagnetyzmu w danym przypadku jest słuszna: czy teoria elektronów zlokalizowanych Heisenberga i Blocha, czy też teoria elektronów kolektywnych Slatera i Stonera. Eksperyment ten przeprowadzono techniką dyfrakcyjną przy użyciu białej wiązki neutronów padających. Otrzymano pasma rozpraszania dyfuzyjnego związane z $\tau = (110)$ i (200) monokryształu żelaza o wymiarach $0,22 \times 0,50 \times 0,99 \text{ cm}^3$. Mierzono zmiany natężenia w tych pasmach pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego, wywołane zmianą czynnika $[1 + (\kappa \cdot \mathcal{M})^2]$. Wykazano, że efekt ten istnieje i wielkość jego odpowiada teorii elektronów zlokalizowanych. Widma magnonów nie można było zmierzyć.

Brockhouse [6] zastosował metodę bezpośrednią w wariacie konwencjonalnym, analizując pędy i energie neutronów rozproszonych na magnetycie, przy pomocy trójstolikowego spektrometru. Ze względu na zbyt małe natężenia wiązki neutronów otrzymał mało dokładne i nieprzekonywujące wyniki, które tylko nieco lepiej odpowiadały kwadratowej niż liniowej relacji dyspersji dla małych q . Niedwuznacznie kwadratowość relacji dyspersji wykazali wkrótce potem Riste, Blinowski i Janik [25, 16] techniką dyfrakcyjną na białej wiązce. Potrafili nawet wyznaczyć wartość stałej dyspersji w aproksymacji małych q (zob. tablica I). Wartość ta niezbyt odbiega od obecnie znanej, otrzymanej doskonalszą techniką pomiarową. Zbadali również zależność przekroju czynnego rozpraszania magnonowego od $\Delta\theta$, czyli od energii magnonów i od temperatury. Brockhouse [7] potwierdził później, że piki magnonowego rozpraszania mają przewidzianą przez teorię fal spinowych zależność od namagnesowania kryształu magnetytu.

Lowde i Umakantha [19] zauważyli, że rozpraszanie magnonowe przy kwadratowym prawie dyspersji możliwe jest również dokoła $\tau = (000)$ dając niskokątowe rozpraszanie nieelastyczne w postaci stożka o osi k_0 , przy czym szerokość kątowa stożka nie zależy od k_0 i wynosi $\Gamma = \frac{2}{\alpha}$ radianów. Niezależ-

ność Γ od k_0 pozwala na stosowanie białej wiązki do wyznaczania α . Posługując się niskokątowym rozpraszaniem białej wiązki neutronów z reaktora *DIDO*, przy stosunku kadmowym tej wiązki, wynoszącym ~ 1900 , na monokryształe żelaza, wyznaczyli stałą $\alpha_{\text{Fe}}^{\text{roz}}$ z dużą precyzją. Posłużyli się przy tym techniką dyfrakcyjną o wysokiej kątowej zdolności rozdzielczej, gdyż rozwartość pęku rozpraszania magnonowego wynosiła tylko $0,42^\circ$. Czystość efektu sprawdzali przykładaniem pola magnetycznego.

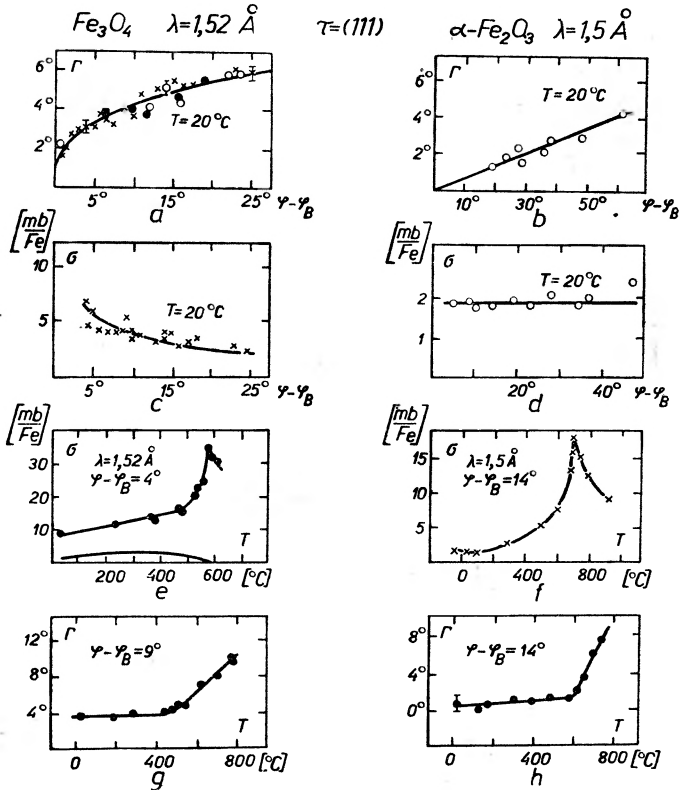
Metoda niskokąowego rozpraszania w zasadzie nadaje się do badania wartości stałych dyspersji nie wymagając próbek monokrystalicznych, a więc ogromnie zwiększa zakres możliwości, nie wiadomo jednak czy inne efekty rozmywające wiązkę padającą (np. zjawisko załamania na granicach ziaren czy domen) nie będą niekiedy zbyt silne.

Pierwszy pomiar wysokiej klasy, techniką bezpośrednią, przeprowadzili Sinclair i Brockhouse [31] na $\text{Co}_{0,92}\text{Fe}_{0,08}$, czyli kubicznej fazie kobaltu stabilizowanej 8% domieszką żelaza. Znaleźli przebieg pojedynczej krzywej dyspersji, do wartości energii ~ 50 MeV i do wartości wektora falowego $\sim 60 \text{ m}\text{\AA}^{-1}$ w kierunku (111). Pomiary przeprowadzali w temperaturze pokojowej na powierzchni rozpraszania związanej z $\tau = (111)$ monokryształu o wymiarach $3 \times 30 \times 100$ mm, przy reaktorze *NRU*, dającym strumień neutronów termicznych o gęstości 2×10^{14} neutr./ cm^2 sek. Stosowali pole magnetyczne o natężeniu 5 kOe dla potwierdzenia identyfikacji pików. Stwierdzili całkowitą zgodność zmierzonej krzywej dyspersji z przebiegiem teoretycznym.

Pierwsze pomiary na antyferromagnetyku wykonali Riste i Wanic [26] badając hematyt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) techniką białej wiązki. Mimo małej zdolności rozdzielczej znaleźli, że rozpraszanie magnonowe w hematycie wykazuje zachowanie właściwe dla liniowej relacji dyspersji w obszarze małych (ale niezbyt małych) q . Z różnic i podobieństw w zachowaniu się rozpraszania magnonowego widzianego techniką dyfrakcji w wypadku odp. liniowej i kwadratowej relacji dyspersji zdaje sprawę rys. 10. Jak wiemy te formy relacji dyspersji są słuszne odpowiednio dla uporządkowań antyferromagnetycznych i nieantyferromagnetycznych (gałąź akustyczna) jedynie w przybliżeniu i dla ograniczonego zakresu wartości q [35]. Należy zaznaczyć, że wyniki pokazane na rys. 10. dotyczą zakresów, w obrębie których wyżej wspomniane aproksymacje, dotyczące akustycznych gałęzi dyspersji, spełnione są wystarczająco dobrze i decydują o obrazie rozpraszania. W szczególności charakter krzywej dyspersji decyduje o zależności szerokości i natężenia pików magnonowych od $\Delta\theta = \theta - \theta_B$ (porównaj rys. 10 a, b, c, d), przy czym zależność od temperatury powinna być podobna, gdyż decyduje o tym identyczna w obu wypadkach statystyka B.-E. Niewy tłumaczony brak plateau na krzywej 10 h wymaga potwierdzenia dokładniejszymi pomiarami.

Murasik i in. [21] badali magnony w kryształach franklinitu ($\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{0,38}\text{Fe}_{1,37}\text{O}_4$) techniką dyfrakcyjną na wiązce monoenergetycznej. Ze względu na niską wartość T_c (230°K) oziębiono kryształ do temperatury ciekłego azotu. Franklinit wyróżnia się spośród badanych magnetyków istnieniem silnego nie-

porządku translacyjnego sieci jonów magnetycznych, gdyż jony Mn są chaotycznie rozłożone w podsieci A, której pozostałe węzły zajmują niemagnetyczne jony Zn. Mimo to, aczkolwiek kształt pików nasuwa podejrzenie że linie magnonowe są poszerzone, istnienie magnonów we franlinie zostało definitywnie stwierdzone. Ponadto znaleziono, że relacja dyspersji dla małych q jest kwadratowa, czego należało oczekiwać w antyferromagnetyku, jakim jest franklinit.

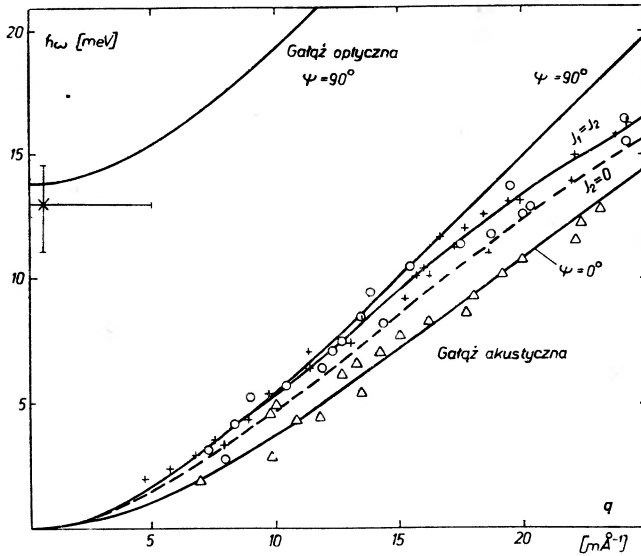


Rys. 10. Porównanie charakterystyk rozpraszania magnonowego w magnetycie (relacja dyspersji typu aq^2) i w hematycie (relacja typu eq). Maksyma natężenia na krzywych e i f odpowiadają punktom krytycznym. $\varphi - \varphi_B = \Delta\theta$

Najbardziej kompletne pomiary widma magnonowego magnetytu wykonali niedawno Brockhouse i Watanabe [9]. Wyznaczyli oni przebieg całej gałęzi dyspersji magnonów akustycznych i zlokalizowali części dwu najniższych (w skali energii) gałęzi optycznych, zob. rys. 2. Posłużyli się przy tym kilkoma różnymi metodami spektrometrii neutronowej, optymalnymi dla odpowiednich zakresów energii. Dla małych energii używali metody czasu przelotu z rotującym kryształem jednocześnie impulsującym i monochromatyzującym wiązkę neutronów, a dla większych energii spektrometru trójosiowego. W tym drugim przypadku zdejmowali piki magnonowe zarówno przy stałym

$\tau + q$, jak i przy stałej energii $|E - E_0|$. Poszukiwania anizotropii akustycznej gałęzi dyspersji nie dały pozytywnego rezultatu. Ogrzewanie badanego magnetytu pozwoliło stwierdzić, że niskoenergetyczne piki magnonowe utrzymywały ostrość aż do temperatury równej ok. $\frac{3}{4}T_c$. Utrzymywanie się dobrze zdefiniowanych, wąskich pików magnonowych do wysokich temperatur jest zjawiskiem odkrytym przez Ristego i in. [25, 26]. Pozwala to na badanie widm magnonowych bez uciekania się do pomocy techniki niskich temperatur, o ile punkt krytyczny magnetytu nie leży zbyt nisko.

Wanic i in. [37, 17] przeprowadzili badania magnonów w pirotynie (Fe_7S_8) stosując technikę dyfrakcyjną i bezpośrednią. Ze względu jednak na ograni-



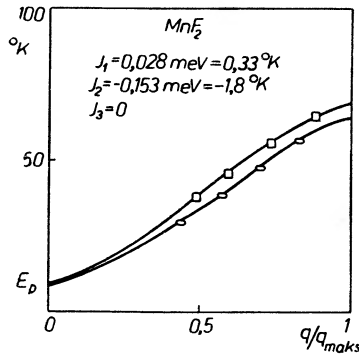
Rys. 11. Relacje dyspersji magnonów w Fe_7S_8 . +, Δ , \circ punkty eksperymentalne otrzymane z pomiarów odpowiadających kreacji (+ Δ) i anihilacji (\circ) magnonów przez neutrony, Δ — wyniki otrzymane dla q prostopadłych do osi [00.1], czyli przy $\psi = 0$. + \circ — punkty dla q o znanej, lecz zmiennej orientacji. Krzywe wyliczono z teorii Cofty [13]

zione natężenie wiązki neutronów (reaktor TVRS w Vinča) pomiary drogą analizy energii obarczone były większymi błędami i przebieg akustycznej gałęzi dyspersji wyznaczony został z rezultatów pomiarów dyfrakcyjnych (zob. rys. 9 i 11).

Analiza energii umożliwiła natomiast zlokalizowanie początku jednej gałęzi optycznej, chociaż ograniczona zdolność rozdzielcza nie pozwoliła na wyśledzenie jej przebiegu. Pirotyt jest antyferromagnetykiem o wysokim stopniu kompensacji wzajemnej momentów, należących do dwóch przeciwstawnych podsiatek, przez to jest bardziej zbliżony strukturą do antyferromagnetyku niż magnetyt. Dlatego jedna z gałęzi optycznych (a w modelu tylko dwóch podsiatek jedyna) opuszczona być powinna znacznie niżej w skali energii niż w przypadku magnetytu. Tego wymaga ciągłość przejścia widm magnonowych od

obrazu odpowiadającego ferromagnetykowi do obrazu odpowiadającego antyferromagnetykowi o dwóch podsieciach [13], gdzie teoria przewiduje degenerację, tj. zlanie się gałęzi optycznej z akustyczną.

Ostatnio Okazaki i in. [23] wykonali w Harwell piękny pomiar krzywej dyspersji w MnF_2 , obejmujący całą rozpiętość zony Brillouina, dokoła węzła (100) sieci odwrotnej. Jest to pierwszy pomiar widma magnonowego w antyferromagnetyku metodą bezpośrednią. Zastosowali oni technikę analizy czasu przelotu z rotującym kryształem monochromatyzującym ($\lambda = 3 \text{ \AA}$). Badania przeprowadzili w kilku temperaturach począwszy od $4,2^\circ\text{K}$ wzwyż, a także w pobliżu punktu krytycznego ($T_c = 67^\circ\text{K}$). Znaleźli anizotropię relacji dyspersji i niezerowy próg energetyczny wzbudzenia magnonów dla $q = 0$ (zob.



Rys. 12. Krzywe dyspersji magnonów w MnF_2 , zmierzone w temperaturze $4,2^\circ\text{K}$. \circ — wyniki dla q o kierunku [100], \square — dla kierunku [001].
 $J_1 = +0,028 \text{ meV} = +0,33^\circ\text{K}$, $J_2 = -0,153 \text{ meV} = -1,8^\circ\text{K}$, $J_3 = 0$

rys. 12). Wyniki pomiarów w praktycznie całym zakresie temperatur poniżej T_c dobrze zgadzają się z dokładniejszą teorią fal spinowych, uwzględniającą dla wyższych temperatur, oddziaływania magnon-magnon, czyli dalsze wyrazy w hamiltonianie układu spinów, przedstawionym przy pomocy operatorów kreacji i anihilacji magnonów. Dość dobrą zgodność z teorią otrzymali nawet dla temperatury $T/T_c = 0,93$. Oczywiście w tak wysokich temperaturach występowało znaczne poszerzenie pików magnonowych świadczące o malejących ze wzrostem temperatury czasach życia magnonów. Wzrost temperatury powodował także ogólne zmiękczenie widma magnonów, tzn. zmniejszenie energii magnonów odpowiadających danym wartościom q . Podobnie też jak w przypadku magnonów w pirotynie [17] znaleźli, że rozpraszanie ma charakter magnonowy nawet w punkcie krytycznym i nieco powyżej. Zjawisko to jest jeszcze zbyt tajemnicze, aby można je było tu rozpatrywać.

Na koniec należy wspomnieć o pracy wykonanej w Kjeller przez Samuel-sena i in. [30], w której udowodnili pomiarami, metodą dyfrakcyjną, że wpływ polaryzacji neutronów, padających na natężenie rozpraszania magnonowego w magnetycie, dokładnie odpowiada przewidywaniom teoretycznym.

Literatura

- [1] A. I. Ahiezer, V. G. Barjahtar, M. I. Kaganov, *Uspiehi. Fiz. Nauk (USSR)*, **71**, 533 (1960).
- [2] G. E. Avakjanc, *Zh. Eksper Teor. Fiz. (USSR)*, **18**, 444 (1948).
- [3] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Oxford 1962.
- [4] F. Bloch, *Z. Physik*, **61**, 206 (1930).
- [5] V. G. Barjahtar, O. I. Sinepolskij, *Fiz. Tverd. Tela*, **6**, 424 (1964).
- [6] B. N. Brockhouse, *Phys. Rev.*, **106**, 859 (1957).
- [7] B. N. Brockhouse, *Phys. Rev.*, 1273 (1958).
- [8] B. N. Brockhouse, *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids II*, str. 113, IAEA, Vienna 1961.
- [9] B. N. Brockhouse, H. Watanabe H., *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids II*, str. 297, IAEA, Vienna 1963.
- [10] B. Buras, D. O'Connor, *Nukleonika*, **4**, 119 (1959).
- [11] Ž. Dimitrijevič, H. Ržany, J. Todorovič, A. Wanic, *Phys. Status Solidi (Germany) w przygotowaniu*.
- [12] J. Chojnacki, *Krystalografia Chemiczna i Fizyczna*, PWN, Warszawa (1961).
- [13] H. Cofta, *Acta Phys. Polon.*, **18**, 215 (1959).
- [14] R. J. Elliott, R. D. Lowde, *Proc. Roy. Soc.*, **230**, 46 (1955).
- [15] J. A. Jzjumov, *Uspiehi Fiz. Nauk (USSR)*, **80**, 41 (1963).
- [16] J. Janik, *Postępy Fizyki*, **9**, 429 (1958).
- [17] S. Kraśnicki, Ž. Dimitrijevič, R. Maglič, V. Markovič, J. Todorovič, A. Wanic, *J. de Physique*, **25**, 634 (1964).
- [18] R. D. Lowde, *Proc. Roy. Soc.*, A **235**, 305 (1956).
- [19] R. D. Lowde, N. Umakantha, *Phys. Rev. Letters*, **4**, 452 (1960).
- [20] R. G. Moorhouse, *Proc. Phys. Soc.*, **64**, 1097 (1951).
- [21] A. Murasik, K. Ruta-Wala, A. Wanic, *Physica*, **27**, 883 (1961).
- [22] T. Nakamura, M. Bloch, *Phys. Rev.*, **132**, 2528 (1963).
- [23] A. Okazaki, K. C. Turberfield, R. W. H. Stevenson, *Physics Letters* **8**, 9 (1964).
- [24] A. W. Mc Reynolds, T. Riste, *Phys. Rev.*, **95**, 1161 (1954).
- [25] T. Riste, K. Blinowski, J. Janik, *J. Phys. Chem. Solids*, **9**, 153 (1959).
- [26] T. Riste, A. Wanic, *J. Phys. Chem. Solids*, **17**, 318 (1961).
- [27] T. Riste, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, Sb-111, 60 (1962).
- [28] A. W. Saenz, *Phys. Rev.*, **119**, 1542 (1960).
- [29] A. W. Saenz, *Phys. Rev.*, **125**, 1940 (1962).
- [30] E. J. Samuelsen, T. Riste, O. Steinsvoll, *Physics Letters*, **6**, 47 (1963).
- [31] B. N. Sinclair, B. N. Brockhouse, *Phys. Rev.*, **120**, 1638 (1960).
- [32] J. S. Smart, *Amer. J. Phys.*, **23**, 356 (1955).
- [33] S. Szczeniowski, *Postępy Fizyki*, **5**, 153 (1954).
- [34] H. Szydłowski, *Postępy Fizyki*, **14**, 229 (1963).
- [35] E. A. Turov, *Fizicheskie Swojstva Magnitoupřádóennych Kristallov*, Moskwa 1963.
- [36] A. Wanic, *Postępy Fizyki*, **11**, 257 (1960).
- [37] A. Wanic, *J. de Physique*, **25** 627 (1964).
- [38] A. Wanic, *Nukleonika*, **11**, 839 (1964).
- [39] W. Ziętek, *Postępy Fizyki*, **13**, 407 (1962).

E. Zielńska-Rohozińska

Institut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego

Badanie defektów w monokryształach Ge za pomocą dynamicznych efektów interferencji promieni X

Do przybliżonego opisu zjawisk interferencji promieni X w monokryształach można użyć teorii kinematycznej, traktującej sieć kryształu jak przestrzenną siatkę dyfrakcyjną, w której wszystkie atomy w ten sposób oddziałują z falą padającą, że rozpraszają ją z jednakowymi amplitudami i fazami. Teoria kinematyczna nie uwzględnia więc oddziaływania między falami cząstkowymi rozproszonymi przez poszczególne atomy w węzłach sieci kryształu i falą padającą.

Dynamiczna teoria interferencji promieni X opiera się na założeniu wielokrotnego oddziaływania pola elektromagnetycznego fali padającej z polem elektromagnetycznym fal rozproszonych przez atomy.

Pierwsze prace z teorii dynamicznej pojawiają się w latach dwudziestych [13, 14, 26] i dotyczą nieabsorbujących kryształów. Absorbpcję do teorii dynamicznej wprowadził w 1933 r. Kohler [25]. Teorię, jaką dziś najczęściej posługujemy się przy opisie procesów towarzyszących rozchodzeniu się promieniowania w idealnych monokryształach zawdzięczamy fizykowi niemieckiemu, Maxowi von Lauemu [26, 27, 28].

U podstaw teorii Lauego leży założenie idealnie periodycznego i ciągłego rozkładu ładunku ujemnego odpowiedzialnego za rozproszenie [27]. Rozkład ładunku dodatniego jest dowolny, ale taki, że w nieobecności pola elektromagnetycznego, dodatnie i ujemne ładunki w każdym punkcie się neutralizują. Pod wpływem przyłożonego pola fali elektromagnetycznej powstaje elektryczny moment polaryzacji, który w każdym punkcie można wyrazić przez przenikliwość dielektryczną, która jest potrójnie periodyczną funkcją współrzędnych. Ta fikcyjna przenikliwość η związana z polaryzowalnością χ danego ośrodka jest zdefiniowana jako:

$$\mathbf{D} = \eta \mathbf{E} \quad (1a)$$

$$4\pi \mathbf{P} = (1 - 1/\eta) \mathbf{D} = \chi \mathbf{D} \quad (1b)$$

$$\chi = \sum_m \chi^m e^{-2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^* m)} \quad (2)$$

$$\chi_m = \frac{1}{a_1 a_2 a_3} \int_{(\text{kom. elem.})} \chi e^{2\pi i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}^* m)}, \quad (3)$$

gdzie

r_m^* — wektor sieci odwrotnej.

Jeżeli kryształ nie absorbuje, to χ_m i $\chi_{\bar{m}}$ są wielkościami rzeczywistymi lub sprzężonymi ze sobą [22], jeżeli absorbuje, są zespolonymi ($\chi_m = \chi_{mr} + i\chi_{mi}$; $\chi_0 = \chi_{0r} + i\chi_{0i}$). Wielkości te są związane z czynnikiem strukturalnym w sposób następujący:

$$\chi_m = -\frac{e^2\lambda^2}{mc^2\pi} \frac{F(h, k, l)}{V}, \quad (4)$$

gdzie $V = a_1 a_2 a_3$.

Rozumowanie Lauego oparte jest na klasycznej elektrodynamice Maxwella. Muszą więc być spełnione równania pola dla ośrodka nieprzewodzącego. Spełnienie tych równań oraz założenie, że pola falowe składają się z dużej liczby fal płaskich, z których każde dwie różnią się o wektor sieci odwrotnej, prowadzi do podstawowego równania pola:

$$\frac{Km^2 - k^2}{Km^2} = \sum_m \chi_{m-n} D_{n[m]}, \quad (5)$$

gdzie

k — wektor fali padającej w próżni,

K_n — wektor fali ugiętej na płaszczyźnie m ,

$D_{n[m]}$ — składowa D_n w kierunku prostopadłym do K_m .

Praktycznie ważny jest przypadek jednej płaszczyzny uginającej, tzn. dwu fal: pierwotnej K_0 i wtórnej K_m .

Ich wektory falowe można zapisać:

$$K_0 = k + |k| \delta_c \quad (6)$$

$$K_m = K_0 + r_m^* \quad (7)$$

ζ oznacza wektor jednostkowy w kierunku normalnym do powierzchni kryształu.

Z rozwiązania równań teorii dynamicznej dla idealnego kryształu otrzymujemy wielkość δ określającą różnicę między wektorami fali rozchodzącej się w próżni i falami rozchodzącymi się w kryształach. Jest ona postaci następującej:

$$\delta = \frac{1}{4\gamma_m} \{\beta \pm W\} - \frac{\chi_0}{2\gamma_0}; \quad \delta = \delta_{r+i} \delta_i, \quad (8)$$

gdzie

γ_0, γ_m — cosinusy kierunkowe K_0 i K_m ,

C — stała polaryzacyjna,

$$W = \left\{ \beta^2 + 4C^2 \frac{\gamma_m}{\gamma_0} \chi_m \chi_{\bar{m}} \right\}, \quad (9)$$

$$\beta = 2\alpha_m - \chi_0 \left(1 - \frac{\gamma_m}{\gamma_0} \right); \quad \beta = \beta_r + i\beta_i \quad (10)$$

$$\alpha_m = (\sin 2\theta_B)(\vartheta - \vartheta_B), \quad (11)$$

gdzie ϑ_B jest kątem, dla którego jest ściśle spełnione prawo Bragga, ϑ jest rzeczywistym kątem padania.

Ponieważ rozwiązaniem równań Maxwella jest kombinacja liniowa poszczególnych składowych pól falowych, pola te nie mogą się rozłączyć wewnątrz kryształu i tworzyć oddzielnych promieni. Z chwilą osiągnięcia powierzchni granicznej równania teorii dynamicznej przestają obowiązywać i poszczególne fale się rozłączają.

Wyliczone na podstawie równań teorii dynamicznej wielkości K_0 i K_m a więc D_0 i D_m oraz warunki graniczne na powierzchniach wejściowej i wyjściowej pozwalają wyliczyć rozkład natężeń w obu wiązkach: przechodzącej i ugiętej [28].

Są one postaci następującej:

T — współczynnik przepuszczalności,

R — współczynnik odbicia.

(Wyrażenia zostały wyprowadzone przy upraszczającym założeniu $\chi_{mr} \gg \chi_{mi}$)

$$T = \frac{e^{-\frac{\mu_0 D}{1} \left(\frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_m} \right)}}{4 \cosh^2 \vartheta_r} \{ e^{\Delta \mu D + 2v_r} + e^{-\Delta \mu D - 2v_r} + 2 \cos [2\pi k (\delta_{r_1} - \delta_n) D - 2v] \} \quad (12)$$

$$R = \left| \frac{\chi_{\bar{m}}}{\chi_m} \right| \frac{e^{-\frac{\mu_0 D}{2} \left(\frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma_m} \right)}}{4 \cosh^2 \vartheta_r} e^{\Delta \mu D} + e^{-\Delta \mu D} - 2 \cos [2\pi k (\delta_{r_1} - \delta_{r_2}) D], \quad (13)$$

gdzie

$$\Delta \mu = \frac{\left(\frac{1}{\gamma_0} - \frac{1}{\gamma_m} \right) \beta_r \chi_{0i} \pi k + \frac{2C^2}{\gamma_0} \pi k (\chi_{mr} \chi_{\bar{m}i} + \chi_{\bar{m}r} \chi_{mi})}{\left\{ \beta_r^2 + 4C^2 \frac{\gamma_m}{\gamma_0} (\chi_{mr} \chi_{\bar{m}r} - \chi_{mi} \chi_{\bar{m}i}) \right\}^{1/2}}$$

$$\delta_{r_1} - \delta_{r_2} = \frac{1}{2\gamma_m} \left\{ \beta_r^2 + 4C^2 \frac{\gamma_m}{\gamma_0} (\chi_{mr} \chi_{\bar{m}r} - \chi_{mi} \chi_{\bar{m}i}) \right\}^{1/2}$$

$$\sinh v_r = \frac{\beta_r}{2C \left\{ \frac{\gamma_m}{\gamma_0} \chi_{mr} \chi_{\bar{m}r} \right\}^{1/2}}$$

$$v_i = \frac{\left\{ \beta_r \frac{\chi_{mr} \chi_{\bar{m}i} + \chi_{\bar{m}r} \chi_{mi}}{\chi_{mr} \chi_{\bar{m}r} - \chi_{mi} \chi_{\bar{m}i}} - \chi_{0i} \left(1 - \frac{\gamma_m}{\gamma_0} \right) \right\}}{\left\{ \beta_r^2 + 4C^2 \frac{\gamma_m}{\gamma_0} (\chi_{mr} \chi_{\bar{m}r} - \chi_{mi} \chi_{\bar{m}i}) \right\}^{1/2}}$$

Nietrudno odczytać sens fizyczny wyrażeń R i T . Zgodnie z teorią dynamiczną kryształ ustawiony w położeniu interferencyjnym absorbuje promieniowanie ze współczynnikiem różnym od zwykłego liniowego współczynnika absorpcji dla danej długości fali. Wielkość tego interferencyjnego współczynnika absorpcji jest funkcją różnicy między kierunkiem padania wiązki pierwotnej

i kierunkiem, dla którego jest ściśle spełniony warunek Bragga. W wyrażeniach na R i T można wyodrębnić trzy człony:

$$I_1 = e^{\Delta\mu D}$$

odpowiedzialne za anomalnie słabą absorpcję

$$I_2 = e^{-\Delta\mu D}$$

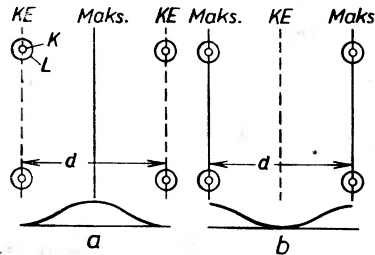
odpowiedzialne za anomalnie silną absorpcję

$$I_3 = -2 \cos[2\pi k(\delta_{r1} - \delta_{r2})D]$$

człon wymiany odpowiedzialny za interferencję *Pendellösung*.

Analogicznie:

$$I'_1 = e^{\Delta\mu D + 2v_r}$$



Rys. 1. a) położenie węzłów pola falowego nr 1, b) położenie węzłów pola falowego nr 2

odpowiedzialny za anomalnie słabą absorpcję

$$I'_2 = e^{-\Delta\mu D - 2v_r}$$

odpowiedzialny za anomalnie silną absorpcję

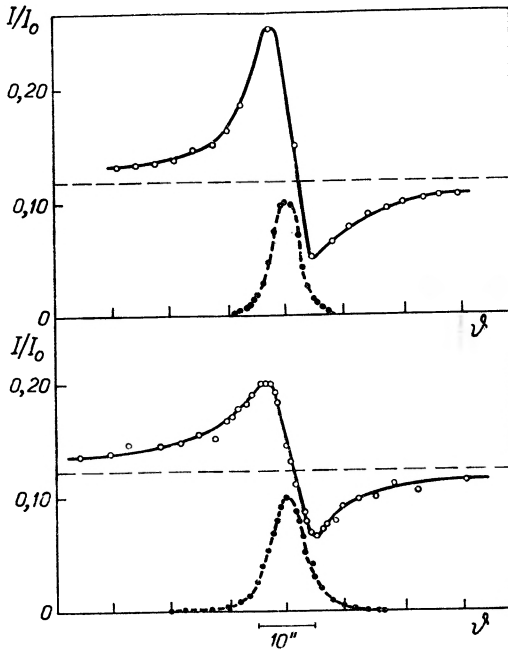
$$I'_3 = 2 \cos[2\pi k(\delta_{r1} - \delta_{r2})D - 2v_i]$$

człon wymiany odpowiedzialny za interferencję *Pendellösung*.

Tak więc w przypadku ugięcia na jednej płaszczyźnie mamy w kryształach 4 fale: $2\mathbf{K}_0$ i $2\mathbf{K}_m$. Amplituda takiej fali, którą otrzymujemy z sumowania amplitud, np. \mathbf{K}_{01} i \mathbf{K}_{02} zmienia się od punktu do punktu, zmiana ta ma charakter potrójnie periodyczny (amplituda jest opisana przez potrójny szereg Fouriera). Dla danego punktu amplituda ta jest stała. Pola falowe mają więc charakter fali stojącej.

W przypadku Lauego [3] rozchodzą się w kryształach dwa takie pola falowe, że węzły drgań jednego z nich leżą na płaszczyznach sieciowych kryształu [1] (anomalnie słaba absorpcja), podczas gdy węzły drgań drugiego pola [2] przypadają między płaszczyznami sieciowymi (rys. 1). Ponieważ prawdopodobieństwo fotoefektu jest proporcjonalne do kwadratu amplitudy, więc z anomalnie słabą absorpcją będzie się rozchodzić pole (1), natomiast pole (2) z anomalnie silną.

To zjawisko anomalnej przepuszczalności występuje często w literaturze jako efekt Borrmanna, od nazwiska fizyka, który je po raz pierwszy zaobserwował na kryształach szpatu islandzkiego [4]. Występowanie efektu Borrmanna zostało eksperymentalnie stwierdzone dla kryształów kalcytu [3, 4, 5, 8, 9, 10, 11], Si [12], [29], NaCl z Wieliczki [2]. Jest ono trudne do ilościowych obserwacji ze względu na wymaganą wysoką precyzyjność aparatury, bowiem kątowy obszar interferencji jest rzędu kilkunastu sekund (rys. 2). Wyrażenia (12) i (13) wskazują na równoczesne występowanie zjawisk anomalnie silnej



Rys. 2. Krzywe anomalnej przepuszczalności i odbicia dla prom. $MoK\alpha$ kryształu kalcytu o grubości 0,91 mm $I_0 = 11600$ imp/min (na podstawie G. Brogren'a i O. Adella, Arkiv for Fysik 40)

i anomalnie słabej absorpcji. Decydujący wpływ, na to, które ze zjawisk ma większy udział w absorpcji ma poprzez czynnik $\mu_0 D$, grubość kryształu D . Jeżeli wyobrazimy sobie dostatecznie gruby kryształ (dla Ge, dla prom. $CuK\alpha$ $D_{\min} = 0,8$ mm) to w kryształ takim, pole, które rozchodzi się z anomalnie silną absorpcją, nim dojdzie do powierzchni wyjściowej, zostanie całkowicie zaabsorbowane.

Wpływ domieszek i gęstości dyslokacji na efekt anomalnej przepuszczalności w monokryształach Ge z dużym D był przedmiotem badań Jefimowa i Jelistratowa w Leningradzkim Instytucie Półprzewodników [15, 16, 17, 18]. Dla takiego przypadku grubego kryształu i jednego pola falowego przy powierzchni wyjściowej, udział członów I_2 i I_3 oraz I'_2 i I'_3 w całkowitym natężeniu jest rzędu 2% jak pokazano w pracy, wobec czego wyrażenia te zaniechuje

się, a wyrażenie na całkowite natężenie w obszarze przybliżenia grubego kryształu i symetrycznym przypadku Lauego ($\gamma_0 = \gamma_m$) jest postaci:

$$R_i = T_i = i$$

$$\ln i = -\mu_i D + y_i,$$

gdzie

$$\mu_i = (\mu_0 - 2\pi k C \chi_{mi})$$

$$y_i = \ln(C \chi_{mr}),$$

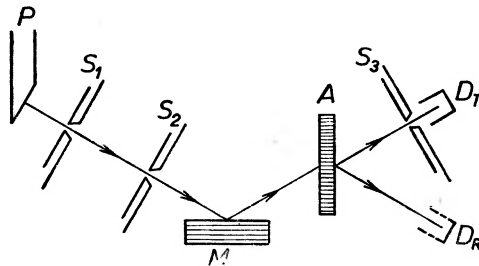
a więc w obszarze grubego kryształu są spełnione dwa ważne związki:

a) pierwszy z nich mówi o równości całkowitych natężeń wiązek przechodzącej i ugiętej;

b) drugi z nich wskazuje na prostoliniową charakterystykę $\ln i = f(D)$. Występujące tu parametry prostej mają następujący sens fizyczny:

μ_i — interferencyjny człon pochłaniania określa bezpośrednio urojoną część czynnika strukturalnego F_{mi} ;

y_i — drugi parametr prostej jest związany z rzeczywistą częścią czynnika strukturalnego F_{mr} .



Rys. 3. Bieg promieni w dwukrystalicznym spektrometrze. P — lampa rentgenowska. S_1, S_2, S_3 — szczeliny; M — kryształ monochromator. A — kryształ analizator; D — detektor w położeniu wiązki przechodzącej; D_R — detektor w położeniu wiązki ugiętej

Wielkości μ_i i y_i zostały potraktowane przez autorów prac [15, 16, 17, 18] jako ilościowe charakterystyki anomalnej przepuszczalności, a ich zmiany jako miara odstępstwa od periodyczności sieci w danym kryształe.

Trzymając się porządku ustanowionego przez autorów w pierwszej kolejności będzie omówiony wpływ gęstości dyslokacji na efekt anomalnej przepuszczalności.

Wszystkie pomiary całkowitych natężeń zostały przeprowadzone w układzie eksperymentalnym, którego podstawę stanowił dwukrystaliczny spektrometr z licznikiem scyntylicyjnym jako detektorem. Dwukrystaliczny spektrometr został zbudowany na bazie dyfraktografu $URS\ 50$ z możliwością wyznaczania absolutnej wielkości kąta z dokładnością do $1'$ i z dokładnością względnego odczytu kąta obrotu kryształu w jednym kierunku wynoszącą $1''$ w obszarze $2'$ (rys. 3).

Promieniowanie CuK_α (16 kV na lampie) przechodzi przez układ 2 szczelin o szerokości $0,1$ mm każda i pada na monochromator Ge o powierzchni do-

kładnie zorientowanej do płaszczyzny odbijającej (110). Zmonochromatyzowane przez takie odbicie promieniowanie padało na badany monokryształ Ge, gdzie ulegało odbiciu od wewnętrznych płaszczyzn (110) i wybierane przez szczelinę o szerokości 2 mm było rejestrowane przez licznik scyntylicyjny. Część powierzchni badanego kryształu oświetlanego wiązką była każdorazowo wielkości $0,5 \text{ mm}^2$ ($4 \times 0,125 \text{ mm}^2$). Użyto próbek o grubościach zawartych w granicach $8,5 \times 10^{-3} \text{ cm} \leq \mu_0 D \leq 82$ oraz o gęstościach dyslokacji $0 \leq N \leq \leq 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Badane monokryształy Ge, były płaskorównoległymi płytkami polewowanymi mechanicznie i chemicznie o nierównoległości $0,001 \text{ cm}$ i dezorientacji powierzchni wejściowej kryształu do płaszczyzny (111) rzędu $20'$. Gęstość dyslokacji N wyznaczano każdorazowo, tzn. dla wszystkich grubości D metodą trawieniową. Również za pomocą trawienia zmniejszono grubość płytki i D mierzono w kilkunastu punktach.

Monokryształy Ge, dla których dokonane zostały pomiary anomalnej przepuszczalności charakteryzowały się następującymi właściwościami:

a) rozkład gęstości dyslokacji był równomierny na całej powierzchni płytki, oraz nie ulegał zmianie wraz z grubością;

b) pomiary elektryczne wykazały nieobecność elektrycznie aktywnych domieszek;

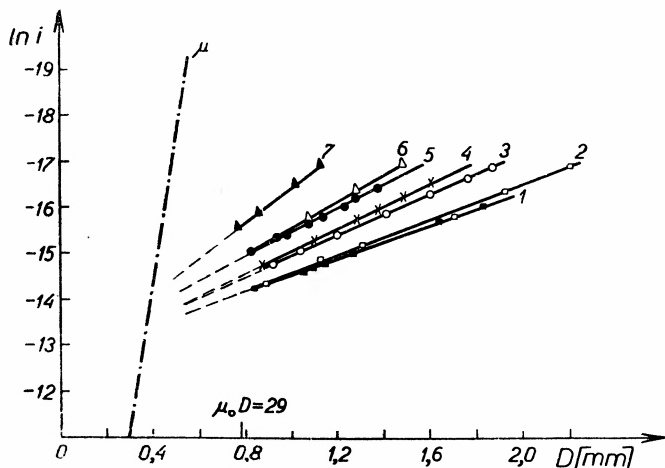
c) dla uniknięcia nieznanego wpływu gradientu koncentracji wodoru monokryształy były wycięte z tego samego przekroju poprzecznego laski Ge, wygrzewane w temperaturze około 700°C w próżni 10^{-2} mm Hg a następnie hartowane. Proces taki powodował nieznaczny wzrost gęstości dyslokacji, ale zapewniał usunięcie obecnego w Ge wodoru.

Zmianie gęstości dyslokacji w zakresie od $3 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ do $1,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ odpowiada zmiana μ_i od $19,67 \text{ cm}^{-1}$ do $47,11 \text{ cm}^{-1}$ (normalny współczynnik absorpcji fotoelektrycznej dla Ge przy użyciu prom. CuK_α ; $\mu_0 = 360,6 \text{ cm}^{-1}$), podczas gdy y_i w granicach błędu doświadczalnego pozostaje praktycznie stałe, ulegając wzrostowi przy $N = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

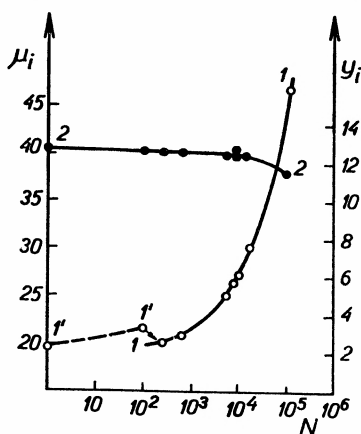
Zespół prostoliniowych charakterystyk zależności $\ln i$ w funkcji grubości w obszarze przybliżenia grubego kryształu dla różnych gęstości dyslokacji jest pokazany na rys. 4. Z rys. 4 widać, że dla monokryształów Ge z gęstością dyslokacji od $3 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ do $1,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ prawo prostoliniowego przebiegu jest dobrze spełnione.

Wielkości μ_i i y_i , parametry wyżej wspomnianych prostych, były wyznaczane metodą najmniejszych kwadratów. Zależności $\mu_i = f(N)$ i $y_i = \Phi(N)$ są przedstawione na rys. 5. Silna zależność pomiędzy μ_i i N a więc χ_{mi} od N jest zilustrowana przez krzywą 1. Widać, iż punkt dla $N = 1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ wyraźnie odbiegał od regularnego przebiegu krzywej. Podejrzewano, że występuje to w związku z obecnością wodoru w Ge, ponieważ warunki hodowli tych małodyslokacyjnych monokryształów różniły się od tych, dla których $N > 3 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$. Dla potwierdzenia powyższego przypuszczenia kryształ był wygrzewany w temperaturze 700°C w próżni 10^{-2} mm Hg i hartowany. Gęstość dyslokacji wzrosła do $3 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$, monokryształ zmienił przewodnictwo z typu n

na p . Po tej obróbce termicznej otrzymane μ_i i y_i dobrze układały się na krzywej. Wartość μ_i dla $N = 0$ otrzymano drogą ekstrapolacji krzywej, ma ona wartość dużo mniejszą niż wyliczona teoretycznie dla idealnego monokryształu. Krzywa 2 przedstawia zależność y_i od N , (wzrost y_i następuje dopiero przy $N = 2,2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$).



Rys. 4. Zależność logarytmu całkowitego natężenia i od grubości D w obszarze przybliżenia grubego kryształu dla różnych gęstości dyslokacji — 1— $3 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$, 2— $7 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$, 3— $5,7 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$, 4— $9,5 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$, 5— $1,2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, 6— $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, 7— $1,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. —normalny fotoelektryczny współczynnik absorpcji, $\mu_0 = 369,6 \text{ cm}^{-1}$



Rys. 5. Natężeniowe charakterystyki μ_i , y_i w funkcji gęstości dyslokacji N ; $\mu = f(N)$ krzywa 1 i 1'; $y_i = \Phi(N)$ krzywa 2

Autorzy tych prac uważają, że dla takich kryształów, w których następuje naruszenie periodyczności sieci, celowe jest zastąpienie czynnika strukturalnego wielkością \tilde{F}_m^e , będącą pewnym średnim efektywnym czynnikiem strukturalnym, którego wielkość i zachowanie się przy różnych gęstościach dyslokacji, będzie określone poprzez zachowanie się wielkości μ_i i y_i , które przez to zyskują nowy sens fizyczny.

Fakt, że podstawową charakterystyką anomalnej przepuszczalności jest

współczynnik interferencyjnego pochłaniania μ_i wskazuje na rolę urojonej części \tilde{F}_{mi}^e efektywnego średniego czynnika strukturalnego, która okazała się czuła na niewielkie odstępstwa od periodyczności sieci. Największa czułość jak widać z rys. 5 przypada na obszar średnich gęstości dyslokacji.

Wykrywalność przesunięć atomów z położeń węzłowych przy małych gęstościach dyslokacji maleje jak $1/r$, a więc na powierzchni $0,5 \text{ mm}^2$, gdzie żadnej dyslokacji nie ujawniono przez trawienie (N jest rzędu 10^2 cm^{-2}), istniejące pole naprężeń obniżało anomalną przepuszczalność.

Rzeczywista część \tilde{F}_{nr}^e określona z pomiarów y_i zaczyna być czuła na odstępstwa od periodyczności sieci w obszarze $N \geq 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Przyczynę wzrostu y_i autorzy widzą w pojawieniu się bloków, na granicach których pole falowe rozszczepia się na przechodzące i w kierunku wiązki ugiętej. Część tych pól osiąga powierzchnię wyjściową, co daje efekt analogiczny do efektu ekstynkcji. W ten sposób obecność zdeorientowanych bloków prowadzi do zmniejszenia ekstynkcji i wzrostu y_i .

Dalsze fragmenty pracy poświęcone są badaniom wpływu domieszek na anomalną przepuszczalność. Można tu wyodrębnić dwie części, z których jedna będzie poświęcona śledzeniu zmian anomalnej przepuszczalności w przypadku obecności w Ge elektrycznie obojętnych domieszek wodoru. Druga część poświęcona jest obserwacji takich zmian wynikłych z obecności elektrycznie aktywnych domieszek Cu i Ni. Wybór H, Cu, Ni jako domieszek był uwarunkowany ich dużą szybkością dyfuzji w Ge, co stwarzało korzystne możliwości wprowadzenia ich do badanego kryształu na drodze dyfuzji.

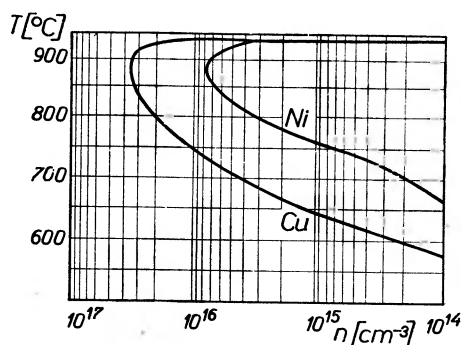
Dla uzyskania czystego efektu wpływu wyłącznie domieszek starali się używać próbek o N nie przekraczającym $3 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$.

Wodór do monokryształów Ge wprowadzono albo przez hodowlę w atmosferze wodoru, bądź też przez wygrzewanie w atmosferze wodoru i hartowanie. W zależności od temperatury wygrzewania i hartowania uzyskiwano różne koncentracje wodoru. Dokładna koncentracja domieszek wodoru nie była wyznaczana, tak że w tym wypadku uzyskane dane mają charakter półilościowy. Wiadomo jedynie na podstawie [34], że maksymalna koncentracja wodoru w Ge w temperaturze 800°C i pod ciśnieniem 1 atmosfery H wynosi $4,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. O wielkościach wszystkich pozostałych koncentracji można powiedzieć tylko tyle, że są tym mniejsze od $4,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ im niższą zastosowano temperaturę wygrzewania i hartowania. Proces hartowania dla różnych próbek był przeprowadzany w zakresie temperatur od 400°C do 800°C . Przed pomiarami próbki były poddawane obróbce mechanicznej i chemicznej, tzn. szlifowaniu i polerowaniu.

Na podstawie pomiarów całkowitych natężeń, wyznaczono μ_i i y_i i np. dla monokryształu hartowanego w temperaturze 700°C wartość μ_i jest $17,2 \text{ cm}^{-1}$ a dla hartowanego w temperaturze 800°C jest $21,6 \text{ cm}^{-1}$. Zachowanie y_i nie jest zgodne z przewidywaniami teoretycznymi, co może być związane z obecnością innych defektów w kryształach wyjściowym. Okazało się, że μ_i wykazują dużą czułość zmian dla koncentracji wodoru mniejszych niż $4,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Dla zaobserwowania zmian w anomalnej przepuszczalności wywołanych wprowadzeniem domieszek Ni i Cu przygotowano stałe roztwory tych pierwiastków w Ge. Rozpuszczalność Ni i Cu w Ge w funkcji temperatury ma przebieg jak na rys. 6. Maksymalne możliwe koncentracje dla obu pierwiastków uzyskuje się w temperaturze 880—890°C i dla Cu wynosi ona $3,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, dla Ni $5,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Dla otrzymania stałych roztworów użyto próbek o N nie przekraczającym $1,5 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$. Monokryształy te poddano obróbce termicznej w celu usunięcia wodoru. Technika przygotowania roztworów była następująca: mechanicznie i chemicznie spolerowane próbki o grubości rzędu 3,5 mm były elektrolitycznie pokrywane warstwą Ni lub Cu z wodnych roztworów siarczynu Ni lub Cu.



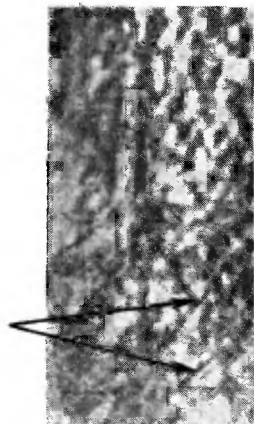
Rys. 6. Rozpuszczalność Cu i Ni w Ge w funkcji temperatury [29]

Następnie każda z nich oddzielnie była umieszczona w kwarcowej ampule i przez 50 godzin wygrzewana w temperaturze 880—890°C w próżni 10^{-5} mm Hg , a następnie hartowana. Przygotowanie takiego stałego roztworu nastęrczało bardzo wiele trudności ze względu na tworzenie się na powierzchni Ge eutektyku, który miał inny współczynnik rozszerzalności cieplnej niż Ge i przy wygrzewaniu kropelki utwardzonego eutektyku rozszerzały się inaczej niż Ge, który po tej obróbce był silnie zdeformowany, ze strukturą pokazaną na rys. 7. W wyniku tego udało się uzyskać jedynie maksymalnie możliwą koncentrację $5,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dla Ni, dla którego pośrednich koncentracji nie uzyskano i odwrotnie w przypadku Cu, gdzie uzyskano dwie pośrednie, ale nie osiągnięto maksymalnej.

Wszystkie próbki Ge, w których rozpuszczano Ni i Cu były wycięte z tej samej laski Ge. Wyniki pomiarów całkowitych nateżeń dla tych roztworów dostarczyły informacji ilościowych odnośnie wartości μ_i i y_i . Ogólnie można powiedzieć, że wzrostowi n towarzyszy wzrost μ_i . Interferencyjny człon pochłaniania, a więc urojona część średniego efektywnego czynnika strukturalnego okazała dużą wrażliwość na domieszki, mimo ich niedużych koncentracji. Sprzeczne z przewidywaniem zachowanie się y_i autorzy interpretują jako wynik oddziaływania domieszek z istniejącymi defektami w kryształach wyjściowym.

To różne zachowanie się domieszek H, Cu, Ni wyrażone różnymi względnymi zmianami doprowadziło do konkluzji, iż większe naruszenie periodyczności sieci występuje przy domieszkowaniu takimi substancjami, które mają mniejsze maksymalne rozpuszczalności. I tak np. chociaż koncentracja H w Ge $4,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ jest mniejsza niż Cu $1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, zmiana w wypadku H była $3,2 \times$, a w przypadku Cu $2,1 \times$, jeszcze mniejsze zmiany były obserwowane w przypadku Ni.

W cyklu prac [15, 16, 17, 18], gdzie wykazano, iż miarą nawet niewielkich odstępstw od periodyczności sieci jest interferencyjny człon pochłaniania, wy-



Rys. 7. Struktura Ge domieszkowanego Cu. Zdjęcie przejściowe uzyskane w oparciu o efekt Borrmanna. prom. CuK_α , odbicie (220), grubość kryształu 1 mm, powiększenie $30 \times$ (z boku na wys. strzałki: widoczne linie dyslokacyjne)

daje się być niepokojący fakt, iż teoretyczna wartość wyliczona dla idealnego kryształu $\mu_i^t = 135 \text{ cm}^{-1}$ różni się prawie o rząd wielkości od μ_i wyznaczonego drogą ekstrapolacji krzywej $\mu_i = f(N)$ dla $N = 0$ i wynoszącego $17,25 \text{ cm}^{-1}$.

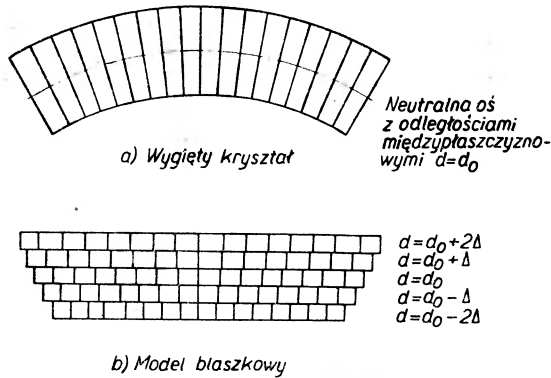
Wpływ deformacji elastycznej na monokryształy Ge był tematem badań Huntera [21] oraz Okkerse'a i Penninga [30, 31], którzy za jego sugestią badania te rozwinęli. Hunter oceniał wielkość mikronaprężeń deformowanych elastycznie monokryształów Ge na podstawie pomiarów całkowitych natężeń. Pomiaru były przeprowadzane w obszarze przybliżenia grubego kryształu. Dla zdeformowanego elastycznie kryształu przyjęto za podstawę rozważań model przybliżenia blaszkowego. Zgodnie z tym modelem deformacja wyrażona w zmianach stałej sieci może być przedstawiona jak na rys. 8. Zakładając gradient odległości międzypłaszczyznowych, w obszarze przez który przechodzi wiązka promieni X wyrażenie na całkowite natężenie ma postać:

$$T_i(\Sigma) = T_{0i} e^{-\sigma^2 D \Sigma^2},$$

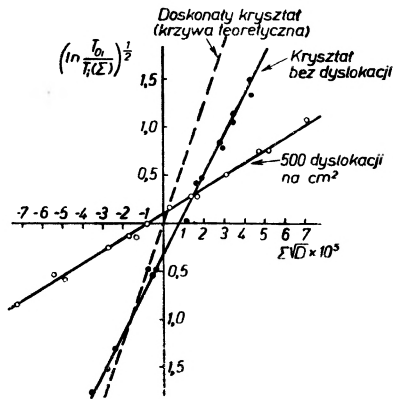
gdzie T_{0i} jest całkowitym natężeniem zarejestrowanym dla niewyginanego kryształu.

a — stała wyliczona przy pomocy rachunków numerycznych i równa $6,2 \times 10^4$.

Jak łatwo zobaczyć, zależność $\ln T(\Sigma)$ w funkcji grubości D ma przebieg prostoliniowy, miarą wielkości naprężenia Σ jest nachylenie prostej. Na rys. 9 są przedstawione zależności $(\ln T_{oi}/T_i(\Sigma))^{1/2}$ w funkcji $\Sigma\sqrt{D} \times 10^5$. Na wykresie



Rys. 8. a) Wygięty kryształ; b) Model blaszkowy



Rys. 9. Zależność $(\ln \frac{T_{oi}}{T_i(\Sigma)})^{1/2}$ deformowanego elastycznie monokryształu Ge od grubości D

obok krzywych eksperymentalnych, uzyskanych na podstawie pomiarów całkowitych nateżeń, jest przedstawiony przebieg krzywej teoretycznej wyliczonej dla idealnego monokryształu Ge. Dane eksperymentalne są uzyskane dla przypadków:

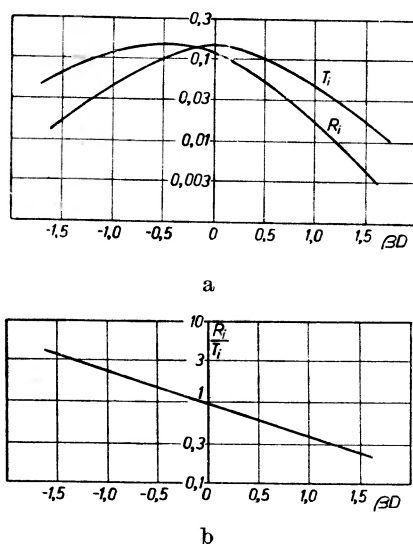
a) kryształu z $N = 0$

b) kryształu z $N = 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

Krzywa w przypadku a) i wyliczona teoretycznie powinny się pokrywać. Fakt, że krzywa w przypadku a) nie przechodzi przez początek układu świadczy o obecności naprężeń niezwiązanych z dyslokacjami. Hunter fakt ten tłumaczy

obecnością defektów punktowych. W pracy tej wszystkie pomiary były wykonane przy użyciu promieniowania CuK_α , badano refleks (220), $\mu_0 D > 20$.

Za sugestią Huntera były wykonane badania nad wpływem gradientu temperatury na anomalną przepuszczalność w monokryształach Ge przez Penninga, Poldera, Okkerse'a [30, 31]. W pracy pokazano, że jeżeli wytwarzany w płycie krystalicznej gradient temperatury jest równoległy do płaszczyzn odbijających, nie obserwuje się zmian w anomalnej przepuszczalności, jeżeli



Rys. 10. Całkowite natężenia wiązek przechodzącej T_i i ugiętej R_i w funkcji βD

gradient temperatury jest prostopadły do płaszczyzn uginających, obserwuje się największe zmiany w anomalnej przepuszczalności.

Podstawową charakterystyką zmian anomalnej przepuszczalności była w tym przypadku zmiana R_i/T_i . Zmiana tej wielkości w funkcji βD pokazana jest na rys. 10 i nosi ona charakter prostoliniowy, β posiada następujące znaczenie

$$\beta = (2 \operatorname{tg} \vartheta_B / \chi_{mr}) a D \frac{dt}{dx},$$

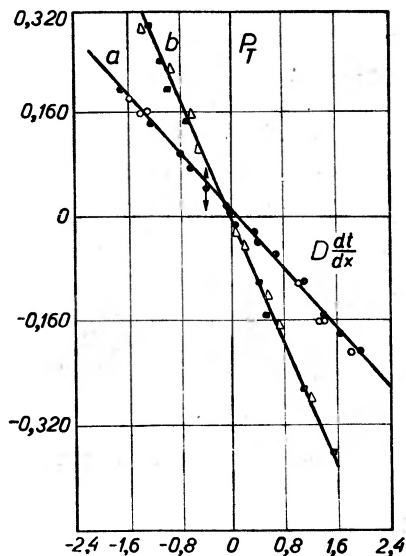
gdzie a współczynnik rozszerzalności cieplnej.

Zmiana samych T_i i R_i w funkcji D ma przebieg jak podano na rys. 10b.

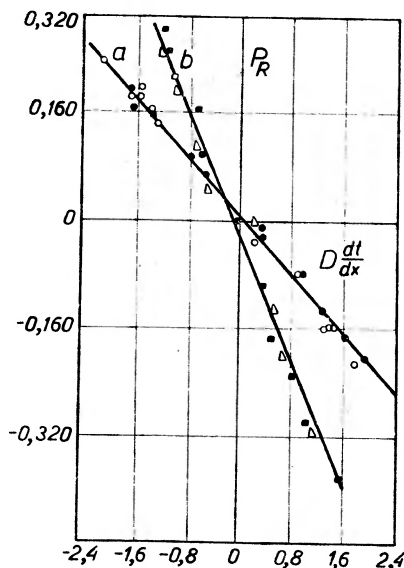
Efekt wpływu gradientu temperatury był badany przy użyciu odbić Lauego (220), (400). (Podobne badania przeprowadzali Bormann i Hildebrandt na kryształach kalcytu [7]). Wyniki pomiarów całkowitych natężeń R_i/T_i oraz T_i/σ_i są przedstawione wykresami na rys. 11 i 12. Na podstawie tych pomiarów wykreślono dla obu odbić (220) i (400) zależności

$$p_T = f\left(D \frac{dt}{dx}\right)$$

$$p_R = f\left(D \frac{dt}{dx}\right),$$



Rys. 11. p_T jako funkcja $D \frac{dt}{dx}$, krzywa a odpowiada odbiciu (220), krzywa b odbiciu (400)



Rys. 12. p_R jako funkcja $D \frac{dt}{dx}$, krzywa a odpowiada odbiciu (220), krzywa b odbiciu (400)

gdzie $2p = \beta$, i wartość p wyznaczoną z pomiarów R_i oznaczono p_R , natomiast wartość p wyznaczoną z pomiarów T_i przez p_T . Zależności te noszą charakter prostoliniowy zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi. W ten sposób wykazano, że stosowanie teorii dynamicznej, z uwzględnieniem deformacji wywołanej gradientem temperatury, wykazuje dobrą zgodność z teorią.

Przegląd omawianych prac wskazuje, iż coraz częściej są podejmowane próby badania odstępstw od periodyczności sieci, jakie wywołują defekty, za pomocą zmian anormalnej przepuszczalności. Zasadniczą trudność przy interpretacji stanowi fakt, że omawiana teoria jest opracowana dla doskonałych kryształów a nie dla realnych, chociaż ostatnio pojawiły się prace [23, 24] dające opis zjawisk interferencji na gruncie teorii dynamicznej w kryształach zdeformowanych.

Literatura

- [1] O. Adell, Ark. Fys., **8**, 8 (1954).
- [2] J. Auleytner and M. Pawłowska, Acta Phys. Polon., **20**, 795 (1961).
- [3] G. Borrmann, Sonderdruck aus *Beiträge zur Physik und Chemie des 20 Jahrhunderts Lise Meitner, Otto Hahn, Max von Laue zum 80. Geburtstag*, Herausgegeben von O. R. Frisch, F. A. Paneth, F. Laves, P. Rosbaud., Verlag Friedr. Vieweg Sohn, Bramsche 1962.
- [4] G. Borrmann, Z. Phys., **2**, 42, 157 (1941).
- [5] G. Borrmann, Z. Phys., **127**, 297 (1950).
- [6] G. Borrmann, Z. Krist. **106**, 109 (1954).
- [7] G. Borrmann und G. Hildebrandt, Physik, **156**, 189 (1959).
- [8] G. Brogren, Ark. Fys., **6**, 479 (1953).
- [9] G. Brogren and O. Adell, Ark. Fys., **8**, 7 (1954).
- [10] G. Brogren and O. Adell, Ark. Fys., **7**, 1 (1953).
- [11] G. Brogren and O. Adell, Ark. Fys., **8**, 40 (1954).
- [12] G. Brogren and Eva Linden, Erk. Fys., **22**, 37 (1962).
- [13] C. G. Darwin, Phil. Mag., **27**, 315, 675 (1914).
- [14] C. G. Darwin, Phil. Mag., **43**, 800 (1922).
- [15] A. M. Jelistratow i O. N. Jefimow, Fiz. Tverdogo Tela, **4**, 9 (1962).
- [16] O. N. Jefimow i A. M. Jelistratow, Fiz. Tverdogo Tela, **4**, 10 (1962).
- [17] O. N. Jefimow, Fiz. tverdogo Tela, **5**, 5 (1963).
- [18] O. N. Jefimow i A. M. Jelistratow, Fiz. Tverdogo Tela, **5**, 7 (1963).
- [19] P. P. Ewald, Ann Phys., **49**, 117, (1916).
- [20] P. P. Ewald, Ann. Phys., **54**, 549 (1917).
- [21] L. P. Hunter, J. Appl. Phys., **10**, 6, (1959).
- [22] R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. London, 1950.
- [23] N. Kato, Acta Cryst., **16**, 276, (1963).
- [24] N. Kato, Acta Cryst., **16**, 282, (1963).
- [25] M. Kohler, Ann. Phys., **18**, 265, (1933).
- [26] Max von Laue, Ann. Phys., **50**, 433, (1916).
- [27] Max von Laue *Röntgenstrahlinterferenzen*, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1941.
- [28] Max von Laue, Acta Cryst., **2**, 106 (1949).
- [29] M. Lefeld-Sosnowska and E. Zielińska-Rohozińska, Acta Phys. Polon., **21**, 329 (1962).
- [30] P. Okkerse and P. Penning, Philips Res. Rep. (Netherlands), **18**, 1 (1963).
- [31] P. Penning and D. Polder, Philips Res. Rep. (Netherlands) **16**, 4 (1961).
- [32] G. N. Ramachandran and G. Kartha, Proc. Indian Acad. Sci., 158. (1952).
- [33] G. Schwarz and G. Rogosa, Phys. Rev., **75**, 4, (1954).
- [34] A. Van Wieringen and N. Warmoltz, Physica, **22**, 849, (1956).
- [35] H. Wagner, Z. Phys., **146**, 127, (1956).
- [36] H. Wagner, Acta Cryst., **12**, 345, (1959).

XIII Kolokwium AMPÈRE

Louvain, 1—5 września 1964

Konferencje międzynarodowe, zwane kolokwiami Ampère, organizowane są corocznie przez Grupę Ampère. Jest to ugrupowanie międzynarodowe, organizujące współpracę wielu laboratoriów, zajmujących się wspólną problematyką, którą w języku francuskim twórca ugrupowania, profesor René Freymann, wyraził hasłem:

Atomes et Molecules Par Études Radio-Électriques.

Jak widać, pierwsze litery złożyły się na nazwisko wielkiego fizyka francuskiego, które jednocześnie stało się nazwą Grupy. Początkowo ugrupowanie Ampère skupiało wyłącznie laboratoria francuskie, a doroczne kolokwia odbywały się przeważnie we Francji: I kolokwium — w Paryżu (1952), potem w Grenoble (1953), następnie znów w Paryżu (1954 i 1955), w Genewie (1956), w St. Malo (1957), uroczym miasteczku korsarskim położonym nad kanałem La Manche, i jeszcze raz w Paryżu (1958). W tym czasie liczba zagranicznych laboratoriów członkowskich i liczba zagranicznych uczestników konferencji wzrosły tak znacznie, że kolokwia Ampère stają się wielkimi konferencjami *par excellence* międzynarodowymi. Siedziba sekretariatu Grupy Ampère przenosi się do Genewy, a na jego czele staje profesor Uniwersytetu w Genewie, dr G. J. Béné. Od tej pory kolokwia Ampère odbywają się w różnych krajach, a w organizowaniu ich i finansowaniu biorą udział takie instytucje, jak Międzynarodowa Unia Fizyki Czystej i Stosowanej (U.I.P.P.A.), Akademie, towarzystwa naukowe, przemysł. Dalsze kolokwia Ampère odbywały się więc: w Londynie (1959), Pizie (1960), Lipsku (1961), Eindhoven (1962), Bordeaux (1963) i Louvain (1964).

Obecnie Grupa Ampère skupia przeszło 350 laboratoriów z ok. 30 krajów wszystkich kontynentów.

Na tematykę obecnego XIII kolokwium Ampère złożyły się: jądrowy rezonans paramagnetyczny (*j. r. p.*) w ciałach stałych i relaksacja dielektryczna. Okazało się jednak, że trudno jest w tej tematyce utrzymać rozdział na problematykę ciał stałych i ciekłych; toteż słyszało się na kolokwium referaty i dyskusje na temat cieczy, zwłaszcza na posiedzeniach *Brabant Market* (czy tam można coś kupić, pytano w nadziei, że jest to może wyprzedaż *Varianów?* — p. niżej).

W odczytach wygłoszonych pierwszego dnia przedstawiono bogaty materiał. Prof. Knight z Berkeley mówił o *j. r. p.* w nadprzewodnikach, prof. Benedek z M. I. T. o *j. r. p.* w ciałach ferro- i ferrimagnetycznych pod ciśnieniem (do 65 000 at), prof. Solomon z Paryża przedstawił badania *j. r. p.* w półprzewodnikach, prof. Lösche z Lipska omówił przesunięcia linii *j. r. p.* w półprzewodnikach typu III—V (GaSb i in.). Przesunięcia te pochodzą od oddziaływań kwadrupolowych, od otoczenia chemicznego w molekule i od oddziaływań spinu jądrowego z elektronami przewodnictwa (*Knicht-schift*). Wspomnieć warto o obszernym referacie prof. Hahna z Berkeley, który mówił o podwójnym magnetycznym rezonansie. Do opisu zjawisk w zbiorach spinów magnetycznych, słabo sprzężonych z siecią krystaliczną, stosuje się coraz częściej terminologię termodynamiczną; koncepcje temperatury spinowej, pojemności cieplnej i odwracalności adiabatycznej lub zbiorników energii oddziaływań stały się wy-

godne (i modne) w opisach zjawisk. Nawet poszczególne wyrazy hamiltonianu układu spinów nazywa się po prostu zbiornikami energii oddziaływań (*interacting energy reservoirs*, *Zeeman energy reservoirs* itp.).

Nie mogę tu wymienić wszystkich referatów wygłoszonych na XIII kolokwium Ampère. Wspomnieć jednak należy o badaniach *j. r. p.* w niektórych kryształach, w których przejścia między poziomami energetycznymi rozszereżonymi na skutek oddziaływań spin-spin wywołane są fononami, np. energią fali ultradźwiękowej wprowadzonej do sieci krystalicznej (R. J. Makler, (Boulder, Colorado); H. P. Mahon, (Zurych)).

Nader interesujące są badania A. Saupego z Freiburga nad wpływem ciekłych kryształów w fazie nematycznej na widma *j. r. p.* rozpuszczonych w nich molekuł. Molekuły benzenu dają niezwykle proste widmo protonowego rezonansu paramagnetycznego, będące po prostu jedną linią, jednym przejściem kwantowym, bez wzajemnego przesunięcia chemicznego, bowiem wszystkie protony benzenu znajdują się, ze względu na symetrię, w dokładnie tych samych warunkach. Jeśli jednak benzen rozpuścić w rozpuszczalniku nematycznym, molekuły zostaną zorientowane przez agregaty quasi-krystaliczne i protony benzenu znajdują się wówczas w różnorodnych warunkach otoczenia. Przy zastosowaniu spektrografu *j. r. p.* o wysokiej zdolności rozdzielczej znaleziono w widmie protonów ponad pięćdziesiąt pojedynczych linii rezonansowych. Saupe widzi w tym zjawisku nowe narzędzie do badania oddziaływań międzymolekularnych.

Autor niniejszego sprawozdania wygłosił referat o badaniu wiązania wodorowego typu R

O-H...OH za pomocą nasycenia dielektrycznego. Osobliwy przebieg tego zjawiska w roz-

R
tworach alkoholi w rozpuszczalnikach organicznych wskazuje, że wzdłuż wiązania wodorowego znajdują się dwie wnęki potencjalne, które może obsadzać proton, przy czym pole elektryczne wymusza przejścia protonu z głębszej wnęki do płytszej; niezależnie do tego przesunięcia istnieje dookoła wiązania O-H...O rotacja wewnętrzna, hamowana przez barierę potencjału. Wyniki tej pracy dyskutowano na *Brabant Market*.

Czas już powiedzieć, że *Brabant Market* — to nie Kiermasz Brabancki, lecz nowa forma spotkań naukowych. Oto profesor Freymann, założyciel Grupy Ampère, wzięwszy pod uwagę, że wysłuchiwanie wielu referatów daje słuchaczom nader nikle korzyści, zaproponował kilkunastu specjalistom z wybranej dziedziny spotkanie, na którym zagał dyskusję. A że stało się to w Eindhoven, po tradycyjnym i uroczym pikniku zwanym *Brabant Market*, nowa forma przy „okrągłym stole“ (którego tam nie było), została nazwana tym zwięzłym hasłem. Więc *Brabant Market* nr 1 odbył się w Eindhoven w r. 1962 i miał taki problem do przedyskutowania: „Jakie są teorie dielektryków, które mogą wskazywać drogę eksperymentatorom: teorie termodynamiczne, czy atomistyczne?“ W dyskusji tej udział wzięli oprócz profesora Freymanna i piszącego te słowa, liczni specjaliści: Cole z Providence, Bötcher z Lejdy, Arnoux z Paryża, Fang z Waszyngtonu, Powles z Londynu i inni. Wypowiedzi w tej dyskusji zostały opublikowane w *Compte rendu du 11^e Colloque Ampère*, Eindhoven 1962.

Brabant Market nr 4 i nr 5 odbyły się w Louvain (zresztą dawnej stolicy Brabancji). Tematem dyskusji były wiązania międzymolekularne w cieczach oraz metody fizyczne badania oddziaływań międzymolekularnych w cieczach i gazach. Dyskusje z Louvain ukazały się w druku, w tomie sprawozdań. Nie ulega dla mnie wątpliwości, że ten typ spotkań i dyskusji jest znacznie korzystniejszy i żywszy od tradycyjnych referatów.

Na zakończenie przedstawię tu interesującą tabelę statystyczną, jaką opracował Komitet Organizacyjny na podstawie zgłoszeń uczestników i referatów. W rzeczywistości zgłoszono parę referatów dodatkowych¹, a inne znów wycofano; nie wpłynie to jednak zasadniczo na obraz statystyczny XIII kolokwium Ampère.

¹ Dodatkowy referat zgłosił Dr J. Hennel z Krakowa, przez co liczba polskich referatów wzrosła do dwóch.

Przegląd statystyczny XIII kolokwium Ampère w Louvain (Belgia), 1964

Kraj	Liczba wykładów i referatów	Liczba uczestników konferencji	Liczba członków ich rodzin
Stany Zjednoczone	20	34	12
Francja	14	78	24
NRF	6	27	5
Szwajcaria	6	19	4
Wielka Brytania	4	26	4
Japonia	4	5	1
Jugosławia	3	2	0
Belgia	2	71	29
Holandia	2	40	2
Włochy	2	9	1
NRD	2	8	0
Indie	2	1	0
Polska	1 ¹	4	0
Argentyna	1	2	0
Czechosłowacja	1	2	0
Izrael	1	2	0
Finlandia	1	1	1
Australia	0	2	0
Republika Kongo	0	2	0
Szwecja	0	2	0
Norwegia	0	1	1
Austria	0	1	1
Węgry	0	1	0

Następne, XIV kolokwium Ampère (1965) poświęcone ma być głównie elektronowemu rezonansowi paramagnetycznemu (*e. r. p.*) i relaksacji w dielektrykach ciekłych. Jako miejsce konferencji zaproponowano Karlsruhe.

Arkadiusz Piekara

The Friction and Lubrication of Solids by F. P. Bowden and D. Tabor. Part. II. International Series of Monographs on Physics. — Oxford at the Clarendon Press 1964

Profesor F. P. Bowden, kierownik Laboratorium Fizyki i Chemii Ciała Stałego Uniwersytetu w Cambridge i jego najbliższy współpracownik Dr D. Tabor, dyrektor badań naukowych w tymże Laboratorium, opublikowali drugi tom swojej książki pt.: *Tarcie i Smarowanie Ciał Stałych*. Ta monografia stanowi dalszy ciąg tomu I, którego pierwsze wydanie, liczące 337 stron, pod takim samym tytułem i w tym samym wydawnictwie, ukazało się w r. 1950, a wydanie drugie w r. 1954, przekład zaś na język niemiecki w r. 1959¹.

F. P. Bowden i D. Tabor są czołowymi współczesnymi badaczami z dziedziny fizyki i chemii powierzchni. W ciągu ostatnich 30 lat ogłosili wiele podstawowych prac doświadczalnych, mających na celu wyjaśnienie mechanizmu tarcia i smarowania. Trudno wskazać w literaturze książkę, której wpływ na rozwój i charakter badań naukowych w traktowanym przedmiocie byłby tak istotny, jakim był tom I tej monografii, a w przyszłości niewątpliwie okaże się i tom II.

Książka otworzyła nową epokę w badaniach nad tarcieniem i smarowaniem. Stanowi na wskroś oryginalne dzieło, przedstawiające doświadczenia autorów i ich współpracowników w słynnym Laboratorium Cavendisha w Cambridge.

... *parce que ces surfaces, quelque polies, qu'elles nous paroissent, ne le sont jamais parfaitement: ce sont toujours des assemblages de petites éminences et de petites cavités*. Tym cytatem z książki M. J. Brissona: *Dictionnaire Raisonné de Physique*, Paris 1797, rozpoczynają autorzy tom II swojej monografii.

Powierzchnie metali najbardziej wypolerowane nie są nigdy doskonale gładkie, lecz są zbiorowiskiem drobnych wypukłości i wklęsłości. Wierzchołki tych nierówności są bardzo małe, a ich powierzchnie są rzędu 10^{-8} cm². Gdy jedno ciało spoczywa na drugim, to nie styka się ono z nim na całej widocznej powierzchni, lecz wspiera się tylko na szczytach nierówności. Ta powierzchnia rzeczywistego styku jest bardzo mała w porównaniu z powierzchnią nominalną. Na powierzchniach rzeczywistego styku panują duże lokalne ciśnienia, granica sprężystości zostaje przekroczona, materiał przechodzi w stan plastyczny „płyń”. Ciało górne osiada na niższych nierównościach i proces trwa tak długo, aż powierzchnia rzeczywistego styku stanie się dostatecznie wielka, aby podtrzymać całkowity ciężar ciała.

W miejscach rzeczywistego styku zachodzi silna adhezja i stykające się ze sobą ciała stają się jednolitym ciałem. Podczas ślizgania się jednego ciała po drugim opisane powyżej połączenia „mostki” muszą ulec rozerwaniu, a potrzebna do tego siła jest zależna od wielkości powierzchni rzeczywistego styku, od naprężenia ścinającego i ciśnienia plastyczności „złączy”. Siła ta w przybliżeniu równa się oporowi przy ślizganiu się jednego ciała po drugim i ten opór nazywa się tarcieniem.

Powierzchnia rzeczywistego styku, a stąd również i tarcie, są proporcjonalne do obciążenia i niezależne od wielkości powierzchni widocznej. Stąd potwierdzenie podstawowych praw tarcia.

Warstwa smaru zmniejsza rozmiary powierzchni bezpośredniego styku i w ten sposób redukuje zarówno adhezję jak i tarcie. Usunięcie w wysokiej próżni z powierzchni stykających się ze sobą ciał tlenków i zanieczyszczeń prowadzi do ich silnego szczipienia się, nawet w temperaturze pokojowej. Większa część energii rozpraszanej wskutek tarcia zamienia się na ciepło, a ponieważ ono wywiązuje się na małych powierzchniach rzeczywistego styku,

¹ *Reibung und Schmierung fester Körper* von F. P. Bowden und D. Tabor, Deutsche durchgearbeitete Übersetzung der zweiten Auflage von E. H. Freitag, Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1959.

powstają wysokie lokalne temperatury nawet przy małych naciskach i prędkościach ślizgających się ciał. Jest to szczególnie wyraźne, gdy kontaktujące się ze sobą powierzchnie są złymi przewodnikami ciepła.

Tom I przedstawia liczne oryginalne prace, które demonstrują opisane powyżej zjawiska i wyjaśniają mechanizm tarcia głównie siłami adhezji kontaktujących się ze sobą ciał, tak w stanie spoczynku jak i ruchu.

Tom II monografii stanowi poważny krok naprzód w badaniach tych zjawisk. Prace autorów i ich współpracowników wykazują, jak dalece ich koncepcje mogą być stosowane w przypadku tarcia niemetali. Prace te pokazują nadto, jak straty energii, wydatkowanej na odkształcenia występujące w sferze kontaktu stykających się ze sobą ciał, są w wysokim stopniu odpowiedzialne za straty energii wskutek tarcia. Jest to przede wszystkim istotne w przypadkach, w których adhezja jest słaba, jak np. przy tarcu tocznym i wtedy, kiedy powierzchnie ślizgające się są pokryte warstwą smaru. Wówczas będzie poprawniej wyjaśniać opory tarcia za pomocą lepko-sprężystych właściwości ciał stałych. Te zjawiska zachodzące w sferze kontaktu wypełniają dużą część książki i stanowią przedmiot współczesnych badań autorów i ich szkół w Cambridge. Ich prezentacja znalazła piękny wyraz w książce w rozdziale pt.: *Mechanizm tarcia tocznego*. Powszechnie wiadomo, że tarcie przy ślizganiu jest znacznie większe aniżeli przy toczeniu. Wołamy o pomnik dla wynalazcy koła! Liczba prac poświęconych tarcu ślizgowemu jest bardzo duża, natomiast bardzo skromna na temat mechanizmu tarcia tocznego. Pierwsze obserwacje na ten temat przeprowadził już w XV w. Leonardo da Vinci. Użytek praktyczny z niskiej wartości tarcia tocznego zrobił w r. 1772 C. Varlo, budując pierwsze łożysko kulkowe. W r. 1785 Coulomb opisał między innymi doświadczenia nad tarcem tocznym w wyniku swojej podstawowej pracy pt.: *Teoria maszyn prostych, z uwzględnieniem tarcia ich części i sztywności lin*, i stwierdził, że tarcie toczne jest wprost proporcjonalne do nacisku koła na podstawę, a odwrotnie proporcjonalne do jego promienia. Nie wyraził jednak żadnych poglądów na mechanizm tego zjawiska. Pierwszą poważną próbę zrozumienia jego istoty uczynił w r. 1876 Osborne Reynolds. Wykazał on, że metalowy wałek toczący się po gumowej podstawie przebywa podczas jednego pełnego obrotu walca odległość mniejszą od jego obwodu. Przypisywał to mikroślizgom pomiędzy walcem a gumą, uważając, że ten nieznaczny poślizg wywołuje opór przeciwko toczeniu. Dopiero współczesne badania Eldredge'a i Tabora z r. 1955 oraz samego Tabora z r. 1955 wykazały, że wpływ poślizgu na tarcie toczne jest minimalny, a główną rolę odgrywają straty na histerezę sprężystą w odkształconym podłożu. Przedstawione w książce prace obejmują badania nad toceniem się kuli po metalu w sferze odkształceń plastycznych, następnie w zakresie odkształceń sprężystych, w części trzeciej toczenie się po sprężystym i lepko sprężystym podłożu, w których straty na histerezę są badane szczegółowo, wreszcie część końcowa obejmuje straty na histerezę znowu podczas ruchu tocznego po metalu. W końcowej konkluzji autorzy książki stwierdzają, że toczenie się po metalu, którego powierzchnia jest pokryta warstewką tlenków, nie jest połączone z tarcem w zwykłym tego słowa znaczeniu, ale że opór przeciwko toczeniu w strefach wysokich naprężeń jest głównie wynikiem przypowierzchniowych odkształceń plastycznych, natomiast w zakresie niższych naprężeń pochodzi ze strat na histerezę w samym metalu. W końcu wypada wspomnieć, że badania tego rodzaju, które wskazują na rolę odkształceń sprężystych w mechanizmie tarcia zostały zapoczątkowane w ostatnich latach również w Polsce i uwieńczone pięknymi pracami, które zostały opublikowane w *Acta Physica Polonica*, w *Buletynach PAN*, w czasopiśmie specjalistycznym *Wear* i są przedstawiane na międzynarodowych konferencjach reologicznych, tarciovych i smarowych.

W książce przedstawiono wszystkie nowoczesne metody badawcze i techniki jak: odbiciowy mikroskop elektronowy, przeszukujący „scanning” mikroskop elektronowy, przeszukujący analizator rentgenowski, metoda znaczonych atomów, dyfrakcja elektronów, połowa emisja elektronowa, technika ultrawysokiej próżni, ultraszybka fotografia, technika prążków Moiré itp. Te nowoczesne techniki pozwalają już dziś na uzyskanie obrazu struktury powierzchni ciała stałego w rozmiarach atomowych, a tym samym dają zupełnie inne warunki do zrozumienia zachodzących na niej zjawisk fizycznych i chemicznych.

Tom II książki F. P. Bowdena i Tabora pt. *Tarcie i Smarowanie Ciał Stałych* zawiera 24 rozdziały: I. *Powierzchnia ciała stałego*, II. *Wpływ rozmiarów i struktury powierzchni na wytrzymałość ciał stałych*, III. *Kontakt metali*. IV. *Mechanizm tarcia metali: rola naprężeń i zanieczyszczeń powierzchni*, V. *Adhezja metali czystych*. VI. *Przenoszenie metali przy działaniach mechanicznych*. VII. *Tarcie i adhezja ciał kruchych*. VIII. *Tarcie, zużycie i odkształcenie lodu i kryptonu w stanie stałym*. IX. *Tarcie nart po śniegu i lodzie*. X. *Tarcie i odkształcenia diamentu*. XI. *Tarcie ciał o budowie płytkowej*. XII. *Filmy smarowe ciał o budowie płytkowej*. XIII. *Tarcie i odkształcenia polimerów*. XIV. *Tarcie ciał sprężystych*. XV. *Mechanizm tarcia tocznego*. XVI. *Twardość ciał stałych*. XVII. *Zużycie ciał stałych*. XVIII. *Smarowanie graniczne*. XIX. *Struktura i właściwości pojedynczych warstwek smarowych*. XX. *Adhezja i energia powierzchniowa gładkich powierzchni*. XXI. *Właściwości mechaniczne i tarciove ciał stałych w wysokich temperaturach*. XXII. *Tarcie przy prędkościach bardzo dużych*. XXIII. *Odkształcenia ciał stałych przez uderzenie cieczy przy prędkościach ponaddźwiękowych*. XXIV. *Niektóre wcześniejsze prace nad tarciem ślizgowym i tocznym — zarys historyczny*.

W książce jest cytowanych około 1000 prac. Oryginalność ujęcia książki polega na jej bezpośredniości w przedstawianiu własnych prac badawczych tak, że za recenzentem tomu I prof. B. B. Finchem można i w wypadku tomu II powtórzyć, że książka stanowi piękną opowieść o przygodzie i odkryciu i znaczy szlaki innych dróg do badania na przyszłość.

Autorzy dziękują Royal Society za szczerze poparcie, a Ministerstwu Lotnictwa i Departamentowi Badań Naukowych i Przemysłowych za wielką pomoc. Może to być również miarą ważności przedstawionych w książce zagadnień tak z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia.

Czytelnik polski, interesujący się zagadnieniami tarcia i zużycia, znajdzie sporo materiału, zawartego w wyżej wymienionych tomach I i II w innej zwięzłej monografii tych samych autorów pt.:

Friction and Lubrication, F. P. Bowden and D. Tabor

London Methuen — First published 1956-reprinted 1960

Monografia ta ukazała się w przekładzie polskim w wydawnictwie: Małe Monografie PWN — Fizyka pt.: F. P. Bowden i D. Tabor — *Tarcie i smarowanie* — Warszawa 1962. Książka o objętości 10 arkuszy drukarskich jest przeznaczona dla studentów, inżynierów, fizyków, chemików, metalurgów i praktyków. Zdaje ona sprawę w sposób jasny i treściwy z ostatnich badań i poglądów na mechanizm tarcia i smarowania. Przedstawienie nie ma charakteru matematycznego i podane jest w sposób prosty. Monografia oparta jest na badaniach autorów i ich współpracowników w Cambridge.

Michał Halaumbrenner

A. C. Ахматов, *Молекулярная физика граничного трения*. Государственное Издательство Физико-Математической Литературы - Москва 1963

Aleksander Siergiejewicz Achmatow jest profesorem fizyki w Instytucie Politechnicznym Obróbki Skrawaniem w Moskwie, a jednocześnie przedstawicielem dzisiejszej szkoły radzieckiej, zajmującej się fizyko-chemicznymi badaniami zjawisk powierzchniowych. Szkoła ta jest w dobie obecnej reprezentowana pięknymi pracami Barteniewa, Chruszczowa, Deriaguina, Kosteckiego, Kragielskiego, Kuźniecowa, Pusza, Rebindera, Szchedrowa, Tołstoja i innych.

Książka pt. *Fizyka molekularna tarcia granicznego*, o objętości 40 arkuszy druku, w nakładzie 7000 egzemplarzy, ukazała się w Moskwie 1963 r. w Państwowym Wydawnictwie Literatury Fizyko-Matematycznej.

Powierzchnie metali z trudem tylko można przy wyjątkowych zabiegach otrzymać w stanie zupełnie czystym. Zwyczajnie są one pokryte silnie przylegającą warstewką, grubości kilku, kilkunastu lub kilkadziesiątu molekuł, zbudowaną z różnego rodzaju i pochodzenia tlenków,

zaadsorbowanych gazów i cieczy, smarów i różnego rodzaju zanieczyszczeń. Istnienie takich warstewek było przez długi czas zapoznane. Faraday w r. 1838 i De la Rive w 1839 zrozumieli jej rolę w procesach katalizy. Od tego czasu stała się ona przedmiotem zainteresowań chemików. Fizycy zwrócili na nią uwagę bardzo późno, a mianowicie w r. 1916 J. Langmuir zbadał jej wpływ na termiczną i elektryczną emisję elektronów. Wiele podstawowych prac poświęcił tej warstewce w latach 1920—1932 fizyk angielski W. B. Hardy i nazwał ją warstwą graniczną (*boundary layer*). U nas nazywa się ją warstwą przypowierzchniową. Warstwa ta stanowi interesującą dziedzinę współczesnych badań, ponieważ wpływa na przebieg wielu technicznych procesów jak smarowanie, zużycie, zimna obróbka metali itd. Warstwa graniczna wywiera również wpływ na właściwości mechaniczne i optyczne, potencjały kontaktowe, przewodnictwo elektryczne, tarcie i inne fizyczne właściwości ciała stałego.

Na wstępie autor wyjaśnia termin: tarcie graniczne. Pyta się, co ono oznacza i jakie jest jego pochodzenie? W fizycznej, a szczególnie w technicznej literaturze dzielimy tarcie na suche i mokre, czyli hydrodynamiczne oraz półsuche, zwane też półpłynnym. Ta terminologia ustanowiona przed laty nie wyraża stanu współczesnej wiedzy o tarcu.

Gdy powierzchnie trące są pokryte warstwą smarów grubości jednej lub kilku molekuł, to takie tarcie nazywamy granicznym. Występuje ono w dość szerokim zakresie grubości warstwy pomiędzy tarcem suchym „idealnie“ czystych powierzchni, a tarcem mokrym, czyli hydrodynamicznym, gdy ośrodek oddzielający powierzchnie trące podlega prawom hydrodynamiki dla cieczy lepkich. Warstwa graniczna posiada właściwości różne od tych, jakie substancja posiada w tych warunkach w swojej masie. Np. ciecz w postaci cienkiej warstwy na powierzchni ciała stałego może posiadać sprężystość, wytrzymałość i właściwości ciała stałego.

Książka S. S. Achmatowa nie jest monografią w zwykłym tego słowa znaczeniu, lecz raczej podręcznikiem akademickim o granicznym stanie substancji. Na dziesięć rozdziałów książki, osiem jest poświęconych właściwościom fizycznym i chemicznym warstw granicznych, a tylko dwa tarcu granicznemu i związanym z nim technicznym problemom. Rozdział dodatkowy XI obejmuje zagadnienia odnoszące się do techniki badań oraz pomiarów z tej dziedziny i ma służyć za przewodnik dla adeptów pragnących poświęcić się pracy badawczej w tym przedmiocie. Książka jest przeznaczona dla pracowników naukowych, inżynierów, doktorantów i studentów licznych specjalności jak fizyko-metalurgia, fizyko-chemia, doświadczalna i teoretyczna fizyka i chemia i stanowi pierwszy tego rodzaju podręcznik w literaturze światowej.

Treść rozdziałów: I. *Oddziaływanie wzajemne atomów i molekuł*. II. *Metal i jego powierzchnia*. III. *Budowa i odkształcenia łańcuchowych molekuł węglowodorów*. IV. *Kryształy węglowodorów*. V. *Klasyczna nauka o warstewce przejściowej*. VI. *Warstewki graniczne na powierzchni cieczy*. VII. *Warstewki graniczne na powierzchni fazy stałej*. VIII. *Fizyczne właściwości granicznych warstewek smarowych*. IX. *Tarcie graniczne*. X. *Zastosowania fizyki molekularnej warstewek granicznych do zagadnień technicznych*. XI. *Niektóre metody i przyrządy stosowane przy badaniach tarcia granicznego*.

Rozdział I rozpoczyna się przeglądem praw odnoszących się do wzajemnego oddziaływania na siebie atomów, molekuł i ich ugrupowań. W oparciu o prace Borna, Keesoma, Debye'a, Falkenhagena, Frenkla, Londona, Heitlera, Lifszycy, autor przedstawia złożony obraz energii i sił wzajemnego oddziaływania dwóch izolowanych atomów. Oprócz sił elektrostatycznych między atomami działają siły elektrodynamiczne, magnetyczne i walenicyjne wymienne. Według Borna można uzyskać rezultaty teoretyczne zgodne z doświadczeniem przy uwzględnieniu tylko sił elektrostatycznych. Wzajemne oddziaływanie na siebie molekuł jest związane siłami Wan der Waalsa, które mogą być trojakiemu rodzaju. Keesom rozpatrując cząsteczki jako dipole często zorientowane w kierunku minimum energii potencjalnej takiego układu, w oparciu o teorię klasyczną, doszedł do wzoru na energię ich wzajemnego oddziaływania

$$U = - \frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{kT} \frac{1}{r^6}$$

p_1 i p_2 oznaczają wartości momentów dipolowych, k — stałą Boltzmanną, T — temperaturę, r — odległość pomiędzy drobinami. Doświadczenie nie potwierdziło jednak efektu temperaturowego formuły Keesoma. Wyjaśnienie tego odstępstwa jest zasługą Debye'a, który podał nowe założenia wzajemnego oddziaływania molekuł na siebie, mianowicie, że molekula ze stałym elektrycznym momentem indukuje w drugiej molekule odpowiedni moment. Dlatego w wyrażeniu na energię wzajemnego oddziaływania dipoli powinien wg Debye'a być uwzględniony drugi człon niezależny od temperatury, który tłumaczy odstępstwo temperaturowe oparte na doświadczeniu.

Teoria Keesoma i Debye'a zawodzi, gdy mamy do czynienia z molekułami pozbawionymi momentów elektrycznych. Nie mogła tego wyjaśnić fizyka klasyczna, stało się to możliwe dopiero wówczas, gdy została zbudowana mechanika falowa i podane zasady mechaniki kwantowej. Taki obraz oddziaływania na siebie cząsteczek, wypracowany teoretycznie przez Heitlera i Londona, jest oparty na siłach, które nazywamy dyspersyjnymi, falowo-mechanicznymi albo londonowskimi.

Rozdział kończy się opisem pięknych doświadczeń dla pomiaru sił molekularnych wykonanych w Holandii przez Y. Th. Overbeeka i M. J. Sparnayá w r. 1951 oraz w ZSSR w latach 1951—1955 przez Abrikosową i Deriaguina.

Chcąc zrozumieć procesy wzajemnego oddziaływania pomiędzy złożonymi molekułami smarów a metalem, należy mieć jasny obraz jego powierzchni jako „areny“, na której te zjawiska się odbywają. Poświęcony jest temu II rozdział pt. *Metal i jego powierzchnia*. Omówione są w nim na początku teorie klasyczne — a mianowicie podana przez Madelunga i Borna elektrostatyczna teoria jonowych kryształów oraz pierwszy wariant elektronowej teorii metali Drudego-Lorenza, stanowiły dwie oddzielne niezwiązane ze sobą koncepcje, które wypracowane w pierwszym dziesięcioleciu XX w. nie dawały zrozumiałego obrazu teorii ciała stałego. Dopiero rozwój mechaniki kwantowej pozwolił pokonać kryzys modelowych przedstawień, jaki przeżywała fizyka klasyczna. Po oddzielnych specjalistycznych szkicach teorii ciała stałego fizyka współczesna dała nam jednolitą jego teorię. Według niej ciała stałe można podzielić na pięć oddzielnych klas: metale, półprzewodniki, kryształy jonowe, kryształy walenicyjne i molekularne. Teoria substancji metalicznych przy tym podziale stanowi jeden z rozdziałów ogólnej, pasmowej teorii ciała stałego. Od bardzo interesującej charakterystyki tej teorii rozpoczyna autor rozdział II. Następnie omawia idealne i realne kryształy, defekty w budowie rzeczywistych ciał stałych, mikroszczeliny, eliptyczne Griffitha i klinowe Rebintera, ich wpływ na rozkład naprężeń wewnątrz ciała stałego. W dalszym ciągu ten rozdział obejmuje submikroskopijne szczeliny, mozaikową budowę kryształów, szczeliny Zwicky'ego, dziury Smekala, wtrącenia ciał obcych, powierzchnie fazowe metali rzeczywistych, powierzchnie „zewnątrzne“ i „wewnętrzne“ w kryształach, czystość techniczną i jakość powierzchni, budowę krystaliczną, związek pomiędzy budową mikrokrystaliczną i mikrogeometryczną, mikrosterometrię powierzchni, stan fizyczny warstw powierzchniowych, fizyczną czystość powierzchni, powierzchnie „nieskazoną“, pole sił powierzchni fazy stałej, różne rodzaje warstwek adsorpcyjnych, powierzchnie wewnętrzne metalu. Oprócz wysoko rozwiniętych teorii, wchodzą w treść rozdziału jeszcze badania prowadzone za pomocą mikroskopu elektronowego, mikroskopu jonowego itd.

W rozdziałach III i IV Autor rozpatruje molekuły smarów w stanie izolowanym. Tymi molekułami są acykliczne, alifatyczne węglowodory. Mają one w normalnym transizometrycznym stanie kształt nitkowy, a ich węglowe łańcuchy mają jedną z polietylenowych struktur. Dlatego naprzód rozważa Autor budowę metylenowych łańcuchów jako układu atomów, ich fizyczno-chemiczne i strukturalno-mechaniczne właściwości, zdolność do odkształceń, a również główne właściwości powstałych z nich kryształów. Na zakończenie rozdziału IV są wzięte pod uwagę warstewki graniczne węglowodorów powstałe wskutek adsorpcji na powierzchni ciał stałych (metali). Te warstewki mają z jednej strony charakter adsorpcyjny, z drugiej zaś krystaliczny i budzą zainteresowanie z technicznego punktu widzenia, znajdując zastosowanie w rozlicznych technologicznych procesach. Powstające pod wpływem tych warstwek liczne fizyko-chemiczne efekty, z punktu widzenia ich molekularnego mechanizmu dotychczas

nie są zbadane. Strukturalno-mechaniczne właściwości molekuł łańcuchowych i kryształów węglowodorów przedstawiają brakującą podstawę, bez której nie ma dostatecznego zrozumienia wspomnianych powyżej zjawisk. Mając to na uwadze, przystępuje Autor do rozpatrzenia większej grupy zagadnień, występujących przy dwuwymiarowej warstwie granicznej na powierzchni skondensowanej fazy, najpierw ciekłej, a potem na powierzchni fazy stałej. Piękne i subtelne doświadczenia Rayleigha i Pokelsa, Adama, Marschena, Deriaguina, Langmuira, Rebintera i Achmatowa nad wytwarzaniem takich warstw, zmierzeniem ich ciśnienia, wpływem na nie temperatury są przedstawione w rozdziale VI. Rozdział VII natomiast zawiera przegląd badań fizykalnych warstewek granicznych. Metody oparte na zjawiskach dyfrakcji promieni Röntgena, dyfrakcji elektronów, metody potencjometryczne i optyczne, radiometryczne za pomocą znaczonych atomów są poświęcone warstewkom granicznym na powierzchni ciała stałego, orientacji ich molekuł jako dipoli, migracji molekuł na powierzchni podłoża. Po przedstawieniu tego dwufazowego układu — metal i warstwa graniczna — Autor poświęca rozdział VIII układowi trójskładnikowemu: metal — warstwa graniczna — metal.

W warstwach granicznych umiejscowionych pomiędzy dwoma powierzchniami stałymi główne zainteresowanie budzą ich właściwości mechaniczne i elektryczne. Warstewki graniczne mogą znajdować się w różnych stanach od zbliżonych do gazów aż do substancji twardokrystalicznych. W związku z tym właściwości warstewek granicznych mogą się zmieniać w szerokich granicach od lepkich cieczy, poprzez substancje lepko-plastyczne, aż do właściwości ciał odznaczających się wytrzymałością na odkształcenia postaciowe i objętościowe oraz wytrzymałością na ścinanie. Metody pomiaru grubości warstewek granicznych, ich mechaniczne i antyfrukcyjne właściwości, wytrzymałość na ścinanie, podatność na ciśnienie, rozrywanie się, adhezja, siły tarcia granicznego odniesione do adhezji, mechaniczne właściwości warstw granicznych niepolarnych węglowodorów, graniczna lepkość i struktura drobin — elektryczne momenty drobin łańcuchowych są przedmiotem rozdziału VIII.

Po tym szerokim wprowadzeniu Autor osiągnął maksymalny stopień jasności, otwierający szerokie możliwości do poznania licznych i złożonych procesów zachodzących w warstwach granicznych podczas ślizgania się jednego ciała po drugim przy różnych warunkach ciśnienia, prędkości, temperatury itp. Jest to przedmiot rozdziału IX, w którym są omówione prawa tarcia Amontonsa-Coulomba, dwuczłonowe wyrażenie Deriaguina, prace teoretyczne Kragielskiego, molekularna teoria tarcia Deriaguina, poglądy Epifanova na znikomą rolę adhezji, zależność tarcia granicznego od prędkości, wpływ mikrostruktury powierzchni, teoria Adironicza i Błohincewa, zależność tarcia granicznego od budowy molekuł smaru, prace Hardy'ego, Bowdena i Tabora, molekularny charakter tarcia granicznego, tarcie hydrodynamiczne.

Rozdział X omawia zastosowania fizyki molekularnej warstw granicznych do problemów technicznych, jak smary w warunkach wysokich temperatur i ciśnień, smary stałe o budowie płytkowej, polimery jako materiały antyfrukcyjne, zagadnienia wytrzymałościowe, procesy obróbki na zimno.

Rozdział XI ma służyć pomocą tym wszystkim, którzy pragnęliby prowadzić badania w dziedzinie warstw granicznych przez zaznajomienie z metodyką i techniką eksperymentu. Metody oczyszczania powierzchni ciał stałych: mechaniczne, termiczne, chemiczne, nanoszenie warstewek granicznych na powierzchnię ciała stałego, metody wyznaczania grubości warstw granicznych, wyznaczanie współczynników tarcia metodą drgań zanikających, metody wyznaczania sił molekularnych, wzmacnianie (multyplikacja) słabych efektów.

Zarówno w rosyjskiej jak i światowej literaturze nie ma monografii o podobnym charakterze. Jednak potrzeba takiej pracy od dawna stała się oczywista ze względu na zwiększone zainteresowania tymi zagadnieniami, ich znaczenie w problemach technicznych oraz coraz większą liczbę adeptów poświęcających się tym badaniom. Tym ostatnim pragnie Autor przekazać swoje własne, wieloletnie bogate doświadczenie, szczegółowo przedstawić najwybitniejsze szkoły i ich prace. Książka jest dziełem życia Autora.

Recenzja niniejsza swoją szczegółową treścią przekroczyła uświęcone zwyczajem granice ale jej celem było pokazanie Czytelnikowi bogactwa zagadnień w dziedzinie badań mało dotychczas u nas uprawianych.

Michał Halaumbrenner

IUPAP

Podajemy poniżej sprawozdania z działalności poszczególnych Komisji Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej (International Union of Pure and Applied Physics — IUPAP):

Komisja Symboli, Jednostek i Nazewnictwa — najbliższe posiedzenie Komisji odbędzie się w dniach od 4 do 9 stycznia 1965 r. Zostanie wtedy ustalona ostateczna redakcja, będącej od dawna w przygotowaniu broszury *Symbole, Jednostki i Nazewnictwo*.

Komisja Termodynamiki i Mechaniki Statystycznej — w dniach od 15 do 20 czerwca 1964 r. odbyło się w Akwizgranie Międzynarodowe Sympozjum na temat Mechaniki Statystycznej i Termodynamiki. Wzięło w nim udział około 200 osób, wygłoszono 16 „referatów zaproszonych“ oraz cały szereg referatów z prac własnych. Tematyka sympozjum grupowała się wokół trzech problemów: relatywistycznej mechaniki statystycznej i termodynamiki relatywistycznej, ogólnej teorii procesów transportu oraz zjawisk krytycznych.

Na zebraniu Komisji w dniu 17 czerwca 1964 r. przewodniczącym Komisji został wybrany H. Frohlich (Liverpool), a sekretarzem — R. Kubo (Tokjo). Komisja pragnie zorganizować następną konferencję międzynarodową w roku 1966 w Europie, a w roku 1967 w Japonii.

Komisja Promieniowania Kosmicznego — ostatnie zebranie Komisji odbyło się w grudniu 1963 r. w Jaipur (Indie) w czasie VIII Międzynarodowej Konferencji na temat Promieniowania Kosmicznego. Następną Konferencją Międzynarodową odbędzie się w dniach od 7. do 15 września 1965 r. w Imperial College w Londynie.

Komisja Najniższych Temperatur — zebranie Komisji odbyło się 2 września 1964 r. w Columbus (Ohio, USA) w czasie IX Międzynarodowej Konferencji na temat Najniższych Temperatur. Komisja rozważyła wnio-

sek Brytyjskiego Komitetu Narodowego IUPAP o zaprzestanie zwoływania międzynarodowych konferencji fizyki niskich temperatur ze względu na to, że tematyka pokrywa się częściowo z tematyką konferencji magnetyzmu i fizyki ciała stałego. Komisja Najniższych Temperatur wyraziła zdecydowaną opinię, że fizyka niskich temperatur zachowuje nadal swą spójność i że należy utrzymać nadal międzynarodowe konferencje z tej dziedziny co najmniej jeszcze przez najbliższych dziesięć lat.

Następne konferencje międzynarodowe odbędą się w r. 1966 w Tyflisie lub w Zurychu, a w r. 1968 — w St. Andrews.

Komisja Publikacji — najbliższe zebranie Komisji odbędzie się w ciągu roku 1965, zostaną na nie zaproszeni redaktorzy niektórych czasopism fizycznych.

Komisja Akustyki — ostatnie zebranie Komisji odbyło się w lipcu 1963 r. w Bremie. V Międzynarodowy Kongres Akustyki odbędzie się w dniach od 7 do 14 września 1965 r. w Liège.

Komisja Półprzewodników — zebranie Komisji odbyło się 22 lipca 1964 r. w Paryżu, sekretarzem Komisji został wybrany E. W. J. Mitchell (Reading, Wielka Brytania). W lipcu 1964 r. odbyła się w Paryżu międzynarodowa konferencja na temat półprzewodników (sprawozdanie z tej konferencji podaliśmy w poprzednim zeszycie *Postępów Fizyki*). Następną konferencją międzynarodową odbędzie się w r. 1966 w Japonii. Wobec ogromnego rozwoju fizyki półprzewodników Komisja rozważa czy należy w następnych latach nadal zwoływać wielkie, ogólne konferencje z tej dziedziny.

Komisja Magnetyzmu — zebranie Komisji odbyło się 8 września 1964 r. w Nottingham (Wielka Brytania). Rozważano propozycję Brytyjskiego Komitetu Narodowego IUPAP (patrz Komisja Najniższych Temperatur). Komisja Magnetyzmu jest zdania, że niektóre tematy są niepotrzebnie dublowane na konferencjach organizowanych przez te

dwie komisje i postanowiła w przyszłości informować Komisję Najniższych Temperatur o zamierzonej tematyce konferencji magnetyzmu. Następna Międzynarodowa Konferencja na temat Magnetyzmu odbędzie się w dniach od 10 do 16 września 1967 r. w Cambridge (Mass., USA).

Komisja Ciała Stałego — ostatnie zebranie Komisji odbyło się 24 sierpnia 1963 r. w Nowym Jorku. Rozważano sprawę czy należy urządzać duże, ogólniejsze konferencje, czy też raczej małe, specjalistyczne. Okazuje się jednak, że nawet konferencja na jeden ograniczony temat, na przykład nadprzewodnictwa, skupia już teraz około 400 uczestników. Należy niewątpliwie ograniczać liczbę uczestników. Komisja omawiała także sprawę czasopism z dziedziny ciała stałego i wyraziła opinię, że wskutek stale rosnącej liczby tych czasopism poziom ogłaszanych prac wyraźnie się obniżył.

Następne zebranie Komisji odbędzie się w r. 1965 w Melbourne z okazji Międzynarodowej Konferencji na temat Dyfrakcji Elektronów i Defektów Krystalicznych.

Komisja Fizyki Jądrowej Wysokich Energii — ostatnie zebranie Komisji odbyło się w dniach od 7 do 19 sierpnia 1964 r. w Dubnej. Postanowiono nadal organizować co drugi rok konferencje na temat fizyki jądrowej wysokich energii. Następna odbędzie się we wrześniu 1966 r. w Berkeley (Kalifornia, USA). Ponadto Komisja udziela patronatu szeregowi konferencji o węższej tematyce. W szczególności Komisja entuzjastycznie popiera konferencje typu Aix-Sienna przeznaczone głównie dla młodych fizyków. Następna tego typu konferencja odbędzie się we wrześniu 1965 r. w Oxfordzie.

Komisja w ścisłym kontakcie z Międzynarodową Agencją Energii Atomowej rozważa zagadnienie przyszłości fizyki wysokich energii. W szczególności dyskutowana jest możliwość budowy wielkiego akceleratora międzynarodowego na energie do 1000 GeV.

Komisja Fizyki Jądrowej Niskich Energii — zebranie Komisji odbyło się 6 lipca 1964 r. w Paryżu w czasie Międzynarodowej Konferencji na temat Struktury Jąder. Komisja wyraziła opinię, że należy urządzać co dwa lata ogólne konferencje na temat struktury jądrowej (500—1000 uczestników), a w międ-

zyczasie sympozja o ograniczonej tematyce.

Komisja Spektroskopii — jest to komisja mieszana Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej, Międzynarodowej Unii Astronomicznej i Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej. Ostatnie zebranie Komisji odbyło się 4 września 1964 r. w Hamburgu bezpośrednio po XII Zebraniu Ogólnym Międzynarodowej Unii Astronomicznej. Na przewodniczącego Komisji wybrano H. W. Thompsona. Wysłuchano sprawozdań poszczególnych podkomisji oraz omawiano sprawę reorganizacji Komisji i ewentualnej możliwości przeniesienia jej do Międzynarodowej Rady Stowarzyszeń Naukowych (ICSU).

Komisja Mas Jądrowych — Trzecia Międzynarodowa Konferencja na temat Mas Jądrowych odbędzie się prawdopodobnie w lecie 1966 r. Dwaj członkowie Komisji J. H. E. Mattauca i A. H. Wapstra przygotowali nową Tablicę Mas Atomowych. Zostanie ona opublikowana w czasopiśmie *Nuclear Physics*.

Komisja Nauczania Fizyki — zebranie Komisji odbyło się w maju 1964 r. w Pradze. Międzynarodowa Konferencja na ten temat odbędzie się w r. 1965 w Londynie. Komisja działa również jako doradca UNESCO w sprawach nauczania fizyki.

Międzynarodowa Komisja Optyki

W dniu 4 września 1964 r. w Tokio i w dniu 7 września w Kioto odbyło się zebranie Międzynarodowej Komisji Optyki. Na wniosek francuskiego Komitetu Narodowego Optyki Zebranie Ogólne Międzynarodowej Komisji Optyki oraz Międzynarodowa Konferencja na temat Optyki Fizycznej odbędą się w Paryżu w r. 1966.

Komisja udzieliła patronatu konferencji na temat optyki cienkich warstw, która ma się odbyć w kwietniu 1965 r. w Budapeszcie. W maju 1965 r. odbędzie się w Paryżu sympozjum na temat nauczania optyki.

Komisja omawiała również sprawy wymiany młodych naukowców (po doktoracie), ujednolicenia symboli oraz standaryzacji typów szkła.

Nowy profesor

Rada Państwa powołała na stanowisko profesora nadzwyczajnego w Instytucie Badań Jądrowych docenta doktora Aleksandra Zawadzkiego. Prof. A. Zawadzki jest znanym specjalistą w dziedzinie fizyki jądrowej najwyższych energii.

Nagrody PTF

Nagrody Polskiego Towarzystwa Fizycznego za rok 1964 zostały przyznane Romanowi S. Ingardenowi, profesorowi Uniwersytetu Wrocławskiego, za prace z dziedziny teorii informacji i termodynamiki oraz Wiesławowi Wardzyńskiemu, docentowi Uniwersytetu Warszawskiego, za badania optyczne półprzewodników.

Nagrody Polskiego Towarzystwa Fizycznego przyznawane są corocznie osobom pracującym naukowo bez względu na stopień i tytuł naukowy oraz miejsce pracy. Wysokość nagrody wynosi 10 000 zł.

Poprzednimi laureatami Nagród PTF byli: A. Trautman, zespół R. Bauer i M. Rozwadowski, J. Aulejtner, J. Łopuszański, J. Rzewuski, A. Chełkowski i zespół A. Kawski i L. Bilot.

Order dla Czerenkowa

Rada Najwyższa ZSRR nadała wybitnemu fizykowi radzieckiemu P. A. Czrenkowi Order Lenina za „zasługi w rozwoju fizyki jądrowej i kształceniu młodej kadry“.

P. A. Czerenkow, profesor Moskiewskiego Instytutu Inżynierjino-Fizycznego, członek korespondent Akademii Nauk ZSRR, laureat Nagrody Nobla w 1958 r. znany jest przede wszystkim z badań nad świeceniem elektronu poruszającego się z prędkością fazową większą od prędkości światła (zjawisko Czerenkowa).

Nowi członkowie Ukraińskiej Akademii Nauk

W dniu 10 czerwca 1964 r. Walne Zgromadzenie Akademii Nauk Ukraińskiej SRR dokonało wyboru nowych członków.

Na członków rzeczywistych zostali wybrani między innymi: A. I. Achiezew, A. S. Dawydow, A. F. Prochotko, A. J. Usikow i W. I. Tołubinski, a na członków korespondentów: J. B. Fainberg i A. N. Milian.

Instytut Fizyki Teoretycznej w Kijowie

W Kijowie powstaje Instytut Fizyki Teoretycznej Akademii Nauk Ukraińskiej SRR. W Instytucie prowadzone będą badania z dziedziny teorii jądra atomowego, mechaniki statystycznej i fizyki cząstek elementarnych.

Odnaczenia fizyków niemieckich

Prezydent Niemieckiej Republiki Federalnej nadał Wielkie Krzyże Zasługi z Gwiazdą i Wstęgą dwóm znakomitym fizykom niemieckim — Maxowi Bornowi (Nagroda Nobla 1954) i Rudolfowi Mösbauerowi (Nagroda Nobla 1961).

Nowy nadprzewodnik

P. Duwez, R. H. Willens i Huey-Lin Lao z California Institute of Technology uzyskali nowy materiał nadprzewodzący przez gwałtowne ochłodzenie stopionej mieszanki złota i germanu. Składniki tej mieszanki nie są nadprzewodnikami, również ich stop uzyskany metodą konwencjonalną nie jest nadprzewodzący.

W metodzie Duweza i współpracowników kropla stopionej mieszanki złota i germanu spada przed komórką fotoelektryczną wyzwalającą młot pneumatyczny. Młot ten rozgniata kroplę na dużym bloku miedzi, rozplaszczając ją prawie natychmiastowo na powierzchni miedzi będącej bardzo dobrym przewodnikiem ciepła. Kropla mieszanki złoto—german zostaje ochłodzona od temperatury kilku tysięcy stopni do temperatury pokojowej w czasie krótszym od jednej tysięcznej sekundy. Uzyskane w ten sposób folie są nadprzewodzące.

To nadzwyczaj szybkie chłodzenie przeszkadza wytwarzaniu się normalnej struktury krystalicznej stopu i powoduje powsta-

wanie niezmiernie drobnych ziaren krystalicznych. Jest ciekawe, że przez gwałtowne chłodzenie można uzyskać tak dalekie zmiany struktury i właściwości metali.

Komora pęcherzykowa — olbrzym

Największą komorą pęcherzykową w Europie jest Brytyjska Narodowa Wodorowa Komora Pęcherzykowa o długości 150 cm. Komora pracuje obecnie w CERN-ie z synchrotronem przyspieszającym protony do energii 28 GeV, później zostanie przewieziona do Anglii, gdzie będzie pracować w Harwell z Nimrodem — synchrotronem przyspieszającym protony do energii 7 GeV.

Konstrukcję komory rozpoczęto w 1959 r. jako wspólne przedsięwzięcie Uniwersytetów w Birmingham i w Liverpoolu oraz Imperial College w Londynie. Koszt wyniósł około miliona funtów. Magnes komory waży 300 ton.

Pierwsze eksperymenty wykonane przy pomocy komory dotyczyły oddziaływań mezonów K z wodorem w komorze, poszukiwania dalszych cząstek Ω (po znalezieniu dwóch pierwszych w Brookhaven) i szczegółowych badań różnych stanów rezonansowych.

Technika odchylenia wiązki akceleratora osiągnęła w CERN-ie bardzo wysoki poziom. Wiązka z synchrotronu protonowego jest skupiana przez dużą liczbę magnesów kwadrupolowych, a następnie magnesami poziomymi i pionowymi kierowana korytarzem o długości 180 m do komory pęcherzykowej.

XIII konferencja Pugwash

XIII konferencja naukowców w obronie pokoju, tzw. konferencja Pugwash (dwie pierwsze tego typu konferencje odbyły się w miejscowości Pugwash w Nowej Szkocji) zebrała się tego lata w Karlovych Varach.

Omawiano bardzo wiele zagadnień od bezpośrednich kroków, jakie można by podjąć w kierunku rozbrojenia aż do problemu długoterminowego bezpieczeństwa i odpowiedzialności naukowców. Konferencja wydała rezolucję żądającą natychmiastowego porozumienia międzynarodowego w sprawie przeszkodzenia w rozprzestrzenianiu się

broni jądrowej po świecie. Wysunięto również postulat utworzenia stref „bezatomo- wych“ w Skandynawii, na Bałkanach, w Afryce, w Ameryce Południowej, na Środkowym Wschodzie, w południowej i środkowej Azji i w Australazji.

Rozważając sprawę odpowiedzialności naukowców i ich wpływu na rozbrojenie międzynarodowe podkreślono konieczność zapewnienia naukowcom wszelkich ułatwień w podróżach międzynarodowych.

VII Konferencja Węgłowa

VII Konferencja na temat węgla odbędzie się w dniach od 21 do 25 czerwca 1965 r. w Cleveland (Ohio, USA). Przewodniczącym Komitetu Organizacyjnego jest W. W. Lozier (Union Carbide Corporation, Cleveland). Obrady konferencji odbywać się będą w sekcjach poświęconych następującym przedmiotom: technologii węgla, adsorpcji fizycznej i właściwościom powierzchniowym, grafitowi pyrolitycznemu, badaniom optycznym, chemisorpcji, badaniom strukturalnym, właściwościom mechanicznym, właściwościom elektronicznym, właściwościom termicznym, efektem promieniowania jądrowego.

Przedstawione na konferencji prace zostaną opublikowane w czasopiśmie *Carbon*.

Filtry „rozszczipieniowe“

R. M. Walker, P. Buford Price i R. L. Fleisher z General Electric Research Laboratory w Schenectady, badając ślady w plexiglasie fragmentów rozszczipienia jądrowego, doszli do dodatkowego odkrycia, że po wytrawieniu śladów w odpowiednich kąpielach, płytki plexiglasu doskonale nadają się do odfiltrowywania prostych komórek i wirusów. Otwory, jakie powstają w płytkach, są cylindryczne o stałej średnicy rzędu 10^{-6} mm.

Soviet Physics — Nuclear Physics

Amerykański Instytut Fizyki rozpocznie w lipcu 1965 r. wydawanie czasopisma *Soviet Physics — Nuclear Physics*, które

będzie tłumaczeniem nowego radzieckiego miesięcznika *Jaderna ja Fizika*.

Czasopismo to zawierać będzie prace doświadczalne i teoretyczne z fizyki jądrowej i fizyki cząstek elementarnych.

Polskie Towarzystwo Fizyczne

W dniu 21 października 1964 r. odbył się w Warszawie Zjazd Delegatów Oddziałów Polskiego Towarzystwa Fizycznego. Przyjęto sprawozdania z działalności Zarządu Głównego oraz z działalności Oddziałów w okresie od września 1963 do września 1964.

Zjazd podjął jednomyślną uchwałę zobowiązującą Zarząd Główny PTF do wystąpienia z wnioskiem do właściwych władz o nadanie Instytutowi Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego imienia Stefana Pieńkowskiego. Podkreślono przy tym olbrzymie zasługi położone przez S. Pieńkowskiego dla Polskiego Towarzystwa Fizycznego, dla fizyki polskiej i dla Uniwersytetu Warszawskiego.

Prof. J. Weyssenhoff omówił stan przygotowań do Zjazdu PTF, który odbyć się ma w 1965 r. w Krakowie. Organizatorzy pragną położyć główny nacisk na obrady plenarne z referatami przeglądowymi, wygłaszanymi przez zaproszonych referentów. Jeśli ta koncepcja się utrzyma, można mieć nadzieję, że ten Zjazd wzbudzi o wiele większe zainteresowanie niż poprzednie, które były nadmiarem referatów z drobnymi, często błahymi pracami.

Nagrody PTF dla nauczycieli

Uchwałą Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Fizycznego z dnia 14 listopada 1964 r. zostały ufundowane nagrody dla wyróżniających się nauczycieli fizyki. Nagrody przyznawane będą corocznie nauczycielom członkom Polskiego Towarzystwa Fizycznego. Suma nagród wynosi rocznie 5000 zł, z tym że poszczególna nagroda nie powinna w zasadzie przekraczać 1000 zł.

Kandydatów do nagród mogą zgłaszać wszyscy członkowie PTF oraz sekcje dydaktyczne Oddziałów PTF, Komitet Główny Olimpiady Fizycznej, a także kierownik

sekcji Fizyki Centralnego Ośrodka Metodycznego Ministerstwa Oświaty.

Komisję do spraw nagród dla wyróżniających się nauczycieli powołał Zarząd Główny PTF. Nagrody ogłaszane będą na Walnym Zgromadzeniu PTF lub na Zjeździe Delegatów PTF.

Leo Szilard (1898—1964)

Dnia 30 maja 1964 r. zmarł wybitny fizyk pochodzenia węgierskiego Leo Szilard.

Szilard urodził się 11 lutego 1898 r. w Budapeszcie. Studia wyższe rozpoczął na Politechnice w Budapeszcie, a w 1920 r. przeniósł się na Politechnikę w Charlottenburgu. Jego zainteresowania skierowały się ku fizyce teoretycznej i w r. 1922 doktoryzował się na Uniwersytecie Berlińskim, gdzie pracował przez następne 11 lat.

Po dojściu Hitlera do władzy przeniósł się do Wiednia, a następnie do Anglii do St. Bartolomew's Hospital w Londynie, a później do Clarendon Laboratory w Oxfordzie. W St. Bartolomew's Hospital opracował razem z Chalmersem metodę rozdzielania izotopów sztucznych pierwiastków promieniotwórczych.

W 1938 r. Szilard przeniósł się do Stanów Zjednoczonych do Uniwersytetu Columbia. W początkach 1939 r. Szilard i W. Zinn stwierdzili, że przy rozszczepieniu atomów uranu emitowane są neutrony, a dzięki tej emisji neutronów proces rozszczepienia może doprowadzić do samopodtrzymującej się reakcji łańcuchowej. Do tych samych wniosków doszedł również Fermi. W 1940 r. Fermi i Szilard rozpoczęli, początkowo w Uniwersytecie Columbia, potem w Uniwersytecie Chicago, prace nad zbudowaniem pierwszego stosu atomowego, w którym, jak dobrze wiadomo, 2 grudnia 1942 r. zapoczątkowana została pierwsza reakcja łańcuchowa. Następnie Szilard zajął się problemem uzyskania dużych ilości plutonu z paliwa uranowego. W r. 1945 Szilard podpisał tzw. raport Francka, apelujący do Prezydenta Stanów Zjednoczonych, aby nie użyć bomby atomowej bez uprzedniego zadenostrowania światu jej skutków.

W 1946 r. Szilard został profesorem biofizyki na Uniwersytecie Chicago. Z okresu powojennego datują się jego prace z teorii automatyzacji, z biofizyki, mikrobiologii, genetyki, immunologii, między innymi stworzył nową teorię procesu starzenia się.

W 1959 r. Szilard otrzymał Medal Einsteina, a w 1960 r. razem z T. Wiegnerem Nagrodę Atoms for Peace. Szilard był członkiem amerykańskiej Narodowej Akademii Nauk.

Peter Pringsheim

(1881—1963)

20 listopada 1963 r. zmarł Peter Pringsheim, emerytowany profesor Berlińskiego Uniwersytetu, doktor *honoris causa* Uniwersytetu w Giessen, członek zagraniczny byłej Akademii Nauk Technicznych w Warszawie. Pringsheim urodził się 19 marca 1881 r. w Monachium, jako syn profesora matematyki Uniwersytetu Monachijskiego Alfreda Pringsheima. Pracę doktorską wykonał w Monachium u Röntgena. Po krótkim pobycie w Getyndze i w Cambridge zostaje w roku 1909 asystentem Rubensa w Berlinie. Tam koleguje z Westphalem, Pohlem, J. Franckiem (niedawno zmarłym) i G. Hertzem. W okresie tym pracuje wspólnie z Pohlem nad efektem fotoelektrycznym metali alkalicznych. Na temat ten ogłosili oni wspólnie kilkanaście prac oraz monografię pt. *Die lichtelektrischen Erscheinungen*.

Wybuch pierwszej wojny światowej zastaje go w Australii, Lata wojny spędza tam

w obozie internowanych, po czym wraca do Berlina. W r. 1920 habilituje się na Uniwersytecie Berlińskim, w r. 1923 zostaje profesorem nadzwyczajnym, a w r. 1929 zwyczajnym tegoż Uniwersytetu. Główną dziedziną jego zainteresowań staje się fluorescencja i fosforescencja. Dziedzinnie tej poświęcona jest większa część jego bardzo licznych prac (około stu) oraz jego słynna monografia (trzy wydania niemieckie i jedno, powojenne, wydanie angielskie) i artykuł w *Handbuch der Physik*. Ogłosił też szereg prac z dziedzin innych, a w szczególności na temat zjawiska Ramana.

Po objęciu w Niemczech władzy przez Hitlera, obejmuje stanowisko profesora (*agrégé*) na wydziale politechnicznym Uniwersytetu w Brukseli. W czasie drugiej wojny światowej przebywa w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej, gdzie pracuje głównie jako starszy doradca naukowy Argonne National Laboratory. Tam też powstaje jego monumentalna monografia pt. *Fluorescence and Phosphorescence*. Bardziej szczegółowo działalność naukowa Pringsheima oraz jego kontakty z Fizyką Polską zostały omówione w artykule pt. „Peter Pringsheim“, który ukazał się w związku z osiemdziesiątą rocznicą jego urodzin (*Postępy Fizyki*, 12, 3 (1961)).

Ostatnie lata swego życia spędził w ojczyźnie swej małżonki. Zmarł w Antwerpii po dłuższym pobycie w szpitalu. Uroczystości pogrzebowe odbyły się, zgodnie z wolą zmarłego, bardzo skromnie i bez rozgłosu. Śmierć Pringsheima okrywa żałobą liczne grono jego przyjaciół i znajomych.

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
Doc. dr **WIESŁAW WARDZYŃSKI**

Skarbnik
Dr **KAZIMIERZ ROSIŃSKI**

Członek Zarządu
Doc. dr **HALINA CHECIŃSKA**

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Gdańsk — Dr O. GZOWSKI
Gliwice — Prof. dr KAZIMIERZ GOSTKOWSKI
Kraków — Prof. dr HENRYK NIEWODNICZAŃSKI
Lublin — Doc. dr DANUTA STACHÓRSKA
Łódź — Doc. dr MARIAN KRYSZEWSKI
Poznań — Doc. dr ZDZISŁAW PAJĄK
Szczecin — Mgr WIKTOR NOWAK
Toruń — Dr MIECZYSLAW FRĄCKOWIAK
Warszawa — Doc. dr JULIAN AULEYTNER
Wrocław — Doc. dr ZYGMUNT BODNAR

ADRES ZARZĄDU: WARSZAWA, ul. HOŻA 69

TREŚĆ

D. M. Ginsberg — Podstawy doświadczalne teorii nadprzewodnictwa Bardeena, Coopera i Schrieffera (<i>tłum. J. Irlik</i>)	3
W. L. Ginzburg — Co potwierdzają pomiary grawitacyjnego przesunięcia częstości? (<i>tłum. H. Lizurej</i>)	13
A. Trautman — Galileusza ogólna teoria względności	19
K. Antonowicz — Relaksacja o elektronowym rezonansie paramagnetycznym	25
J. W. Hennel — Magnetyczna relaksacja jądrowa	41
L. Kowalewski, J. U. Kowalewska — Ferryty o strukturze heksagonalnej	51
L. Pomorski, J. Tys — Reakcje przejścia nukleonów w oddziaływaniach jąder z ciężkimi jonami. Część B. Reakcje przejścia wielu nukleonów.	69
A. Wanic — Neutronowe badania widm magnonowych	85
E. Zielińska-Rohozińska — Badanie defektów w monokryształach Ge za pomocą dynamicznych efektów interferencji promieni X	105
ZE ZJAZDÓW I KONFERENCJI	
XIII Kolokwium AMPÈRE, Louvain, 1—5 września 1964	121
RECENZJE	
F. P. Bowden and D. Tabor, Part II. International Series of Monographs on Physics (<i>M. Halaunbrenner</i>)	125
A. C. Ахматов, Молекулярная физика граничного трения (<i>M. Halaunbrenner</i>)	131
KRONIKA	131

Warunki prenumeraty czasopisma

„POSTĘPY FIZYKI“ — dwumiesięcznik

Prenumeratę na kraj przyjmują urzędy pocztowe, listonosze oraz Oddziały i Delegatury „Ruch“.

Można również dokonywać wpłat na konto PKO nr 4-6-777, Przedsiębiorstwo Upowszechnienia Prasy i Książki „Ruch“ w Krakowie, ul. Worcella 6.

Prenumeraty przyjmowane są do 15 dnia miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

Cena prenumeraty:

półrocznie zł 45.—, rocznie zł 90.—

Prenumeratę na zagranicę, która jest o 40% droższa, przyjmuje Biuro Kolportażu Wydawnictw Zagranicznych „Ruch“, Warszawa, ul. Wronia 23, tel. 20-46-88, konto PKO nr 1-6-100024.

Egzemplarze numerów zdezaktualizowanych można nabywać w Przedsiębiorstwie Upowszechnienia Prasy i Książki „Ruch“ w Krakowie, ul. Worcella 6, konto PKO nr 4-6-777.

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.