

# POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK  
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU  
WIEDZY FIZYCZNEJ

PTF

TOM XIX

ZESZYT 5

---

1968

## RADA REDAKCYJNA

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

## KOMITET REDAKCYJNY

*Redaktor Naczelny* — Jan Weysenhoff, czł. rzecz. PAN (Kraków)  
*Członkowie Redakcji* — Andrzej Kisiel (Kraków), Henryk Lizurej (Kraków)  
Jerzy Pietruszka (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.

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

# POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU  
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM XIX, ZESZYT 5

000001353

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ

Biblioteka Instytutu Fizyki

pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1

20-031 Lublin    tel. 537-62-94

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

1968

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE  
Oddział Kraków, ul. Smoleńsk 14

|  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| Nakład 2137 + 133 egz.                           | Rękopis dostarczono 16. VII. 1968 r.  |
| Ark. wyd. 9,0 ark. druk. 3 $\frac{1}{4}$ +1 wkl. | Podpisano do druku 22. X. 1968 r.     |
| Pap. druk. sat. 80 g. kl. III. 70×100            | Druk ukończono w październiku 1968 r. |
| Zamówienie 582/68                                | Cena zł 15.— I-23                     |

DRUKARNIA UNIwersytetu Jagiellońskiego, KRAKÓW, CZAPSKICH 4

*Profesorowi Aleksandrowi Jabłońskiemu  
w 70 rocznicę urodzin*



*Aleksander Jabłoński*

*T. Skaliński*

Instytut Fizyki PAN  
Zakład Optyki Atomowej i Molekularnej  
Warszawa

## Aleksander Jabłoński

(w 70. rocznicę urodzin)

Aleksander Jabłoński (on his 70th birthday)

Aleksander Jabłoński urodził się dn. 26 II 1898 r. w Woskriesenowce na Ukrainie. Gimnazjum kończy w Charkowie, po czym w 1916 r. rozpoczyna w tamtejszym Uniwersytecie studia w zakresie fizyki. Wypadki wojenne lat 1914—1920 nie sprzyjają studiom, jednakże Jabłoński, mimo kilku przerw związanych ze służbą wojskową w formującym się w owym czasie wojsku polskim, kontynuuje swe studia (od 1919 r. już w Uniwersytecie Warszawskim) i kończy je w 1925 r. zostając powołany na młodszego asystenta w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej.

W tym czasie Zakład, kierowany przez prof. Stefana Pieńkowskiego, zaczyna zdobywać rozgłos europejski dzięki śmiałym i szeroko zakrojonym badaniom nad zjawiskami fluorescencji, fosforescencji i absorpcji promieniowania przez atomy i cząsteczki.

Już pierwsze prace, opublikowane częściowo wspólnie z prof. Pieńkowskim, wytyczyły główny kierunek jego zainteresowań, któremu pozostał wierny do chwili obecnej. Dotyczy on problemów interpretacji mechanizmu promieniowania światła przez atomy i cząsteczki. Problemy i ich rozwiązania wynikają z uogólnienia i rozszerzenia osiągnięć poprzednich, łącząc się w konsekwentnie i harmonijnie rozwiniętą całość. Cechą charakterystyczną dla prac prof. Jabłońskiego jest stałe współdziałanie teorii i doświadczenia, przeprowadzanego bądź osobiście, bądź przez współpracowników na podstawie jego sugestii i wskazówek.

Po uzyskaniu w 1930 r. doktoratu na podstawie pracy o wpływie długości fali wzbudzającej na widma fluorescencji, w 1931 r. udaje się jako stypendysta fundacji Rockefellera do Berlina, do zakładu prowadzonego przez P. Pringsheima, jednego z najwybitniejszych badaczy zjawisk fluorescencji i fosforescencji. Zwraca się on wówczas ku zagadnieniom zderzeniowego rozszerzenia linii widmowych, dostrzegając już w tym czasie płodność idei przedstawiania oddziaływań międzycząsteczkowych i międzycząsteczkowych przy pomocy krzy-

wych potencjalnych Francka i stosowania do przejść elektronowych w rozpatrywanych układach zasady Francka-Conzona.

Od tego okresu rozpoczyna się cykl prac poświęconych analizie podstawowych zagadnień związanych z fluorescencją złożonych cząsteczek organicznych w roztworach. Nawet w okresie końcowym swego pobytu w Niemczech, gdy przebywa przez kilka miesięcy w Hamburgu w Zakładzie O. Sterna, zapoznając się z niedawno odkrytą i pasjonującą techniką promieni atomowych i cząsteczkowych, kontynuuje swe rozważania nad widmami roztworów, dochodząc samodzielnie do podania interpretacji mechanizmu powstawania szerokich pasm absorpcji i fluorescencji.

W tym właśnie okresie dojrzeła u Jabłońskiego pierwsza koncepcja struktury centrum odpowiedzialnego za luminescencję cząsteczek barwnika w roztworze. Centrum takie tworzy cząsteczka barwnika otoczona cząsteczkami rozpuszczalnika. Model takiego centrum, oparty na analizie oddziaływania cząsteczki barwnika z otoczeniem oraz na dynamicznej ewolucji konfiguracji takiego centrum w czasie, pozwala na wy tłumaczenie trzech podstawowych dla fluorescencji i stwierdzonych doświadczalnie zjawisk: 1) prawa Stokesa o wzajemnym przesunięciu widm fluorescencji i absorpcji, 2) zwierciadlanej symetrii tych widm i 3) faktu, że w roztworach o małej lepkości widmo fluorescencji przy wzbudzeniu monochromatycznym nie zależy od długości fali wzbudzającej. Z rozważań Jabłońskiego wynika następnie brak takiej niezależności dla układów, w których konfiguracja centrum została ustalona (adsorbaty i szkliska aktywowane).

W tymże okresie podejmuje Jabłoński badania wydajności fluorescencji przy monochromatycznym wzbudzeniu. Potwierdzony przez te badania spadek wydajności w obszarze antystokesowskiego wzbudzenia (tj. wzbudzenia długością fali większą niż maksimum rozkładu fluorescencji) przedstawiał jeszcze przez wiele lat poważne trudności interpretacyjne. Wiedziony trafną intuicją Jabłoński przewiduje już wówczas istnienie konkurencyjnej, nieaktywnej absorpcji, której pasma nałożone są na pasmo absorpcji prowadzącej do luminescencji, zabierając coraz to większą część energii pochłoniętej. Przed niewielu laty sprecyzował naturę tej nieaktywnej absorpcji przypisując ją różnego rodzaju asocjatom. Ten pogląd został następnie doświadczalnie potwierdzony w licznych pracach jego uczniów.

Wnikliwe analizowanie procesów fotoluminescencji, w szczególności faktu istnienia (na ogół w niskich temperaturach) tzw. fluorescencji długożyciowej, doprowadza Jabłońskiego do zaproponowania powszechnie dziś przyjętego i nazwanego jego imieniem układu poziomów dla cząsteczki luminescującej, zawierającego w najprostszym, schematycznym ujęciu — obok krótkożyciowego stanu „fluorescencyjnego“  $F$  — co najmniej jeden poziom metatrwały  $M$  usytuowany nieco poniżej poziomu  $F$ . Przejścia z  $M$  do stanu podstawowego  $N$  (względnie odwrotnie) są zabronione przez reguły wyboru. Poziom  $M$  obsadzany jest przez cząsteczki przybywające doń z  $F$  (raczej w sposób bezpromienisty). Przy dostatecznie wysokiej temperaturze mogą zachodzić przejścia odwrotne

( $M \rightarrow F$ ) na steczki z pretacji z dzona prz Jest n skiego ku w znaczne stopnia p pozwalają porządkow z których wania, po mieniowan ryzacji św przypadków anizotropii skiego — tury, dane steczki<sup>1</sup>.

Rozwa barwnika rotacji wzm pomiarów Anizotropii zorientowa wykazuje, wektora e zaniku od z W. Szy

Znaczn dra Jabłoń wersytetu grupą młoc wania ku z dziedzinie s ukazała się traktowani atom czyn do przejść jomości czę

<sup>1</sup> Polaryz cząsteczki nie o bardzo wie



wych potencjalnych Francka i stosowania do przejść elektronowych w rozpatrywanych układach zasady Francka-Conzona.

Od tego okresu rozpoczyna się cykl prac poświęconych analizie podstawowych zagadnień związanych z fluorescencją złożonych cząsteczek organicznych w roztworach. Nawet w okresie końcowym swego pobytu w Niemczech, gdy przebywa przez kilka miesięcy w Hamburgu w Zakładzie O. Sterna, zapoznając się z niedawno odkrytą i pasjonującą techniką promieni atomowych i cząsteczkowych, kontynuuje swe rozważania nad widmami roztworów, dochodząc samodzielnie do podania interpretacji mechanizmu powstawania szerokich pasm absorpcji i fluorescencji.

W tym właśnie okresie dojrzewa u Jabłońskiego pierwsza koncepcja struktury centrum odpowiedzialnego za luminescencję cząsteczek barwnika w roztworze. Centrum takie tworzy cząsteczka barwnika otoczona cząsteczkami rozpuszczalnika. Model takiego centrum, oparty na analizie oddziaływania cząsteczki barwnika z otoczeniem oraz na dynamicznej ewolucji konfiguracji takiego centrum w czasie, pozwala na wytlumaczenie trzech podstawowych dla fluorescencji i stwierdzonych doświadczalnie zjawisk: 1) prawa Stokesa o wzajemnym przesunięciu widm fluorescencji i absorpcji, 2) zwierciadlanej symetrii tych widm i 3) faktu, że w roztworach o małej lepkości widmo fluorescencji przy wzbudzeniu monochromatycznym nie zależy od długości fali wzbudzającej. Z rozważań Jabłońskiego wynika następnie brak takiej niezależności dla układów, w których konfiguracja centrum została ustalona (adsorbaty i szkliva aktywowane).

W tymże okresie podejmuje Jabłoński badania wydajności fluorescencji przy monochromatycznym wzbudzeniu. Potwierdzony przez te badania spadek wydajności w obszarze antystokesowskiego wzbudzenia (tj. wzbudzenia długością fali większą niż maksimum rozkładu fluorescencji) przedstawiał jeszcze przez wiele lat poważne trudności interpretacyjne. Wiedziony trafną intuicją Jabłoński przewiduje już wówczas istnienie konkurencyjnej, nieaktywnej absorpcji, której pasma nałożone są na pasmo absorpcji prowadzącej do luminescencji, zabierając coraz to większą część energii pochłoniętej. Przed niewielu laty sprecyzował naturę tej nieaktywnej absorpcji przypisując ją różnego rodzaju asocjatom. Ten pogląd został następnie doświadczalnie potwierdzony w licznych pracach jego uczniów.

Wnikliwe analizowanie procesów fotoluminescencji, w szczególności faktu istnienia (na ogół w niskich temperaturach) tzw. fluorescencji długożyciowej, doprowadza Jabłońskiego do zaproponowania powszechnie dziś przyjętego i nazwanego jego imieniem układu poziomów dla cząsteczki luminezującej, zawierającego w najprostszym, schematycznym ujęciu — obok krótkożyciowego stanu „fluorescencyjnego“  $F$  — co najmniej jeden poziom metatrwały  $M$  usytuowany nieco poniżej poziomu  $F$ . Przejścia z  $M$  do stanu podstawowego  $N$  (względnie odwrotnie) są zabronione przez reguły wyboru. Poziom  $M$  obsadzany jest przez cząsteczki przybywające doń z  $F$  (raczej w sposób bezpromienisty). Przy dostatecznie wysokiej temperaturze mogą zachodzić przejścia odwrotne

( $M—F$ ) na koszt energii ruchu cieplnego, po czym następuje wyświecenie cząsteczki z poziomu  $F$ . Ta praca ma znaczenie podstawowe dla wszelkich interpretacji zjawisk fotoluminescencji. Interpretacja teoretyczna została potwierdzona przez liczne doświadczenia.

Jest niemal naturalnie konsekwentny dalszy zwrot zainteresowań Jabłońskiego ku zagadnieniom polaryzacji fotoluminescencji. Znow, jak i poprzednio, w znacznej części własne badania doświadczalne (w szczególności dotyczące stopnia polaryzacji luminescencji w roztworach o bardzo wielkiej lepkości) pozwalają na kontrolę prawidłowości wniosków teoretycznych. Koncepcja przyporządkowania cząsteczce dwóch anizotropowych oscylatorów wirtualnych, z których jeden jest odpowiedzialny za absorpcję, a drugi za emisję promieniowania, pozwoliła na ilościowe wytłumaczenie efektów polaryzacyjnych w promieniowaniu luminescencji i niezrozumiałych poprzednio różnic w stanie polaryzacji światła emitowanego przez różne cząsteczki. Rozpatrzenie różnych przypadków wzbudzenia pozwala na wyciągnięcie wniosków dotyczących anizotropii cząsteczki luminezującej, a że — jak wykazały badania Jabłońskiego — polaryzacja podstawowa luminescencji nie jest zależna od temperatury, dane otrzymane na tej drodze przynoszą informacje o strukturze cząsteczki<sup>1</sup>.

Rozważania omawiane dotychczas przyjmowały założenie, że cząsteczka barwnika nie wykonywa ruchów rotacyjnych. Analiza wpływu braunowskiej rotacji wzbudzonych cząsteczek wskazuje, jaki wpływ wywiera ona na wyniki pomiarów średniego czasu zaniku świecenia w metodzie fluorometrycznej. Anizotropia oscylatora emisji wywołuje — zależnie od początkowego jego zorientowania — pozorne skrócenie lub też wydłużenie czasu zaniku. Jabłoński wykazuje, że istnieje tylko jeden kąt obserwacji w stosunku do kierunku drgań wektora elektrycznego światła wzbudzającego, przy którym mierzony czas zaniku odpowiada rzeczywistości. Doświadczenia przeprowadzone wspólnie z W. Szymanowskim potwierdziły te wnioski.

Znaczna część omówionych tu prac weszła w skład rozprawy habilitacyjnej dra Jabłońskiego. Po habilitacji w 1934 r. doc. Jabłoński przechodzi do Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie, gdzie jako starszy asystent kieruje grupą młodych pracowników nauki, zwracając w tym okresie swe zainteresowania ku zagadnieniu ciśnieniowego rozszerzenia linii widmowych. Prace w tej dziedzinie stanowią drugą domenę jego twórczości. Pierwsza praca na ten temat ukazała się jeszcze w 1931 r., podając ogólną ideę kwantowego sposobu potraktowania zagadnienia w drodze analizy krzywych potencjalnych układu: atom czynny + atomy zaburzające. Zastosowanie zasady Francka-Condon do przejść promienistych atomu w obecności zaburzaczy pozwala — przy znajomości częstotliwości występowania różnych konfiguracji — wyliczyć rozkład

<sup>1</sup> Polaryzacją podstawową nazywamy stopień polaryzacji światła emitowanego przez cząsteczki nie wykonujące zupełnie ruchów rotacyjnych, a więc znajdujące się w ośrodku o bardzo wielkiej lepkości.

nateżeń w linii rozszerzonej, jeśli tylko znany jest przebieg krzywych potencjalnych dla rozważanego układu. Ta idea prof. Jabłońskiego dała podstawy dla wszystkich tzw. statystycznych teorii rozszerzenia. Od pierwszego, bardzo jeszcze modelowego sposobu traktowania zagadnienia rozszerzenia linii przechodzi do coraz to ściślejszego jej ujęcia, rozwijając teorię w analogii do mechaniczno-falowego traktowania problemu rozkładu nateżeń w widmach cząsteczkowych. Atom pochłaniający wraz z  $N$  zaburzaczami zostaje potraktowany jako gigantyczna  $N+1$  atomowa cząsteczka. W takim układzie oprócz energii wzbudzenia elektronowego mamy do czynienia z energiami ruchów translacyjnych atomów zaburzających względem aktywnego. Stanowi to analogię do energii oscylacji w zwykłej cząsteczce. Stosując do takiego układu kwantowe metody rachunku przybliżonego wiąże Jabłoński prawdopodobieństwo przejścia odpowiadające różnym konfiguracjom z rozkładem nateżenia w rozszerzonej linii. W związku z tymi pracami teoretycznymi zostają przeprowadzone przez Jabłońskiego i współpracowników badania wpływu liczby zderzeń na formę linii rozszerzonej przez gaz obcy, potwierdzając jego przewidywania teoretyczne.

Wybuch wojny z Niemcami w 1939 r. zastaje prof. Jabłońskiego znów w szeregach armii polskiej. Po kampanii wrześniowej poprzez różne obozy wraz z armią polską na wschodzie dostaje się przez Irak do W. Brytanii wraz z transportem oficerów i żołnierzy. W latach 1943—1945 jest wykładowcą fizyki na Polskim Wydziale Lekarskim w Edynburgu, skąd w listopadzie 1945 r. powraca do Warszawy, gdzie prowadzi wykłady z fizyki doświadczalnej do połowy lutego 1946 r. W dn. 1 I 1946 r. otrzymuje nominację na profesora zwyczajnego w Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu. Od tego czasu podejmuje organizację nauczania i badań fizycznych w tym najmłodszym z polskich uniwersytetów.

Mimo bardzo trudnych warunków (w pierwszych latach brak lokalu i jakiegokolwiek wyposażenia w aparaturę) prof. Jabłoński podejmuje znowu problematykę badania luminescencji. Współpracownikami jego są w ogromnej większości już młodzi absolwenci fizyki wykształceni w zorganizowanym przez niego ośrodku.

W latach pięćdziesiątych prof. Jabłoński przystępuje do uogólnienia wprowadzonego przez siebie poprzednio modelu centrum luminezującego. Opracowuje, mianowicie, powłokowy model takiego centrum i przy jego pomocy rozwija kolejno teorię wygaszania, zaniku luminescencji i jej polaryzacji.

Centrum luminezujące składa się z wzbudzonej cząsteczki barwnika otoczonej cząsteczkami rozpuszczalnika. W otoczeniu cząsteczki luminezującej mogą znajdować się również nie wzbudzone cząsteczki barwnika. Całe otoczenie wybranej cząsteczki zostaje podzielone na monomolekularne powłoki, w których w różny sposób mogą być rozmieszczone cząsteczki zakłócające (w szczególności w przypadku wygaszające) oraz ewentualnie nie wzbudzone cząsteczki barwnika. Taka konfiguracja nie jest ustalona w czasie, lecz może ulegać skokowym zmianom (ich prawdopodobieństwo będzie m. in. zależne od lepkości roztworu). W ten sposób prymitywne pojęcie zderzenia zaburzającego zastą-

pione zostaje o wiele bardziej sprecyzowanym zjawiskiem spotkania (pozostawania przez pewien czas cząsteczek zaburzających w sąsiedztwie cząsteczki wzbudzonej). Operując formalizmem statystycznym, nawiązującym do prac Smoluchowskiego, prof. Jabłoński wyprowadza równania opisujące kinetykę wygaszania fotoluminescencji. Głównym osiągnięciem jest tu sformułowanie ogólnej teorii, której wnioski w przypadkach szczególnych prowadzą do wielu zależności wyprowadzanych poprzednio przez innych autorów dla pewnych szczególnych przypadków. Wnioski z tej teorii dotyczą wygaszania, charakteru gaśnięcia, depolaryzacji (ze szczególnym uwzględnieniem tzw. samodepolaryzacji) oraz drgań torsyjnych cząsteczki. Poza wspomnianymi czynnikami depolaryzującymi prof. Jabłoński zwraca uwagę w jednej z ostatnich swych prac na czynnik nazwany przez niego wstrząsem początkowym. Jest to efekt polegający na wzmożeniu ruchu oscylacyjnego cząsteczki, jej ruchu jako całości oraz ruchu cząsteczek otaczających kosztem części energii pochłoniętej przez cząsteczkę w akcie absorpcji. Część tej energii rozpraszana jest w ośrodku w postaci fal sprężystych, część powoduje lokalne ogrzanie, przyczyniając się w efekcie do wzmożenia depolaryzacji fluorescencji. Teoria tego efektu przewiduje jego zależność od długości fali światła wzbudzającego, co potwierdziło doświadczenie.

W latach 1963—65 powraca Jabłoński ponownie do teorii ciśnieniowego rozszerzenia linii widmowych. Opierając się w dalszym ciągu na konsekwentnym stosowaniu zasady Francka-Condon nadaje tej teorii nową, bardziej nadającą się do szczegółowych obliczeń postać. Ogólną ideę tego nowego ujęcia można przedstawić następująco. Jak poprzednio, rozpatruje się układ złożony z atomu wykonującego przejście optyczne i zaburzaczy rozłożonych statystycznie w otaczającej przestrzeni. Funkcje opisujące oddziaływanie zaburzaczy (w ogólności nie musimy ograniczać się tylko do jednego typu oddziaływania) muszą wszystkie mieć tę własność, że ze wzrostem odległości od atomu zaburanego maleją do zera. Cała przestrzeń otaczająca atom zaburzany podzielona zostaje sferą oddziaływania (o promieniu  $r_0$ ) na dwa obszary. Wewnętrzny — w którym aż do odległości  $r_0$  oddziaływanie z jakimkolwiek zaburzaczem jest znacznie większe niż sumaryczne oddziaływanie między atomem ze wszystkimi zaburzaczami znajdującymi się w odległości większej od  $r_0$ , tj. w obszarze zewnętrznym. W obszarze wewnętrznym niekoniecznie musi się znajdować tylko jeden zaburzacz. Jabłoński pokazuje jednak, jak przy znajomości funkcji opisującej oddziaływanie z jednym zaburzaczem wewnątrz sfery czynnej i wynikającym z tego zaburzenia kształtem rozszerzonej linii można wyprowadzić wyrażenia na odpowiednie rozkłady natężeń dla przypadku dwóch i więcej zaburzaczy wewnątrz sfery czynnej. Rozkład poszukiwany — to superpozycja wszystkich możliwych rozkładów, a działanie atomów z zewnątrz sfery czynnej wywołuje przesunięcie całej linii.

Jak to jednak zauważa Jabłoński, analogia między wieloatomową cząsteczką „zwykłą“ i cząsteczką chwilową utworzoną z atomu wykonującego przejście optyczne i zaburzaczy nie jest zupełna, o ile bowiem czas życia zwykłej

cząsteczki w stanie niewzbudzonym elektronowo można uznać w praktyce za nieograniczony, a w stanie wzbudzonym za wyznaczony przez czas życia, to dla układu rozpatrywanego jest zupełnie inaczej. Taka quasi-cząsteczka ma bardzo krótki czas życia i to staje się dodatkowym powodem rozszerzenia linii.

Zgodnie z zasadą nieoznaczoności  $\Delta\omega = \frac{1}{\tau}$  ( $\tau$  — czas życia quasi-cząsteczki).

O ile więc dla stanu wzbudzonego zwykłej cząsteczki, z uwagi na skończony czas życia, należy zastąpić ostrą krzywą potencjalną przez rozmytą wstęgę, to dla quasi-cząsteczki to rozmycie jest jeszcze niepomernie większe.

Jabłoński pokazuje jak obliczyć wynikające stąd rozmycie i wykazuje, że dla granicznego przypadku małych ciśnień zaburza wyrażenia jego teorii przechodzą we wzory Lorentza. W ten sposób teoria ta znosi podział na „teorie zderzeniowe“ i „teorie statystyczne“ zawierając uwzględnienie różnych efektów, których wystąpienie jest uwarunkowane wartościami parametrów opisujących stan układu fizycznego. Kilka prac wykonanych przez współpracowników Jabłońskiego nad wyliczeniem formy linii rezonansowej rtęci rozszerzonej przez gaz obcy dały w szerokim zakresie ciśnień bardzo dobre zgodności z wynikami doświadczalnymi.

Znaczenie prac prof. Jabłońskiego ilustruje liczba i rozmiar cytatów z jego prac podawanych w licznych dziełach monograficznych poświęconych zagadnieniom luminescencji i spektroskopii. Również i zorganizowana przez niego w 1963 r. w Toruniu Międzynarodowa Konferencja Fotoluminescencji, która zgromadziła najwybitniejszych w świecie specjalistów z tej dziedziny, przyniosła niemały sukces toruńskiej grupie luminescencyjnej. Można śmiało stwierdzić, że dzięki pracom prof. Jabłońskiego jego Zakład w Toruniu stał się kwitującym ośrodkiem badań optycznych.

Przy omawianiu całokształtu działalności prof. Jabłońskiego nie można pominąć jego udziału w pracach Polskiego Towarzystwa Fizycznego, którego był przewodniczącym przez dwie kadencje i wiceprzewodniczącym od 1961 roku do chwili obecnej. Był on założycielem Oddziału Toruńskiego PTF i jego pierwszym przewodniczącym. Za zasługi dla Towarzystwa nadano mu w 1963 r. godność członka honorowego.

W 1945 r. Warszawskie Towarzystwo Naukowe powołuje prof. Jabłońskiego na członka-korespondenta, zaś w 1951 r., na członka rzeczywistego. W tym samym roku zostaje członkiem-korespondentem PAU; w czerwcu 1956 r. zostaje powołany na członka-korespondenta Polskiej Akademii Nauk, w 1961 r. zostaje jej członkiem rzeczywistym.

Prof. Jabłoński odznaczony jest Krzyżem Walecznych, Złotym Krzyżem Zasługi i Krzyżem Oficerskim Orderu Odrodzenia Polski.

W 1964 r. — za wybitne osiągnięcia w badaniach luminescencji, a w szczególności za stworzenie modelu luminescencji — została przyznana prof. Jabłońskiemu nagroda państwowa I stopnia.

*Abstract:* A brief account of the scientific activities of Aleksander Jabłoński is given.

N. N. Greenwood \*

## Zastosowanie efektu Mössbauera w chemii i biologii \*\*

### Chemical and Biological Applications of Mössbauer Spectroscopy

Spektroskopia mössbauerowska stała się obecnie dla chemika bardzo potrzebnym i wydajnym narzędziem do badań składników złożonych struktur i natury związków chemicznych. Bezodrutowa emisja promieni  $\gamma$ , będąca podstawą efektu Mössbauera, pozwala na badanie stanów utlenienia, efektów kowalencji, oraz oddziaływań kwadrupolowych poszczególnych składników. Spektroskopia mössbauerowska doprowadziła do odkrycia nieznanego dotychczas chlorków ksenonu. Żelazo, będące najprostszym z atomów badanych tą metodą, znajduje się na szczęście bardzo często w różnych systemach biologicznych, co przyczyniło się niewątpliwie do w pełni efektywnego zastosowania spektroskopii mössbauerowskiej w badaniach nad strukturą hemoglobiny i jej pochodnych.

Dziesięć lat temu, R. L. Mössbauer odkrył zjawisko bezodrutowej jądrowej fluorescencji rezonansowej [1]. Wyjątkowa monoenergetyczność kwantów produkowanych w tym zjawisku była powodem wielkiego poruszenia w wielu dyscyplinach naukowych. Jak nigdy przedtem, w ciągu następujących lat po tym odkryciu, ta nowa technika spektroskopii znalazła szerokie i doniosłe zastosowanie w różnych dziedzinach wiedzy, takich jak fizyka jądrowa, eksperymentalna teoria względności, fizyka ciała stałego, strukturalna i analityczna chemia, biologia molekularna i biofizyka. Ostatnio opublikowano szereg różnych prac z tej dziedziny, i tak z zakresu: techniki doświadczalnej spektroskopii mössbauerowskiej [2], ogólnej teorii efektu Mössbauera [3—6] oraz jego zastosowania w fizyce i chemii [7—11]. Pełna bibliografia wszystkich publikacji, które ukazały się do końca 1965 r., znajduje się w pracy [12]. Przedstawiany tutaj artykuł ma na celu odpowiedzieć pokrótce na trzy następujące pytania:

---

\* N. N. Greenwood, Sc. D., D. Sc., F. R. I. C., urodzony w 1925 r. w Melbourne, w Australii, wykształcony w *University High School*, Melbourne University i w *Sidney Sussex College*, Cambridge. Pracował kolejno jako Senior Harwell Research Fellow i Senior Lecturer w Inorganic Chemistry, Nottingham University. W 1961 r. otrzymał Katedrę Chemii Nieorganicznej w Uniwersytecie w Newcastle Upon Tyne.

\*\* Tłumaczenia artykułu, który ukazał się w *Endeavour*, 27, 33 (1968), dokonano za zgodą Wydawcy.

1. co to jest efekt Mössbauera i jak on może być zmierzony?
2. jakie składniki chemiczne mogą być badane za pomocą spektroskopii mössbauerowskiej?
3. jakie rezultaty, interesujące z punktu widzenia chemii i biologii, zostały dotychczas uzyskane?

### Detekcja efektu Mössbauera

Normalnie, kiedy jądro emituje kwant  $\gamma$ , to jego odrzut spełnia zasadę zachowania pędu, to znaczy, że część energii przejścia zamienia się w energię kinetyczną jądra odrzutu, a tylko pozostała część jest obserwowana jako energia emitowanego kwantu  $E_\gamma$ . W efekcie Mössbauera promieniowanie jest emitowane bez odrzutu jądra, tak że cała energia przejścia  $\gamma$  jest unoszona przez wyrzucony kwant  $\gamma$ . Efekt ten może być uzyskany poprzez osadzenie tych promieniotwórczych atomów w podłożu z ciała stałego (np. w chemicznych składnikach krystalicznych, zamrożonych roztworach lub szkłe). Tylko przy zachowaniu tych warunków, całkowita ilość energii odrzutu może być przekazana przez atom promieniotwórczy siatce krystalicznej ciała stałego. Jeżeli energia odrzutu jest mniejsza od jednostkowej energii wibracyjnej kryształu, to wtedy jest zupełnie możliwe, że promieniowanie  $\gamma$  będzie emitowane bez odrzutu jądra. W ten sposób otrzymuje się wyjątkowo monoenergetyczne kwanty energii, co jest tylko konsekwencją zasady nieoznaczoności Heisenberga, która mówi, że niepewność  $\Gamma$  w energii jest proporcjonalna do stałej Plancka  $h$ , dzielonej przez czas połowicznego zaniku stanu wzbudzonego,  $t_{1/2}$ :

$$\Gamma = 0,693h/(2\pi t_{1/2}) = 4,56 \cdot 10^{-16}/t_{1/2}$$

gdzie  $\Gamma$  jest wyrażone w eV, a  $t_{1/2}$  w sekundach.

Dla typowego jądra mössbauerowskiego rozrzut energii  $\Gamma$  stanowi zaledwie  $10^{-12}$ — $10^{-14}$  część całkowitej energii  $E_\gamma$ . Ta niesłychana monoenergetyczność jest zasadniczym powodem tak dużego znaczenia efektu Mössbauera. Efekt ten dostarcza nam kwantów o rozmyciu energii nigdzie poza tym nie spotykanych, a to daje możliwość rejestracji nieznacznych zmian w energii promieniowania oraz pozwala badać oddziaływania nadształne, które to obydwie dziedziny były poprzednio poza granicami możliwości eksperymentalnych.

To, co powiedziano powyżej, pozwala nam na zdefiniowanie warunków, jakie muszą być dopełnione przy obserwacji bezodrzutowej emisji promieniowania  $\gamma$  i jego rezonansowej reabsorpcji:

a) atomy emitujące i absorbujące muszą być w stanie stałym lub szklistym, aby uniknąć efektów odrzutu i termicznego poszerzenia linii;

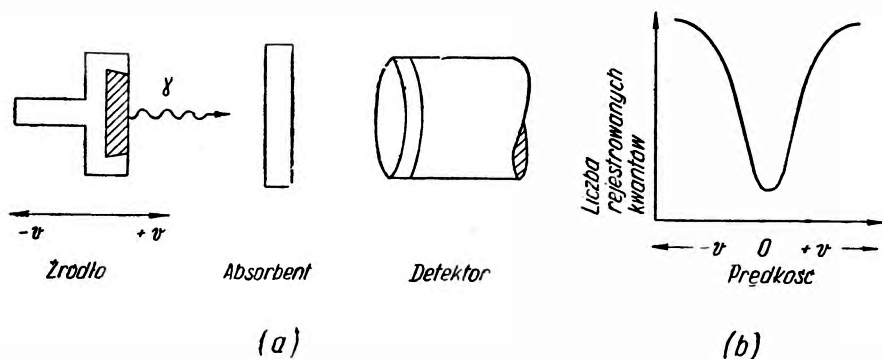
b) energia promieniowania  $\gamma$  musi być dostatecznie niska ( $10^4$ — $10^5$  eV), aby otrzymać dającą się oszacować liczbę wypadków swobodnych odrzutów;

c) czas połowicznego zaniku wzbudzonego stanu jądrowego musi być rzędu  $10^{-6}$ — $10^{-11}$  sekundy, ponieważ stany dłużej żyjące dają linie zbyt wąskie do detekcji, a stany krótko żyjące dają linie bardzo szerokie, które trudno jest

wyseparować z tła występującego zawsze przy tego typu statystycznych pomiarach;

d) współczynnik konwersji wewnętrznej powinien być możliwie najmniejszy (0—20), co zapewnia nam to, że oszacowana liczba przejść  $\gamma$  jest rzeczywiście taka jak fotonów promieniowania  $\gamma$ , a nie pochodzi od elektronów konwersji.

Rozpatrzmy teraz eksperyment z jądrową absorbcją rezonansową. Jeżeli promieniowanie  $\gamma$  ze wzbudzonego jądra trafia na identyczne jądro w jego stanie podstawowym, to może ono być reabsorbowane. W wyniku będziemy mogli obserwować zmniejszanie się intensywności wiązki promieni  $\gamma$ . W wypadku zaś, gdy absorbujące jądro nie jest dokładnie tego samego typu (pod względem fizycznym i chemicznym) co emiter, nie będzie można zaobserwować rezonansu i absorbcji. Skuteczne użycie efektu Mössbauera w technice pomiarów spektroskopowych wymaga stosowania zewnętrznych zaburzeń energii promieniowania, pochodzącego ze źródła promieniotwórczego, co umożliwia



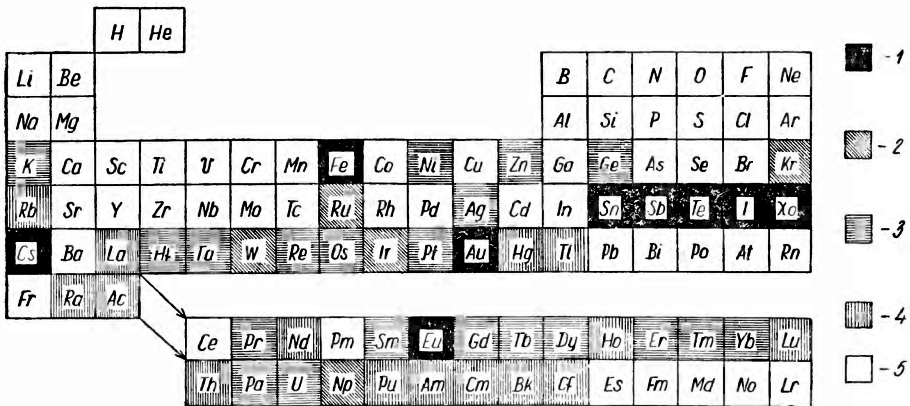
Rys. 1. Detekcja efektu Mössbauera. a) Energia cząstki  $\gamma$  jest zaburzona przez ruch źródła promieniowania (efekt Dopplera). b) Typowa pojedyncza linia widma mössbauerowskiego uzyskana przy identycznym źródle i absorbencie (np.  $\text{SnO}_2$ )

obserwację przejść przez energię rezonansową. Na rysunku 1 pokazano, jak wypadek taki może być zrealizowany praktycznie. Źródło promieniowania umieszcza się na wibratorze ruchomym względem absorbenta. W rezultacie zachodzi zaburzenie energii emitowanego promieniowania  $\gamma$ , spowodowane efektem Dopplera. Wielkość tego zaburzenia jest proporcjonalna do względnej prędkości między źródłem a absorbentem. Obliczenie prędkości  $v$ , potrzebnej do zmiany energii  $E_\gamma$  o połowę szerokości obserwowanej linii  $\Gamma$ , jest stosunkowo proste, a to mianowicie:  $v/c = \Gamma/E_\gamma$ . Obserwowane pół szerokości linii są zwykle rzędu:  $10^{-12}$  całkowitej energii  $E_\gamma$ , co wymaga prędkości rzędu  $10^{-12}$  części prędkości światła  $c$ , to jest około 0,3 mm/sek. Prędkości tego rzędu mogą być bardzo łatwo uzyskane przy pomocy różnych urządzeń mechanicznych takich, jak tokarki, krzywki lub obracające się dyski [1]. Większe prędkości otrzymuje się zwykle za pomocą przetworników elektromechanicznych, sterowanych elektronicznie, oraz przy pomocy głośników „hi—fi“ lub wibratorów [2], [5], [12].



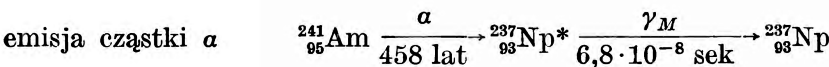
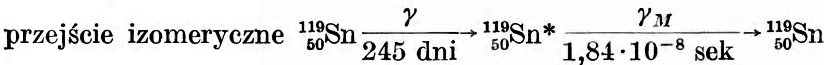
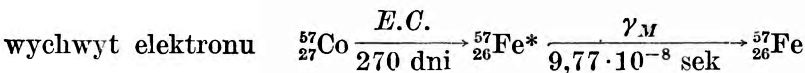
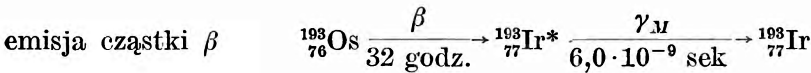
## Przegląd pierwiastków Mössbauera

W doświadczeniach przeprowadzonych w odpowiednich warunkach [12] z przejściami bez odrzutu jądra emitującego zostało odkrytych około 46 izotopów w 34 pierwiastkach. Nie wszystkich jednak izotopów użyto w badaniach chemicznych (rys. 2), ponieważ dobro tych badań wymaga aby zachowane były jeszcze inne warunki oprócz czterech fundamentalnych, o których mowa była powyżej. W doświadczeniach tych najważniejszą rzeczą jest pojawienie się cząstki-prekursora o stosunkowo długim czasie życia, z której wytwarza się następnie krótkożyciowy stan mössbauerowski. Jako najbardziej powszechne metody stosowane w celu zwiększenia populacji poziomów, przez uprzednie procesy promieniotwórcze, wymienić należy: emisję cząstki  $\beta$ , wychwytywanie elek-



Rys. 2. Układ okresowy pierwiastków. 1 — Pierwiastki, dla których efekt Mössbauera dostarczył ważnych informacji chemicznych (9 pierwiastków). 2 — Efekt Mössbauera dostarczył tylko ogólnych informacji chemicznych (5 pierwiastków). 3 — Efekt był obserwowany, lecz pod względem chemicznym żadne wnioski nie były otrzymane (20 pierwiastków). 4 — Efekt przewidziany, lecz jeszcze nie obserwowany (15 pierwiastków). 5 — Pierwiastki nie nadające się do obserwacji za pomocą efektu Mössbauera

tronu, izomeryczne przejście  $\gamma$  i w końcu emisję cząstki  $\alpha$ . Następujące przykłady ilustrują powyższe metody:



Dla ułatwienia eksperymentowania wymagane są dalsze warunki nie będące jednak krytycznymi: stosowany izotop powinien posiadać odpowiednio dużą naturalną abudancję, znaczną emisję bezodrzutową w zakresie temperatur od ciekłego azotu do pokojowych oraz dość wąską naturalną szerokość linii umożliwiającą rozdzielenie oddziaływań struktury nadsubtelnej. Ten zespół wymaganych warunków jest najbardziej adekwatny w żelazie  $^{57}\text{Fe}$  i w cynie  $^{119}\text{Sn}$ . Te dwa pierwiastki są najłatwiejszym materiałem do przeprowadzania eksperymentów. Z tej też racji, więcej niż dwie trzecie z 2000 publikacji, zajmujących się tym tematem, które ukazały się do końca roku 1967, zajmuje się tylko tymi dwoma pierwiastkami. Dalszymi pierwiastkami, których własności chemiczne zostały zbadane za pomocą spektroskopii mössbauerowskiej, są: antymon, tellur, jod, ksenon, złoto i europ [10], [12]. Własności magnetyczne oraz własności stanów stałych zostały również szeroko przebadane przy użyciu pierwiastków dysprozu i tulu. Wstępne badania chemiczne, o bardziej podstawowym zakresie informacji, zostały opublikowane dla: kryptonu, rutenu, wolframu, irydu i neptunu [12]. Poza tym ponad dwadzieścia pierwiastków Mössbauera oczekuje na zbadanie ich pod względem chemicznym przy pomocy rezonansu jądrowego spektroskopii fluorescencyjnej.

Pierwiastki, które mogą być badane tą metodą, wychodzą daleko poza ramy układu periodycznego. Dostępne dla badań są tu również i charakterystyczne pierwiastki z elektronami walencyjnymi, w każdym z ich czterech typów orbitali: *s*, *p*, *d* i *f*. Główną trudność w stosowaniu tej metody stanowi brak jąder mössbauerowskich wśród pierwiastków lekkich, takich jak: wodór, bor, węgiel i fluor. Szczęśliwie się jednak składa, że wiele z tych pierwiastków zostało już zbadanych za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego (*n. m. r.*). Zaznaczyć trzeba, że przy badaniach tych pierwiastków, te dwie metody uzupełniają się wzajemnie. Dodać należy jeszcze, że pierwiastki mössbauerowskie mogą być dowolnie używane do próbnych badań i obserwacji chemicznych powiązań, zachodzących przy pierwiastkach nieaktywnych.

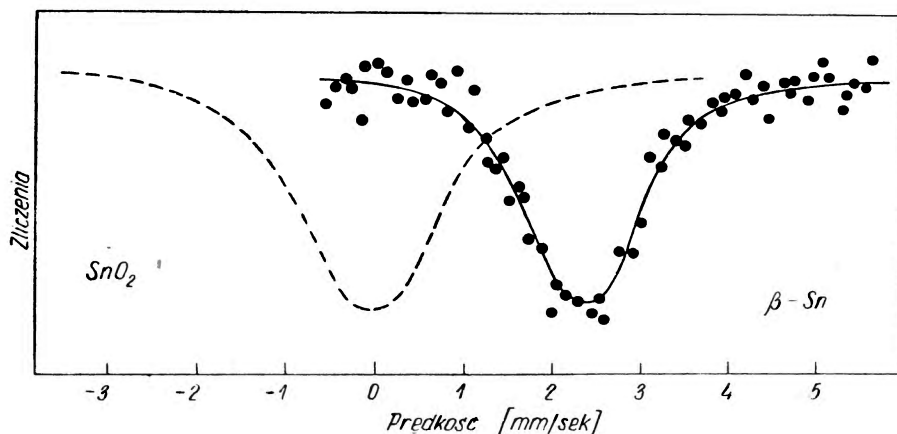
### Zastosowania chemiczne

Za pomocą spektroskopii Mössbauera można zaobserwować trzy główne nadsubtelne oddziaływania, a to: przemieszczenia chemiczne  $\delta$ , kwadrupolowe rozszczepienia  $A$  oraz magnetyczne rozszczepienia jądrowe Zeemanna. Oddziaływania te i ich zależności temperaturowe dają duży zasób informacji o znaczeniu chemicznym. Dodać należy, że na tej drodze można otrzymać bardzo często wartościową informację z intensywności linii i ich zależności temperaturowych, z zależności kątowych intensywności absorpcji, jeśli do badań użyto uporządkowane kryształy, dalej z szerokości poszczególnych linii i ich zależności temperaturowej, ze znaków oddziaływań kwadrupolowych, oraz z wpływu jaki mają czasy relaksacji na niektóre ważniejsze wartości parametryczne. Zasadniczo, przy dobrze zaplanowanym eksperymencie Mössbauera, możliwe jest

uzyskanie aż trzynaście różnych obserwacji, umożliwiających wyszukanie chemicznych i fizycznych czynników, które warunkują wielkości numeryczne danych z obserwacji.

### Zmiany chemiczne

Zmiany chemiczne powstają z tej przyczyny, że jądro posiada określoną objętość, która zmienia się przy przechodzeniu ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego. Wartość gęstości dodatniego ładunku jądra zmienia się na skutek przejść  $\gamma$ , a w związku z tymi przejściami zachodzą również zmiany w oddziaływaniu kulombowskim między dodatnim ładunkiem jądra a gęstością jego elektronów  $s$ . Fakt ten wskazuje na to, że zmiana w odległości poziomów energetycznych jądra (stąd bierze się wartość energetyczna kwantu  $\gamma$   $E_\gamma$ ) ma wpływ natychmiastowy na gęstość elektronów  $s$  w jądrze, a z kolei każda zmiana tej gęstości będzie do zaobserwowania jako zmiana w pozycji linii rezonansowej



Rys. 3. Chemiczne przemieszczenie  $\beta$ -cyny w odniesieniu do  $\text{SnO}_2$ . Gdy kwanty  $\gamma$  z  $^{119m}\text{Sn}$  w radioaktywnym źródle tlenku cynowego przeszły przez absorbent z normalnego tlenku cynowego (w którym 8,6% atomów cyny jest izotopami  $^{119}\text{Sn}$ ), rezonans mössbauerowski wypada w punkcie zerowym względnej szybkości, ponieważ atomy cyny tak w źródle jak i w absorbencie mają identyczne chemiczne i fizyczne otoczenie. Jednakże, jeżeli absorbent został zmieniony na  $\beta$ -cynę, gęstość elektronów  $5s$  wzrosła w jądrze atomu cyny i pozycja rezonansu przesunie się o 2,50 mm/sek

(rys. 3). Spektroskopia mössbauerowska jako taka daje możliwość monitorowania gęstości elektronów  $s$  w jądrze, a ponieważ gęstość ta jest zależna od szczegółów powiązań, więc i one również mogą być badane.

Można rozróżnić cztery zasadnicze czynniki wywołujące zmiany chemiczne [10]:

a) Stopień utlenienia albo wartościowość pierwiastka. Upřednio oznaczenie tej wartościowości było bardzo trudne do wykonania dla ciał stałych, zwłaszcza, gdy zachodziła konieczność rozróżnienia między dwoma różnymi wartościowościami, przeciętną z jednej strony, a pośrednią wartościowością z drugiej.

Tak np. błękit pruski, składający się z soli żelazowych i żelazocjanków, przy badaniach metodą spektroskopii mössbauerowskiej okazał się identyczny z błękitem Turnbulla składającym się z soli żelazowych i żelazocjanków. Jeden i drugi związek jest żelazocjankiem żelazowym, w którym wysokospinowe  $\text{Fe}^{3+}$  i niskospinowe  $\text{Fe}^{\text{II}}$  mogą być tutaj identyfikowane. Jednowartościowe żelazo  $\text{Fe}^+$  zostało zidentyfikowane w chlorku sodowym zawierającym wtrącony w wysokich temperaturach chlorek żelazawy a dwuwartościową  $\text{Sn}^{2+}$  wykryto w cynianie magnezu  $\text{Mg}_2\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_4$  uszkodzonym radiacyjnie.

b) Efekty kowalencyjne podobnie jak i efekty ekranowania pewnych zespołów elektronów przez inne elektrony. Każdy z elektronów w atomie jest rozmieszczony w pewnym obszarze objętości atomu, a jego oddziaływanie kulombowskie z jądrem jest uzależnione od jego uczestnictwa w wiązaniu chemicznym oraz od przestrzennego rozmieszczenia i od efektów wynikających z ekranowania wszystkich innych elektronów w atomie.

Tak np. gęstość elektronów  $s$  w jądrze atomu europu zmienia się, jeżeli zostanie dodany elektron  $4f$  przy przechodzeniu atomu europu ze stanu  $4f^6$  do stanu  $4f^7$ . Podobnie ma się rzecz przy kolejnym odejmowaniu elektronów  $d$ , przy przejściach od  $\text{Fe}^{2+}(\text{FeF}_2)$  do  $\text{Fe}^{3+}(\text{FePO}_4)$  i dalej do  $\text{Fe}^{4+}(\text{SrFeO}_3)$ . Ten fakt wpływa również na gęstość elektronów  $s$  w jądrze żelaza, co z kolei powoduje zmiany chemiczne. Widma mössbauerowskie związków jodu takich, jak  $\text{KI}$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{KIO}_4$ , wykazują również zmiany zachodzące w ekranowaniu, wywołane przez zaburzenia w gęstości rozmieszczenia elektronów oraz przez ich wzajemne powiązania. Efekt Mössbauera dzięki odkrywczym wynikom badań stał się podstawowym wyznacznikiem dla chemików teoretyków, przy obliczeniach cząsteczkowo-orbitalnych.

c) Siła odciągająca elektrony, podstawniki elektronegatywnych grup, wyraźnie zmienia gęstość elektronów w centrum atomu, a mössbauerowskie przesunięcia chemiczne umożliwiają numeryczny pomiar tego efektu.

d) Zagadnienie czy atom metalu, rozpatrywany jako koordynacyjny kompleks, może zmniejszyć gęstość elektronów przez przeskok (*back-donation*)  $\bar{d}_{\pi}$  do jego ligandów, może być również badane przy pomocy spektroskopii mössbauerowskiej. Tak np. w kompleksie  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ , siła akceptora  $\pi$  w ligandzie  $L$  może być monitorowana, ponieważ przeskok  $\pi$  elektronu z żelaza do liganda odsłania jądro żelaza przez naruszenie gęstości elektronów  $d$ . Stąd zasada, że najsilniejszy akceptor  $\pi$  powoduje największą gęstość elektronów  $s$  w jądrze żelaza. Na tej zasadzie seria ligandów mogła być uszeregowana rosnąco wg siły powiązań  $\pi$ , jak np.  $\text{NH}_3 < \text{NO}_2^- < \text{Ph}_3\text{P} < \text{SO}_3^{2-} < \text{CN}^- < \text{CO} < \text{NO}^+$ . Szczególnie ważnym następstwem, wynikającym z informacji uzyskanej w ten sposób, jest przekonanie, które staje się coraz powszechniejsze, że formalne stany utlenienia w koordynacyjnych kompleksach często dają niemiarodajny obraz gęstości elektronów wokół atomu metalu. Np., kiedy żelazocyjanek  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  zostanie zredukowany do postaci żelazocyjanku  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  to jeden elektron przechodzi do orbitalnych elektronów  $d$  żelaza, powodując zmiany magnetyczne kompleksu, z paramagnetycznego na diamagnetyczny,

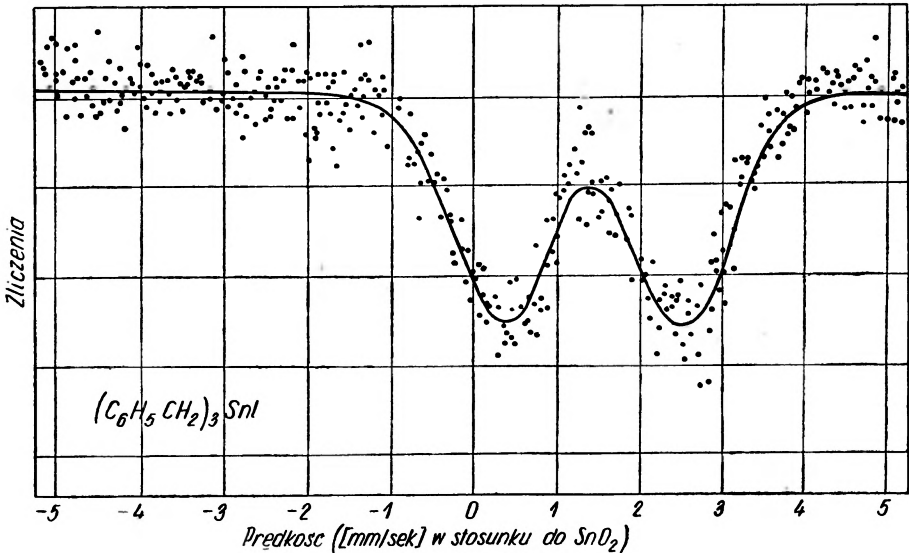
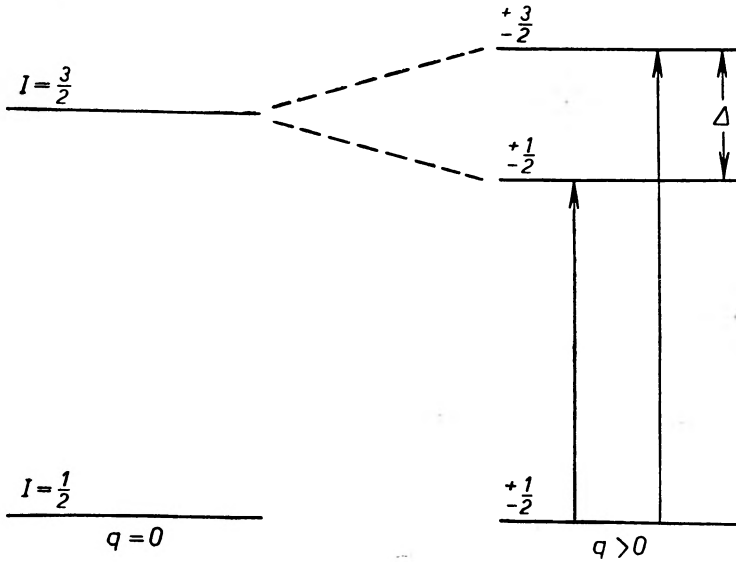
a równocześnie atom żelaza delokalizuje częściowo gęstość swoich elektronów równoważnie o jeden elektron przemieszczony do liganda  $(CN)_6$ . W rezultacie jednak gęstość elektronów w atomie żelaza w obydwu kompleksach pozostaje prawie ta sama. Z tego wniosek, że przedrostki terminologiczne: żelazowy, żelazawy (*ferri, ferro*) nie są w pełni miarodajne.

Spektroskopia mössbauerowska może mieć również zastosowanie przy ustalaniu, jakie są proporcjonalne zależności ilościowe między elektronami pozostającymi w centrum kompleksu atomu a elektronami przemieszczonymi do orbitali bazowych ligandów.

### Oddziaływania kwadrupolowe

Dyskusyjną kwestią pozostaje przyjęte ogólnie domniemanie, że rozmieszczenie ładunków o znaku dodatnim w jądrze jest sferycznie symetryczne. Taka postać rozmieszczenia nie jest bowiem konieczna. Stan jądrowy z liczbą kwantową  $I > 1/2$  posiada niesferyczne rozmieszczenie ładunku, które jest scharakteryzowane przez kwadrupolowy moment  $Q$ . Poza tym rozmieszczenie to może się samoistnie szeregować bądź równolegle, bądź też poprzecznie do gradientu pola elektrycznego zwiększając w najprostszym wypadku tylko do dwóch możliwe energie przejścia, co pokazano na rys. 4. Dlatego też można posłużyć się jądrem mössbauerowskim jako wskaźnikiem przy przeprowadzaniu badań, zmierzających do otrzymania informacji o symetrii rozmieszczenia ładunków i gradientów pola w kryształach. Te doświadczenia stały się niezmiernie wielką pomocą w badaniach nad półprzewodnikami, ferrytami oraz w dużym zakresie przy wykrywaniu defektów strukturalnych stanów stałych.

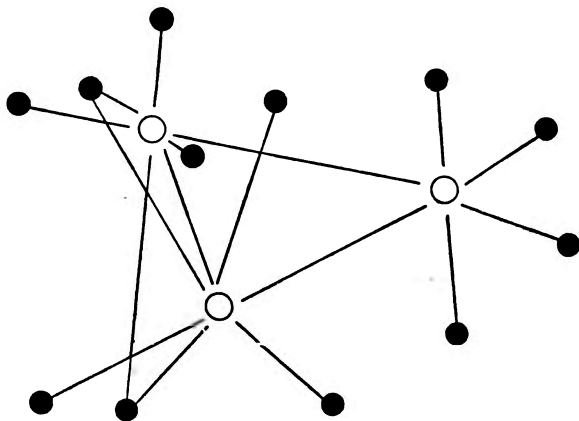
Oddziaływania kwadrupolowe dają więc informację dotyczącą pewnego rodzaju braku równowagi między elektronami  $p$  i elektronami  $d$  w związkach chemicznych. Oddziaływania te mogą służyć dalej jako wskaźnik pomocniczy, diagnostyczny przy rozpoznawaniu własności strukturalnych niektórych związków [10]. Tak np. wykazano, że mieszany trójhalogenek  $I_2Cl_4Br_2$  jest w rzeczywistości raczej przestrzennym jodem niż mieszaniną o składzie  $(2I_2Cl_6 + I_2Br_6)$ . Udowodniono, że z sześciu możliwych izomerów geometrycznych poprawną strukturą jest  $Cl_2ICl_2IBr_2$ . Podobnie potwierdzono, że jonowa struktura związku addytywnego:  $SnCl_4 \cdot N_2O_4$  zawiera raczej dwukleszczową chelatującą grupę azotanów niż jednokleszczową lub dwukleszczową, łączącą dwa rdzenie, grupę azotanów:  $NO^+[ONO_2 \rightleftharpoons SnCl_4]$ . Trzyliniowe spektrum Mössbauera  $Fe_3(CO)_{12}$  wykazało, że związek ten ma formę układu niezgodną z układem przestrzennym w formie równobocznego trójkąta, zawierającym tylko końcową grupę karbonylową, która została zaproponowana na podstawie krystalografii rentgenowskiej; w połączeniu z podobnym mössbauerowskim widmem struktur wodorkowych  $Fe_3(CO)_{11}H^-$  zgodne stają się wyniki, wskazujące, że prawidłowa struktura tych związków jest oparta na formie równoramiennej trójkąta w rozmieszczeniu atomów żelaza (o), w której dwie grupy karboksylowe (●) są czynnikiem łączącym (patrz rysunek 4c).



Rys. 4. Oddziaływania kwadrupolowe. a) Schemat poziomów energetycznych jądra pokazujący efekt oddziaływania kwadrupolowego w wypadku, gdy jądro ma spin podstawowy równy  $1/2$ , a spin stanu wzbudzonego równy  $3/2$  (np.  $^{57}\text{Fe}$  lub  $^{119}\text{Sn}$ ). b) Widmo móssbauerowskie związku  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SnI}$  rozszczepione na skutek oddziaływań kwadrupolowych. Wielkość rozszczepienia jest wprost proporcjonalna do gradientu pola elektrycznego jąder cyny wywołanego przez różnice w gęstości elektronów i powiązania grup jodowej i benzylowej

Trochę innym zastosowaniem rozszczepień  $\Delta$  jest wykrycie nieznacznych odstępstw od idealnej symetrii oraz wyznaczenie energii separacji pomiędzy różnymi stanami orbitalnymi. Jest to możliwe dzięki badaniu zależności temperaturowej w zjawiskach kwadrupolowych. Fakt ten pozwala wnioskować o termicznych przyczynach zmian w populacji elektronów na różnych orbitach, co w efekcie zwiększa gradient pola elektrycznego. Np. w tetrahedralnym wysokospinowym  $d^6$  jonie  $\text{FeCl}_4^{2-}$  okazało się, że degeneracja orbitalu  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$  została podwyższona, a orbital  $d_{z^2}$  został ustabilizowany przy wartości  $2 \times 10^{-2}$  eV.

Prawdopodobnie jednym z najdonioślejszych zastosowań ogólnych spektroskopii mössbauerowskiej, a w szczególności zjawisk oddziaływań kwadrupolowych, ma ta metoda na polu badań chemicznych ksenonu [13]. Wzbudzony stan mössbauerowski  $^{129}_{54}\text{Xe}$  może być osiągnięty przez rozpad jodu  $^{129}_{53}\text{I}$ , co daje możliwość „syntezowania“ składników ksenonu przez rozpad promienio-



Rys. 4c. Budowa  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

twórczy odpowiednich składników jodu i ich detekcję przy pomocy charakterystycznego widma Mössbauera. Na tej drodze uzyskano następujące wyniki:

a) dla związku klatratowego hydrochinonowo-ksenowego widmo jednoliniowe  $^{129}\text{I}^- \xrightarrow[1,6 \cdot 10^7 \text{ lat}]{\beta^-} ^{129}\text{Xe}^* \xrightarrow[9,9 \cdot 10^{-10} \text{ sek}]{\gamma_M} ^{129}\text{Xe}^0$  (klatrat);

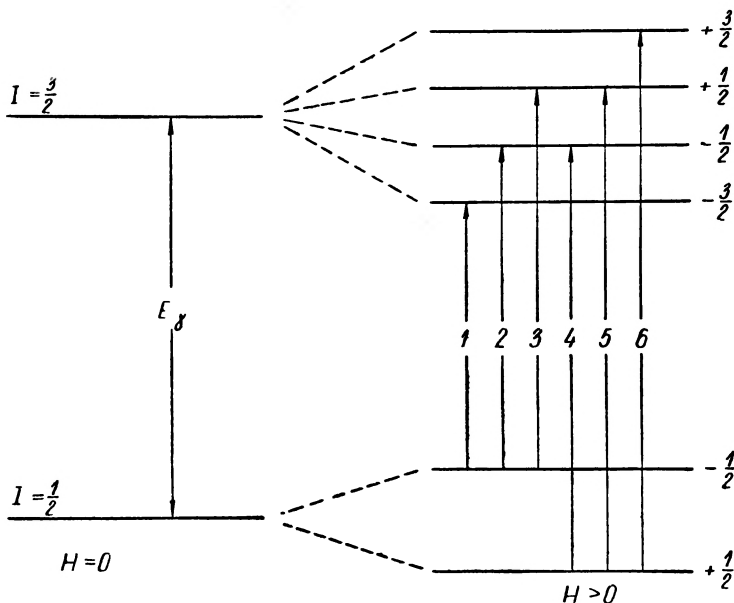
b) dla piramidalu trójtlenku ksenonu dwuliniowe widmo mössbauerowskie  $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{Xe}^*\text{O}_3 \rightarrow \text{XeO}$  (piramidal);

c) dla tetrahedrału czterotlenku ksenonu również widmo jednoliniowe  $\text{IO}_4^- \rightarrow \text{Xe}^*\text{O}_4 \rightarrow \text{XeO}_4$  (tetrahedral).

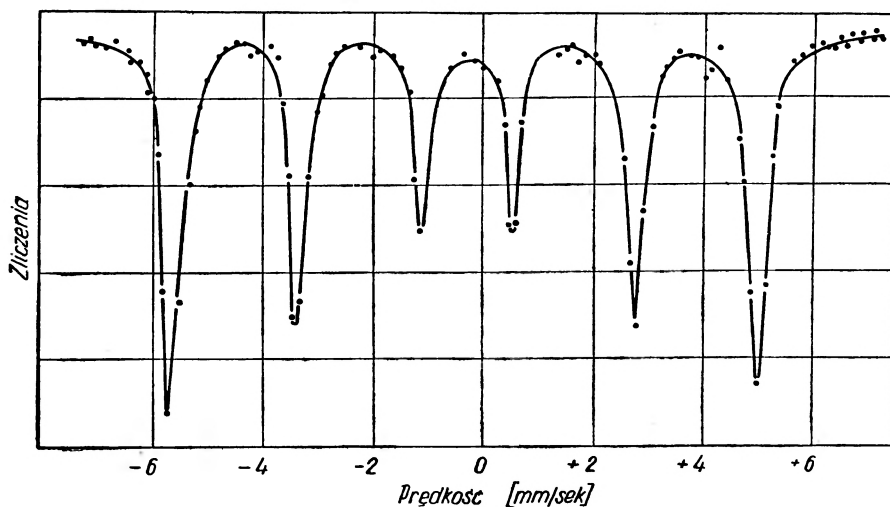
Ta technika badań ustalona na znanych związkach została zastosowana do syntezy i wykrycia dotychczas nieznanymi chlorków ksenonu  $\text{XeCl}_4$  i  $\text{XeCl}_2$ . Ponadto dzięki szczegółowej analizie widm rozszczepień kwadrupolowych wykazano, że  $\text{XeCl}_4$  ma budowę przestrzenną, a  $\text{XeCl}_2$  liniową. Te świetne doświadczenia kwalifikują spektroskopię mössbauerowską jako pierwszorzędną metodę do wykrywania i identyfikacji krótkotrwałych reakcji pośrednich ( $10^{-7}$ — $10^{-10}$  sek).

## Nadsubtelne oddziaływania magnetyczne

Kiedy stan jądrowy o liczbie kwantowej spinu  $I$  znajdzie się w polu magnetycznym, rozszczepia się on na  $2I+1$  poziomów, jak to pokazuje rys. 5, dla poziomów  $3/2$  i  $1/2$   $^{57}\text{Fe}$ . Odległość poziomów jest wprost proporcjonalna do



Rys. 5. Nadsubtelne rozszczepienie energetycznych poziomów jądra w polu magnetycznym  $H$ . Z ośmiu możliwych przejść, sześć jest dopuszczalnych z uwagi na magnetyczno dipolowe reguły wyboru  $\Delta m = 0, \pm 1$



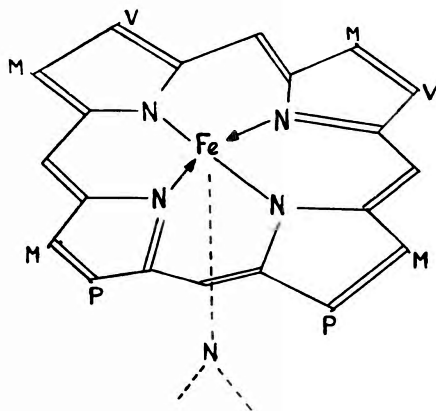
Rys. 6. Widmo móssbauerowskie żelaza z charakterystycznymi sześcioma rezonansami odpowiadającymi nadsubtelnemu polu 330 kOe



pola magnetycznego  $H$  w jądrze i spektroskopia mössbauerowska daje tutaj wyjątkowo prosty sposób pomiaru wielkości i kierunku tego pola. Pole magnetyczne może powstawać różnorodnie, np. przez ferromagnetyczne oddziaływania wymienne w żelazie (rys. 6), przez antyferromagnetyczne wymiany, jak w  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , oraz przez długi czas relaksacji spinowo-sieciowej w paramagnetykach, takich jak żelazowy acetylacetonat, a także w związkach biologicznych jak ferrichrom *A*. Możliwe jest również zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego do badania diamagnetycznych składników w celu wytworzenia nadsubtelnych zjawisk magnetycznych. Ilość zastosowań możliwych tej metody jest duża. Tutaj omawia się tylko niektóre z nich [5], [10].

### Zastosowania biologiczne [14], [15]

Spośród pierwiastków mössbauerowskich pokazanych na rys. 2, tylko żelazo i jod występują często w związkach biologicznych. Tak się jednak korzystnie składa, że żelazo, będące najprostszym pierwiastkiem do badań przy pomocy



Rys. 7. Siatka przestrzenna budowy hemu. Litery *M*, *V*, *P* odnoszą się kolejno do podstawników metylowego, winylowego oraz kwasu propionowego. Pokazano również połączenie globiny za pośrednictwem atomu azotu w pozostałościach histydyny

mössbauerowskiej spektroskopii, występuje w tak wielu ważnych związkach jak np.: w hemoglobinie, mioglobinie, cytochromach, następnie w roślinnych peroksydazach i erytrocytach katalazy. Najważniejszą korzyścią, jaką daje spektroskopia mössbauerowska w badaniach biologicznych, jest to, że dzięki niej można wydzielić i badać pojedynczy atom, oraz jego bezpośrednie otoczenie w bardzo dużych molekułach, a także dokonywać mikroskopijnych pomiarów, co uprzednio było utrudnione i badania kończyły się na przeciętnych makroskopowych wynikach. Dalej, dzięki tej metodzie jesteśmy w możności, między innymi, ustalić liczbę różnych otoczeń żelaza w kompleksie biologicznej molekuly. Tak np. okazało się, że siedem atomów żelaza w przejściach elektro-nowych białka, zawierającego tlenek żelaza, jest rozmieszczonych w dwóch nie-

równoważnych lecz bardzo podobnych środowiskach zewnętrznych o względnych populacjach 2 : 5, oraz że wszystkie te atomy żelaza są w niskospinowym stanie  $\text{Fe}^{\text{III}}$  raczej niż w stanach  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , czy też  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ , jak to dotychczas było sugerowane.

Zdaje się jednak, że najczęściej badany wg tej metody jest układ hemoglobiny i jej pochodnych. Jak wygląda otoczenie żelaza w hemoglobinie pokazuje rys. 7. Płaszczyznowa struktura pokazana za pomocą linii ciągłych jest protoporfiryną IX, a jej wiązanie z żelazem nazwano hemem. Hem hemoglobiny mieści się w globinie białka, a sposób związania żelaza przez grupę histydynową jest uwidoczniony na rys. 7. Szósta współrzędna położenia żelaza pozostaje do dyspozycji dla tworzenia całej formacji, której ligandami jest np. woda,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{O}_2$  itd. Występują tutaj dwa różne typy globiny alfa i beta. Kompletna molekula hemoglobiny składa się z dwóch alfa i z dwóch beta globin, a każda z tych czteroskładnikowych molekuł zawiera jednostkę hem. Odległość między najbliższymi atomami żelaza wynosi 25 Å. Zmiana z wysokich do niskospinowych stanów żelazowych przy zmianie hemoglobiny w oksyhemoglobinę wyraźnie zaznacza się dużymi zmianami w przesunięciach chemicznych. Szczegółowa analiza widma mössbauerowskiego pozwala uzyskać doniosłe informacje o danych symetrii i sposobie powiązań z tlenem [15]. Względna intensywność dwóch widm można użyć jako wskaźnika przy badaniach koncentracji tych dwóch postaci hemoglobiny w krwi żyłnej. Poza tym różnica między wysokospinowym stanem żelazowym w hemoglobinie a wysokospinowym stanem żelazowym w heminie powoduje godne do zanotowania zmiany w przemieszczeniach chemicznych, podczas gdy podobne widmo hemoglobiny i hemoglobiny z domieszką dwutlenku węgla potwierdzają nam, że molekuly dwutlenku węgla nie łączą się z atomami żelaza, ale są związane chemicznie z inną częścią składową molekuly hemoglobiny.

Spektroskopia mössbauerowska dostarcza również wartościowych danych do badań elektronowych efektów relaksacji w paramagnetycznych atomach, znajdujących się w związkach biologicznych. Tak np. w badaniach nad ferrichromem *A* została ustalona efektywna wielkość wewnętrznego pola magnetycznego w atomie żelaza na 520 kOe, a czas relaksacji na  $(1,2 \pm 0,2)10^{-7}$  sek przy 2,5°K. Wyniki badań uzyskane za pomocą spektroskopii Mössbauera zostały poza tym potwierdzone różnymi innymi metodami, co potwierdza tylko jej ważność. Oczywiście wydaje się tutaj stwierdzenie, że spektroskopia Mössbauera jest zdolna dostarczyć wiele innych wyjątkowych informacji, oraz że tylko ta prosta technika badań, a nie inna, daje tak wiele oczywistych, łatwych do uzyskania wiadomości.

*Tłumaczył Waldemar Karcz*

*Abstract:* The article contains fundamental information on a new spectroscopic technique discovered by Mössbauer. It answers the following questions: what is the Mössbauer effect and how can this effect be measured, which chemical elements can be studied by a new

spectroscopic technique, what results of chemical and biological interest have been obtained so far. Chemical shifts, quadrupole interactions, hyperfine magnetic interactions, are discussed in detail.

Translated from *Endeavour*, 27, 33 (1968).

#### Literatura

- [1] H. Frauenfelder, *The Mössbauer Effect*, W. A. Benjamin Inc., New York 1962.
- [2] I. J. Gruverman (Editor), *Mössbauer Effect Methodology*, Plenum Press London, Vol. I, 1965; Vol. II, 1967.
- [3] A. J. F. Boyle, A. E. Hall, *Rep. Prog. Phys.*, **25**, 441 (1962).
- [4] V. I. Goldanskii, *The Mössbauer Effect and its Applications in Chemistry*, D. Van Nostrand, London 1966.
- [5] G. K. Wertheim, *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Academic Press, London 1964.
- [6] J. F. Duncan, R. M. Golding, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **19**, 36 (1965).
- [7] E. Fluck, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **6**, 435 (1964).
- [8] R. H. Herber, *A. Rev. Phys. Chem.*, **17**, 261 (1966).
- [9] International Atomic Energy Agency, *Tech. Rep. Series* No. 50, Vienna 1966.
- [10] N. N. Greenwood, *Chem. Brit.*, **3**, 56 (1967).
- [11] P. B. Moon, D. A. O'Connor, *Endeavour*, **23**, 131 (1964).
- [12] A. H. Muir, K. J. Ando, H. M. Coogan, *Mössbauer Effect Data Index 1958—1965*, Interscience Publishers, London 1967.
- [13] G. J. Perlow, M. R. Perlow, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1157 (1964).
- [14] U. Gonser, R. W. Grant, *patz* [2], Vol. I.
- [15] G. Lang, *J. Appl. Phys.*, **38**, 915 (1967).

*Maciej Suffczyński*

Institut Fizyki Teoretycznej  
Uniwersytetu Warszawskiego

## Widma ekscytonów związanych w półprzewodnikach

Spectra of Bound Excitons in Semiconductors

### 1. Wstęp

Półprzewodniki charakteryzują się istnieniem energetycznej przerwy wzbronionej między poziomami elektronowymi. Absorpcja światła o energii fotonów wyższej niż przerwa wzbroniona jest o kilka rzędów wielkości większa niż absorpcja poniżej przerwy, gdzie procesami umożliwiającymi pochłanianie światła są tylko procesy z udziałem fononów, z udziałem domieszek i wreszcie procesy ekscytonowe. Oddziaływanie pomiędzy wzbudzonym do pasma przewodnictwa elektronem i dziurą pozostającą w pasmie walencyjnym powoduje powstanie ekscytonowych stanów związanych. Energia fotonu potrzebna do utworzenia związanej pary elektron-dziura jest mniejsza od przerwy wzbronionej o energię wiązania pary, czyli energię wiązania ekscytonu. Przejścia do ekscytonowych stanów związanych dają w absorpcji wąskie linie leżące tuż poniżej krawędzi absorpcji międzypasmowej.

W przybliżeniu masy efektywnej funkcja falowa ekscytonu wyraża się przez iloczyn funkcji pasma przewodnictwa  $\psi_c(\mathbf{r}_e)$ , funkcji pasma walencyjnego  $\psi_v(\mathbf{r}_h)$  i funkcji odwiedni zależnej od współrzędnych elektronu  $\mathbf{r}_e$  i dziury  $\mathbf{r}_h$  [1]

$$\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \psi_c(\mathbf{r}_e)\psi_v(\mathbf{r}_h)\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h). \quad (1)$$

W przybliżeniu masy efektywnej elektron charakteryzuje się masą efektywną z minimum pasma przewodnictwa  $m_e$ , dziura masą efektywną z wierzchołka pasma walencyjnego  $m_h$ . Obwiednia spełnia równanie Schrödingera we współrzędnych względnych  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$  z masą zredukowaną  $\mu = (m_e^{-1} + m_h^{-1})^{-1}$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{\epsilon r} - E \right) \psi = 0. \quad (2)$$

Przyjmuje się zwykle dla oddziaływania elektronu z dziurą potencjał kulombowski ze stałą dielektryczną statyczną  $\epsilon$ . Taki wodoropodobny model ekscytonu daje poziomy energii  $E_{\text{ex}} = -e^4\mu/2\hbar^2\epsilon^2n^2$ . Podobny model stosuje się także dla opisanego stanów związanych na naładowanych domieszkach. Stany związane elektronu na donorze o ładunku  $Ze$  mają energie  $E_D = -Z^2e^4m_e/2\hbar^2\epsilon^2n^2$ . Ponieważ masa dziury jest na ogół nieujemna, więc  $\mu \leq m_e$ . Wobec tego linia odpowiadająca przejściu elektronu z pasma walencyjnego do stanu podstawowego donoru ( $n = 1$ ) leży poniżej linii podstawowej ekscytonu ( $n = 1$ ). Lampert [2] zwrócił w 1958 r. uwagę, iż w półprzewodnikach mogą występować ekscytony związane na domieszkach albo niedoskonałościach kryształu czyli kompleksy ekscytonowe analogiczne do molekuł wodoru  $H_2$ ,  $H_2^+$  czy  $H^-$ . Haynes [3] w 1960 r. zaobserwował w świeceniu rekombinacyjnym w krzemie linie odpowiadające ekscytonom związanym na neutralnych donorach i akceptorach, a więc analogicznym do molekuły  $H_2$ .

Ekscytonom związanym na donorze odpowiadają linie leżące poniżej linii odpowiadającej przejściu do stanu podstawowego donoru. Thomas i Hopfield [4] badając systematycznie widma ekscytonowe w siarczku kadmu zaobserwowali cały szereg linii leżących poniżej linii ekscytonów w materiale samodzielnym i poniżej linii odpowiadających centrom domieszkowym i zinterpretowali te linie jako pochodzące od ekscytonów związanych.

## 2. Linie ekscytonów związanych w CdS

### a. Struktura CdS

Hopfield i Thomas [5] przede wszystkim zidentyfikowali szczegółowo linie odpowiadające ekscytonom swobodnym w CdS. Siarczek kadmu krystalizuje w sieci wurcytu (zob. rys. 1). Grupa przestrzenna tego kryształu jest  $P6_3mc$ , czyli  $C_{6v}^4$ .

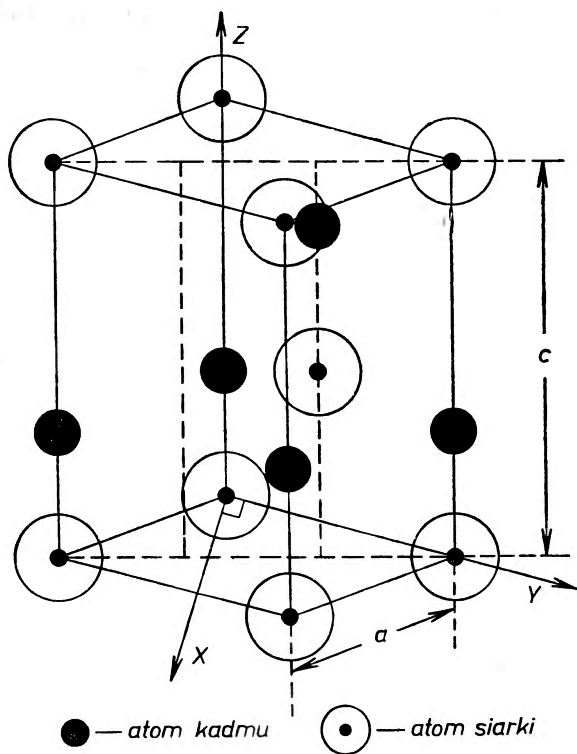
### b. Struktura pasmowa CdS

Symetrię pasm elektronowych w półprzewodnikach tego typu analizowali Birman [6] i inni [7]—[11]. Analiza ta odegrała zasadniczą rolę w interpretacji wyników obserwacji optycznych [12], [13] i doprowadziła do ustalenia modelu struktury pasm w CdS w pobliżu przerwy wzbronionej.

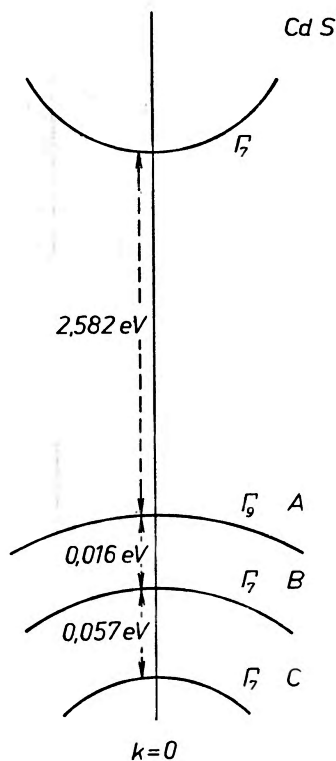
W CdS ekstrema pasm walencyjnych i przewodnictwa są w centrum strefy Brillouina (zob. rys. 2). Minimum pasma przewodnictwa jest sferycznie symetryczne, tzn. typu  $s$ , należy do reprezentacji nieprzywiedlnej  $\Gamma_7$  grupy podwójnej wurcytu. Pasma walencyjne typu  $p$  ma swe trzy podpoziomy rozszczerzone w  $\mathbf{k} = 0$  przez oddziaływanie spin-orbitalne i przez pole krystaliczne. Wierzchołek pasma walencyjnego, zwanego pasmem  $A$ , o symetrii  $\Gamma_7$  typu  $p$  leży 2,582 eV poniżej dna pasma przewodnictwa. Niżej o 0,016 eV leży pasmo

zwane  $B$ , o symetrii  $\Gamma_7$  typu  $s$ , od niego niżej o  $0,057$  eV pasmo zwane  $C$  o symetrii  $\Gamma_7$ .

Reguły wyboru dla promieniowania dipolowego pokazują, że wierzchołek pasma walencyjnego daje ekscytony, zwane przez Hopfielda i Thomasa ekscy-



Rys. 1. Komórka jednostkowa CdS zawiera dwie molekuly CdS. Atomy siarki oznaczone są większymi kólkami, atomy kadmu mniejszymi pełnymi



Rys. 2. Schemat ekstremów pasm w środku strefy CdS

tonami typu  $A$ , dla których czynne jest tylko światło o wektorze elektrycznym spolaryzowanym prostopadle do osi  $c$  kryształu ( $E \perp c$ ). Pasma  $B$  i  $C$  są czynne w obu stanach polaryzacji. Dla najniższych liczb kwantowych  $n = 1, 2, \dots$  stany ekscytonu  $A$  są więc wyraźnie widoczne przy  $E \perp c$ , a stany ekscytonu  $B$  i  $C$  w obu stanach polaryzacji.

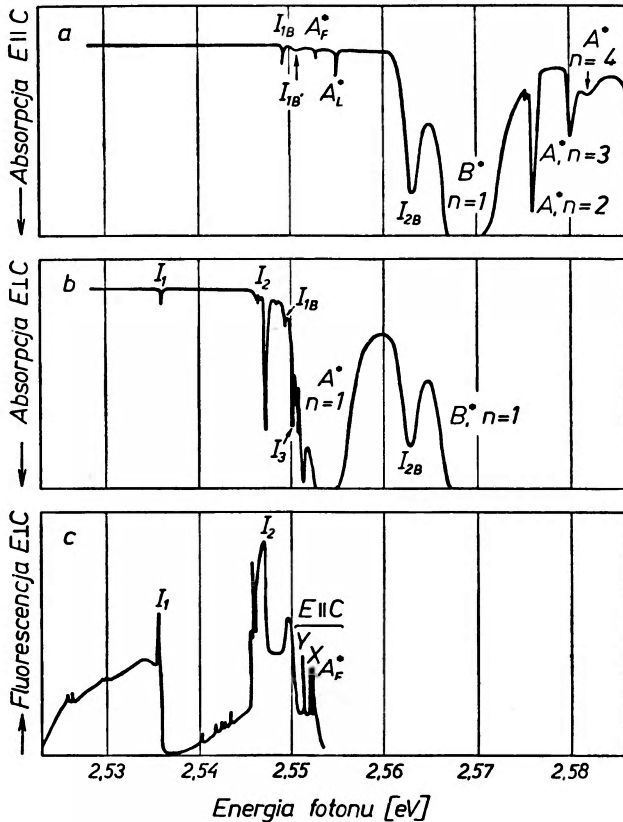
### c. Linie ekscytonów związanych

Kryształy CdS używane przez Thomasa i Hopfielda [4] były nadzwyczaj czyste. Niemniej jednak znajdowały się w nich domieszki w ilości około  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  oraz niedoskonałości, i we wszystkich próbkach obserwowane były linie, które trzeba było przypisać ekscytonom związanym (zob. rys. 3). Położenia tych linii podaje tablica I.

Najpewniejszą interpretację uzyskały linie następujące.

Prawie wszystkie próbki wykazywały słabą izolowaną linię  $I_1$ . Bliżej linii ekscytonu swobodnego widoczna jest w  $E \perp c$  grupa linii  $I_2$ , zwykle silniejszych niż  $I_1$  i różniących się w różnych próbkach.

W kryształach, w których tło absorpcji z ogona ekscytonu  $A$  jest dostatecznie słabe, widać linię  $I_3$ , którą można wzmocnić podświetlając kryształ



Rys. 3. Schematyczny wykres linii obserwowanych w pobliżu krawędzi absorpcji międzypasmowej w CdS w temperaturze  $1,6^\circ \text{K}$ . Linie ekscytonów swobodnych oznaczono gwiazdką. Wysokość niektórych linii została przedstawiona w zmienionej skali [4]

światłem podczerwonym, podczas gdy linie  $I_1$  i  $I_2$  przy tym podświetleniu zostają osłabione.

Powyżej ekscytonu  $A$ , ale tuż poniżej ekscytonu  $B$ , leży linia czynna w obu polaryzacjach tak jak linia ekscytonu  $B$ , wypada ją nazwać  $I_{2B}$ . W absorpcji w świetle spolaryzowanym  $E \parallel c$  występują dwie linie  $I_{1B}$  i  $I'_{1B}$  odpowiadające ekscytonowi  $B$  związanemu z centrum odpowiedzialnym za linię  $I_1$ . Poniżej linii  $I_1$  obserwuje się we fluorescencji linie, które różnią się od  $I_1$  i  $I_2$  o energie znanych w CdS fononów. W niskich temperaturach nie ma odpowiadających tym liniom linii absorpcyjnych, co potwierdza ich interpretację jako replik fononowych.

Tablica I

Linie obserwowane w CdS w temperaturze 1,6°K [1], [4]

|            | Polaryzacja     | Energia     |         | Szerokość<br>meV | Poniżej<br>ekscytonu $A$<br>meV | Stan podstawowy  |
|------------|-----------------|-------------|---------|------------------|---------------------------------|--|
|            |                 | $\lambda$ Å | eV      |                  |                                 |  |
| $I_1$      | $E \perp c$     | 4888,5      | 2,53595 | 0,1              | 17,7                            | Neutralny akceptor<br>Neutralny donor<br>Neutralny akceptor<br>(ekscyton z pasma $B$ ) |
| $I_2$      | $E \perp c$ np. | 4867,15     | 2,5471  | 0,1              | 6,6                             |  |
| $I_{1B}$   | $E \parallel c$ | 4863,7      | 2,54887 | 0,1              |                                 |  |
| $I_{1B}$   | $E \perp c$     |             | 2,54914 | 0,1              |                                 | Zjonizowany donor<br>Neutralny akceptor<br>(ekscyton z pasma $B$ )                     |
| $I_2$      | $E \perp c$     | 4861,7      | 2,5499  | 0,1              | 3,8                             |  |
| $I_{1B}$   | $E \parallel c$ | 4860,8      | 2,5504  | 0,5              |                                 |  |
| $Y$        | $E \parallel c$ | 4859,1      | 2,55127 | 0,1              | 2,4                             | Ekscyton $\Gamma_6$<br>Ekscyton $\Gamma_8$   |
|            | $E \perp c$     |             |         |                  |                                 |  |
| $X$        | $E \parallel c$ | 4857,6      | 2,55206 | 0,1              | 1,6                             |  |
|            | $E \perp c$     |             |         |                  |                                 | Neutralny donor<br>(ekscyton z pasma $B$ )   |
| $A, n = 1$ | $E \parallel c$ | 4857,0      | 2,5524  | 0,1              |                                 |  |
| $A, n = 1$ | $E \perp c$     | 4854,5      | 2,5537  | 3,5              |                                 |  |
|            | $E \parallel c$ | 4852,9      | 2,55455 |                  |                                 | Neutralny donor<br>(ekscyton z pasma $B$ )   |
| $I_{2B}$   | $E \parallel c$ | 4837,7      | 2,5626  | 1,7              |                                 |  |
|            | $E \perp c$     |             |         |                  |                                 |  |
| $B, n = 1$ | $E \perp c$     | 4826,4      | 2,5686  |                  |                                 | Ekscyton $\Gamma_6$<br>Ekscyton $\Gamma_8$   |
|            | $E \parallel c$ | 4826,1      | 2,5687  | 3,5              |                                 |  |
| $A, n = 2$ | $E \parallel c$ | 4814,21     | 2,57508 | 0,1              |                                 |  |
|            | $E \parallel c$ | 4812,96     | 2,57575 | 0,4              |                                 | Ekscyton $\Gamma_6$<br>Ekscyton $\Gamma_8$   |
| $A, n = 2$ | $E \perp c$     | 4812,9      | 2,5758  | 3,0              |                                 |  |
| $A, n = 3$ | $E \parallel c$ | 4805,46     | 2,57977 | 0,5              |                                 |  |
| $A, n = 4$ | $E \parallel c$ | 4803,28     | 2,58094 | 0,3              |                                 | Ekscyton $\Gamma_6$<br>Ekscyton $\Gamma_8$   |
| $B, n = 2$ | $E \parallel c$ | 4784,9      | 2,59085 | 3,5              |                                 |  |

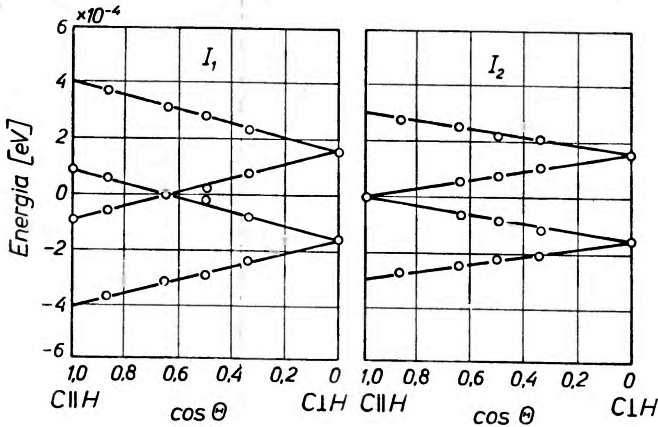
#### d. Rozszczepienie w polu magnetycznym

Thomas i Hopfield [4] obserwowali rozszczepienie linii w polu magnetycznym  $H$  ustawionym pod kątem  $\theta$  do osi  $c$  kryształu.

Rozszczepienie linii  $I_1$  i  $I_2$  było liniowe w polu magnetycznym. Dla kątów  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  każda linia rozszczepia się na cztery składowe (zob. rys. 4). Linie absorpcji rozszczepiają się tak samo jak linie fluorescencji, ale wykazują inną zależność natężenia od temperatury. W temperaturach między 4,2°K i 1,6°K we fluorescencji linie  $I_1$  i  $I_2$  mają natężenie niezależne od temperatury, w absorpcji natomiast obserwuje się różnice natężenia wzrastające w stałej temperaturze ze wzrostem pola i w stałym polu z obniżeniem temperatury. Te wyniki absorpcyjne wskazują, że elektron albo dziura w rozszczepionym stanie podstawowym doznają relaksacji termicznej na skutek oddziaływania spinu z siecią krystaliczną. Przyjmując jednakowe wagi statystyczne poziomów stanu



podstawowego można było ze zmierzonych stosunków natężeń linii w danej temperaturze i polu magnetycznym wyznaczyć termiczną wartość  $g_{\text{term}}$  stosunku gyromagnetycznego w tym stanie. Wyniki są zebrane w tablicy II, w której  $g_u$  i  $g_l$  oznaczają odpowiednio wartości  $g$  w wyższym i niższym stanie. Przy-



Rys. 4. Rozszczepienie linii  $I_1$  i  $I_2$  w polu 31 kG w temperaturze 1,6° K widziane we fluorescencji w funkcji  $\cos \theta$ , gdzie  $\theta$  jest kątem między osią  $c$  kryształu i polem magnetycznym [4]

Tablica II

Czynniki gyromagnetyczne  $g$  i wyniki termalizacji linii. absorpcji  $g_u$  i  $g_l$  odnoszą się do wartości  $g$  w wyższym i niższym stanie odpowiednio

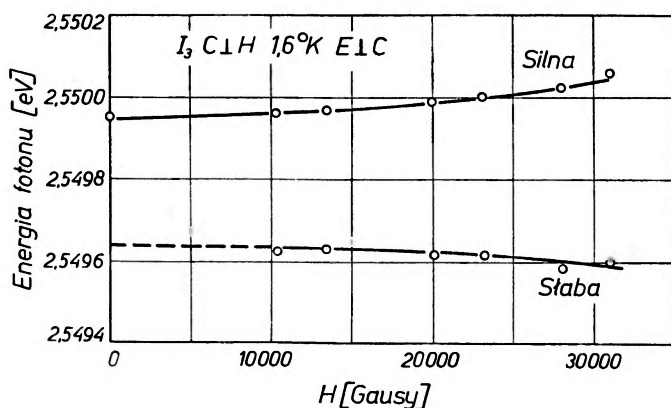
|          |                 |                          |  |
|----------|-----------------|--------------------------|--|
| $I_1$    | $c \parallel H$ | $g = -1,03$              | Składowa linii o wyższej energii silna, zatem $g_u > g_l$                      |
|          | $c \perp H$     | $g = -1,76$              | Obie składowe linii jednakowo silne, zatem $g_l = 0$                           |
| $I_2$    | $c \parallel H$ | $g = -1,76$              | Rozszczepienie nie obserwowane, zatem $g_u = g_l$                              |
|          | $c \perp H$     |                          | Składowa linii o wyższej energii silna, zatem $g_l > g_u$                      |
| $I_3$    | $c \parallel H$ | $g_{\text{eff}} = -1,74$ | Rozszczepienie nie obserwowane   |
|          | $c \perp H$     |                          | Rozszczepienie w zerowym polu 0,31 meV<br>Nie ma termalizacji, zatem $g_l = 0$ |
| $I_{1B}$ | $c \parallel H$ | $g = -2,07$              | Składowa linii o wyższej energii słaba, zatem $g_u > g_l$                      |
|          | $c \perp H$     |                          | $g_{\text{eff}} = -1,8$  |

porządkowanie było możliwe na podstawie modelu opisanego w § 2  $g$  i zilustrowanego na rys. 9 i 10.

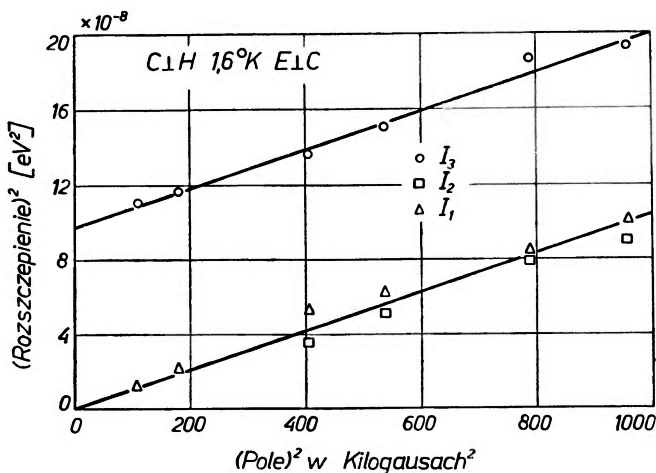
Liniowe z polem rozszczepienie linii  $I_1$  i  $I_2$  wskazuje, że zarówno w stanie wzbudzonym, jak i podstawowym istnieje tylko jeden niesparowany spin. Wobec tego są to stany ekscytonów związanych na neutralnych donorach albo akceptorach. Wartości czynnika  $g$  w stanie podstawowym wskazują, że  $I_1$  odpowiada akceptorom, a  $I_2$  donorom.

Linia  $I_3$  obserwowana jest tylko w absorpcji w kryształach wysokiej jakości. Rozszczepienie w polu magnetycznym tej linii dla  $c \parallel H$  jest zbyt nikłe, by je

zauważyć, co wskazuje, iż czynniki  $g$  elektronu i dziury w stanie wzbudzonym są sobie równe. Dla  $e \perp H$  linia rozszczepia się nieliniowo z natężeniem pola z tym, że składowa o niższej energii, wzbroniona bez pola, jest widoczna dopiero w polu powyżej 10 kG (zob. rys. 5). Składowa o wyższej energii jest silniejsza.



Rys. 5. Rozszczepienie linii  $I_3$  w polu magnetycznym  $H \perp c$  obserwowane w absorpcji jako funkcja natężenia pola [4]

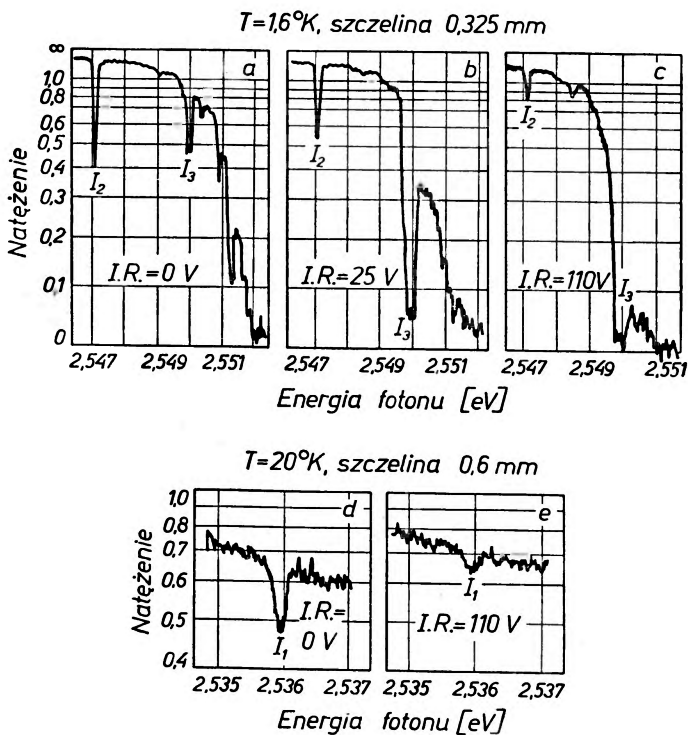


Rys. 6. Kwadrat rozszczepienia linii  $I_1$ ,  $I_2$  i  $I_3$  w zależności od kwadratu natężenia pola magnetycznego. Wszystkie proste mają to samo nachylenie, które daje wartość czynnika  $g$  elektronu [4]

W zerowym polu rozszczepienie linii ma wartość  $3,1 \times 10^{-4}$  eV. Istnieniem tego nie znikającego z polem rozszczepienia linia  $I_3$  różni się od linii  $I_1$  i  $I_2$  (zob. rys. 6). Natężenie linii  $I_3$  nie zmienia się z temperaturą. Stąd wniosek, że  $g_{\text{term}} = 0$ . Linia  $I_3$  musi więc pochodzić z centrum zjonizowanego, ponieważ w stanie wzbudzonym ma ona rozszczepienie w zerowym polu pochodzące z oddziaływania  $j$ - $j$  momentów niesparowanego elektronu i niesparowanej dziury.

## e. Wpływ światła podczerwonego

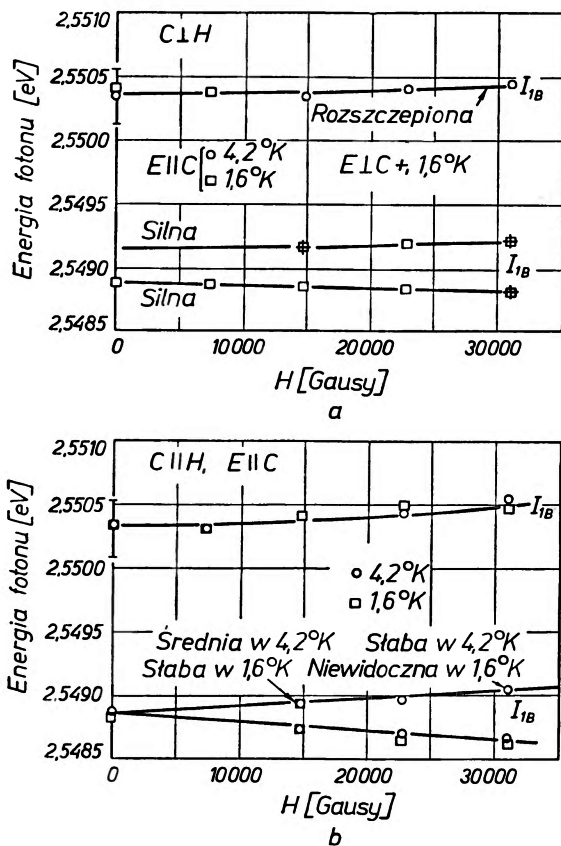
Powyższa interpretacja linii potwierdzona jest także przez argumenty następujące. Kryształy CdS były typu  $n$  częściowo skompensowane. Takie kryształy zawierają neutralne i zjonizowane donory, o energii wiązania około 0,032 eV oraz zjonizowane akceptory o energii wiązania około 0,5 eV. W możliwie czystych kryształach w niskich temperaturach oświetlenie kryształu



Rys. 7. Mikrofotogramy wygaszania linii  $I_1$  i  $I_2$  i wzmacniania linii  $I_3$  światłem podczerwonym. „I.R volt“ oznacza napięcie źródła światła podczerwonego. Podana jest szerokość szczeliny monochromatora [4]

światłem o energii równej przerwie wzbronionej generuje wolne dziury i elektrony, które reagują odpowiednio ze zjonizowanymi akceptorami i donorami tworząc dłużej żyjące centra neutralne. Równocześnie z tym światłem oświetlano kryształ światłem podczerwonym o energii równej albo nieco większej od energii wiązania akceptorów. Mogło ono uwalniać z neutralnego akceptora dziurę, która mogła anihilować elektron z neutralnego donoru tworząc zjonizowany donor. Tak więc fotony o energii przerwy sprzyjają tworzeniu centrów neutralnych, fotony podczerwone tworzeniu centrów zjonizowanych. Istotnie podczerwień powodowała wygaszanie linii  $I_1$  i  $I_2$  przy równoczesnym wzmożeniu linii  $I_3$  (zob. rys. 7). Wygaszanie linii  $I_2$  nigdy nie było zupełne. Linie  $I_1$  i  $I_2$

można było znowu wzmacniać światłem zielonym o energii trochę niższej niż przerwa wzbroniona, które mogło wynosić elektron ze zjonizowanego akceptora do pasma przewodnictwa tak, aby elektron mógł spaść na zjonizowany donor tworząc centrum neutralne. Te obserwacje z podświetleniem wskazują,



Rys. 8. Rozszczepienie linii  $I_{1B}$  i  $I'_{1B}$  w polu magnetycznym. Linia  $I_{1B}$  dla  $c \perp H$  ma rozszczepienie w zerowym polu i nie wykazuje termalizacji, dla  $c \parallel H$  rozszczepia się liniowo z polem i wykazuje termalizację, przy czym składowa niskoenergetyczna linii jest silniejsza [4]

iż linie  $I_1$  i  $I_2$  odpowiadają ekscytonom związanym na centrach neutralnych, a linia  $I_3$  ekscytonom związanym na centrum zjonizowanym.

Linie  $I_{1B}$  i  $I'_{1B}$  występują w absorpcji przy polaryzacji  $E \parallel c$  i, jak widać z rys. 8, wykazują rozszczepienie  $1,5 \times 10^{-3}$  eV w zerowym polu magnetycznym. Rozszczepienie to pochodzi z oddziaływania  $j-j$  w stanie wzbudzonej dwóch dziur, jednej z pasma  $A$ , drugiej z pasma  $B$ . Linia  $I_{1B}$  widoczna jest też przy  $E \perp c$  o  $0,27 \times 10^{-3}$  eV powyżej linii  $I_{1B}$  widocznej przy  $E \parallel c$ . Linia  $I'_{1B}$  nie jest widoczna przy  $E \perp c$  przede wszystkim z powodu jej znacznej szerokości. Porządkowanie linii  $I_{1B}$  i  $I_1$  temu samemu centrum potwierdza jednakowa zależność wygaszania tych linii od natężenia światła podczerwonego.

W najlepszych obecnie kryształach CdS istnieją zawsze donory jak i akceptory. Donory, Al albo Cl, o energiach wiązania około 0,03 eV, są częściowo kompensowane akceptorami, o energii wiązania ocenianej w ostatnich pracach na około 0,15 eV, przypisywanymi przeważnie lukom kadmowym, ponieważ linie odpowiadające akceptorom są jednakowe w badanych próbkach.

### f. Rozważania symetrii

Identyfikacja stanów ekscytonów związanych na centrach wspomagana jest przez rozważania własności symetrii kryształu i centrów. Struktura wurecytu ma dwie molekuly CdS w komórce jednostkowej. Grupa symetrii punktowej domieszki podstawieniowej w CdS jest  $C_{3v}$ , jej trzy reprezentacje nieprzywiedlne  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  odpowiadają parzystej liczbie elektronów, trzy reprezentacje  $A_4$ ,  $A_5$ ,  $A_6$  grupy podwójnej odpowiadają nieparzystej liczbie elektronów, przy czym  $A_4$  i  $A_5$  są zdegenerowane przez odwrócenie czasu.

Reprezentacje grupy punktowej wurecytu  $\Gamma_1, \dots, \Gamma_9$  rozkładają się na pojedyncze tylko reprezentacje grupy punktowej domieszki. Stany  $A_3$ ,  $A_{45}$  i  $A_6$  mogą mieć czynnik  $g$  różny od zera dla  $H \parallel c$ , stany  $A_3$  i  $A_6$  mają czynnik  $g$  różny od zera dla  $H \perp c$ . Odpowiednie możliwe wartości  $g$  dla stanów grupy punktowej wurecytu są  $g_{\parallel}$  dla  $\Gamma_5$ ,  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_8$  i  $\Gamma_9$  i  $g_{\perp}$  dla  $\Gamma_7$  i  $\Gamma_8$ .

Dipolowe reguły wyboru dla światła spolaryzowanego  $E \parallel c$  są  $\Gamma_i \rightarrow \Gamma_i$  i  $A_i \rightarrow A_i$ , a dla światła spolaryzowanego  $E \perp c$  są

$$\begin{array}{lll}
 A_1 \rightarrow A_3, & \Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5, & \Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_9, \\
 A_2 \rightarrow A_3, & \Gamma_2 \rightarrow \Gamma_5, & \Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8 + \Gamma_9, \\
 A_3 \rightarrow A_1 + A_2 + A_3, & \Gamma_3 \rightarrow \Gamma_6, & \Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8. \\
 A_{45} \rightarrow A_6, & \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_6, & \\
 A_6 \rightarrow A_{45} + A_6, & \Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_6, & \\
 & \Gamma_6 \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5, & 
 \end{array} \quad (3)$$

W przybliżeniu masy efektywnej funkcja falowa elektronu w stanie początkowym przejścia optycznego ma postać  $\psi_i(\mathbf{r}_e)u_{i0}(\mathbf{r}_e)$ , w stanie końcowym  $\psi_f(\mathbf{r}_e)u_{f0}(\mathbf{r}_e)$ , gdzie  $\psi$  oznaczają obwiednie,  $u_0(\mathbf{r}_e)$  periodyczną, z okresem komórki  $\Omega$ , część funkcji Blocha w ekstremum pasma. Ponieważ obwiednia jest funkcją wolno zmienną, element macierzowy przejścia optycznego może być przybliżony przez iloczyn całki nakładania funkcji obwiednich i elementu optycznego międzypasmowego

$$\int \psi_f^*(\mathbf{r})u_{f0}^*(\mathbf{r})\mathbf{p}\psi_i(\mathbf{r})u_{i0}(\mathbf{r})d^3r = \int \psi_f^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})d^3r \frac{1}{\Omega} \int u_{f0}^*(\mathbf{r})\mathbf{p}u_{i0}(\mathbf{r})d^3r. \quad (4)$$

To przybliżenie pozwala spodziewać się znacznych wartości elementów optycznych i podobnie znacznych wartości czynnika  $g$  wtedy, kiedy odpowiednie elementy międzypasmowe mają duże wartości.

Tak więc w prostym przypadku słabo związanych stanów domieszkowych położonych w pobliżu ekstremów pasm w centrum strefy rozsądne jest opisywać te stany raczej jako przynależne do grupy punktowej kryształu niż do grupy domieszki. Opis taki daje właściwą degenerację stanów.

#### g. Schemat przejść ekscytonów związanych w CdS

Thomas i Hopfield [4] zestawili wyniki swoich rozważań nad ekscytonami związanymi w postaci schematów reprodukowanych na rys. 9 i 10. Na rysunkach  $\oplus$  oznacza zjonizowany donator,  $\ominus$  zjonizowany akceptor, — elektron, + dziurę,  $I_0$  oznacza natężenie absorpcji jednej linii w nieobecności pola magnetycznego. Przejścia optyczne ekscytonów związanych obserwowane w absorpcji wychodzą ze stanu początkowego neutralnego albo zjonizowanego donoru czy akceptora do stanu końcowego, w którym ekscyton jest związany na jednym z tych centrów; w emisji role początkowych i końcowych stanów są zamienione. W kompleksie, który zawiera dwie dziury albo dwa elektrony identyczne, symetria przestrzenna stanu podstawowego wymaga antysymetrycznej funkcji falowej identycznych cząstek (zob. rys. 9).

Czynnik  $g$  elektronu jest izotropowy  $g_e$ , ponieważ stan elektronu  $\Gamma_7$  jest typu  $s$ . Dla dziury z pasma  $A$  czynnik  $g = g_h \cos \theta$  jest anizotropowy i znika dla pola magnetycznego prostopadłego do osi  $c$ . Poza tym będzie on zależny od stanu związania dziury, ponieważ w stanie związanym mieszają się przyczynki różnych podpoziomów walencyjnych. Stan ekscytonu związanego na donorze zjonizowanym jest stanem dwóch nośników, dziury i elektronu, i jako stan dwucząstkowy opisany jest przez reprezentacje  $\Gamma_5$  i  $\Gamma_6$  występujące w rozkładzie funkcji falowej będącej iloczynem funkcji sferycznie symetrycznej obwiedni  $\Gamma_1$ , funkcji elektronu z pasma przewodnictwa  $\Gamma_7$  i dziury z pasma walencyjnego  $\Gamma_9$ ,

$$\Gamma_1 \times \Gamma_7 \times \Gamma_9 = \Gamma_5 + \Gamma_6. \quad (5)$$

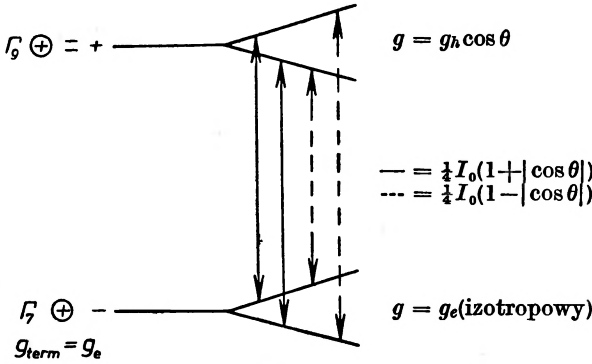
Współdziałanie magnetyczne albo  $j$ - $j$  elektronu i dziury można wyrazić przez efektywne pole magnetyczne  $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \hat{g}_h \mathbf{J}$  o wartości  $\Delta$ , jakie dziura przyczynia do pola magnetycznego zewnętrznego  $\mathbf{H}$ . Spin elektronu w jednostkach  $\hbar$  ma wartość  $|\mathbf{S}| = \frac{1}{2}$ . Energia elektronu i dziury w polu magnetycznym jest  $\frac{1}{2} H g_h |\cos \theta| \pm \frac{1}{2} |H_{\text{eff}}|$ , gdzie

$$|H_{\text{eff}}| = |\hat{g}_h \mathbf{J} \pm g_e \mathbf{H}| = [\Delta^2 + (g_e H)^2 \pm 2g_e H \Delta |\cos \theta|]^{1/2}. \quad (6)$$

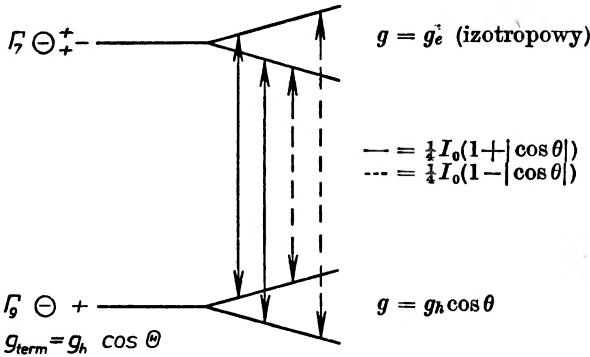
Cztery możliwe ustawienia spinu elektronu i dziury w polu magnetycznym dają cztery możliwe poziomy energii (zob. rys. 9c).

$$\begin{aligned} E_2 &= \frac{1}{2} H g_h |\cos \theta| + \frac{1}{2} [\Delta^2 + (g_e H)^2 - 2g_e H \Delta |\cos \theta|]^{1/2}, \\ E_1 &= -\frac{1}{2} H g_h |\cos \theta| + \frac{1}{2} [\Delta^2 + (g_e H)^2 + 2g_e H \Delta |\cos \theta|]^{1/2}, \\ E_3 &= \frac{1}{2} H g_h |\cos \theta| - \frac{1}{2} [\Delta^2 + (g_e H)^2 - 2g_e H \Delta |\cos \theta|]^{1/2}, \\ E_4 &= -\frac{1}{2} H g_h |\cos \theta| - \frac{1}{2} [\Delta^2 + (g_e H)^2 + 2g_e H \Delta |\cos \theta|]^{1/2}. \end{aligned} \quad (7)$$

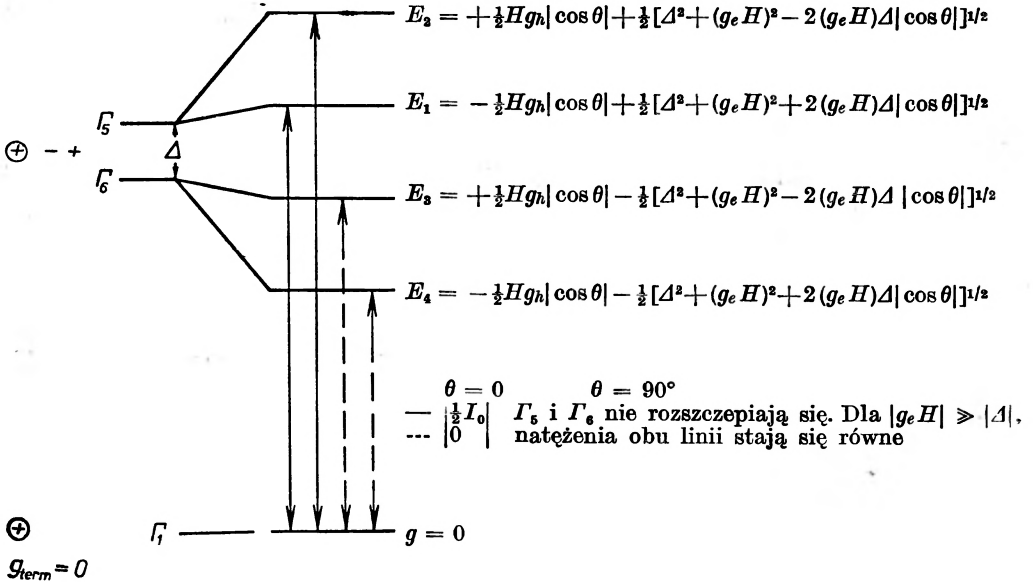
a — neutralny donor, obserwowana linia  $I_2$



b — neutralny akceptor, obserwowana linia  $I_1$

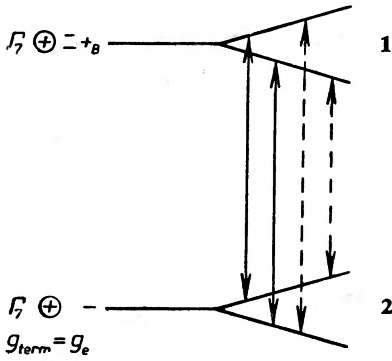


c — donor naładowany, obserwowana linia  $I_3$



Rys. 9. Schemat poziomów energii kompleksów z dziurą pochodzącą z pasma walencyjnego  $\Delta$  [4]

a — neutralny donator, obserwowana linia  $I_{2B}$



$$1. g = [g^2 h_{||B} \cos^2 \theta + g^2 h_{\perp B} \sin^2 \theta]^{1/2}$$

$$2. g = g_e \text{ (izotropowy)}$$

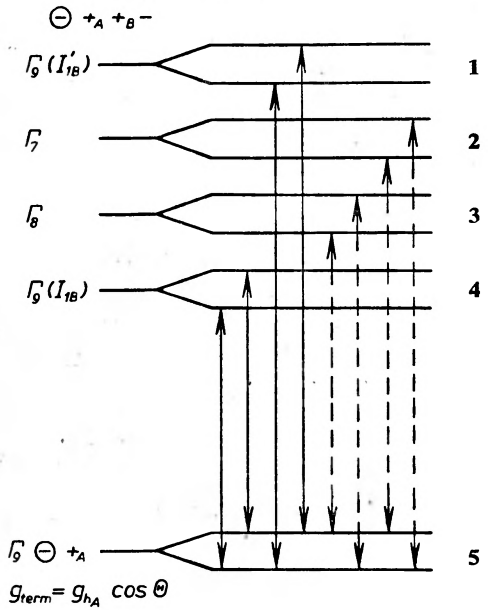
dla  $\theta = 0$

— obserwowana w  $E||c$

--- obserwowana w  $E\perp c$

dla  $0 < \theta < 90^\circ$  cztery przejścia obserwowane w obu polaryzacjach

b — neutralny akceptor, linie  $I_{1B}$  i  $I'_{1B}$



$$1. g = g'_0 \cos \theta; g'_0 \approx g_{h_A} - g_{h_B} || + g_e$$

$$2. g = (A \cos^2 \theta + B \sin^2 \theta)^{1/2}$$

$$3. g = (A \cos^2 \theta + B \sin^2 \theta)^{1/2}$$

$$4. g = g_0 \cos \theta, g_0 \approx g_{h_A} + g_{h_B} || - g_e$$

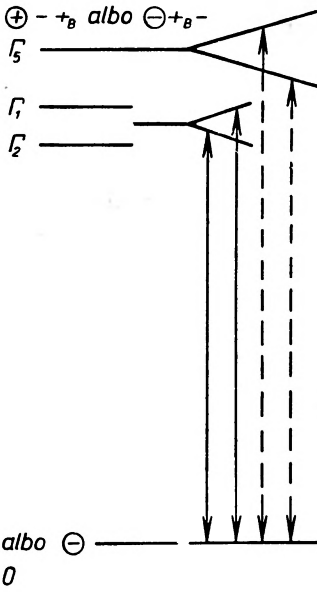
$$5. g = g_{h_A} \cos \theta$$

— obserwowane w  $E||c$ , dla  $\theta = 0$

--- obserwowane w  $E\perp c$

dla  $\theta = 90^\circ$ , stany mieszają się z  $I_7$  lub  $I_8$  z efektywnym  $g \approx g_e$

c — zjonizowany donator albo akceptor, nie obserwowane



$$g = (g_{h||B} + g_e) \cos \theta$$

dla  $\theta = 0$

— obserwowalne w  $E||c$  (dla  $H||c$ )

--- obserwowalne w  $E\perp c$  (dla  $H||c$ )

Rys. 10. Schemat poziomów energii kompleksów z dziurami pochodzącymi z pasm walencyjnych A i B [4]



Analogiczny schemat podali Thomas i Hopfield dla ekscytonów z dziurą z drugiego pasma walencyjnego, pasma  $B$ , których stany leżą około 0,016 eV powyżej odpowiadających im stanów ekscytonu z pierwszego pasma walencyjnego (zob. rys. 10). W niskich temperaturach ekscytony z pasma  $B$  mogą być obserwowane tylko w absorpcji.

Przypadek ekscytonu związanego na neutralnym donorze jest analogiczny do schematu na rys. 9 z tą tylko różnicą, iż teraz przejścia są dozwolone dla obu polaryzacji.

Przypadek naładowanego donoru komplikuje się przez możliwość występowania dwóch rozszczepień w znikającym polu, ponieważ możliwe są trzy stany,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  i  $\Gamma_5$ , wynikające z rozkładu funkcji falowej kompleksu

$$\Gamma_1 \times \Gamma_7 \times \Gamma_7 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_5. \quad (8)$$

Stany  $\Gamma_1$  i  $\Gamma_2$  mają w niektórych półprzewodnikach, jak np. ZnO, znikome rozszczepienie i  $\Gamma_1$  daje linię rozszczepiającą się w  $H \parallel c$  liniowo.

Przypadek neutralnego akceptora jest najbardziej złożony. W przypadku ekscytonów związanych na neutralnych donorach albo akceptorach z obu dziurami z pasma  $A$  dwie jednakowe cząstki muszą być w stanie antysymetrycznym, któremu odpowiada zerowy wypadkowy moment pędu. Natomiast ekscytony swobodne, ekscytony związane na donorach zjonizowanych oraz ekscytony z pasma  $B$  związane na akceptorach z pasma  $A$  wykazują rozszczepienie na skutek sprzężenia  $j$ - $j$ . Dla tych ostatnich można napisać symbolicznie funkcje falowe w postaci

$$\begin{aligned} \Gamma_9: & [(x+iy)\uparrow][(x+iy)\downarrow + az\uparrow][\downarrow], \\ \Gamma_8: & [(x+iy)\uparrow][(x+iy)\downarrow + az\uparrow][\uparrow], \\ \Gamma_7: & [(x+iy)\uparrow][(x-iy)\uparrow + az\downarrow][\downarrow], \\ \Gamma_6: & [(x+iy)\uparrow][(x-iy)\uparrow + az\downarrow][\uparrow]. \end{aligned} \quad (9)$$

Pierwszy czynnik oznacza funkcję falową dziury w pasmie walencyjnym  $A$ , drugi funkcję dziury w pasmie walencyjnym  $B$ , trzeci elektronu w pasmie przewodnictwa. Strzałki oznaczają stany spinu. Ponieważ dwie dziury pochodzą z dwóch różnych pasm, ich spiny mogą być ustawione dowolnie. Istnieją więc bez pola cztery możliwe poziomy różniące się o energie oddziaływania  $j$ - $j$  elektronu z dziurą oraz dziur między sobą.

Obserwowane szerokości linii  $I_{2B}$  i  $I'_{1B}$  są znacznie większe niż szerokości linii  $I_2$  i  $I_1$ , co tłumaczy się możliwością przejść dziury z pasma  $\Gamma_7$  do pasma  $\Gamma_9$  z emisją fononu. Przejście dziury  $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_9$  można symbolicznie napisać w postaci

$$[(x+iy)\downarrow + az\uparrow] \rightarrow (x-iy)\downarrow. \quad (10)$$

Przejściu temu towarzyszy zmiana składowej momentu pędu wokół osi  $z$  o 2. Przejście takie dla dziury swobodnej jest spowolnione o tyle, że emitowany

fonon ma zgodnie z zachowaniem energii i pędu małą energię. Dla dziury związanej emitowany fonon ma energię około 0,016 eV i proces jest szybszy. Skracając czas życia dziury i powoduje poszerzenie linii do paru milielektronwoltów. Linia  $I_{1B}$  nie doznaje poszerzenia przez ten mechanizm, ponieważ pochodzi ze stanu wzbudzonego, w którym dwie dziury mają momenty orbitalne antyrównoległe i dziura  $\Gamma_7$  nie może przejść w  $\Gamma_9$ , ponieważ w  $\Gamma_9$  odpowiedni stan jest już przez dziurę zajęty. Linia  $I'_{1B}$  pochodzi ze stanu wzbudzonego, w którym dwie dziury mają momenty orbitalne równoległe do siebie i do osi  $c$ .

Zbierając rozważania wynikające z symetrii kompleksów, obserwowanych rozszczepień zeemanowskich, termalizacji, podświetlenia i szerokości linii można zidentyfikować linie  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$ ,  $I_{1B}$ ,  $I'_{1B}$  i  $I_{2B}$ .

Linia  $I_1$  pochodzi z neutralnego akceptora. Jej liniowe rozszczepienie Zeemana wskazuje na jeden spin w stanie podstawowym i wzbudzonym. Dla  $c \perp H$  widmo absorpcji nie doznaje termalizacji czyli stan podstawowy ma  $g = 0$ . Dla  $c \parallel H$   $g_{\text{term}} \neq 0$ . Wskazuje to na istnienie dziury z pasma  $A$  w stanie podstawowym, stanie neutralnego akceptora. Stan wzbudzony jest kompleksem akceptora z ekscytonem, obie dziury mają spiny w stanie antysymetrycznym, czynnik  $g$  stanu wzbudzonego jest izotropowym czynnikiem  $g$  elektronu. Na rys. 4 linie wewnętrzne dają  $|g_e - g_h|$ , linie zewnętrzne  $|g_e + g_h|$ . Z rysunku tego można odczytać, że

$$g_e \pm g_h = g_{e0} \pm g_{h\parallel} \cos \theta$$

gdzie  $g_e = -1,76$  jest izotropowym czynnikiem  $g$  elektronu w kompleksie  $\ominus_+^+$ , a  $g_{h\parallel} = -2,76$  jest czynnikiem  $g$  neutralnego akceptora dla  $c \parallel H$ . Dla  $c \parallel H$  w niskich temperaturach linia absorpcyjna o wyższej energii jest silniejsza niż linia o niższej energii, ponieważ dziury gromadzą się na niższym z dwóch możliwych poziomów stanu podstawowego, mającego większą wartość czynnika  $g$  niż stan wzbudzony.

Istnienie jednej tylko linii zachowującej się jak  $I_1$  świadczy o istnieniu jednego tylko rodzaju akceptora. Ponieważ linia  $I_1$  jest taka sama we wszystkich próbkach, akceptorem jest prawdopodobnie luka kadmowa. Energia wiązania ekscytonu na neutralnym akceptorze wynosi około 18 meV. Linia  $I_2$  pochodzi z neutralnego donoru. Jej liniowe rozszczepienie Zeemana wykazuje dla  $c \perp H$  termalizację absorpcji, co dowodzi istnienia elektronu w stanie podstawowym. Z rys. 4 odczytujemy, że czynnik  $g$  dziury w kompleksie  $\oplus \square +$  ma wartość  $g = -1,7$ . Czynnik  $g$  donoru jest  $-1,71$ , co powoduje znikanie rozszczepienia linii  $I_2$  dla  $c \parallel H$ . Dla  $c \perp H$  linia o wyższej energii jest silniejsza, zgodnie z większą wartością czynnika  $g$  w stanie podstawowym niż w stanie wzbudzonym, w którym  $g = 0$ .

Tak więc czynnik  $g$  elektronu jest izotropowy i niezależny od stanu wiązania. Czynnik  $g$  dziury jest anizotropowy i zależy od stanu wiązania: dziura swobodna, jak wynika z pomiarów rozszczepienia magnetycznego stanów wzbudzonych ekscytonu swobodnego [5], ma wartość  $g = -1,15$ , w kompleksie  $\oplus \square +$  ma wartość  $-1,7$ , na akceptorze  $-2,76$ .

Obserwuje się kilka linii  $I_2$ , pochodzą one z różnych donorów mających różne energie wiązania. Energia wiązania ekscytonu do neutralnego donoru wynosi około 7 meV.

Linia  $I_3$  pochodzi ze zjonizowanego donoru. Wskazuje na to jej położenie o 3,8 meV poniżej ekscytonu swobodnego. Ekscyton swobodny ma energię wiązania 29 meV, donor energię wiązania około 32 meV. Linia  $I_3$  leży więc  $29 + 3,8 = 32,8$  meV poniżej krawędzi absorpcji międzypasmowej. Ponieważ energia wiązania akceptora jest około 0,4 eV, linia  $I_3$  nie może pochodzić z ekscytonu związanego na zjonizowanym akceptorze, bo musiałaby leżeć co najmniej 0,4 eV poniżej krawędzi absorpcji. Zjonizowany donor plus ekscyton może być rozpatrywany jako neutralny donor plus dziura. Energia wiązania dziury na neutralnym donorze jest mała, wynosi około 0,8 meV. Rozszczepienie między stanami  $\Gamma_5$  i  $\Gamma_6$  w zerowym polu spowodowane jest oddziaływaniem  $j$ - $j$  dziury i elektronu. Rozszczepienie poziomów w polu  $H \perp c$  odpowiada wartości czynnika  $g = 1,74$ , co zgadza się z wartością  $g$  dla elektronu. Dla  $c \parallel H$  stan  $\Gamma_6$  nie jest obserwowalny. Stan  $\Gamma_5$  rozszczepiałby się liniowo z czynnikiem  $g = |g_e - g_{h\uparrow}|$ , który w tym kompleksie jest bliski zeru, tak iż rozszczepienia nie obserwuje się.

Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na fakt, że kompleks trójcząstkowy w rodzaju ekscytonu związanego na zjonizowanym donorze wykazuje tak daleko idące podobieństwa do molekuly zjonizowanej wodoru  $H_2^+$ , iż zaobserwowano drgania dziury względem centrum donorowego analogiczne do drgań dwóch protonów w molekule  $H_2^+$ . Reynolds, Litton i Wheeler [14] obserwowali w CdS w temperaturze 1,2° K kilkanaście linii zbiegających się ze wzrastającą energią do granicy, którą była linia ekscytonu swobodnego  $\Gamma_6$  (4857 Å). Collins, Litton i Reynolds [15] zinterpretowali te linie przybliżając energię potencjalną oscylacji przez potencjał Morse'a. Dobierając dwa parametry tego potencjału uzgodnili 14 poziomów zbieżnych do poziomu ekscytonu swobodnego  $\Gamma_6$  i 11 zbieżnych do poziomu  $\Gamma_5$  (4852,9 Å). Pewne linie nie były obserwowane w doświadczeniach fluorescencyjnych, ponieważ są słabe, a wypadają w zakresie wysokiej absorpcji kryształu. Różnica między poziomami oscylacyjnymi z liczbą kwantową  $n = 0$ , 4861,7 Å i 4865,08 Å, obu pasm jest taka sama jak różnica poziomów ekscytonów swobodnych  $\Gamma_5$  i  $\Gamma_6$ .

Linie  $I_{1B}$  i  $I'_{1B}$  pochodzą z neutralnego akceptora i ekscytonu z dziurą z pasma walencyjnego  $B$ . Różnica położenia linii  $I_{1B}$  i  $I'_{1B}$ , 1,5 meV, jest różnicą energii między stanami o dwóch różnych ustawieniach momentów  $j$  dwóch dziur. Te dwa ustawienia razem z dwoma możliwymi ustawieniami spinu elektronu dają cztery stany, z tym że oddziaływanie elektronu z dziurą jest mniejsze niż oddziaływanie między dziurami, wynosi, jak widać z rys. 8 (b), 0,27 meV. Zgadza się to z wartością wyznaczoną z porównania położenia linii  $I_{1B}$  przy  $E \parallel c$  i przy  $E \perp c$  dla  $H = 0$ . Efektywna wartość  $g$  dla  $H \perp c$  jest  $-1,8$ . Dla  $c \parallel H$   $g = -2,07$ . Stan podstawowy linii  $I_{1B}$  jest neutralnym akceptorem z dziurą z pasma walencyjnego  $A$  i wobec tego dla  $c \perp H$  nie zachodzi, a dla

$c||H$  zachodzi termalizacja absorpcji. Linia  $I'_{1B}$  ma odwrotne efekty termalizacyjne niż linia  $I_{1B}$ . Linia  $I_{2B}$  powstaje z neutralnego donoru i ekscytonu z pasma walencyjnego  $B$ .

Reasumując powiemy, że badanie rozszczepienia linii w polu magnetycznym pozwala rozróżnić ekscytony związane na neutralnych donorach, neutralnych akceptorach i zjonizowanych donorach przez obserwację czy w absorpcji stan podstawowy ma elektron, dziurę, czy też nie ma spinu wypadkowego. Termalizacja w stanie podstawowym spinu w polu magnetycznym w niskich temperaturach dostarcza argumentów dla rozróżnienia tych przypadków.

Podobna analiza widm ekscytonów związanych była przeprowadzona dla tlenku cynku ZnO [16].

*Abstract:* The observation and interpretation by Thomas and Hopfield of the bound exciton complexes in CdS is described.

#### Literatura

- [1] D. C. Reynolds, C. W. Litton, T. C. Collins, *Phys. Status Solidi*, **9**, 645 (1965); *ibid.* **12**, 3 (1965).
- [2] M. A. Lampert, *Phys. Rev. Letters*, **1**, 450 (1958).
- [3] J. R. Haynes, *Phys. Rev. Letters*, **4**, 361 (1960).
- [4] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **128**, 2135 (1962).
- [5] J. J. Hopfield, D. G. Thomas, *Phys. Rev.*, **122**, 35 (1961).
- [6] J. L. Birman, *Phys. Rev.*, **114**, 1490 (1959); *ibid.* **115**, 1493 (1959).
- [7] R. C. Casella, *Phys. Rev.*, **114**, 1514 (1959).
- [8] E. I. Rashba, W. I. Sheka, *Fiz. Tverdogo Tela Suppl.*, **2**, 162 (1959).
- [9] M. L. Glasser, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 229 (1959).
- [10] G. E. Pikus, *Žur. Eksper. Teor. Fiz.*, **41**, 1507 (1961).
- [11] M. Balkanski, J. des Cloizeaux, *J. Phys. Radium*, **21**, 825 (1961).
- [12] A. Lempicki, *Phys. Rev. Letters*, **2**, 155 (1959).
- [13] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **116**, 573 (1959).
- [14] D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. G. Wheeler, *Physics of Semiconductors, Proceedings of the 7th International Conference*, Paris 1964, Dunod et Co., Paris 1964, p. 739.
- [15] T. C. Collins, C. W. Litton, D. C. Reynolds, *Physics of Semiconductors, Proceedings of the 7th International Conference*, Paris 1964, Dunod et Co., Paris 1964, p. 745.
- [16] Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, D. C. Reynolds, *Phys. Rev.*, **143**, 512 (1966).

*Jarosław Piasecki*

Katedra Metod Matematycznych Fizyki  
Uniwersytet Warszawski

## Model Lenza-Isinga

### The Lenz-Ising Model

#### I. Wstęp

Powstanie modelu Lenza-Isinga wiąże się z próbą opisu własności magnetycznych ferromagnetyków w ramach mechaniki statystycznej. Zasadnicza idea modelu została sformułowana w roku 1920 przez Lenza (1888—1957) [1]. Wskazał on mianowicie na możliwość opisu zjawiska spontanicznej magnetyzacji przy założeniu, że między atomami tworzącymi kryształ ferromagnetyka występują oddziaływania niemagnetycznego pochodzenia, wyróżniające, jako energetycznie najbardziej korzystne, jedno spośród możliwych położeń momentu magnetycznego danego atomu względem momentów magnetycznych jego najbliższych sąsiadów. Lenz przypuszczał, że dostatecznie silne oddziaływania tego typu mogą prowadzić do uporządkowania momentów magnetycznych atomów ferromagnetyka i w rezultacie do różnego od zera momentu magnetycznego całego kryształu przy nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego. Idee te zostały następnie rozwinięte przez Isinga [2]. W 1925 roku, w swojej rozprawie doktorskiej, Ising przeprowadził dokładną analizę modelu zaproponowanego przez Lenza dla jednowymiarowego łańcucha atomów i wykazał, że w tym przypadku nie występuje przejście fazowe do stanu ferromagnetycznego przy żadnej temperaturze powyżej zera bezwzględnego. Ten negatywny wynik oraz pewne dodatkowe sugestie skłoniły go do odrzucenia modelu, jako nie nadającego się do opisu zjawiska ferromagnetyzmu, również w przypadkach dwu- i trójwymiarowym. Wniosek Isinga okazał się jednak niesłuszny. Modele dwu- i trójwymiarowy opisują bowiem zjawisko spontanicznej magnetyzacji, na co po raz pierwszy wskazał Peierls w roku 1936 [3]. Począwszy od końca lat trzydziestych model Lenza-Isinga stał się przedmiotem nieustannych, intensywnych studiów, trwających aż po dzień dzisiejszy. Historię rozwoju tych badań opracował niedawno Brush [4].

Jedną z podstawowych zalet modelu Lenza-Isinga stanowi jego prostota. Rozpatrywanym układem jest tu kryształ zbudowany z atomów, których spiny, a więc i momenty magnetyczne, mogą zajmować jedynie dwa wzajemnie

przeciwstawne położenia względem pewnego wyróżnionego kierunku w przestrzeni. W szczególności, w obecności zewnętrznego pola magnetycznego możliwe są jedynie dwie orientacje spinów: równoległa względem pola lub antyrównoległa. Atomy poza tym są traktowane jako punktowe cząstki, sztywno związane z węzłami sieci krystalicznej. Tkwi tu założenie, że poza momentem magnetycznym wszelkie inne stopnie swobody atomów nie mają istotnego wpływu na opisywane zjawiska. Logicznie jest więc mówić w tym przypadku po prostu o układzie spinów rozmieszczonych w węzłach sieci o danej geometrii. W celu opisu możliwych konfiguracji układu spinów wiążemy z dowolnym,  $i$ -tym węzłem sieci krystalicznej „zmienną spinową“  $s_i$ , mogącą przyjmować dwie wartości  $+1$  lub  $-1$  odpowiednio do dwóch możliwych orientacji spinu „do góry“ lub „w dół“. W ten sposób w przypadku, gdy całkowita ilość atomów wynosi  $N$ , wybór określonych wartości zmiennych  $s_1, s_2, \dots, s_N$  określa jedną spośród  $2^N$  różnych konfiguracji układu. Czynimy upraszczające założenie, że oddziaływanie występuje jedynie między najbliższymi sąsiadami w kryształ, przy czym energia tego oddziaływania wynosi  $-\varepsilon$  dla spinów równoległych i  $+\varepsilon$  dla spinów antyrównoległych. Tak więc dla spinów zajmujących  $i$ -ty i  $k$ -ty węzły sieci energia oddziaływania  $E_{ik}$  dana jest wzorem

$$E_{ik} = \begin{cases} -\varepsilon s_i s_k & \text{gdy } (ik) \text{ jest parą najbliższych sąsiadów} \\ 0 & \text{w pozostałych przypadkach.} \end{cases} \quad (1)$$

Stała  $\varepsilon$  charakteryzuje siły krótkozasięgowego oddziaływania między najbliższymi sąsiadami, zanedbywalnego dla bardziej odległych względem siebie spinów. W przypadku obecności zewnętrznego pola magnetycznego występuje dodatkowe oddziaływanie, którego energia dla  $i$ -tego spinu wynosi

$$E_i = -\mu H s_i \quad (2)$$

$\mu$  reprezentuje tu wartość momentu magnetycznego atomu, a  $H$  natężenie pola magnetycznego. Zatem wyrażenie na pełną energię układu, odpowiadającą danej konfiguracji spinów  $s_1, s_2, \dots, s_N$ , ma postać

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ik} E_{ik} + \sum_i E_i = -\frac{1}{2} \varepsilon \sum_{\langle ik \rangle} s_i s_k - \mu H \sum_i s_i. \quad (3)$$

Symbol  $\sum_{\langle ik \rangle}$  oznacza, że sumowanie dotyczy jedynie najbliższych sąsiadów.

Zauważmy, że w przypadku  $\varepsilon > 0$  stan o najniższej energii wykazuje całkowite uporządkowanie spinów ( $s_1 = s_2 = \dots = s_N$ ). Oddziaływanie ma więc charakter ferromagnetyczny. O ile jednak  $\varepsilon < 0$ , sytuacja ulega zmianie. Dla dostatecznie słabych pól  $H$  najniższą energię ma stan o maksymalnej ilości par najbliższych sąsiadów typu  $(+1, -1)$ . Jest to przypadek oddziaływania antyferromagnetycznego.

W formalizmie mechaniki kwantowej wyrażeniu (3) na energię układu w naturalny sposób odpowiada następujący operator Hamiltona

$$\hat{\mathcal{H}} = -2\varepsilon \sum_{\langle ik \rangle} \hat{s}_i^z \hat{s}_k^z - 2\mu H \sum_i \hat{s}_i^z$$

$\hat{s}^z$  oznacza tu  $z$ -ową składową operatora spinu w przypadku spinu  $1/2$ . Ponieważ wszystkie operatory, z których zbudowany jest hamiltonian  $\hat{\mathcal{H}}$ , komutują między sobą, więc przy wyborze osi  $z$ , skierowanej zgodnie z kierunkiem pola  $H$ , za oś kwantyzacji, można w zasadzie przejść od operatorów  $\hat{s}_i^z$  do skalarnych zmiennych  $s_i$  powracając do wyrażenia (3). Z punktu widzenia prawidłowego, kwantowego opisu zjawisk magnetycznych, model Lenza-Isinga stanowi więc swoistego rodzaju klasyczne uproszczenie. Pełne oddziaływanie wymiany między sąsiadującymi spinami, które w teorii kwantowej ma postać

$$\hat{\varepsilon} \hat{s}_i^z \hat{s}_k^z = \varepsilon (\hat{s}_i^x \hat{s}_k^x + \hat{s}_i^y \hat{s}_k^y + \hat{s}_i^z \hat{s}_k^z), \quad (4)$$

zostało tu bowiem zredukowane do wyrazu

$$\varepsilon \hat{s}_i^z \hat{s}_k^z.$$

Wypada w tym miejscu wspomnieć, że propozycja opisu zjawiska ferromagnetyzmu, operująca właściwym z punktu widzenia mechaniki kwantowej oddziaływaniem (4) między spinami, powstała w roku 1928, a autorem jej był Heisenberg [5]. Model Heisenberga jest jednak znacznie bardziej skomplikowany od modelu Lenza-Isinga, zaś ten ostatni, pomimo daleko idących uproszczeń, dość dobrze zdaje sprawę z szeregu cech zachowania się rzeczywistych układów fizycznych w obszarze przejścia fazowego. Istnieje też podstawowa rozbieżność we własnościach obydwu modeli w przypadku dwuwymiarowego układu spinów. Dwuwymiarowy model Heisenberga, w przeciwieństwie do modelu Lenza-Isinga, nie wykazuje bowiem przejścia fazowego do stanu ferromagnetycznego (antyferromagnetycznego). Ścisły dowód tego faktu został podany stosunkowo niedawno [6].

Powracając do wyrażenia (3) na pełną energię układu zauważmy, że ta sama jej wartość może odpowiadać różnym konfiguracjom spinów. Przy ustalonej konfiguracji  $s_1, s_2, \dots, s_N$  oznaczmy przez  $N_+$  i  $N_-$  liczby spinów, dla których zmienna  $s$  przyjmuje odpowiednio wartości  $+1$  i  $-1$ , zaś przez  $N_{++}$ ,  $N_{--}$  i  $N_{+-}$  liczby par najbliższych sąsiadów typu  $(+1, +1)$ ,  $(-1, -1)$  i  $(+1, -1)$ . Wówczas, zgodnie z przyjętą formą oddziaływań (1) i (2), energia  $E$  może być wyrażona wzorem

$$E = -\varepsilon(N_{++} + N_{--} - N_{+-}) - \mu H(N_+ - N_-).$$

Z uwagi na związki

$$\begin{aligned} 2N_{++} + N_{+-} &= qN_+ \\ N_{+-} + 2N_{--} &= qN_- \\ N_+ + N_- &= N, \end{aligned} \quad (5)$$

gdzie  $q$  jest liczbą najbliższych sąsiadów dla danej sieci krystalicznej, energia układu przy ustalonym  $N$  zależy jedynie od dwóch niezależnych parametrów. Wybierając za niezależne parametry  $N_-$  i  $N_{+-}$  otrzymujemy

$$E = -\varepsilon(\frac{1}{2}qN - 2N_{+-}) - \mu H(N - 2N_-). \quad (6)$$

Wszelkie informacje na temat własności termodynamicznych modelu Lenza-Isinga zawarte są w jego sumie statystycznej  $Z_N$ , która zgodnie ze wzorem (3) ma postać

$$Z_N = \sum_{s_1, \dots, s_N} \exp \left[ \frac{\varepsilon}{2kT} \sum_{\langle ik \rangle} s_i s_k + \frac{\mu H}{kT} \sum_i s_i \right]. \quad (7a)$$

Wzór (6) prowadzi do innego ważnego przedstawienia sumy statystycznej

$$Z_N = \exp \left[ \frac{N}{kT} \left( \frac{1}{2} q\varepsilon + \mu H \right) \right] \sum_{N_-, N_{+-}} g_N(N_-, N_{+-}) \exp \left( -\frac{2\varepsilon}{kT} N_{+-} - \frac{2\mu H}{kT} N_- \right). \quad (7b)$$

We wzorze (7b)  $g_N(N_-, N_{+-})$  oznacza kombinatoryczny czynnik, który określa dla danej sieci krystalicznej liczbę możliwych konfiguracji odpowiadających ustalonym liczbom  $N_-$  i  $N_{+-}$ . Sumowanie  $\sum_{N_-, N_{+-}}$  dotyczy jedynie tych wartości  $N_-$  i  $N_{+-}$ , które są zgodne z warunkami (5). Poniżej podajemy wzory wyrażające kilka ważnych funkcji termodynamicznych układu za pomocą sumy statystycznej  $Z$

$$\begin{aligned} A &= -kT \ln Z && \text{energia swobodna Helmholtza} \\ U &= -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{A}{kT} \right) && \text{energia wewnętrzna} \\ C &= \frac{\partial}{\partial T} U && \text{ciepło właściwe} \\ M &= -kT \frac{\partial}{\partial H} \left( \frac{A}{kT} \right) && \text{magnetyzacja.} \end{aligned} \quad (8)$$

Zagadnienie zbadania własności sumy statystycznej dla modelu Lenza-Isinga jest w ogólnym przypadku bardzo trudne. Wielki sukces w rozwoju badań nad tym problemem stanowi praca Onsagera z roku 1944 [7], w której, w oparciu o uzyskane proste przedstawienie sumy statystycznej, przeprowadzona została wnikliwa analiza własności modelu w przypadku dwuwymiarowej prostokątnej sieci krystalicznej przy nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego. Jeszcze przed ogłoszeniem wyników Onsagera ukazał się szereg artykułów, w których wypracowano przybliżone metody badania modelu, udowodniono, że suma statystyczna daje się zapisać jako maksymalna wartość własna pewnej macierzy, określono położenie punktu krytycznego oraz uzyskano niektóre ścisłe wyniki ilościowe w przypadku dwuwymiarowym [8]—[15]. Jednakże dopiero pełna, oparta o konkretną postać funkcji termodynamicznych, analiza dwuwymiarowego modelu Lenza-Isinga dostarczyła jednego z nielicznych w fizyce statystycznej przykładów, na których można było prześledzić, w jaki sposób formalizm mechaniki statystycznej opisuje przejście fazowe typu punktu Curie oraz zbadać, przez porównanie ze ścisłymi wynikami,



stosowaniaś przybliżonych metod używanych w teorii układów oddziaływa-  
jących cząstek. Metoda Onsagera, zwana metodą algebryczną, która w ory-  
ginalnym ujęciu była bardzo skomplikowana i operowała zaawansowanymi  
aparatem matematycznym, została w późniejszych latach znacznie uproszczona  
[16]—[19] i zastosowana do dwuwymiarowych sieci krystalicznych innych  
typów. Nie przyniosło to jednak żadnych istotnie nowych rezultatów. Nie-  
zależne podejście do problemu Isinga, zwane metodą kombinatoryczną, roz-  
winęło w roku 1952 Kac i Ward [20]. Korzystali oni z wyników pracy van  
der Waerdena z roku 1941 [9], w której zostało wykazane, że obliczenie  
sumy statystycznej dla modelu Lenza-Isinga można sprrowadzić do rozwiązania  
problemu kombinatorycznego znalezienia liczby sposobów konstrukcji dia-  
gramów okreslonego typu na rozpatrywanej sieci krystalicznej. Jakkolwiek  
Kac i Ward otrzymali to samo wyrażenie na sumę statystyczną co Onsager,  
to jednak metoda ich zawierająca pewne niescisłości [21]. Wyjaśnienie tych  
niescisłości i poprawne matematycznie rozwiązanie kombinatoryczne powstało  
nieco później. Fomysz prawidlowego podejścia do zagadnienia podany został  
przez Feynmana (nie opublikowane). Dowód matematyczny poprawnosił  
tego podejścia nyskał Sherman [21], [22], a uproszczony dowód zawarty  
jest w pracy Burgoyne'a [23]. Wykorzystanie aparatu kwantowej teorii  
pola doprowadziło do jeszcze innej metody rozwiązania dwuwymiarowego  
modelu Lenza-Isinga. Autorami jej są Hurst i Green [24]. Okazało się, że  
zastosowanie teorii form Pfaffa również umożliwia uzyskanie wyniku Ons-  
gera [25]. Nikomu jednak, jak dotąd, nie udało się ściśle rozwiązać dwu-  
wymiarowego zagadnienia Isinga w obecnosi zewnętrznego pola magnetycz-  
nego. Również problem trójwymiarowy pozostaje nie rozwiązany.

Należy w tym miejscu podkreślić, że znaczenie fizyczne modelu Lenza-  
Isinga daleko wykracza poza jego zastosowanie do opisu zjawiska ferromagne-  
tyzmu. W tym ostatnim przypadku, jak widzieliśmy, dokonuje się szeregu  
drastycznych uproszczeń, utrudniających fizyczną interpretację uzyskiwanych  
wyników i czyniących model raczej sztucznym. Jednakże na model Lenza-  
Isinga można spojrzeć z ogólniejszego punktu widzenia i potraktować go jako  
metodę opisu układów, których różne konfiguracje dają się scharakteryzować  
przez podanie sposobu obśadzenia węzłów pewnej sieci krystalicznej o usta-  
lonej geometrii. Należy tu dodać ponadto założenie, że istnieje dwa sposoby  
obśadzenia każdego z węzłów (oczywiście można też rozpatrywać przypadek  
ogólniejszy) oraz że oddziaływanie między obiektami znajdującymi się w wę-  
zlach sieci jest krótkozasięgowo i obejmuje jedynie najbliższych sąsiadów.  
W przypadku, gdy obiektami obśadzającymi są spiny, a dwa możliwe sposoby  
obśadzenia odpowiadają ich dwóm możliwym orientacjom w przestrzeni, otrzy-  
mujemy opisany poprzednio model domeny ferromagnetycznej (lub antyferro-  
magnetycznej). Istnieje jednak poza tym szereg innych możliwości. Obiektami  
obśadzającymi mogą być na przykład atomy dwu typów A i B. Wytępną  
wówczas dwa możliwe sposoby obśadzenia każdego węzła sieci: przez atom  
typu A lub przez atom typu B. W wyniku otrzymanym prosty model do

stosowalność przybliżonych metod używanych w teorii układów oddziaływających cząstek. Metoda Onsagera, zwana metodą algebraiczną, która w oryginalnym ujęciu była bardzo skomplikowana i operowała zaawansowanym aparatem matematycznym, została w późniejszych latach znacznie uproszczona [16]—[19] i zastosowana do dwuwymiarowych sieci krystalicznych innych typów. Nie przyniosło to jednak żadnych istotnie nowych rezultatów. Niezależne podejście do problemu Isinga, zwane metodą kombinatoryczną, rozwinęli w roku 1952 Kac i Ward [20]. Korzystali oni z wyników pracy van der Waerdena z roku 1941 [9], w której zostało wykazane, że obliczenie sumy statystycznej dla modelu Lenza-Isinga można sprowadzić do rozwiązania problemu kombinatorycznego znalezienia liczby sposobów konstrukcji diagramów określonego typu na rozpatrywanej sieci krystalicznej. Jakkolwiek Kac i Ward otrzymali to samo wyrażenie na sumę statystyczną co Onsager, to jednak metoda ich zawierała pewne nieścisłości [21]. Wyjaśnienie tych nieścisłości i poprawne matematycznie rozwiązanie kombinatoryczne powstało nieco później. Pomysł prawidłowego podejścia do zagadnienia podany został przez Feynmana (nie opublikowane). Dowód matematycznej poprawności tego podejścia uzyskał Sherman [21], [22], a uproszczony dowód zawarty jest w pracy Burgoyne'a [23]. Wykorzystanie aparatu kwantowej teorii pola doprowadziło do jeszcze innej metody rozwiązania dwuwymiarowego modelu Lenza-Isinga. Autorami jej są Hurst i Green [24]. Okazało się, że zastosowanie teorii form Pfaffa również umożliwia uzyskanie wyniku Onsagera [25]. Nikomu jednak, jak dotąd, nie udało się ściśle rozwiązać dwuwymiarowego zagadnienia Isinga w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Również problem trójwymiarowy pozostaje nie rozwiązany.

Należy w tym miejscu podkreślić, że znaczenie fizyczne modelu Lenza-Isinga daleko wykracza poza jego zastosowanie do opisu zjawiska ferromagnetyzmu. W tym ostatnim przypadku, jak widzieliśmy, dokonuje się szeregu drastycznych uproszczeń, utrudniających fizyczną interpretację uzyskiwanych wyników i czyniących model raczej sztucznym. Jednakże na model Lenza-Isinga można spojrzeć z ogólniejszego punktu widzenia i potraktować go jako metodę opisu układów, których różne konfiguracje dają się scharakteryzować przez podanie sposobu obsadzenia węzłów pewnej sieci krystalicznej o ustalonej geometrii. Należy tu dodać ponadto założenie, że istnieją dwa sposoby obsadzenia każdego z węzłów (oczywiście można też rozpatrywać przypadek ogólniejszy) oraz że oddziaływanie między obiektami znajdującymi się w węzłach sieci jest krótkozasięgowe i obejmuje jedynie najbliższych sąsiadów. W przypadku, gdy obiektami obsadzającymi są spiny, a dwa możliwe sposoby obsadzenia odpowiadają ich dwóm możliwym orientacjom w przestrzeni, otrzymujemy opisany poprzednio model domeny ferromagnetycznej (lub antyferromagnetycznej). Istnieje jednak poza tym szereg innych możliwości. Obiektami obsadzającymi mogą być na przykład atomy dwu typów  $A$  i  $B$ . Występują wówczas dwa możliwe sposoby obsadzenia każdego węzła sieci: przez atom typu  $A$  lub przez atom typu  $B$ . W wyniku otrzymujemy prosty model do

opisu przejść fazowych w stopach podwójnych (przejścia uporządkowanie-nieuporządkowanie). O ile przez atom typu  $B$  będziemy rozumieć brak atomu, „dziurę“, otrzymamy interesujący model sieciowego gazu lub cieczy. Jeszcze inną możliwością jest zastosowanie tego typu formalizmu do analizy zjawiska adsorpcji gazów przez ciała stałe. Ten szeroki krąg zastosowań oraz prostota sprawiają, że model Lenza-Isinga stał się obecnie jednym z podstawowych sposobów opisu znacznej liczby zjawisk fizycznych wykazujących przejścia fazowe drugiego rodzaju, jedną z podstawowych metod opisu zjawisk kolektywnych.

Obecnie przejdziemy do zwięzłego opisu metod matematycznych używanych do badania własności modelu Lenza-Isinga. Badanie tych własności uzależnione jest od możliwości wykonania sumowania statystycznego, występującego we wzorach (7a) i (7b), a więc od możliwości uzyskania zwartej analitycznej postaci sumy statystycznej  $Z_N$ . Uzyskanie takiej postaci stanowi rozwiązanie zagadnienia Isinga. Zazwyczaj bada się graniczny przypadek nieskończonego kryształu, którego własności termodynamiczne opisywane są przez funkcję

$$a = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{A}{N} = -kT \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N \quad (9)$$

( $a$  jest energią swobodną przypadającą na jeden spin).

Zagadnienia powyższe stanowią treść części II. W części III przedyskutujemy własności termodynamiczne modelu, a w części IV, ostatecznej, wskażemy na niektóre jego zastosowania oraz na pewne zagadnienia statystyczne, które się z nim wiążą.

## II. Metody matematyczne

### 1. Metoda algebraiczna

Istotą metody algebraicznej jest sprowadzenie zagadnienia Isinga do rozwiązania problemu własnego dla odpowiednio zdefiniowanej macierzy, a w przypadku granicznym  $N \rightarrow \infty$  do znalezienia maksymalnej wartości własnej tej macierzy.

Załóżmy, że rozpatrywany układ daje się podzielić na  $n$  identycznych podukładów ponumerowanych liczbami  $1, 2, \dots, n$  w ten sposób, że podukład ( $j$ ) oddziałuje jedynie z podukładami ( $j-1$ ) i ( $j+1$ ). Otrzymujemy w wyniku podział na łańcuch  $n$  podukładów, a wyrażenie na całkowitą energię układu przybiera postać

$$E = \sum_{j=1}^n V(x_j) + \sum_{j=1}^{n-1} V(x_j, x_{j+1}), \quad (10)$$

$V(x_j)$  oznacza tu energię wewnętrzną podukładu ( $j$ ), a  $V(x_j, x_{j+1})$  energię oddziaływania podukładów ( $j$ ) i ( $j+1$ ). Zmienna  $x_j$  (jest to na ogół zespół zmien-

nych) opisuje mikrostanu podukładu ( $j$ ). W dalszym ciągu przyjmujemy dogodny matematycznie periodyczny warunek brzegowy dodając we wzorze (10) do prawej strony oddziaływanie  $V(x_n, x_1)$ . Odpowiada to zamknięciu wspomnianego wyżej łańcucha podukładów. Energia  $E$  wynosi wówczas

$$E = \sum_{j=1}^n [V(x_j) + V(x_j, x_{j+1})],$$

gdzie przyjęliśmy  $x_{n+1} = x_1$ , zaś suma statystyczna  $Z_n$  daje się zapisać w formie

$$\begin{aligned} Z_n &= \sum_{x_1, \dots, x_n} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \sum_{j=1}^n [V(x_j) + V(x_j, x_{j+1})] \right\} = \\ &= \sum_{x_1, \dots, x_n} \prod_{j=1}^n \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [V(x_j) + V(x_j, x_{j+1})] \right\}. \end{aligned} \quad (11)$$

Definiujemy symetryczną macierz  $P$  o elementach macierzowych

$$P_{xx'} = \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [V(x, x') + \frac{1}{2}V(x) + \frac{1}{2}V(x')] \right\}. \quad (12)$$

Przy pomocy macierzy  $P$  przekształcamy wzór (11)

$$Z_n \sum_{x_1, \dots, x_n} \prod_{j=1}^n P_{x_j x_{j+1}} = \text{Tr}(P^n).$$

Ale  $\text{Tr}(P^n) = \sum_v \lambda_v^n$ , gdzie  $\lambda_v$  są wartościami własnymi macierzy  $P$ . Wykonanie sumowania statystycznego zostało więc sprowadzone do rozwiązania zagadnienia własnego dla macierzy  $P$ . Ze wzoru

$$\frac{1}{n} \ln Z_n = \lambda_1 + \frac{1}{n} \ln \left[ 1 + \sum_{v \neq 1} \left( \frac{\lambda_v}{\lambda_1} \right)^n \right]$$

widać, że w granicznym przypadku  $n \rightarrow \infty$  istotną rolę odgrywa jedynie maksymalna wartość własna  $\lambda_{\max} = \lambda_1$ . Opiszemy obecnie zastosowanie metody algebraicznej do rozwiązania jedno- i dwuwymiarowego zagadnienia Isinga.

#### a. Jednowymiarowe zagadnienie Isinga

W przypadku tym mamy do czynienia z łańcuchem  $N$  spinów ( $N$  identycznych podukładów), a zmienną  $x_j$  jest zmienna spinowa  $s_j$  (rys. 1). Zgodnie z wzorami (1) i (2)

$$V(s_j) = -\mu H s_j, \quad V(s_j, s_{j+1}) = -\epsilon s_j s_{j+1}.$$

Zatem (patrz wzór (12))

$$P_{ss'} = \exp[Kss' + \frac{1}{2}\mathcal{H}(s + s')]$$

lub

$$P = \begin{pmatrix} e^{K+\mathcal{K}}, & e^{-K} \\ e^{-K}, & e^{K-\mathcal{K}} \end{pmatrix}, \quad (13)$$

gdzie  $K = \frac{\varepsilon}{kT}$ ,  $\mathcal{K} = \frac{\mu H}{kT}$ . Macierz  $P$  posiada dwie wartości własne

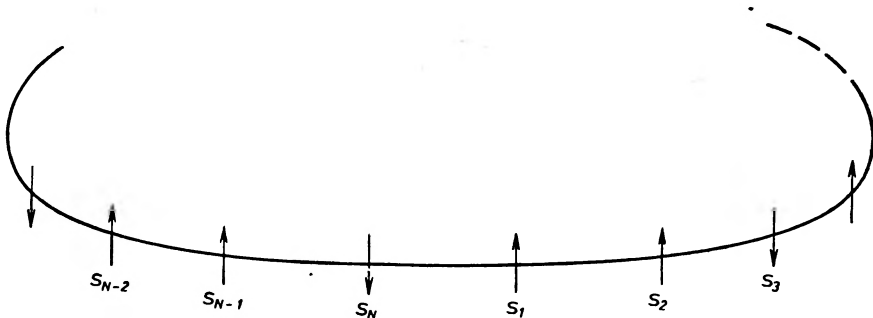
$$\lambda_1 = e^K \operatorname{ch} \mathcal{K} + \sqrt{e^{2K} \operatorname{sh}^2 \mathcal{K} + e^{-2K}}$$

i

$$\lambda_2 = \lambda_1 - 2\sqrt{e^{2K} \operatorname{sh}^2 \mathcal{K} + e^{-2K}} < \lambda_1.$$

Otrzymujemy stąd (patrz wzór (9))

$$a = -kT \ln \lambda_1 = -kT \ln [e^K \operatorname{ch} \mathcal{K} + \sqrt{e^{2K} \operatorname{sh}^2 \mathcal{K} + e^{-2K}}]. \quad (14)$$



Rys. 1. Łańcuch Isinga

## b. Dwuwymiarowe zagadnienie Isinga

Ograniczymy się do prostego przypadku sieci krystalicznej prostokątnej złożonej z  $m$  kolumn i  $n$  rzędów, grających rolę identycznych podukładów. Każdy rząd zawiera  $m$  spinów. Zmienna  $x$  oznacza więc zespół zmiennych  $s = (s_1, s_2, \dots, s_m)$  i może przyjmować  $2^m$  różnych wartości, co określa wymiar macierzy  $P$ . Wyrażenie na energię dla danego rzędu piszemy w postaci

$$V(s) = -\varepsilon' \sum_{j=1}^m s_j s_{j+1} - \mu H \sum_{j=1}^m s_j, \quad \text{gdzie } s_{m+1} = s_1,$$

przyjmując tym samym okresywny warunek brzegowy nie tylko dla kolumn, ale i dla rzędów (odpowiada to nawinięciu sieci na torus). Energia oddziaływania pomiędzy sąsiadującymi rzędami wynosi

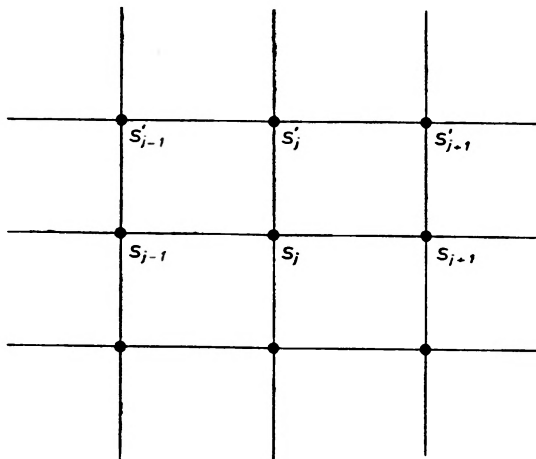
$$V(s, s') = -\varepsilon \sum_{j=1}^m s_j s'_j.$$

Energie  $\varepsilon$  i  $\varepsilon'$  mogą być na ogół różne. Macierz  $P$  jest macierzą  $2^m \times 2^m$  o elementach macierzowych (patrz wzór (12))

$$P_{ss'} = \exp \left\{ K \sum_{j=1}^m s_j s'_j + \frac{1}{2} K' \sum_{i=1}^m (s_i s_{i+1} + s'_i s'_{i+1}) + \frac{1}{2} \mathcal{K} \sum_{j=1}^m (s_j + s'_j) \right\}. \quad (15)$$

Oznaczenia  $K$  i  $\mathcal{K}$  są zgodne ze wzorem (13), zaś  $K' = \frac{\varepsilon'}{kT}$ . Fragment sieci pokazany jest na rys. 2.

Podstawowy krok prowadzący do rozwiązania dwuwymiarowego zagadnienia Isinga polega na przedstawieniu macierzy  $P$  w postaci iloczynu prostego



Rys. 2. Dwuwymiarowy układ spinów Isinga rozmieszczonych w węzłach prostokątnej sieci (fragment)

macierzy  $2 \times 2$ . Rozważmy tu jedynie przypadek nieobecności pola magnetycznego ( $\mathcal{K} = 0$ ). Zauważamy, że

$$P = V_2^{1/2} V_1' V_2^{1/2},$$

gdzie

$$(V_1')_{ss'} = \prod_{j=1}^m \exp(K s_j s'_j), \quad (V_2)_{ss'} = \prod_{j=1}^m [\delta_{s_j s'_j} \exp(K' s_j s_{j+1})].$$

Niech  $\sigma^x$ ,  $\sigma^y$  i  $\sigma^z$  oznaczają trzy macierze Pauliego  $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$  i  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ , zaś  $I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ . Macierz  $V_1'$  jest  $m$ -krotnym iloczynem prostym macierzy

$$e^{KI} + e^{-K\sigma^x} = (2 \operatorname{sh} 2K)^{1/2} \exp(K^* \sigma^x).$$

Wielkość  $K^*$ , występującą w tym wzorze, wyznaczamy z warunku

$$\operatorname{sh} 2K \operatorname{sh} 2K^* = 1.$$

Zatem  $V_1' = (2 \operatorname{sh} 2K)^{m/2} V_1$ , gdzie

$$V_1 = \underbrace{\exp(K^* \sigma^x) \times \dots \times \exp(K^* \sigma^x)}_{m\text{-krotny iloczyn prosty}} = \exp \left[ K^* \sum_{j=1}^m \sigma_j^x \right]. \quad (16)$$

Podobnie łatwo sprawdzić, że

$$V_2 = \exp \left[ K' \sum_{j=1}^m \sigma_j^z \sigma_{j+1}^z \right]. \quad (17)$$

We wzorze (16) przez  $\sigma_j^x$  oznaczyliśmy macierz  $\underbrace{I \times I \times \dots \times I}_{j-1} \times \sigma^x \times \underbrace{I \times \dots \times I}_{m-j}$ .

Analogicznie określamy  $\sigma_j^y$  i  $\sigma_j^z$ . Ponieważ ślad i wartości własne macierzy są niezmiennikami transformacji podobieństwa, więc w zagadnieniu Isinga możemy zamiast macierzy  $P = (2 \operatorname{sh} 2K)^{m/2} V_2^{1/2} V_1 V_2^{1/2}$  używać każdej macierzy podobnej do  $P$ , a więc na przykład

$$P' = (2 \operatorname{sh} 2K)^{m/2} V_2 V_1 \quad \text{lub} \quad P'' = (2 \operatorname{sh} 2K)^{m/2} V_1^{1/2} V_2 V_1^{1/2}.$$

W zasadzie interesuje nas przypadek graniczny  $N = m \cdot n \rightarrow \infty$  (przy przejściu granicznym zachowujemy stałą wartość stosunku  $m/n$ ), opisywany przez funkcję

$$\begin{aligned} -\frac{a}{kT} &= \lim_{m, n \rightarrow \infty} \frac{1}{m \cdot n} \ln \left[ (2 \operatorname{sh} 2K)^{nm/2} \operatorname{Tr} \left( (V_2 V_1)^n \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \ln [2 \operatorname{sh} 2K] + \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m} \ln \lambda_1, \end{aligned} \quad (18)$$

gdzie  $\lambda_1$  jest największą wartością własną macierzy  $V_2 V_1$ .

Nie będziemy tu opisywać szczegółowo postępowania prowadzącego do znalezienia  $\lambda_1$ . Ograniczymy się jedynie do paru uwag dotyczących uproszczonego w stosunku do oryginalnej metody Onsagera podejścia Kaufmana. Istotą tego podejścia jest wyrażenie  $V_1$  i  $V_2$  za pomocą macierzy wchodzących w skład  $2^n$ -wymiarowej reprezentacji macierzowej grupy obrotów w  $2n$ -wymiarowej przestrzeni, w oparciu o wzory (16) i (17). Okazuje się, że  $V_1$  daje się zapisać jako iloczyn macierzy reprezentujących komutujące płaskie obroty, zaś  $V_2$  zapisuje się podobnie z dokładnością do dodatkowego czynnika wiążącego się z toroidalnym warunkiem brzegowym. W oparciu o znane własności reprezentacji grupy obrotów udaje się po długich i pomysłowych rozważaniach znaleźć maksymalną wartość własną macierzy  $V_2 V_1$ . Wynik ma postać

$$\lambda_1 = \exp \left[ \frac{1}{2} (\gamma_1 + \gamma_3 + \dots + \gamma_{2m-1}) \right],$$

gdzie  $\gamma_k$  ( $k = 1, 3, \dots, 2m-1$ ) stanowi dodatnie rozwiązanie równania

$$\operatorname{ch} \gamma_k = \operatorname{ch} 2K' \operatorname{ch} 2K^* - \operatorname{sh} 2K' \operatorname{sh} 2K^* \cos \left( \frac{k\pi}{m} \right).$$

Zatem (patrz wzór (18))

$$-\frac{a}{kT} = \frac{1}{2} \ln(2 \operatorname{sh} 2K) + \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{2m} (\gamma_1 + \gamma_3 + \dots + \gamma_{2m-1}).$$

Wprowadzając zmienną  $\omega = \frac{k\pi}{m}$  i dokonując przejścia granicznego otrzymujemy

$$-\frac{a}{kT} = \frac{1}{2} \ln(2 \operatorname{sh} 2K) + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \gamma(\omega) d\omega.$$

Wykorzystanie tożsamości

$$\gamma = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \ln(2 \operatorname{ch} \gamma - 2 \cos \omega') d\omega'$$

i

$$(2 \operatorname{sh} 2K)^{1/2} = \exp \left\{ \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi d\omega \int_0^\pi d\omega' \ln(2 \operatorname{sh} 2K) \right\}$$

prowadzi do wzoru, w którym parametry  $K$  i  $K'$  występują symetrycznie

$$-\frac{a}{kT} = \ln 2 + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi d\omega \int_0^\pi d\omega' \ln[\operatorname{ch} 2K \operatorname{ch} 2K' - \operatorname{sh} 2K \cos \omega - \operatorname{sh} 2K' \cos \omega']. \quad (19)$$

W przypadku, gdy  $\varepsilon = \varepsilon'$ , a więc  $K = K'$  (sieć kwadratowa) rezultat ten można zapisać w prostszej formie

$$-\frac{a}{kT} = \ln(2 \operatorname{ch} 2K) + \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi/2} \ln \left[ \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - \varkappa^2 \sin^2 \omega}) \right] d\omega. \quad (20)$$

Oznaczyliśmy tu przez  $\varkappa$  wielkość  $\frac{2 \operatorname{sh} 2K}{\operatorname{ch}^2 2K} = \frac{2 \operatorname{sh} 2K^*}{\operatorname{ch}^2 2K^*}$

Jak już wspominaliśmy, nie udało się dotychczas uzyskać rozwiązania dwuwymiarowego zagadnienia Isinga w obecności pola magnetycznego. W szczególności wzory (19) i (20) nie pozwalają na znalezienie magnetyzacji (patrz wzór (8)), ponieważ nie zawierają zależności funkcji  $a$  od pola magnetycznego. Ferromagnetyczne własności modelu, wynikające z analizy spontanicznej magnetyzacji, zawdzięczamy osobnym badaniom. Podstawowe wyniki (wyrowadzenie wzoru na spontaniczną magnetyzację) zawarte są w pracy Yanga z roku 1952 [26].

## 2. Metoda kombinatoryczna

Celem naszym jest przedstawienie jedynie zasadniczych kroków dokonywanych przy kombinatorycznym podejściu do zagadnienia Isinga, nie zaś szczegółowa jego analiza. Jeden z kombinatorycznych problemów wiążących



się z zagadnieniem Isinga wynika bezpośrednio ze wzoru (7b). Widać bowiem, że znaczne uproszczenie sumowania statystycznego można uzyskać przez znalezienie czynnika  $g_N(N_-, N_{+-})$ , który określa ilość różnych konfiguracji układu spinów odpowiadających ustalonym liczbom  $N_-$  i  $N_{+-}$ . Nie będziemy tu jednak omawiać tego problemu. Zajmiemy się natomiast związłym przedstawieniem kombinatorycznego sformułowania zagadnienia Isinga zaproponowanego przez van der Waerdena i dotyczącego jedynie przypadku  $H = 0$ . W tym celu wzór (7a) przepisujemy w postaci

$$Z_N = \sum_{s_1 \dots s_N} \prod_{\langle ik \rangle} \exp(Ks_i s_k).$$

Iloczyn  $\prod_{\langle ik \rangle}$  dotyczy jedynie par  $(ik)$  odpowiadających najbliższym sąsiadom. Ponieważ  $\exp(Ks_i s_k) = (1 + us_i s_k) \text{ch} K$ , gdzie  $u = \text{th} K$ , więc

$$\begin{aligned} Z_N &= (\text{ch} K)^{Nq/2} \sum_{s_1 \dots s_N} \prod_{\langle ik \rangle} (1 + us_i s_k) = \\ &= (\text{ch} K)^{Nq/2} \sum_{s_1 \dots s_N} \left( 1 + u \sum (s_{i_1} s_{k_1}) + u^2 \sum (s_{i_1} s_{k_1})(s_{i_2} s_{k_2}) + \dots \right) \end{aligned} \quad (21)$$

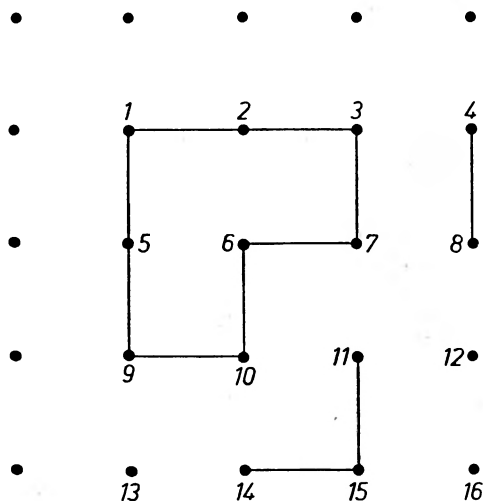
Ze sposobu otrzymania powyższego przedstawienia sumy statystycznej wynika, że współczynnik przy  $u^l$  jest sumą iloczynów, z których każdy odpowiada pewnemu wyborowi  $l$  różnych par najbliższych sąsiadów  $(i_1 k_1)(i_2 k_2) \dots (i_l k_l)$  spośród ogólnej liczby  $Nq/2$  takich par.

Przypiszmy parze  $(ik)$  najbliższych sąsiadów odcinek łączący węzły  $i$ -ty i  $k$ -ty danej sieci krystalicznej. W ten sposób możemy przyporządkować każdemu zespołowi  $l$  różnych par, a więc każdemu wyrazowi rozwinięcia (21) sumy statystycznej  $Z_N$ , pewien diagram złożony z  $l$  różnych odcinków. Rozważmy dla ilustracji przypadek dwuwymiarowej sieci kwadratowej ( $q = 4$ ). Iloczynowi  $(s_1 s_2)(s_2 s_3)(s_3 s_7)(s_7 s_6)(s_6 s_{10})(s_{10} s_9)(s_9 s_5)(s_5 s_1)(s_{11} s_{15})(s_{15} s_{14})(s_4 s_8)$  odpowiada diagram przedstawiony na rys. 3.

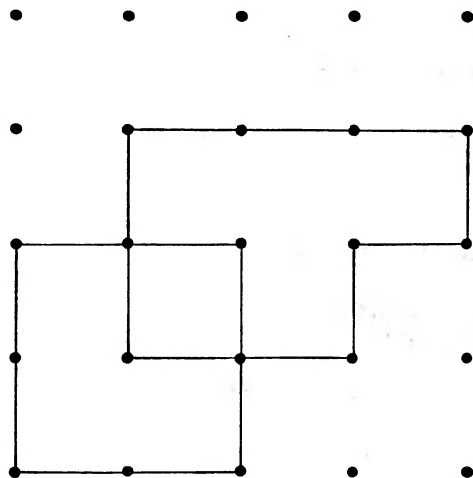
Ponieważ

$$(1)^n + (-1)^n = \sum_s (s)^n = \begin{cases} 0, & \text{gdy } n \text{ jest liczbą nieparzystą} \\ 2, & \text{gdy } n \text{ jest liczbą parzystą,} \end{cases}$$

więc niezerowy wkład dają jedynie te wyrazy, w których każda ze zmiennych  $s_i$  występuje parzystą ilość razy (zatem w przypadku sieci kwadratowej 0, 2 lub 4 razy). Łatwo stąd wywnioskować, że istnieje wzajemnie jednoznaczna odpowiedniość między wnoszącymi niezerowy wkład wyrazami rozwinięcia (21) funkcji  $Z_N$  a diagramami składającymi się z zamkniętych wieloboków nie posiadających wspólnych odcinków. Nazwijmy te diagramy dopuszczalnymi. Przykład dopuszczalnego diagramu w przypadku sieci kwadratowej podajemy na rys. 4.



Rys. 3. Przykład diagramu zbudowanego na sieci kwadratowej



Rys. 4. Przykład diagramu dopuszczalnego zbudowanego na sieci kwadratowej

Ponieważ każdy dopuszczalny diagram zbudowany z  $l$  odcinków daje, po wysumowaniu względem  $s_1, s_2, \dots, s_N$ , wkład równy  $2^N u^l$ , więc

$$Z_N = 2^N (\text{ch } K)^{Nq/2} \sum_{l=0}^{Nq/2} n(l; N) (\text{th } K)^l, \quad (22)$$

gdzie  $n(l; N)$  jest liczbą dopuszczalnych diagramów zbudowanych z  $l$  odcinków, które dają się skonstruować na danej sieci o  $N$  węzłach. Zagadnienie Isinga zostało więc sprowadzone do kombinatorycznego problemu obliczenia czynnika  $n(l; N)$ . W dalszym ciągu ograniczymy się do przypadku dwuwym-

miarowej sieci kwadratowej. Jak już było wspomniane, dopuszczalnymi diagramami są wówczas takie skończone zbiory odcinków (przez odcinek rozumiemy połączenie węzłów będących najbliższymi sąsiadami), że 0, 2 lub 4 odcinki schodzą się w każdym węźle. Dowolny diagram dopuszczalny oznaczać będziemy symbolem  $G$ . Niech wskaźnik  $\alpha$  numeruje odcinki. Odcinkowi  $\alpha$  przyporządkujemy pewną wielkość  $d_\alpha$ . Dla danego  $G$  definiujemy  $I(G) = \prod_\alpha d_\alpha$ , gdzie iloczyn  $\prod_\alpha$  dotyczy jedynie odcinków występujących w diagramie  $G$ .

Wzór (22) można przepisać następująco ( $q = 4$ )

$$Z_N = 2^N (\text{ch } K)^{2N} \left( 1 + \sum_G I(G) \right). \quad (23)$$

Sumowanie  $\sum_G$  dotyczy jedynie diagramów dopuszczalnych, a wszystkie  $d_\alpha$  są sobie równe i wynoszą  $\text{th } K$ .

Ścisłe rozwiązanie kombinatoryczne dwuwymiarowego zagadnienia Isinga opiera się na twierdzeniu, które przytoczymy bez dowodu. Sformułowanie tego twierdzenia wymaga dodatkowych pojęć:

*droga* — określony ciąg odcinków (każdy kolejny odcinek zaczyna się w punkcie w którym kończy się poprzedni, a kończy w punkcie różnym od początku poprzedniego odcinka);

*droga zamknięta* — ostatni odcinek kończy się w punkcie, w którym zaczyna się odcinek wyjściowy;

*droga periodyczna* — taka, która może być otrzymana w wyniku dwu- lub więcejkrotnego powtórzenia pewnej drogi.

Oznaczając drogę symbolem  $p$  przypisujemy jej znak za pomocą reguły

$$\text{sgn}(p) = \begin{cases} +1, & \text{gdy droga } p \text{ przecina się parzystą ilość razy} \\ -1, & \text{gdy droga } p \text{ przecina się nieparzystą ilość razy} \end{cases}$$

Dla danej drogi  $p$  definiujemy wielkość

$$W(p) = \text{sgn}(p) \prod_\alpha (d_\alpha)^{\mu_\alpha},$$

gdzie  $\mu_\alpha$  jest liczbą, podającą ile razy odcinek  $\alpha$  jest przebiegany przez drogę  $p$ .

**Twierdzenie:**

$$1 + \sum_G I(G) = \prod_p (1 + W(p))$$

(Iloczyn  $\prod_p$  dotyczy wszystkich dróg nieperiodycznych).

Wykorzystanie powyższego twierdzenia, zapostulowanego przez Feynmana, a udowodnionego przez Shermana (patrz wstęp), prowadzi do uzyskania wyniku Onsagera (20). Niestety, metoda kombinatoryczna, dająca się rozszerzyć na

bardziej skomplikowane sieci dwuwymiarowe, nie dała jak dotychczas ścisłych rezultatów ani w przypadku trójwymiarowym, ani w przypadku dwuwymiarowym, gdy  $H \neq 0$ .

### 3. Kika uwag na temat metod przybliżonych

W celu uzyskania informacji na temat własności modelu Lenza-Isinga w ogólnym przypadku wypracowano cały szereg metod dających różnego typu przybliżenia. Znajomość ścisłego rozwiązania dwuwymiarowego zagadnienia Isinga pozwoliła na porównanie wyników dawanych przez te metody z dokładnymi rezultatami. Okazało się, że większość przybliżeń zawodzi w najbardziej interesującym obszarze, w obszarze przejścia fazowego.

Podstawową metodą postępowania, prowadzącą do uzyskania systematycznych kolejnych przybliżeń, nadających się do analizy numerycznej, jest rozwijanie sumy statystycznej na odpowiedni szereg potęgowy (patrz na przykład [8] i [27]—[34]). Ogólność tego podejścia wyraża się w fakcie, że możemy je stosować niezależnie od typu sieci krystalicznej i od wymiaru modelu. Wskażemy tu na dwa takie rozwinięcia odpowiadające niskim i wysokim temperaturom.

#### a. Rozwinięcie na szereg potęgowy dla niskich temperatur

Rozpatrzmy przypadek ferromagnetycznego oddziaływania  $\varepsilon > 0$ , przyjmując za parametr rozwinięcia  $\exp(-2K) = \exp(-2\varepsilon/kT)$ . Wzór (7b) można zapisać następująco

$$Z_N = y^{-N/2} z^{-Nq/4} \sum_{N_-, N_{+-}} g_N(N_-, N_{+-}) y^{N_-} z^{N_{+-}}.$$

Wprowadziliśmy tu oznaczenia  $y = \exp(-2\mathcal{J})$ ,  $z = \exp(-2K)$ . W granicznym przypadku  $N \rightarrow \infty$  energia swobodna  $a$  określona jest równością

$$\frac{1}{kT} a = \frac{1}{2} \left( \ln y + \frac{q}{2} \ln z \right) - \ln \Lambda(y, z),$$

gdzie

$$\Lambda(y, z) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ \sum_{N_-, N_{+-}} g_N(N_-, N_{+-}) y^{N_-} z^{N_{+-}} \right]^{1/N}. \quad (24)$$

Występujący we wzorze na  $\Lambda(y, z)$  szereg dogodnie jest przepisać w formie

$$\sum_{N_{+-}=0}^{Nq/2} \left[ \sum_{N_-} g_N(N_-, N_{+-}) y^{N_-} \right] z^{N_{+-}}.$$

Dla małych wartości  $N_{+-}$  można bez większego trudu znaleźć możliwe wartości  $N_-$  i obliczyć czynnik  $g_N(N_-, N_{+-})$  dla danego typu sieci. Otrzymuje się

w rezultacie szereg względem potęg  $z = \exp(-2\varepsilon/kT)$ , o współczynnikach zależnych od  $y$ . Wyciągając  $N$ -ty pierwiastek można uzyskać odpowiednie rozwinięcie funkcji  $\mathcal{A}$ .

### b. Rozwinięcie na szereg potęgowy dla wysokich temperatur

W przypadku wysokich temperatur wprowadzamy zmienną  $t = 1 - z^2$  ( $\varepsilon > 0$ ). Rozwinięcie względem zmiennej  $t$  można uzyskać na przykład w wyniku przegrupowania wyrazów szeregu otrzymanego dla niskich temperatur. O ile pole magnetyczne  $H$  jest równe zero (a więc i  $\mathcal{H} = 0$ ), można też stosunkowo łatwo uzyskać rozwinięcie sumy statystycznej względem parametru  $K = \varepsilon/kT$ . Punktem wyjścia jest (patrz wzór (22)) następująca postać  $Z_N$

$$Z_N = 2^N (\operatorname{ch} K)^{Na/2} \sum_{l=0}^{Na/2} n(l; N) (\operatorname{th} K)^l.$$

Dla małych wartości  $l$  wielkość  $n(l; N)$  można łatwo obliczyć. W rezultacie otrzymujemy rozwinięcie względem potęg  $\operatorname{th} K$ . Rozwinięcie względem  $K$  otrzymujemy korzystając ze znanych rozwinięć na szeregi potęgowe funkcji  $\operatorname{ch} K$  i  $\operatorname{th} K$ .

Poza metodą rozwinięć sumy statystycznej na różnego typu szeregi potęgowe istnieje cały szereg innych przybliżeń, pozwalających na badanie modelu Lenza-Isinga w ogólnym przypadku. Powstała na ten temat obszerna literatura. Opis podstawowych metod przybliżonych można znaleźć w pracach [11], [35]—[39].

## III. Własności termodynamiczne modelu Lenza-Isinga

### 1. Jednowymiarowy łańcuch Isinga

Zgodnie ze wzorem (14)

$$a(T) = -kT \ln(e^K \operatorname{ch} \mathcal{H} + \sqrt{e^{2K} \operatorname{sh}^2 \mathcal{H} + e^{-2K}}),$$

gdzie  $K = \varepsilon/kT$ ,  $\mathcal{H} = \mu H/kT$ .

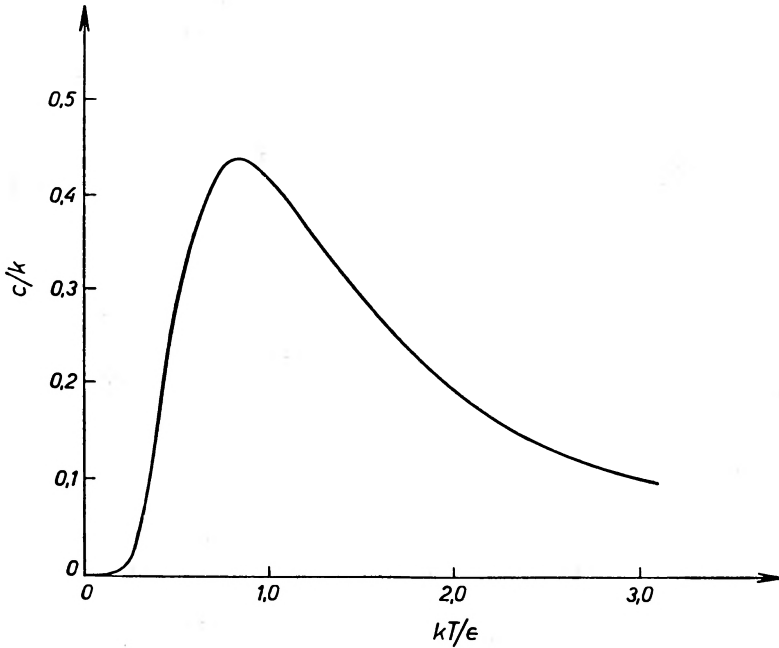
Energia swobodna jest dowolną ilość razy różniczkowalną funkcją temperatury dla  $T\varepsilon]0, +\infty[$ . Układ nie wykazuje więc przejścia fazowego. Energia wewnętrzna i ciepło właściwe w nieobecności pola magnetycznego dane są wzorami

$$u(T) = -kTK \operatorname{th} K$$

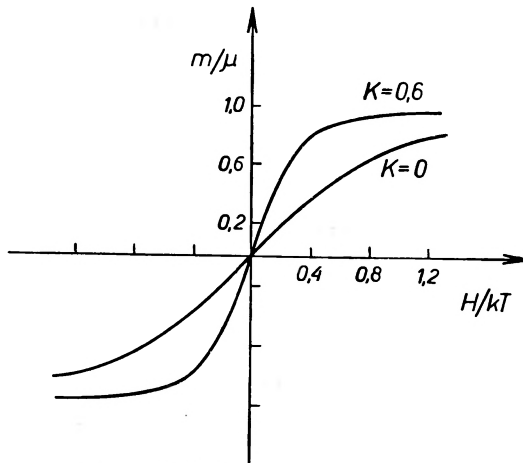
$$c(T) = kK^2 (\operatorname{ch} K)^{-2}$$

Zależność ciepła właściwego od temperatury zilustrowana jest na rys. 5.

Magnetyzacja jednowymiarowego łańcucha Isinga (wszystkie podawane tu wielkości termodynamiczne odniesione są do jednego spinu) wynosi



Rys. 5. Zależność ciepła właściwego łańcucha Isinga od  $kT/\epsilon$  (na podstawie artykułu Domba [31])



Rys. 6. Zależność magnetyzacji  $m$  od  $H/kT$  dla jednowymiarowego modelu Isinga (na podstawie książki Hilla [47])

$$m(H, T) = -\frac{\partial}{\partial H} a = \mu \frac{e^K \operatorname{sh} \mathcal{H}}{\sqrt{e^{2K} \operatorname{sh}^2 \mathcal{H} + e^{-2K}}}$$

Stwierdzamy więc brak spontanicznej magnetyzacji ( $\lim_{H \rightarrow 0} m(H, T) = 0$ ). Należy podkreślić, że własności układu są bardzo czułe na obecność nawet słabego

pola magnetycznego (wyraz  $e^{2K} \text{sh}^2 \mathcal{K}$  może być porównywalny z  $e^{-2K}$  nawet dla nikłych pól  $H$ ). Z fizycznego punktu widzenia ważne jest, że obecność pola magnetycznego znosi degenerację stanu o najniższej energii.

Zbadajmy na zakończenie podatność magnetyczną układu

$$\chi(T) = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial m}{\partial H} = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\mu^2 \text{ch} \mathcal{K} e^{-K}}{kT \left( \sqrt{e^{2K} \text{sh}^2 \mathcal{K} + e^{-2K}} \right)^3} = \frac{\mu^2 e^{2K}}{kT}. \quad (25)$$

Ze wzoru powyższego wynika, że podatność magnetyczna  $\chi$  dąży do nieskończoności przy temperaturze dążącej do zera. W porównaniu z podatnością magnetyczną układu nie oddziaływujących spinów we wzorze (25) występuje dodatkowy czynnik  $e^{2K}$ . Charakteryzuje on zwiększenie paramagnetyzmu łańcucha Isinga, wywołane oddziaływaniem między spinami. W związku z tymi własnościami sugeruje się traktowanie jednowymiarowego modelu Lenza-Isinga jako modelu ferromagnetyka, którego punkt Curie jest punktem  $T = 0$ .

## 2. Dwuwymiarowy model Lenza-Isinga (sieć kwadratowa)

Jak już podkreślaliśmy, duże znaczenie modelu Lenza-Isinga wpływa z faktu, że dostarcza on pozytywnej odpowiedzi na pytanie, czy powszechnie stosowany formalizm mechaniki statystycznej zdolny jest do opisania przejść fazowych. Ograniczymy się do dyskusji układu spinów rozmieszczonych w węzłach kwadratowej sieci krystalicznej. Jeszcze przed pojawieniem się rozwiązania Onsagera Kramers i Wannier [11], wykorzystując pewne własności symetrii modelu oraz przyjmując, że może istnieć co najwyżej jeden punkt krytyczny, znaleźli temperaturę krytyczną  $T_{kr}$ . Wartość  $T_{kr}$  określona jest przez warunek

$$|\text{sh} 2K_{kr}| = \left| \text{sh} \frac{2\varepsilon}{kT_{kr}} \right| = 1.$$

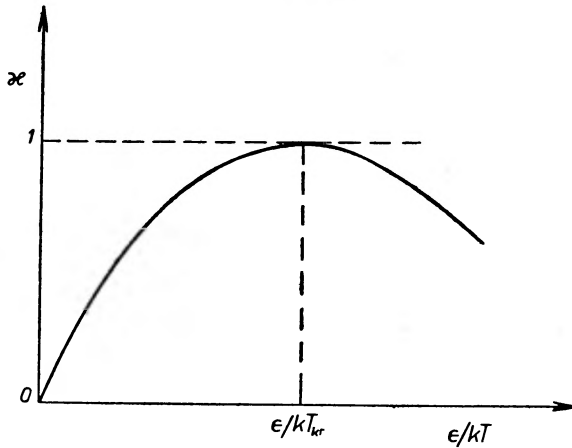
Otrzymujemy stąd  $K_{kr} = 0,4407$ . Z fizycznego punktu widzenia jedyność punktu krytycznego tłumaczy się w naturalny sposób faktem, iż jest to punkt, w którym znika spontaniczna magnetyzacja.

Energia swobodna na mocy wzoru (20) wynosi

$$a = -kT \ln(2 \text{ch} 2K) - \frac{kT}{\pi} \int_0^{\pi/2} \ln \left[ \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - \varkappa^2 \sin^2 \omega}) \right] d\omega.$$

Przebieg funkcji  $\varkappa = \frac{2 \text{sh} 2K}{\text{ch}^2 2K}$  zilustrowany jest na rys. 7. Funkcja ta osiąga swoją maksymalną wartość  $\varkappa_{\max} = 1$  w punkcie krytycznym. Widać też, że tylko przy  $\varkappa = 1$  pochodne funkcji  $a$  względem temperatury mogą mieć osobliwości (tylko w tym przypadku istnieje wartość  $\omega$  w przedziale całkowania, dla której pierwiastek  $\sqrt{1 - \varkappa^2 \sin^2 \omega}$  jest równy zero).

Energia wewnętrzna  $u = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{a}{kT} \right)$  po pewnych przekształceniach daje się wyrazić za pomocą funkcji eliptycznej pierwszego rodzaju



Rys. 7. Wykres funkcji  $\kappa$  (na podstawie książki Huanga [48])

$$K_1(\kappa) = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \omega}} d\omega. \quad (26)$$

Otrzymujemy mianowicie

$$u = -\varepsilon \operatorname{cth}(2K) \left[ 1 + \frac{2}{\pi} (2(\operatorname{th} 2K)^2 - 1) K_1(\kappa) \right]. \quad (27)$$

Rozwijając we wzorze (26) funkcję podcałkową w otoczeniu punktu  $\kappa = 1$ ,  $\omega = \pi/2$  stwierdzamy, że  $K_1(\kappa)$  zachowuje się w tym obszarze jak  $\ln|T - T_{\text{kr}}|$ . Ale z drugiej strony współczynnik przy  $K_1(\kappa)$  we wzorze (27) jest w tymże obszarze proporcjonalny do  $(T - T_{\text{kr}})$ . Zatem energia wewnętrzna  $u$  jest ciągłą funkcją temperatury w punkcie krytycznym i

$$u_{\text{kr}} = u(T_{\text{kr}}) = -\varepsilon \operatorname{cth} 2K_{\text{kr}}.$$

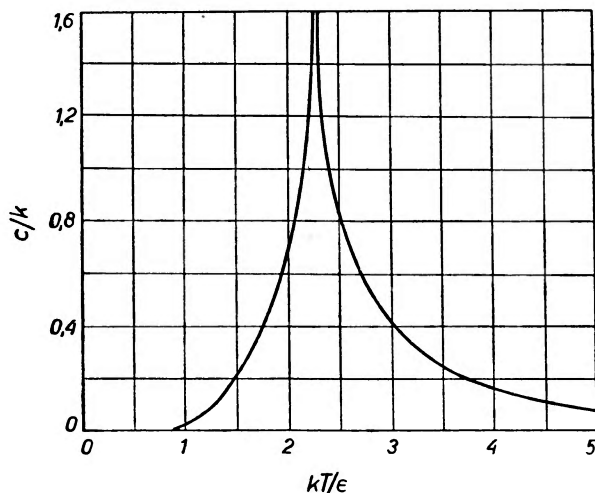
Inaczej rzecz się ma z ciepłem właściwym  $c = \frac{\partial}{\partial T} u$ . W wyniku różniczkowania energii wewnętrznej względem temperatury w otoczeniu punktu krytycznego otrzymujemy między innymi wyraz proporcjonalny do  $\ln|T - T_{\text{kr}}|$ . Ciepło właściwe nie jest więc ciągłą funkcją temperatury, a w punkcie krytycznym wykazuje logarytmiczną osobliwość. Jest to charakterystyczna sytuacja w przypadku przejść fazowych drugiego rodzaju. Zależność ciepła właściwego od temperatury przedstawiona jest na rys. 8.

Bardzo interesujące są własności magnetyczne dwuwymiarowego modelu Lenza-Isinga. Wykazuje on bowiem charakterystyczną dla ferromagnetyka



zależność magnetyzacji od pola magnetycznego. Dla temperatur  $T < T_{kr}$  magnetyzacja  $m(H, T) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} M(H, T)$ , jako funkcja pola magnetycznego  $H$ , posiada nieciągłość w zerze. Zachodzą mianowicie związki

$$\lim_{H \rightarrow +0} m(H, T) > 0, \quad \lim_{H \rightarrow -0} m(H, T) < 0 \quad (T < T)_{kr}.$$



Rys. 8. Zależność ciepła właściwego  $c$  od temperatury dla dwuwymiarowej kwadratowej sieci Isinga (na podstawie książki Wannier [50])

Z prostych rozważań dotyczących symetrii ze względu na transformację  $H \rightarrow -H$  wynika, że skończony układ spinów nie wykazuje spontanicznej magnetyzacji. W celu obliczenia tej wielkości należy więc najpierw dokonać przejścia granicznego  $N \rightarrow \infty$ , a dopiero potem  $H \rightarrow 0$ . Obliczenie spontanicznej magnetyzacji dla dwuwymiarowego modelu jest trudne. Pierwszym źródłem informacji były stosunkowo wcześniej uzyskane rozwinięcia na szereg [9], [10]. Ścisły wynik wraz z wyprowadzeniem podał Yang [26] (wynik ten był już wcześniej sygnalizowany przez Onsagera, który nigdy jednak nie opublikował sposobu jego otrzymania [40]). Spontaniczna magnetyzacja została również ściśle obliczona metodą form Pfaffa [41]. Uzyskano następujący wzór

$$|m(0, T)| = \mu (1 + z^2)^{1/4} (1 - z^2)^{-1/2} (1 - 6z^2 + z^4)^{1/8},$$

gdzie  $z = \exp(-2K)$ .

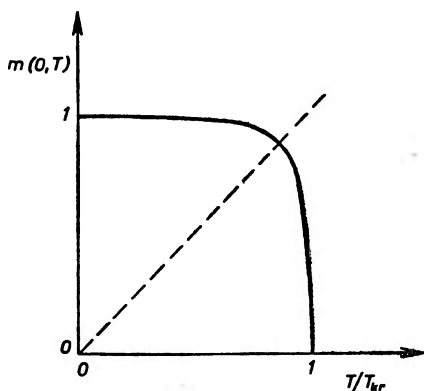
Wzór ten można również zapisać w formie

$$|m(0, T)| = \mu \left[ \frac{\operatorname{ch}^2 2K}{\operatorname{sh}^4 2K} (\operatorname{sh}^2 2K - 1) \right]^{1/8}.$$

W otoczeniu punktu krytycznego

$$|m(0, T)| \cong \mu [4(\sqrt{2} + 2)(e^{-2K_{kr}} - e^{-2K})]^{1/8}.$$

Spontaniczna magnetyzacja znika w punkcie Curie, a krzywa dająca przebieg funkcji  $m(0, T)$  ma tam pionowe nachylenie (patrz rys. 9).



Rys. 9. Spontaniczna magnetyzacja dwuwymiarowego modelu Isinga (na podstawie książki Huang'a [48])

Podatność magnetyczną  $\chi$  dla modeli dwu- i trójwymiarowego badano metodą rozwinięć na szereg. Z zagadnieniem tym można się zapoznać między innymi w pracach [32], [34], [42], [43] (podana jest w nich dalsza literatura na ten temat).

### 3. Uwagi na temat modelu trójwymiarowego

Jak już wspominaliśmy, własności modelu trójwymiarowego znane są nam jedynie jako wyniki zastosowania rozmaitych metod przybliżonych. Niestety, wyniki te są dobrym przybliżeniem jedynie w obszarze temperatur dostatecznie niskich i dostatecznie wysokich, niezbyt bliskich punktu Curie.

Podajemy poniżej za Wakefieldem [28] niektóre rozwinięcia na szereg dla prostej sieci sześcienniej (jest cechą charakterystyczną dla modelu Lenza-Isinga, że jego własności fizyczne zależą przede wszystkim od wymiaru; układy o tym samym wymiarze, różniące się jedynie typem sieci krystalicznej, mają podobne własności). W cz. II.3. zdefiniowaliśmy funkcję  $\Lambda$  wiążącą się w prosty sposób z energią swobodną  $a$  (wzór (24)).

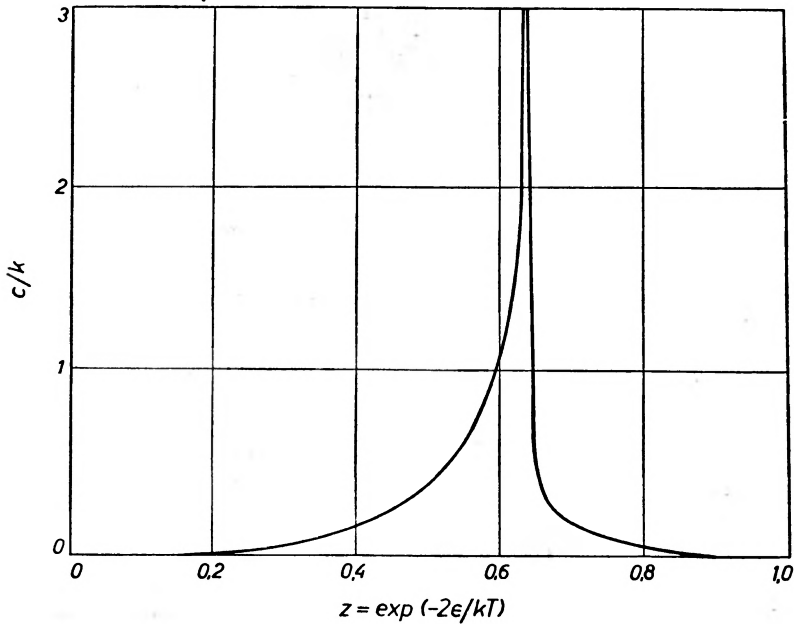
#### a. Rozwinięcie funkcji $\Lambda$ dla wysokich temperatur w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego

$$2(\operatorname{ch} K)^3 [1 + 3u^4 + 22u^6 + 192u^8 + 2070u^{10} + 24943u^{12} + \dots] \quad (u = \operatorname{th} K).$$

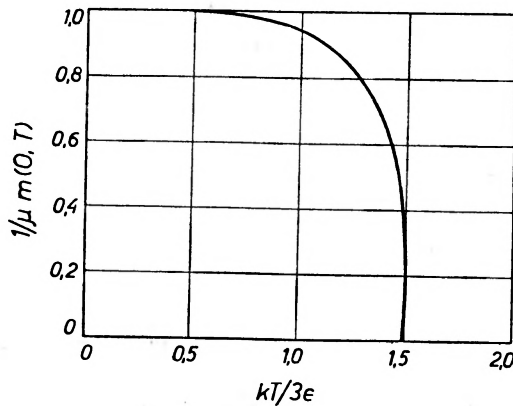
Oszacowanie promienia zbieżności tego szeregu pozwala na ocenę położenia punktu Curie. (Można udowodnić, że wszystkie współczynniki powyższego rozwinięcia są dodatnie.)

b. Rozwinięcie funkcji  $\Lambda$  dla niskich temperatur

$$\begin{aligned}
 & 1 + yz^6 + 3y^2z^{10} - 3y^2z^{12} + 15y^3z^{14} + (-33y^3 + 3y^4)z^{16} + (18y^3 + 83y^4)z^{18} \\
 & + (-309y^3 + 48y^4)z^{20} + (360y^4 + 429y^5 + 18y^6)z^{22} + ] \\
 & + (-137y^4 - 2676y^5 + 496y^6 + 8y^7 + y^8)z^{24} + (5055y^5 + 1632y^6 + 378y^7)z^{26} + \\
 & + (-4041y^5 - 21366y^6 + 3906y^7 + 306y^8 + 24y^9)z^{28}
 \end{aligned}$$



Rys. 10. Ciepło właściwe trójwymiarowego modelu Isinga (według pracy Wakefielda [28])



Rys. 11. Spontaniczna magnetyzacja trójwymiarowego modelu Isinga (według Wakefielda [28])

### c. Spontaniczna magnetyzacja $m(0, T)$

$$\mu(1 - 2z^6 - 12z^{10} + 14z^{12} - 90z^{14} + 192z^{16} - 792z^{18} + 2148z^{20} - 7716z^{22} + \dots)$$

Krzywe ilustrujące zależność ciepła właściwego i spontanicznej magnetyzacji od temperatury przedstawione są na rysunkach 10 i 11.

Dyskusję własności fizycznych modelu trójwymiarowego można znaleźć między innymi w pracach [31], [28]. Istnieje wyraźna różnica w kształcie krzywych zależności ciepła właściwego, spontanicznej magnetyzacji i podatności magnetycznej w porównaniu z przypadkiem dwuwymiarowym.

## IV. Pewne zagadnienia statystyczne wiążące się z modelem Lenza-Isinga.

### Uwagi końcowe

Jednym z bardzo ciekawych z punktu widzenia mechaniki statystycznej zagadnień, wiążących się bezpośrednio z występowaniem spontanicznej magnetyzacji w modelu Lenza-Isinga, jest zagadnienie uporządkowania dalekiego zasięgu. Stawiamy mianowicie pytanie, czy ustalenie orientacji pewnego wybranego spinu z pełnego zespołu spinów tworzących kryształ powoduje, że daleko od niego znajdujące się spiny wykazują tendencję do ustawiania się w pewnym określonym kierunku. Okazuje się, że rozwiązanie tego zagadnienia rzuca światło na właściwą interpretację macierzy  $P$  pojawiającej się w algebraicznym podejściu do problemu Isinga. Występowanie lub niewystępowanie uporządkowania dalekiego zasięgu zależy od tego, czy maksymalna wartość własna macierzy  $P$  jest czy też nie jest zdegenerowana (asymptotycznie zdegenerowana). Można się o tym przekonać rozwiązując następujący problem: Załóżmy, że bierzemy jeden z identycznych podukładów tworzących kryształ (patrz cz. II.1) z zadaniem rozkładem prawdopodobieństwa  $p_1(x)$  dla jego możliwych mikrostanów  $x$ . Dodajemy następnie do niego kolejno podukłady drugi, trzeci, itd., budując w ten sposób cały kryształ. Pytamy o prawdopodobieństwo  $p_m(x)$  tego, że przy zadanych  $p_1(x)$   $m$ -ty z dobudowanych podukładów znajduje się w stanie  $x$ . Występowanie uporządkowania dalekiego zasięgu wyraża się w fakcie, że  $p_m$  zależy od  $p_1$ . Rozwiązanie powyższego problemu prowadzi do wniosku, że w granicznym przypadku  $m \rightarrow \infty$  (nieskończony kryształ) uporządkowanie dalekiego zasięgu występuje tylko wtedy, gdy maksymalna wartość własna macierzy  $P$  jest zdegenerowana. Jednocześnie uzyskuje się związek wektorów własnych macierzy  $P$  z rozkładami prawdopodobieństwa  $p_m(x)$ . Poprzestając tu jedynie na wymienienu tego zagadnienia, wiążącego się bezpośrednio z teorią procesów Markowa, wskażemy jeszcze na niektóre kierunki badań wykorzystujące model Lenza-Isinga. Używa się go więc, jak to już zauważyliśmy we wstępie, do opisu całego szeregu zjawisk kolektywnych, z których tylko jeden z przykładów stanowi ferromagnetyzm. Model ma duże znaczenie teoretyczne. Można w jego ramach znajdować ścisłą postać różnego rodzaju funkcji korelacji i badać ich własności w obszarze

przejścia fazowego. Można też sformułować całe zagadnienie w języku fermionowych operatorów kreacji i anihilacji i śledzić działanie aparatu kwantowej teorii pola w odniesieniu do tego niezwykle prostego układu oddziaływających cząstek. Ciekawe są również badania związanych z nim termodynamicznych funkcji Greena, które w najprostszym jednowymiarowym przypadku zostały ściśle obliczone. Model Lenza-Isinga dostarcza też szeregu niełatwych problemów matematycznych, które, jak widzieliśmy, tylko częściowo udało się rozwiązać. Stanowi wreszcie doskonały sprawdzian dla metod przybliżonych używanych w teorii wielu ciał, wykazując, niestety, ich małą użyteczność w obszarze przejścia fazowego. Jeśli chodzi o ferromagnetyzm, to szczególnie ważne jest tu porównanie ścisłych wyników z przybliżonymi rezultatami szeroko stosowanej teorii pola samouzgodnionego. Rozległa dyskusja tego problemu zawarta jest w książce Brouta [45]. Chcielibyśmy na zakończenie jednak jeszcze raz podkreślić fakt, że zasadnicze znaczenie teoretyczne modelu Lenza-Isinga wypływa z dostarczenia konkretnego przykładu opisu przejść fazowych w ramach mechaniki statystycznej. Wymieniona w tekście literatura stanowi drobną część prac poświęconych modelowi Lenza-Isinga. Ich starannie opracowany spis, obejmujący publikacje do 1964 roku, sporządził Brush [44]. Pozycje [45]—[50] obejmują opracowania książkowe, z których niektóre zawierają rozdziały o charakterze artykułów przeglądowych. Artykułami przeglądowymi są również prace [18], [31], [34].

*Abstract:* This paper is a review article. The historical development of the researches concerning the Lenz-Ising model is briefly described. A detailed analysis of the general features of the model and the discussion of its possible applications to the investigation of physical systems is given. Two basic mathematical approaches to the Ising problem, the algebraic method and the combinatorial method, are presented. Some approximate methods and their application to the three-dimensional case are mentioned. The thermodynamic properties of the exactly soluble one- and two-dimensional models are reviewed and some approximate results for the three-dimensional case are given. The last part of the article contains some remarks concerning the existence of long-range order and the enumeration of various problems connected with the Lenz-Ising model.

#### Literatura

- [1] W. Lenz, *Z. Phys.*, **21**, 613 (1920).
- [2] E. Ising, *Z. Phys.*, **31**, 253 (1925).
- [3] R. Peierls, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **32**, 477 (1936).
- [4] S. G. Brush, *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 883 (1967).
- [5] W. Heisenberg, *Z. Phys.*, **49**, 619 (1928).
- [6] N. D. Mermin, H. Wagner, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 1133 (1966).
- [7] L. Onsager, *Phys. Rev.*, **65**, 117 (1944).
- [8] H. A. Bethe, J. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **7**, 578 (1939).
- [9] B. L. van der Waerden, *Z. Phys.*, **118**, 473 (1941).
- [10] J. Ashkin, W. E. Lamb, Jr., *Phys. Rev.*, **64**, 159 (1943).

- [11] H. A. Kramers, G. H. Wannier, *Phys. Rev.*, **60**, 252, 263 (1941).
- [12] E. Montroll, *J. Chem. Phys.*, **9**, 706 (1941).
- [13] F. Zernike, *Physica*, **7**, 565 (1940).
- [14] R. Kubo, *Busseiron-kenkyu*, **1**, 1 (1943).
- [15] E. N. Lassetre, J. P. Howe, *J. Chem. Phys.*, **9**, 747 (1941).
- [16] B. Kaufman, *Phys. Rev.*, **76**, 1232 (1949).
- [17] Y. Nambu, *Progr. Theor. Phys. (Japan)*, **5**, 1 (1950).
- [18] G. F. Newell, E. W. Montroll, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 353 (1953).
- [19] T. D. Schulz, D. C. Mattis, E. H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 856 (1964).
- [20] M. Kac, J. C. Ward, *Phys. Rev.*, **88**, 1332 (1952).
- [21] S. Sherman, *J. Math. Phys.*, **1**, 202 (1960).
- [22] S. Sherman, *Bull. Amer. Math. Soc.*, **68**, 225 (1962).
- [23] P. N. Burgoyne, *J. Math. Phys.*, **4**, 1230 (1963).
- [24] C. A. Hurst, H. S. Green, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1059 (1960);  
C. A. Hurst, *J. Math. Phys.*, **7**, 305 (1966).
- [25] P. W. Kasteleyn, *J. Math. Phys.*, **4**, 287 (1963).
- [26] C. N. Yang, *Phys. Rev.*, **85**, 808 (1952).
- [27] G. Fournet, *Phys. Rev.*, **85**, 692 (1952).
- [28] A. J. Wakefield, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **47**, 419, 799 (1951).
- [29] T. Tanaka, H. Katsumori, S. Toshima, *Progr. Theor. Phys. (Japan)*, **6**, 17 (1951).
- [30] S. Katsura, *Progr. Theor. Phys. (Japan)*, **20**, 192 (1958).
- [31] C. Domb, *Advances in Phys.*, (GB), **9**, 149 (1960).
- [32] G. A. Baker, Jr., *Phys. Rev.*, **124**, 768 (1961).
- [33] G. S. Rushbrook, H. I. Scoins, *J. Math. Phys.*, **3**, 176 (1962).
- [34] M. E. Fisher, *J. Math. Phys.*, **4**, 278 (1963).
- [35] R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge 1952.
- [36] E. A. Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, London 1952.
- [37] R. Kikuchi, *Phys. Rev.*, **81**, 988 (1951).
- [38] R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1230 (1951).
- [39] M. Kurata, R. Kikuchi, T. Watari, *J. Chem. Phys.*, **21**, 434 (1953).
- [40] L. Onsager, *Nuovo Cimento (Suppl.)*, **6**, 261 (1949).
- [41] E. W. Montroll, R. B. Potts, J. C. Ward, *J. Math. Phys.*, **4**, 308 (1963).
- [42] C. Domb, M. F. Sykes, *J. Math. Phys.*, **2**, 63 (1961); **3**, 586 (1962).
- [43] M. E. Fisher, *J. Math. Phys.*, **4**, 124 (1963).
- [44] S. G. Brush, *History of the Lenz-Ising Model*, University of California, Lawrence Radiation Laboratory, Livermore, UCRL-7940 (1964).
- [45] R. Brout, *Phase Transitions*, W. A. Benjamin, New York—Amsterdam 1965.
- [46] D. ter Haar, *Elements of Statistical Mechanics*, Holt, Rinehart and Winston, New York 1961.
- [47] T. L. Hill, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York—Toronto—London 1956.
- [48] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley and Sons, New York 1963.
- [49] D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism*, Harper and Row Publishers, New York—Evanston—London 1965.
- [50] G. H. Wannier, *Statistical Physics*, John Wiley and Sons, New York—London—Sydney 1966.

*Czesław Bazan*

Instytut Niskich Temperatur  
i Badań Strukturalnych PAN  
Wrocław

## Uzyskiwanie najniższych temperatur

The Obtaining of the Lowest Temperatures

### 1. Wstęp

Uzyskiwanie coraz niższych temperatur prowadziło do nowych odkryć fizycznych, a to z kolei pobudzało do rozwijania metod dalszego obniżania temperatury i udostępniania nowych obszarów dla prac badawczych.

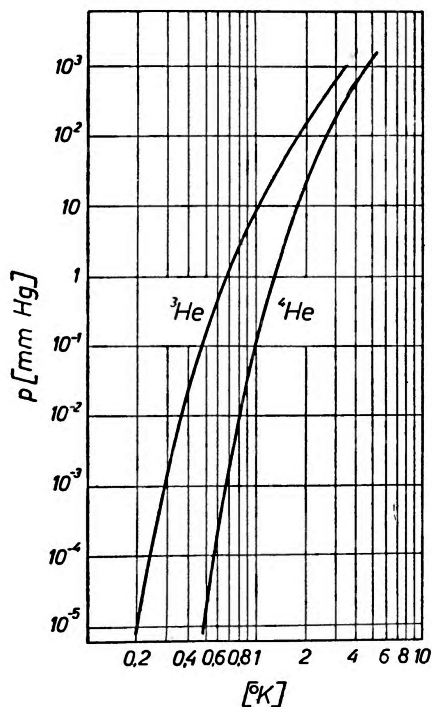
Przy pomocy cieczy kriogenicznych można w łatwy sposób osiągać temperatury około  $1^{\circ}\text{K}$ . Granica ta jest granicą umowną i ma obecnie raczej historyczne znaczenie. Jest to temperatura, którą można łatwo uzyskać przy pomocy ciekłego helu  ${}^4\text{He}$ . Rozpowszechnienie izotopu  ${}^3\text{He}$  pozwoliło na obniżenie tej granicy do około  $0,3^{\circ}\text{K}$ . Temperatury niższe uzyskuje się innymi metodami i w artykule niniejszym omówimy fizyczne podstawy ich osiągania.

Jak wiadomo, temperaturę cieczy kriogenicznej można zmieniać regulując odpowiednio ciśnienie pary nad cieczą. W ten sposób można w zasadzie uzyskiwać temperatury leżące między punktem krytycznym a punktem potrójnym. Metodę tę stosuje się nawet do zestalonych cieczy kriogenicznych, np. wodoru, o ile prężność pary jest dostatecznie duża.

W interesującym nas obszarze temperatur mogą istnieć w fazie ciekłej wspomniane izotopy helu oraz ich roztwory. Ciecze te nie posiadają punktów potrójnych, wydawałoby się więc, że obniżając odpowiednio ciśnienie pary można by uzyskiwać dowolnie niskie temperatury. Na przeszkodzie stoją jednak względy techniczne, przede wszystkim wydajność pomp próżniowych. Aby obniżyć ciśnienie w kriostacie należy co najmniej usuwać pary helu powstające wskutek dopływów ciepła. Ze zwykłego kriostatu odparowuje około  $1\text{ cm}^3$  ciekłego helu  ${}^4\text{He}$  na minutę, co oznacza że dopływ ciepła wynosi  $4 \cdot 10^{-2}\text{ W}$ ; wytwarza się więc  $12\text{ cm}^3/\text{s}$  gazu w warunkach normalnych. Dla uzyskania temperatury np.  $1^{\circ}\text{K}$  należy obniżyć ciśnienie do około  $0,1\text{ mm Hg}$  (rys. 1), a więc musimy dysponować pompą, która przy tym ciśnieniu będzie posiadała

prędkość pompowania 760 : 0,1 razy większą, tzn. 90 l/s czyli 320 m<sup>3</sup>/h. Oczywiście można zmniejszyć dopływ ciepła do kriostatu, umieszczając go w drugim kriostacie helowym, mającym temperaturę 4,2°K.

Praca z <sup>3</sup>He jest pod tym względem dogodniejsza, gdyż posiada on wyższą prężność pary (rys. 1). Ponadto zbiornik z ciekłym <sup>3</sup>He znajduje się zawsze w osłonie posiadającej temperaturę zbliżoną do 4°K, wskutek czego dopływy ciepła ulegają zmniejszeniu. Na rys. 2 przedstawiono, jakie prędkości pom-



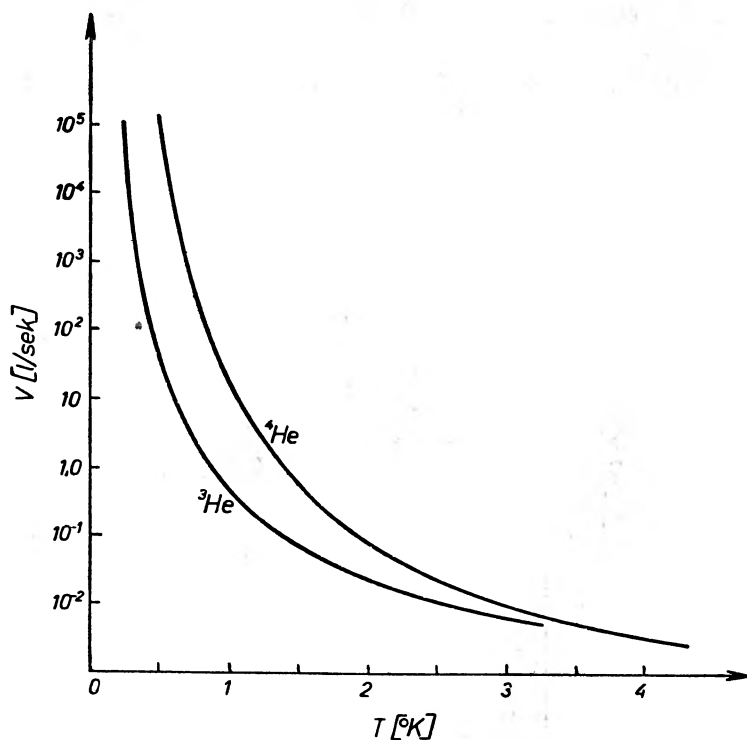
Rys. 1. Zależność prężności pary nasyconej helu od temperatury

powania są niezbędne dla uzyskania określonej temperatury, przy założeniu że dopływ ciepła wynosi 10<sup>-2</sup> W.

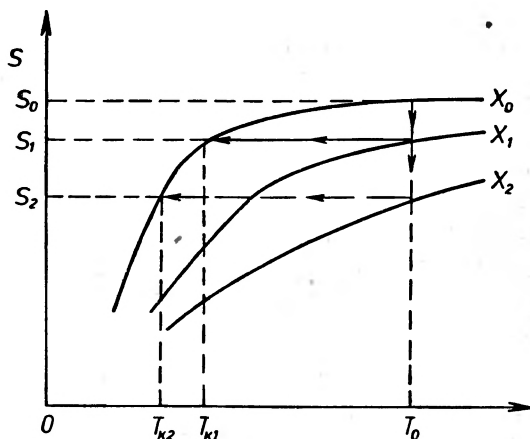
W <sup>4</sup>He poniżej 2,17°K dodatkowo dochodzi zjawisko pelzania składowej nadpłynnej po powierzchni ścianek do obszarów o wyższej temperaturze. Szybkość pelzania może dochodzić do 6·10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>/s na 1 cm obwodu przekroju poprzecznego kriostatu [1]. Całkowita objętość helu przepływającego w jednostce czasu jest proporcjonalna do najmniejszego obwodu. Pelzanie to ma podwójny skutek. Po pierwsze, jak się przypuszcza, wypelzająca składowa helu ma entropię równą zero, wskutek czego wzrasta gęstość entropii pozostałej cieczy, a więc i jej temperatura. Po drugie, pelznąca błonka paruje w obszarze o temperaturze wyższej niż 2,2°K i zmniejsza w ten sposób zdolność odpompowania par helu znad samej cieczy. W sumie oba te efekty są równoważne pewnemu pozornemu dopływowi ciepła rzędu 10<sup>-4</sup>—10<sup>-3</sup> W, którego w żaden



sposób nie można się pozbyć. Dlatego też nigdy nie udało się obniżyć temperatury  $^4\text{He}$  poniżej  $0,7^\circ\text{K}$  tą metodą [2].



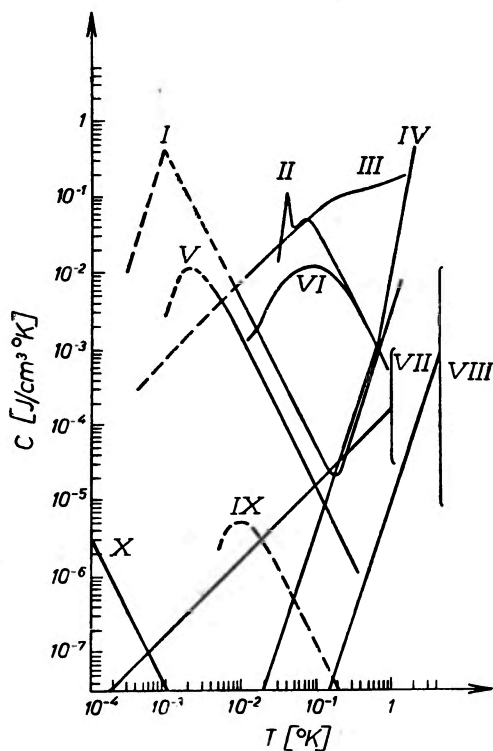
Rys. 2. Prędkości pompowania niezbędne do uzyskania określonej temperatury końcowej, przy dopływie ciepła  $10^{-2}\text{W}$



Rys. 3. Wyjaśnienie zasady obniżania temperatury za pomocą zmian zewnętrznego parametru  $X$ . Linie proste przedstawiają procesy izotermiczne i adiabatyczne, przy zmianie parametru  $X$  w kolejności  $X_0-X_1-X_0$  i  $X_0-X_1-X_0$ .  $S$  oznacza entropię

W  $^3\text{He}$  efekt ten nie występuje, jednakże również ze względów technicznych nie udało się otrzymać w ten sposób temperatur poniżej  $0,3^\circ\text{K}$ . Prace w niższych temperaturach wymagają więc zastosowania innych metod.

Ogólną zasadę postępowania podał Simon [3]. Jeżeli mamy układ, którego entropia zależy od jakiegoś parametru  $X$  (nie tylko od temperatury), to sposób postępowania jest następujący. W warunkach izotermicznych zmieniamy  $X$

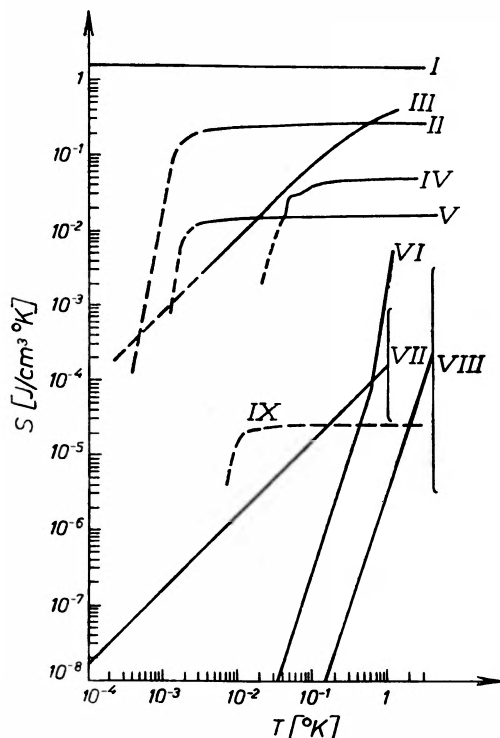


Rys. 4. Pojemności cieplne  $1\text{ cm}^3$  różnych substancji. Linie kreskowane oznaczają schematycznie zależności prawdopodobne. I —  $^3\text{He}$  stały, II — alun żelazowo-amonowy, III —  $^3\text{He}$  ciekły, IV —  $^4\text{He}$  ciekły, V — azotan cerowo-magnezowy, VI — alun chromowo-potasowy, VII — metale (elektrony), VIII — ciała stałe (sieć), IX — paraelektryk ( $\mu = 1D$ ,  $N = 10^{19}/\text{cm}^3$ ), X — miedź (c. jądrowe)

powodując obniżenie entropii, a następnie adiabatycznie powracamy do pierwotnej wartości  $X$ , uzyskując obniżenie temperatury (rys. 3). Proces ten można prowadzić jednorazowo lub cyklicznie. Zagadnienie sprowadza się więc do znalezienia takich substancji i czynników, którymi można by operować w sposób najdogodniejszy. Jak widać z wykresu (rys. 2), największy efekt temperaturowy istnieje w obszarze, w którym zmiany  $S(T)$  są nieznaczne, a  $S(X)$  duże. Metoda traci swe znaczenie w obszarach dużego spadku  $S(T)$ , tzn. tam, gdzie zachodzą procesy uporządkowania.

W rozpatrywanym obszarze temperatur mamy praktycznie tylko dwa rodzaje ośrodków: ciecze i ciała stałe. Gazy nie wchodzą w grę ze względu na zbyt niskie ciśnienia i małe pojemności cieplne. Dla zorientowania czytelnika

ników w cieplnych własnościach ciał, na rys. 4 przedstawiono schematycznie temperaturowe zależności pojemności cieplnych, a na rys. 5 — entropii, obliczone dla 1 cm<sup>3</sup> różnych grup substancji. Wykresy zostały opracowane na podstawie danych zawartych w różnych źródłach, podanych w zestawieniu literatury, a w szczególności w [4]—[6].



Rys. 5. Gęstości entropii w 1 cm<sup>3</sup> różnych substancji. Linie kreskowane oznaczają schematycznie zależności prawdopodobne. I — miedź, II — <sup>3</sup>He ciekły, III — <sup>3</sup>He stały, IV — aluminium żelazowo-amonowy, V — azotan cerowo-magnezowy, VI — <sup>3</sup>He ciekły, VII — metale (elektrony), VIII — ciała stałe (sieć), IX — paraelektryk ( $\mu = 1D$ ,  $N = 10^{19}/\text{cm}^3$ )

W artykule z konieczności zastosowano szereg uproszczeń, nie wpływających w sposób istotny na obraz przedstawianych metod. Tak np. w tabelicy II pominięto wpływ składu izotopowego, nie sprecyzowano parametrów określających ciepła właściwe na rys. 4, pominięto kwantowo-mechaniczne różnice między  $\mu$  i  $\mu^2$  w rozdz. 2 itp.

## 2. Efekt magnetokaloryczny w paramagnetykach elektronowych

Zmiany temperatury podczas adiabatycznego magnesowania paramagnetyków przewidział Langevin w swej teorii paramagnetyków idealnych w 1904 r. Ponieważ jednak zakres temperatur helowych nie był wówczas jeszcze opanowany (skroplenie helu nastąpiło w 1908 r.), zastosowanie tego efektu do ozię-

biania nastąpiło znacznie później. Dopiero w 1926 r. Debye [7] i Giauque [8] zwrócili uwagę, że niektóre zbadane już wówczas sole zachowują się w temperaturach helowych jak paramagnetyki idealne, i można je zastosować do oziębiania. Pierwsze wyniki uzyskano w 1933 r. ([9]—[11]), i jak dotychczas metoda ta jest powszechnie stosowana do uzyskiwania temperatur w zakresie  $10^{-3}$ — $1^\circ\text{K}$ . W kraju pierwsze prace z zastosowaniem tej metody rozpoczęto w 1964 r. w ówczesnym Zakładzie Niskich Temperatur we Wrocławiu.

Jeżeli paramagnetyk umieścimy w polu magnetycznym, to następuje w nim częściowe uporządkowanie dipoli magnetycznych, a więc i obniżenie entropii. Wielkość zmian entropii można obliczyć z termodynamicznej relacji

$$TdS = dU - HdM = C_H dT + T(\partial M/\partial T)_H dH \quad (1)$$

w której  $S$  oznacza entropię,  $U$  — energię wewnętrzną,  $C_H$  — ciepło właściwe w stałym polu magnetycznym,  $M$  — namagnesowanie,  $H$  — natężenie pola magnetycznego, a  $T$  — temperaturę. Jak widać, zarówno izotermiczne zmiany entropii

$$dS = (\partial M/\partial T)_H dH \quad (2)$$

jak i adiabatyczne zmiany temperatury

$$dT = - \frac{T(\partial M/\partial T)_H}{C_H} dH \quad (3)$$

zależą od temperaturowej pochodnej namagnesowania. Warunkiem koniecznym do zaistnienia efektu jest więc temperaturowa zależność namagnesowania lub podatności magnetycznej.

W paramagnetyku idealnym, tj. takim, w którym dipole magnetyczne są swobodne, zależność namagnesowania od pola magnetycznego i temperatury opisuje funkcja Brillouine'a, która w zakresie małych wartości parametru  $\mu H/kT$  przyjmuje prostą postać prawa Curie

$$M = CH/T, \quad (4)$$

przy czym

$$C = N\mu^2/3kT. \quad (5)$$

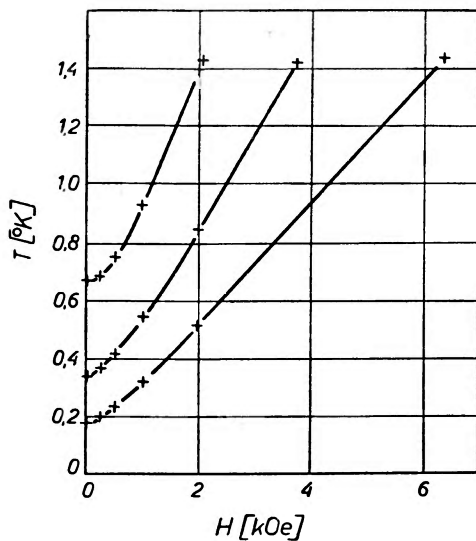
$N$  oznacza tu ilość atomów lub jonów posiadających moment magnetyczny  $\mu$ ,  $k$  jest stałą Boltzmanna.  $\mu$  jest rzędu magnetonu Bohra  $\mu_B = 0,93 \cdot 10^{-20}$  jedn. CGSM. Stała  $C$  ma wartość około 1 (na mol) w tym samym układzie jednostek.

Jeżeli ciepło właściwe sieci można pominąć w stosunku do  $H(\partial M/\partial T)_H$ , to może być spełnione w temperaturach rzędu  $1^\circ\text{K}$  i w silnych polach, równanie (3) po scałkowaniu daje prostą zależność

$$T = T_0 H/H_0, \quad (6)$$

w której  $T_0$  i  $H_0$  odnoszą się do warunków początkowych.

Widoczny jest przybliżony charakter tej zależności, wynika z niej bowiem możliwość osiągania  $0^\circ\text{K}$  przy adiabatycznym rozmagnesowaniu do  $H = 0$ . Rzeczywiste zależności temperatury od pola magnetycznego przedstawiono na rys. 6. W zakresie niskich temperatur widoczne są odstępstwa od liniowości, będące wynikiem utraty przez paramagnetyk własności „idealnych“.



Rys. 6. Zmiany temperatury przy adiabatycznym magniesowaniu, wg danych W. F. Giaque'a, zawartych w [4]

Odstępstwa od „idealnego“ zachowania się paramagnetyka widoczne są oczywiście również w temperaturowym przebiegu namagnesowania (spełnianie prawa Curie-Weissa  $M = CH/(T + \delta)$ ), oraz przede wszystkim w przebiegu ciepła właściwego. To ostatnie wykazuje w temperaturach charakterystycznych rzędu  $\delta$  maksima, nasuwające przypuszczenie o zachodzących procesach uporządkowania dipoli magnetycznych. W obszarze wyższych temperatur przebieg tej anomalii ciepła właściwego można opisać zależnością

$$C_{mol}/R = A/T^2 \approx (\delta/T)^2, \quad (7)$$

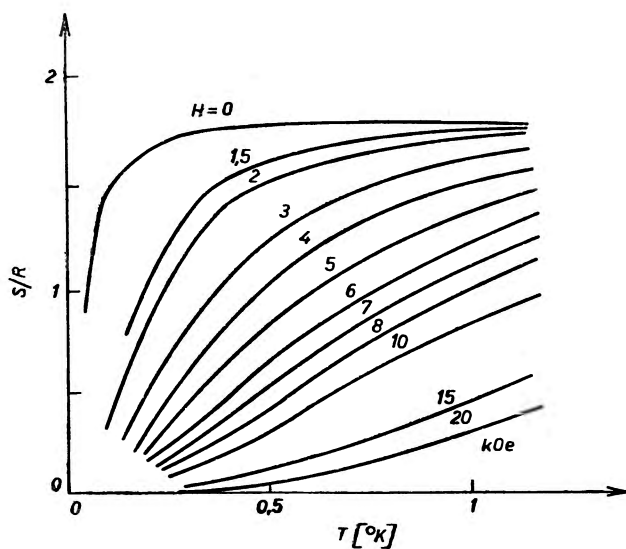
w której  $R$  oznacza stałą gazową. Uwzględniając powyższą zależność otrzymuje się z równ. (3) w zakresie stosowności prawa Curie poprawniejszy przebieg zależności temperatury od pola magnetycznego przy adiabatycznym rozmagnesowaniu:

$$T = T_0 \sqrt{\frac{1 + CH^2/A}{1 + CH_0^2/A}} \quad (8)$$

$C$  oznacza tu stałą Curie, zaś  $A$  stałą ciepła właściwego z równ. 7. Wyrażenie to daje skończoną wartość temperatury po adiabatycznym rozmagnesowaniu do  $H = 0$ , i przebieg zależności temperatury od pola magnetycznego zbliżony do rzeczywistego.

Jak widać z powyższej zależności, niższa temperatura początkowa oraz większy stosunek  $C/A$  sprzyjają uzyskaniu niższej temperatury końcowej. Dużej wartości stałej  $C$  odpowiadają duże momenty magnetyczne (ze względu na równ. 5), a małym wartościom stałej  $A$  odpowiadają małe oddziaływania, których miarą jest temperatura charakterystyczna  $\delta$  (równ. 7). Te dwa warunki nie są od siebie niezależne, gdyż wielkość różnego typu oddziaływań zależy od wielkości i koncentracji dipolowych momentów magnetycznych, a więc i stosunki  $C/A$  nie mogą być zbyt duże.

Wzór (3) jest również przybliżony. Dla dokładniejszego określenia spodziewanej temperatury końcowej niezbędna jest dokładna znajomość zależności  $S(T, H)$  dla danej substancji. Zależność taką można wyznaczyć doświadczalnie lub obliczyć teoretycznie, znając rozszczepienie poziomów energetycznych jonów magnetycznych.



Rys. 7. Zależność entropii od temperatury i pola magnetycznego dla alumu żelazowo-amonowego, wg [12]

Ponieważ najniższa temperatura, jaką można uzyskać przy pomocy adiabaticznego rozmagnesowania paramagnetyków, jest ograniczona temperaturą rzędu  $\delta$ , w której zachodzi szybki spadek entropii, pożądane jest stosowanie takich substancji, w których te charakterystyczne temperatury (a więc i oddziaływania dipoli magnetycznych ze sobą i z otoczeniem) są możliwie małe. Uwzględnia się cztery podstawowe typy tych oddziaływań:

1. Efekt Starka. Niejednorodne pole elektryczne pochodzące od sąsiednich jonów oddziałuje na ruchy elektronów jonu magnetycznego, a więc i na jego moment orbitalny. Oddziaływania te są silne, i momenty orbitalne w rozpatrywanych temperaturach są magnetycznie nieczynne („zamrożone“), a własności magnetyczne są uwarunkowane jedynie przez momenty spinowe. Te

ostatnie jednak też pozostają pod pośrednim wpływem pola krystalicznego (poprzez oddziaływanie spin-orbita). Temperatury charakterystyczne dla tego typu oddziaływań nie są niższe niż  $0,1^\circ\text{K}$ . Na szczęście jednak, jeżeli spin jonu ma wartości połówkowe, to w myśl zasady Kramersa pole elektryczne pozostawia nierozszczepione dublety spinowe, które zapewniają istnienie właściwości magnetycznych w jeszcze niższych temperaturach.

2 i 3. Momenty magnetyczne spinowe oddziałują ze sobą poprzez oddziaływania dipolowe lub wymienne. Oddziaływania te można zmniejszyć, stosując rozcieńczenie jonów magnetycznych w ośrodku diamagnetycznym. W praktyce stosuje się substancje, w cząsteczce których jest dużo jonów niemagnetycznych (tabl. I), lub też rozcieńcza się sole paramagnetyczne izo-

Tablica I

| Rodzaj soli   | Objętość gramonu $\text{cm}^3$ | Rozcieńczenie | Entropia  |  | Temperatura charakteryst.     |                               | Stała ciepła właściwego $^\circ\text{K}^2$ |
|---|--------------------------------|---------------|-----------|--|-------------------------------|-------------------------------|--|
|   |                                |               | gramonu   | $1 \text{ cm}^3$<br>$\text{J}/\text{cm}^3\text{deg}$ | Efekt Starka $^\circ\text{K}$ | Oddz. dipol. $^\circ\text{K}$ |  |
| $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$                       | 124                            | 20            | $R \ln 8$ | $1,3 \cdot 10^{-2}$                                  | 1,3                           | 0,19                          | 1  |
| $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$                    | 284                            | 52            | $R \ln 6$ | $5,2 \cdot 10^{-2}$                                  | 0,19                          | 0,047                         | 0,015                                      |
| $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$                       | 272                            | 48            | $R \ln 4$ | $4,2 \cdot 10^{-2}$                                  | 0,25                          | 0,02                          | 0,016                                      |
| $\text{Ce}_2\text{Mg}_3 \cdot (\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ | 357                            | 62,5          | $R \ln 2$ | $1,6 \cdot 10^{-2}$                                  | —                             | 0,002                         | $6,4 \cdot 10^{-6}$                        |

Uwagi:

1. Jony „magnetyczne“ figurują we wzorze na pierwszym miejscu.
2. W rubryce „rozcieńczenie“ podano ilość jonów diamagnetycznych przypadających na jeden jon magnetyczny.
3. W rubryce „entropia“ podano zasób entropii pod nieobecność pola magnetycznego, w temperaturze dostatecznie wysokiej ( $T \gg \delta$ ), pomijając entropię sieci krystalicznej.
4. Azotan cerawo-magnezowy oznacza się często skrótem CMN.

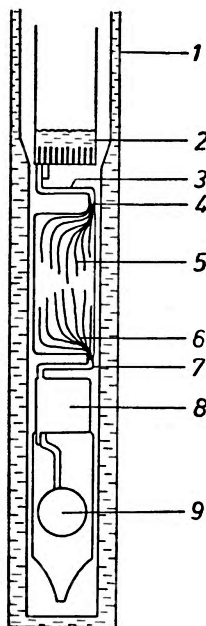
morficznymi solami diamagnetycznymi. Temperatury charakterystyczne dla tego typu oddziaływań mogą być rzędu  $10^{-2}$ — $10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}$ .

4. Momenty magnetyczne elektronów mogą oddziaływać z momentami magnetycznymi jąder (oddziaływanie nadsubtelne). Oddziaływania te są w stosowanych substancjach słabe ( $\delta \approx 10^{-4} \text{ }^\circ\text{K}$ ) i można je pominąć w stosunku do poprzednich, lub stosować takie jony, których jądra nie posiadają momentów magnetycznych.

Reasumując, dla uzyskania możliwie niskich temperatur należy brać sole paramagnetyczne zawierające jony o nieparzystej liczbie elektronów, możliwie

rozcieńczone. W tabelicy I zamieszczono charakterystyki czterech podstawowych soli stosowanych do oziębiania magnetycznego. Siarczan gadolinu nie jest obecnie używany, i został zamieszczony dla porównania oraz ze względów historycznych — jako jedna z pierwszych stosowanych soli [9].

Dla zapewnienia odpowiedniej stabilności temperatury pojemność cieplna soli w punkcie pracy powinna być możliwie duża. Dlatego też dobiera się sole tak, aby temperatura pracy leżała w pobliżu temperatury charakterystycznej.



Rys. 8. Schemat urządzenia do trójstopniowego rozmagnesowania adiabaticznego, wg Pieszkowa [14]. Pominięto zewnętrzne ścianki kriostatu. 1 —  ${}^4\text{He}$ ,  $1,3^\circ\text{K}$ , 2 —  ${}^3\text{He}$ ,  $0,3^\circ\text{K}$ , 3 — wyłącznik cieplny, 4 — 640 drutów miedzianych  $\varnothing 50 \mu$ , 5 — alun  $\text{FeNH}_4$  (60 g) I stp,  $\sim 0,1^\circ\text{K}$ , 6 — druty miedziane, 7 — wyłącznik cieplny, 8 — azotan cerawo-magnezowy (CMN) (24 g) II stp,  $\sim 0,04^\circ\text{K}$ , 9 — CMN, III stp,  $\sim 0,003^\circ\text{K}$

Często dla zwiększenia pojemności cieplnej pozostawia się pewne pole magnetyczne, gdyż jak wynika z rozważań termodynamicznych

$$C_H = C_0 - H(\partial M / \partial T)_H \approx C_0 + CH^2/T^2. \quad (9)$$

Ten wzrost ciepła właściwego można zaobserwować na wykresie 7 w postaci zwiększonego nachylenia krzywych  $S(T, H)$ .

W praktyce proces rozmagnesowania adiabaticznego prowadzi się od temperatury początkowej ok.  $1^\circ\text{K}$  —  $0,3^\circ\text{K}$ , stosując pola magnetyczne o natężeniu 5—15 kOe. Objętości soli wynoszą od kilku do stu  $\text{cm}^3$ .

Ponieważ prowadząc rozmagnesowanie od niższej temperatury początkowej możemy uzyskiwać niższe temperatury końcowe lub zmniejszać natężenie niezbędnego pola magnetycznego, rozpoczęto stosowanie urządzeń wielostopniowych. Dla przykładu na rys. 8 przedstawiono schemat urządzenia trójstopniowego.



wego, zastosowanego przez Pieszkowa [14] do badania właściwości  $^3\text{He}$  w temperaturach rzędu  $10^{-3}$  °K. Abel i in. [15] zastosowali do podobnych badań chłodziarkę dwustopniową. Uzyskanie w niej temperatury początkowej do rozmagnesowania I stopnia trwało około 18 godzin, rozmagnesowanie I stopnia i uzyskanie temperatury początkowej dla II stopnia trwało około 26 godzin, i wreszcie proces rozmagnesowania II stopnia trwał „tylko“ 1,5 godz. Te długie okresy czasu były niezbędne do pokonania oporów cieplnych i wyrównania temperatur, a podczas zmian pola magnetycznego — również w celu zmniejszenia prądów wirowych powstających w metalowych częściach aparatury. W pracy [14] czasy te jednak były kilkakrotnie krótsze.

Dopływy ciepła z otoczenia można zmniejszyć do wartości rzędu erg/s w I stopniu i  $10^{-2}$  erg/s w II stopniu. Niezbędne jest w tym celu ekranowanie od prądów wirowych, zapobieganie wstrząsom mechanicznym oraz stosowanie odpowiednich ekranów cieplnych.

Po jednorazowym rozmagnesowaniu soli paramagnetycznej jej temperatura powoli wzrasta wskutek dopływów ciepła. Dla utrzymania stałości temperatury nie rozmagnesowuje się soli do pola równego zeru, tylko pozostawia się pewne pole (kilkaset Oe), które następnie można dalej zmniejszać w miarę dopływu ciepła. W innych wypadkach stosuje się chłodziarki pracujące cyklicznie [13], przy czym ostatnio stosowane są elektromagnesy nadprzewodnikowe do rozmagnesowania soli oraz do sterowania wyłącznikami cieplnymi. Schemat takiej chłodziarki [16] pokazano na rys. 9. Zastosowano w niej dwa bloki alunu żelazowo-amonowego o objętości około  $70\text{ cm}^3$  każdy. Jeden z nich służył jako czynnik chłodzący, rozmagnesowywany z początkowego pola 5,5 kOe, a drugi spełniał rolę zasobnika zimna. Stopnie te połączono wyłącznikami cieplnymi wykonanymi z ołowiu. Dla zapewnienia kontaktu cieplnego między solą a pozostałymi elementami, zastosowano wiązki drutów miedzianych (500—1000 sztuk), „wkryształizowanych“ w bloki alunu. Jest to ogólnie stosowana metoda zmniejszania oporów cieplnych między solą a pozostałymi elementami. Cykl pracy takiej chłodziarki składa się z pięciu etapów: 1. połączenie cieplne bloku chłodzącego z kąpielą helową i włączenie pola magnetycznego, 2. przerwanie tego połączenia, 3. wyłączenie pola, 4. połączenie cieplne bloku chłodzącego z zasobnikiem zimna i wreszcie 5. przerwanie tego połączenia. Okres pracy chłodziarki wynosił 95 s. Autorzy [16] podali następujące jej parametry:

| Temperatura |       | Zdolność chłodzenia |
|-------------|-------|---------------------|
| K°          |       | erg/s               |
| około       | 0,20  | 0                   |
|             | 0,235 | 560                 |
|             | 0,257 | 1000                |

Wahania temperatury w zasobniku wynosiły 0,02—0,03°K.

Jak wynika z powyższych danych, chłodziarki tego typu nie stanowią wielkiego postępu w stosunku do chłodziarek tradycyjnych pracujących z  $^3\text{He}$ . Opracowywano je zresztą jeszcze przed rozpoczęciem szerszego stosowania  $^3\text{He}$ .

W ostatnich latach obserwuje się poszukiwanie nowych substancji, które nie posiadałyby wad typowych dla soli paramagnetycznych. Tymi wadami są: mała wytrzymałość mechaniczna, trudna obróbka mechaniczna, małe przewodnictwo cieplne oraz niestabilność chemiczna (wydzielanie się wody krystalizacyjnej w próżni w temperaturach powyżej ciekłego powietrza).

Przed wszystkim zwrócono uwagę na możliwość zastosowania paramagnetyków metalicznych. Ponieważ metaliczne pierwiastki paramagnetyczne posiadają wysokie temperatury uporządkowania, niezbędne jest stosowanie ich rozcieńczonych stopów z metalami diamagnetycznymi. Autorzy pracy [17] przeanalizowali możliwość zastosowania metali ziem rzadkich. W metalach oddziaływania wymienne między jonami paramagnetycznymi mogą zachodzić poprzez elektrony przewodnictwa. Główną trudność stanowiło więc znalezienie takich metali, które zapewniałyby małe oddziaływania wymienne oraz tworzyły ze sobą roztwory stałe. Stwierdzono, że najlepsze pod tym względem są stopy gadolinu, dysprozu i erbu w torze i zbadano możliwość ich zastosowania do chłodzenia. Koncentracja metali paramagnetycznych wynosiła od 0,3 do 10%. Rozmagnesowanie z pola 8 kOe w temperaturze początkowej 0,73°K pozwoliło na uzyskanie temperatur końcowych 0,1—0,2°K. Widoczne jest, że wpływ oddziaływań wymiennych jest znaczny i nie pozwala na uzyskiwanie niższych temperatur, mimo zapewnienia dość korzystnych warunków początkowych. Autorzy obliczyli (jednakże nie wykazali tego doświadczalnie), że stopy posiadają przewodnictwo cieplne o rząd lub dwa większe niż sole paramagnetyczne. Stop  $\text{Th} + 3,5\% \text{Er}$  zastosowano z dobrym powodzeniem do chłodziarki cyklicznej.

Inną substancją o dobrych właściwościach mechanicznych i dobrym przewodnictwie cieplnym jest rubin, tj.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z domieszką jonów  $\text{Cr}^{+++}$ . W pracach 18 i 19 zastosowano koncentracje jonów wynoszące 0,5 i 0,05%. Uzyskano temperatury nie niższe niż 0,1°K, jednakże autorzy sugerują, że przy odpowiednio niskiej koncentracji jonów Cr będzie możliwe stosowanie rubinu zamiast powszechnie używanego azotanu cerawo-magnezowego.

### 3. Efekt magnetokaloryczny w paramagnetykach jądrowych

Te same rozważania termodynamiczne stosują się również do paramagnetyków jądrowych, tj. substancji, w których jądra atomów posiadają momenty magnetyczne. Wielkość momentów jądrowych jest rzędu magnetonu jądrowego ( $\mu_j = 5,0 \cdot 10^{-24}$  jedn. CGSM), a więc o trzy rzędy mniejsza niż momentów elektronowych. Wskutek tego oddziaływania dipolowe zachodzą w nich dopiero w temperaturach rzędu  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  °K, a więc w zasadzie istnieje możli-

wość osiągania tak niskich temperatur metodą rozmagnesowania adiabatycznego. Ponieważ jednak obniżka entropii w polu magnetycznym zależy od stosunku  $\mu H/kT$ , więc ze względu na małość momentów magnetycznych niezbędne jest stosowanie początkowych temperatur o trzy rzędy niższych niż w wypadku paramagnetyków elektronowych, zastosowanie bowiem pól magnetycznych o trzy rzędy wyższych jest niemożliwe. W rzeczywistości stosuje się i niższe temperatury początkowe ( $10^{-2}$  °K) i silniejsze pola magnetyczne (20—50 kOe).

Na możliwość zastosowania paramagnetyków jądrowych zwrócił uwagę po raz pierwszy Gorter [20] w 1934 r., natomiast doświadczalne potwierdzenie nastąpiło dopiero w 1956 r. [21]. Mimo uzyskiwania temperatur jądrowych rzędu  $10^{-6}$  °K zakres temperatur poniżej  $10^{-3}$  °K nie jest praktycznie opanowany, jak to wykażemy poniżej.

Tablica II

| Pierwiastek           | $I$ | $\mu/\mu_j$ | $\Delta S$<br>10 <sup>6</sup> erg/cm <sup>2</sup> deg | $T_1 \cdot T$<br>s · deg |
|-----------------------|-----|-------------|---|--------------------------|
| Al                    | 5/2 | 3,7         | 1,38  | 1,8                      |
| Cu                    | 3/2 | 2,3         | 0,89  | ok. 1,2                  |
| In                    | 9/2 | 5,5         | 1,76  | ok. 0,1                  |
| Nb                    | 9/2 | 6,2         | 3,15  | 0,19                     |
| Pt                    | 1/2 | 0,6         | 0,030   | 0,030                    |
| Tl                    | 1/2 | 1,6         | 0,33  | 0,006                    |
| V                     | 7/2 | 5,2         | 2,96  | 0,79                     |
| <sup>3</sup> He stały | 1/2 | 2,1         | 0,042   |                          |

Uwagi:  $I$  — oznacza liczbę spinową jądra,

$\mu/\mu_j$  — oznacza moment magnetyczny wyrażony w magnetonach jądrowych,

$\Delta S$  — oznacza obniżkę entropii w polu magnetycznym 30 kOe w temperaturze  $1,5 \cdot 10^{-2}$  °K,

$T_1$  — oznacza czas relaksacji spin—sieć. W stałym <sup>3</sup>He czas relaksacji w temperaturze 0,1°K wynosi 5 s [6] i iloczyn  $T_1 \cdot T$  nie jest stały.

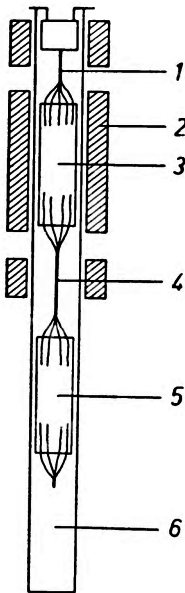
Analizę możliwości zastosowania różnych pierwiastków do celów oziębiania jądrowego przeprowadził ostatnio Abel i in. [15]. Uproszczone wyniki tej analizy są zamieszczone w tablicy II. Jak widać, największe zmiany entropii obserwuje się w Nb, V, In i Al. Dotychczas jednak stosowano wyłącznie miedź, prawdopodobnie ze względu na łatwość uzyskania jej dostatecznie czystej w postaci drutów.

Oprócz zmian entropii w polu magnetycznym ważnym czynnikiem jest również czas relaksacji spin—sieć. W toku rozmagnesowania ciepło zostaje odbierane od jąder i dopiero poprzez procesy relaksacji oziębiony zostaje cały materiał, tzn. sieć krystaliczna i gaz elektronowy. Ze względu na to, że entropia sieci jest do pominięcia, główną rolę odgrywa entropia gazu elektronowego

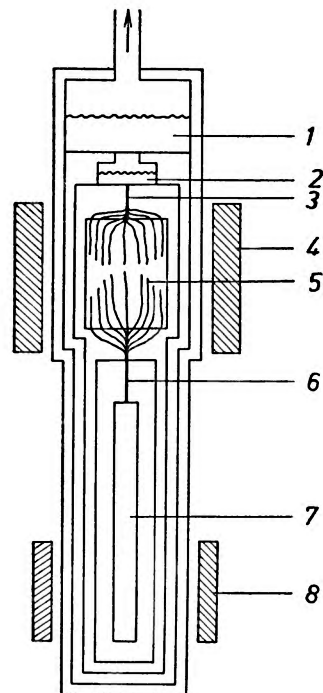
i procesy relaksacji między spinami jąder a elektronami przewodnictwa. Czas relaksacji uwarunkowany tymi oddziaływaniami jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury gazu elektronowego, i dlatego w ostatniej rubryce tablicy II podano iloczyn  $T_1 \cdot T$ . Jak widać, i pod tym względem miedź nie należy do najlepszych materiałów.

Zwróćmy uwagę, że w temperaturze np.  $10^{-3}$  °K czas relaksacji w miedzi wynosi kilkadziesiąt minut, a więc wyrównywanie temperatur w tej samej próbce trwa kilka godzin. W temperaturze rzędu  $10^{-5}$  °K czas relaksacji wynosi kilkadziesiąt godzin, a więc praktycznie mimo oziębienia jąder do tej temperatury próbka jako całość uzyskuje po stosunkowo niezbyt długim czasie (rzędu godzin) jedynie temperaturę rzędu  $10^{-3}$  °K.

Pierwsze rozmagnesowanie jądrowe miedzi przeprowadzili Kurti i in. [21], stosując początkową temperaturę  $0,012$  °K oraz pole magnetyczne 28 kOe, i uzyskali temperatury jądrowe rzędu  $20 \cdot 10^{-6}$  °K. Przez dłuższy czas trwały studia nad doбором optymalnych metod chłodzenia, i dopiero ostatnio ukazały się prace, w których oziębianie jądrowe zastosowano do badań. W pracy [22]



Rys. 9



Rys. 10

Rys. 9. Schemat chłodziarki cyklicznej wg [22]. Całość znajduje się w ciekłym helu. 1 — wyłącznik ciepły, 2 — elektromagnes nadprzewodzący, 3 — alun (blok oziębiania), 4 — wyłącznik ciepły, 5 — alun (zasobnik zimna), 6 — komora robocza

Rys. 10. Schemat urządzenia do adiabaticznego rozmagnesowania jądrowego, wg [22]. Całość jest zanurzona w ciekłym helu. 1 —  $^4\text{He}$ ,  $1^\circ\text{K}$ , 2 —  $^3\text{He}$ ,  $0,3^\circ\text{K}$ , 3 — klucz ciepły, 4 — elektromagnes nadprzewodzący 8 kOe, 5 — azotan cerowo-magnezowy (stopień elektronowy)  $0,014^\circ\text{K}$ , 6 — klucz ciepły, 7 — druty miedziane (stopień jądrowy)  $0,003^\circ\text{K}$ , 8 — elektromagnes nadprzewodzący 30 kOe

stopień jądrowy zastosowano do oziębiania helu 3, którego własności badano. Schemat chłodziarki pokazany jest na rys. 10. Stopień jądrowy składał się z 8500 drutów miedzianych długości około 1 m, zalanych żywicą epoksydową i połączonych z solą paramagnetyczną poprzez wyłącznik cieplny. Temperaturę w obu stopniach wyznaczano za pomocą rezonansu jądrowego. Hel oziębiono do temperatury  $4 \cdot 10^{-3}$  °K, rozmagnesowując miedź z pola 60 kOe w początkowej temperaturze  $1,3 \cdot 10^{-2}$  °K. Dopływy ciepła wynosiły około 4 ergi na minutę.

Jedną z trudności, które należy opanować przy rozmagnesowaniu jądrowym, jest konieczność pracy z dwoma elektromagnesami (dla stopnia elektronowego i jądrowego). Zamiast stopnia elektronowego można obecnie stosować chłodziarki pracujące z roztworami helu (rozd. 6). Inną alternatywą jest wykorzystanie w stopniu elektronowym anizotropowych właściwości monokryształów CMN. W soli tej elektronowe momenty magnetyczne mogą się orientować praktycznie tylko w płaszczyźnie prostopadłej do osi trygonalnej. Pole magnetyczne przyłożone równoległe do tej osi prawie nie powoduje namagnesowania soli, a więc zmiany pola w kierunku równoległym nie powodują zmian temperatury. Jeżeli więc monokryształ ustawimy osią trygonalną prostopadle do pola magnetycznego i następnie obrócimy o  $90^\circ$  tak, aby oś była równoległa do pola, będzie to równoważne wyłączeniu pola magnetycznego. Temperatura soli się obniży, mimo że pole nie jest wyłączone. Można więc zastosować jeden elektromagnes do obu stopni, rozmagnesowując najpierw sól przez obrót, a następnie stopień jądrowy przez wyłączenie pola. Metodę tę zaproponował Blaisse [23], a następnie Dupre i in. [24] zastosowali do badań czasu relaksacji spin-sieć w miedzi. Temperatura początkowa wynosiła  $1,1^\circ\text{K}$ , w stopniu elektronowym uzyskiwano temperatury  $3\text{--}20 \cdot 10^{-3}$  °K, zależnie od kąta obrotu soli. W stopniu jądrowym uzyskiwano temperatury jądrowe około  $5 \cdot 10^{-6}$  °K rozmagnesowując z pola 21 kOe, przy czym temperatura „siec” pozostawała rzędu  $10^{-3}$  °K.

W dotychczasowych doświadczeniach wykorzystywano czyste metale, gdyż posiadają one większe przewodnictwo cieplne w tych zakresach temperatur niż inne ciała. W innych substancjach przewodnictwo cieplne szybko maleje przy obniżaniu temperatury (w przybliżeniu jak  $T^3$ ), i wyrównywanie temperatury wewnątrz próbki jest jeszcze bardziej utrudnione. Blaisse [23] zaproponował kilka wariantów oziębiania protonów wody krystalizacyjnej w solach diamagnetycznych, jednakże badań tych nie kontynuowano (przynajmniej dla celów uzyskiwania niskich temperatur). W kryształach tych czasy relaksacji spin-sieć można zmniejszyć wprowadzając do sieci domieszki jonów paramagnetycznych.

Na ciekawą możliwość zastosowania jonów paramagnetycznych o parzystej liczbie elektronów — a więc takich, w których pole krystaliczne „zamraża” również momenty spinowe (rozd. 3) — zwrócił uwagę Altszuler [25]. Jeżeli taki jon paramagnetyczny posiada oprócz momentu elektronowego również moment jądrowy, to skutek oddziaływania nadsubtelnego jon uzyskuje efektywny moment magnetyczny kilkunastokrotnie większy niż rzeczywisty mo-

ment jądrowy. Zjawisko to zostało potwierdzone metodami rezonansowymi. W ten sposób można mieć do dyspozycji pośrednie wartości momentów magnetycznych pomiędzy elektronowymi a jądrowymi, i uzyskiwać temperatury rzędu  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  °K w ośrodku dielektrycznym, przy czym wprowadzając dodatkowo „zwykłe“ jony paramagnetyczne można zredukować czas relaksacji. Dotychczas ta propozycja nie została sprawdzona doświadczalnie.

Ciekły hel 3 poniżej  $0,1^{\circ}\text{K}$  posiada podatność magnetyczną prawie niezależną od temperatury, a więc nie może być wykorzystany w stopniu jądrowym. Natomiast stały  $^3\text{He}$  można by zastosować do oziębiania tą metodą, o ile temperatura uporządkowania magnetycznego nie jest tak wysoka, jak się obecnie przypuszcza (por. rozdz. 7).

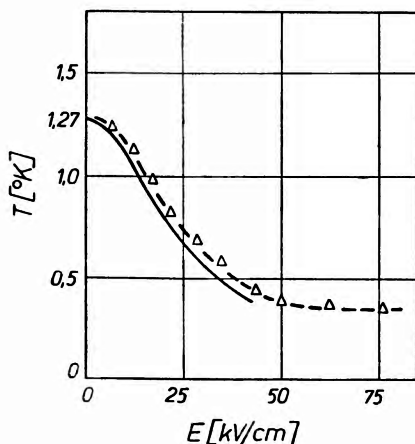
#### 4. Efekt elektrokaloryczny

Ponieważ istnieje analogia w zachowaniu się dipoli elektrycznych i magnetycznych w odpowiednich polach, w dielektrykach polarnych powinien występować efekt analogiczny do magnetokalorycznego, tzn. zmiany temperatury podczas adiabatycznej depolaryzacji. Można tu zastosować odpowiednio wzory 1—5, 7 i 9 z rozdziału 2, zmieniając wielkości momentów magnetycznych i pola magnetycznego na odpowiednie wielkości elektryczne. Pierwszą propozycję zastosowania paraelektryków do oziębiania wysunął Groenicher w 1956 r. [26], przypuszczając że odpowiednią substancją będzie tytanian strontu. Badania przeprowadzone przez Hegenbartha [27] wykazały, że chociaż efekt elektrokaloryczny w tej substancji istnieje, to jednak maksymalną wartość uzyskuje w temperaturze około  $16^{\circ}\text{K}$ , a w niższych temperaturach gwałtownie maleje. Próby zastosowania mieszanego tytanianu barowo-strontowego nie dały rezultatów.

Rozwiązanie zagadnienia, tj. znalezienie substancji odpowiedniej do zastosowania w temperaturach helowych, przyszło z innej strony. W 1964 r. ukazała się pierwsza praca, w której zastosowano „rozcieńczone“ dipole elektryczne w ośrodku niepolarnym [28], uzyskując oziębienie paraelektryka w temperaturach halowych. W pracy tej grupami polarnymi były jony  $\text{OH}^-$  wprowadzone do monokryształów KCl podczas hodowania, w koncentracjach rzędu  $10^{18}$ — $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ . Jeden jon polarny przypadał więc na  $10^4$  jonów niepolarnych, a więc objętość przypadająca na gramojon polarny wynosiła ca  $10^5$   $\text{cm}^3$ . Jony  $\text{OH}^-$  zastępują jony chloru w sieci krystalicznej, i ich moment dipolowy może się orientować w jednym z kierunków typu [100]. Wartości momentu dipolowego, określane przez różnych autorów, wahają się w granicach między 1,9 a 5,9 D ( $1 \text{ D} = 10^{-18}$  jedn. CGSE). Dokładniejsze badania przydatności tych jonów do oziębiania przeprowadzili Shepherd i Feher [30]. Stosowali oni pole elektryczne o natężeniu do 50 kV/cm w temperaturze początkowej około  $0,4^{\circ}\text{K}$  (rys. 11). Jak stwierdzono, duża część dipoli (10—50%) nie brała udziału w oziębieniu. Najprawdopodobniej były one unieruchomione przez defekty sieci. Jak widać na rys. 11, dalsze zwiększanie pola nie prowadziło do obniżenia

temperatury, co oznacza, że w tej temperaturze zachodziły już procesy samorzutnego porządkowania dipoli i związany z nimi spadek entropii.

W drugiej pracy [29] zastosowano jako grupy polarne jony  $\text{Li}^+$  o zbliżonych koncentracjach. Aczkolwiek sam jon litu nie posiada momentu dipolowego, to jednak zastępując jon potasu w sieci KCl ma do dyspozycji za dużo wolnego miejsca, ze względu na prawie dwukrotnie mniejszą średnicę. Wskutek tego



Rys. 11. Zależność końcowej temperatury od początkowego natężenia pola elektrycznego przy adiabaticznej depolaryzacji  $\text{KCl}+\text{OH}^-$ , wg [30]. Kierunek pola elektrycznego równoległy do osi [100]. Krzywa ciągła przedstawia wyniki obliczone przy założeniu, że koncentracja jonów wynosi  $2,9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , a moment dipolowy 5,9 D

zajmuje położenie przesunięte w stosunku do zajmowanego przez jon potasu, a więc w efekcie tworzy moment dipolowy w stosunku do sieci KCl. Pole elektryczne może go przesunąć z jednego położenia równowagi w inne. Stwierdzono, że moment dipolowy wynosi 1,85 D. Stosując pola o podobnych natężeniach jak w poprzedniej pracy, uzyskano podobne wyniki końcowe. W obu pracach stwierdzono zgodność z termodynamiczną zależnością, określoną przez elektryczny odpowiednik równania (3) z tym jednak, że ze względu na małą koncentrację dipoli nie można było pomijać udziału ciepła właściwego sieci. Próbowano również zastosować centra F i U do oziębiania, jednak bez pozytywnego wyniku.

Prace te są w stadium wstępnym i nie można jeszcze mówić o praktycznym zastosowaniu tej metody do oziębiania, można jednak już wysnuć pewne wnioski co do dalszego rozwoju prac w tym kierunku.

Dipolowe momenty elektryczne są rzędu  $10^{-18}$  jedn. CGS. Ponieważ oddziaływania dipolowe są rzędu  $\mu^2/r^3$ , wobec tego w paraelektrykach przy tym samym rozcieńczeniu należy oczekiwać o cztery rzędy większych oddziaływań niż w paramagnetykach ( $\mu \approx 10^{-20}$  jedn. CGS). Oznacza to, że paraelektryk w tych warunkach posiada o cztery rzędy wyższą temperaturę uporządkowania dipolowego, a więc rzędu  $10-10^2$  °K. Aby uzyskać porównywalne temperatury uporządkowania, które stanowią dolną granicę stosowalności metody, należy brać rozcieńczenia o cztery rzędy mniejsze (czyli o cztery rzędy większe obję-

tości przypadające na gramojon). Wynika to z prostej zależności  $\mu^2/r^3 \approx N\mu^2$ , w której  $N$  oznacza koncentrację jonów w jednostce objętości, przy czym  $Nr^3 \approx 1$ , oraz  $N \approx V_{\text{gjon}}^{-1}$ .

Wskutek tego jednak udział entropii dipoli elektrycznych przypadającej na 1 cm<sup>3</sup> paraelektryka będzie o cztery rzędy mniejszy niż w paramagnetyku, i stanie się porównywalny z entropią sieci (por. rys. 5). A więc paraelektryk jest mniej efektywnym czynnikiem chłodzącym, gdyż posiada albo wyższą temperaturę uporządkowania, albo małą gęstość entropii.

Dla umożliwienia praktycznego zastosowania paraelektryków należałoby zbliżyć ich charakterystyki do paramagnetyków, tzn. szukać dipoli o mniejszych momentach elektrycznych, co najwyżej 0,1 D. Stwierdzono np., że jony CN<sup>-</sup> lub NO<sub>2</sub><sup>-</sup> w KCl mają momenty dipolowe o wartościach odpowiednio 0,2 i 0,3 D.

Reasumując, można stwierdzić, że metoda adiabaticznej depolaryzacji dielektryków jest korzystna ze względu na prostotę aparatury. Konieczność stosowania doprowadzeń elektrycznych oraz warstw metalicznych na elektrody nie stanowi zasadniczej trudności. Ze względu jednak na niekorzystne w porównaniu z paramagnetykami wartości pojemności cieplnych i entropii, w obecnym stadium nie może rywalizować z zastosowaniem paramagnetyków lub innymi metodami, nawet w układach wielostopniowych. Wyszukanie nowych substancji o mniejszych momentach dipolowych i niższej temperaturze uporządkowania pozwoli na szersze stosowanie paraelektryków. Również ich zastosowanie jako substancji termometrycznych nie jest obecnie możliwe. Przy niższych koncentracjach dipoli, niezbędnych do stosowania w niższych temperaturach, pomiary stałej dielektrycznej będą utrudnione ze względu na jej niewielkie zmiany.

## 5. Efekt magnetokaloryczny w nadprzewodnikach

Entropia metalu składa się z dwu udziałów: jednego pochodzącego od sieci krystalicznej i drugiego, pochodzącego od elektronów przewodnictwa. W zakresie temperatur helowych dla metalu w stanie „normalnym“, tzn. nie nadprzewodzącego, można napisać:

$$S_n = A(T/\Theta)^3 + \gamma T. \quad (10)$$

$A$  jest stałą (około 645 J/mol deg),  $\Theta$  oznacza temperaturę Debye'a,  $\gamma$  jest stałą elektronowego ciepła właściwego (rzędu 10<sup>-4</sup> J/mol deg<sup>2</sup>).

Jeżeli metal znajduje się w stanie nadprzewodzącym, to część elektronów tworzy pary Coopera, będące na najniższym poziomie energetycznym, i ich udział w elektronowej składowej entropii maleje. Termodynamika nadprzewodników daje następujące wyrażenie na różnicę entropii między obu stanami:

$$S_n - S_s = - \frac{H}{4\pi} c \frac{dH}{dT} c V_{\text{mol}} \approx \gamma T [1 - (T/T_c)^2]. \quad (11)$$

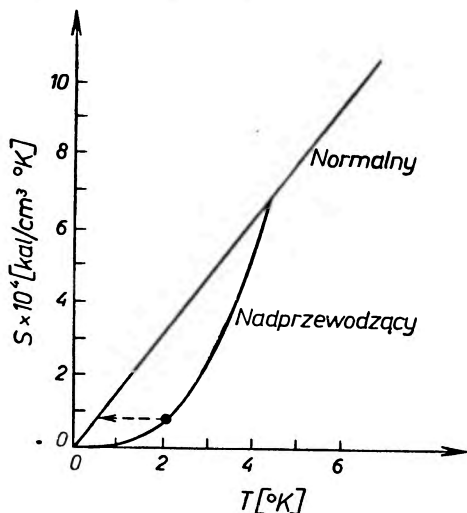


$H_c(T)$  jest tu polem krytycznym, powyżej którego nadprzewodnik przechodzi w stan normalny, a  $T_c$  jest temperaturą krytyczną, powyżej której nie może istnieć stan nadprzewodzący. Zależność temperaturową, podaną po prawej stronie równania (11), jest tylko przybliżona, i jest słuszna dla temperatur niezbyt niskich w porównaniu z  $T_c$ , jednakże umożliwia proste oszacowanie wielkości efektu temperaturowego.

Z równań (10) i (11) wynika, że entropia w stanie nadprzewodzącym wynosi:

$$S_s = A(T/\Theta)^3 + \gamma T(T/T_c)^2, \quad (12)$$

a więc jest rzeczywiście niższa niż w stanie normalnym (gdyż  $T < T_c$ ). Na rys. 12 przedstawiono typową temperaturową zależność entropii metalu w obu stanach. Mając więc do dyspozycji metal w stanie nadprzewodzącym ( $T < T_c$ ), możemy uzyskać obniżenie temperatury, włączając adiabatycznie pole magnetyczne dostatecznie silne dla przeprowadzenia metalu w stan normalny ( $H > H_c$ ).



Rys. 12. Zależność entropii tantalu od temperatury (F. E. Simon, N. Kurti, J. F. Allen, K. Mendelssohn, *Low Temperature Physics*, London 1952, str. 36)

Ponieważ w temperaturach poniżej  $1^\circ\text{K}$  udział entropii sieci jest w metalu w stanie normalnym znacznie mniejszy niż udział elektronów przewodnictwa, możemy w równ. (9) pominąć pierwszy wyraz. Porównując entropię w stanie nadprzewodzącym w temperaturze początkowej  $T_0$  z entropią w stanie normalnym w temperaturze końcowej  $T_k$  otrzymujemy proste wyrażenie:

$$T_k = (1/T_c^2 + A/\gamma\Theta^3) T_0^3. \quad (13)$$

Wyrazy w nawiasie są na ogół jednego rzędu i dopiero analiza danych dla konkretnego metalu pozwala na oszacowanie  $T_k$ . Widoczne jest jednak, że celowe jest stosowanie metali o dużych wartościach parametrów  $\gamma$ ,  $\Theta$  i  $T_c$ . Przyjmując  $T_0 = 1^\circ\text{K}$ , otrzymuje się wartości  $T_k$  zamieszczone w tablicy III.

Wykorzystanie nadprzewodników dla celów oziębiania zaproponował Men-

delssohn [31] i on też praktycznie zbadał możliwość zastosowania cyny [32]. W celu zmniejszenia ogrzewania metalu prądami wirowymi zastosowano cynę z dodatkiem 1% bizmutu, oraz włączano powoli pole magnetyczne. Jeżeli czas włączania wynosił 2 min., uzyskano temperaturę końcową  $0,66^\circ\text{K}$ , natomiast jeżeli włączanie trwało 4 min., temperatura końcowa była nieco niższa i wynosiła  $0,55^\circ\text{K}$ , co jednak leży dużo wyżej granicy teoretycznej. Temperatura początkowa wynosiła  $0,9^\circ\text{K}$ .

Tablica III

| Metal  | $\theta$ °K | $10^4\gamma$<br>J/mol deg <sup>2</sup> | $T_c$<br>°K | $T_k$<br>°K | $H_c(0)$<br>Oe |
|--------|-------------|--|-------------|-------------|----------------|
| cyna   | 190         | 1,0                                    | 3,7         | 0,12        | 306            |
| tantal | 245         | 3,3                                    | 4,5         | 0,06        | 830            |
| wanad  | 380         | 5,2                                    | 5,3         | 0,04        | 1300           |
| lantan | 132         | 3,8                                    | 5,9         | 0,07        | 1600           |
| niob   | 250         | 4,8                                    | 9,2         | 0,02        | 2000           |
| olów   | 95          | 1,7                                    | 7,2         | 0,27        | 800            |
| glin   | 420         | 0,7                                    | 1,2         | 0,75        | 99             |

Dane dotyczące ołowiu (małe  $\theta$ ) i glinu (małe  $T_c$ ) zamieszczono dla porównania.

Jak wynika z tablicy III, graniczne temperatury są rzędu  $0,05^\circ\text{K}$ . Biorąc niższą temperaturę początkową, np.  $0,3^\circ\text{K}$ , można by temperaturę końcową obniżyć jeszcze o rząd. W porównaniu z solą paramagnetyczną metal ma jednak małe ciepło właściwe (rys. 4) i ogrzewa się wskutek tego szybciej niż sól, zwłaszcza pracująca w pobliżu temperatury, w której znajduje się maksimum jej ciepła właściwego.

Do zalet tej metody należy możliwość operowania słabszymi polami magnetycznymi niż w metodzie rozmagnesowania soli paramagnetycznych. Jednakże ze względu na zależność  $\gamma = 0,17V_{\text{mol}} \cdot H_c(0) : T_c^2$ , metale o dużych wartościach  $\gamma$  i  $T_c$  posiadają również wysokie pola krytyczne, porównywalne już właściwie ze stosowanymi przy rozmagnesowaniu adiabatycznym paramagnetyków.

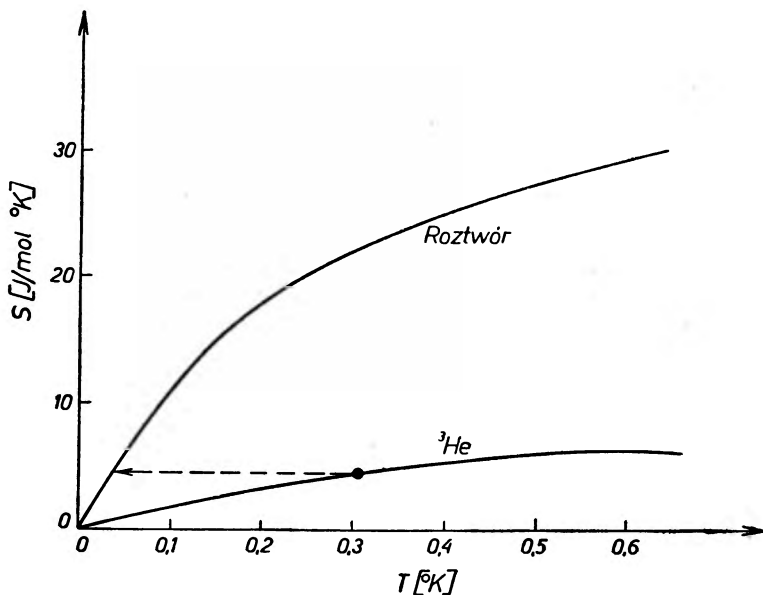
Drugą zaletą tej metody (a raczej stosowanego ośrodka) jest duże przewodnictwo cieplne metali w porównaniu z innymi substancjami, a więc łatwiejsze wyrównywanie temperatur wewnątrz próbki.

Biorąc pod uwagę wady i zalety, można sądzić, że metoda ta nadaje się jedynie do oziębiania metali, a zwłaszcza samych nadprzewodników.

## 6. Rozpuszczanie $^3\text{He}$ w $^4\text{He}$

Ponieważ niedawno ukazał się w *Postęпах Fizyki* artykuł na ten temat [33], ograniczę się tylko do krótkiego przedstawienia ważniejszych aspektów tej metody. Została ona zaproponowana przez Londona i współpracowników [34]

w 1962 r., i przez nich również została praktycznie sprawdzona. Jądra  $^3\text{He}$  posiadają spin połówkowy i związany z nim moment magnetyczny. Ze względu na oddziaływanie wymienne obserwuje się w cieczy stopniowe malenie entropii przy obniżaniu temperatury. Jak się przypuszcza, uporządkowanie magne-



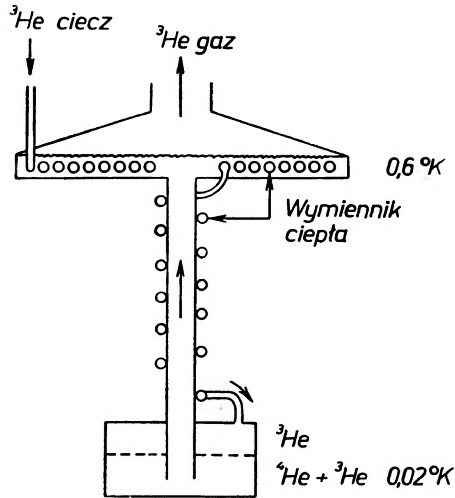
Rys. 13

tyczne następuje prawdopodobnie w temperaturze  $5 \cdot 10^{-3}$  °K [37], lub w niższej. Rozcieńczenie helu 3 helem 4, który nie posiada momentu magnetycznego, powoduje zmniejszenie oddziaływań między atomami  $^3\text{He}$ , co powoduje zwiększenie nieporządku spinów, a więc i wzrost entropii (liczonej na jednostkę masy helu 3). Entropia helu 4 jest kilka rzędów mniejsza i w temperaturze poniżej  $0,6^\circ\text{K}$  można ją pominąć.

Rozcieńczony hel 3 zachowuje się jak gaz podlegający statystyce Fermiego. W temperaturach powyżej  $2 \cdot 10^{-2}$  °K, tj. powyżej temperatury degeneracji, roztwór zachowuje się jak gaz doskonały, tzn. jego ciepło właściwe liczone na mol  $^3\text{He}$  wynosi  $3/2 R$ . W temperaturach niższych ciepło właściwe i entropia są proporcjonalne do temperatury. Zależność entropii od temperatury dla czystego  $^3\text{He}$  i jego 5% roztworu przedstawiona jest na rys. 13. Mamy więc do dyspozycji układ zdolny do oziębiania — przy adiabatycznym rozpuszczaniu  $^3\text{He}$  temperatura się obniży. Temperatura początkowa może być zbliżona do  $0,3^\circ\text{K}$ . Proces rozpuszczania można porównać do parowania cieczy; w obu wypadkach ciepło jest pobierane z otoczenia. Analogia jest tym pełniejsza, że hel 3 nie rozpuszcza się w helu 4 w dowolnych stosunkach, tylko istnieje prawie czysty hel 3 („ciecz“) oraz jego roztwór o zawartości do 5% („para“), oddzielony powierzchnią rozgraniczającą.

W praktyce proces rozcieńczania prowadzi się w ten sposób, że ilość helu 4

pozostaje niezmienną, a rozpuszczony lżejszy izotop usuwa się z roztworu przez odpompowanie par. Wskutek znacznych różnic w próżnościach par, hel 4 praktycznie nie paruje. Usuwanie lekkiego izotopu ma jeszcze ten skutek, że rozpuszczające się następne partie nie muszą oziębiać uprzednio rozpuszczonych mas, tylko niewielką ilość prawie czystego helu 3 i stałą objętość roztworu. Proces można prowadzić w sposób ciągły, uzupełniając zapas lżejszego izotopu nowymi, uprzednio oziębionymi porcjami. Najprostszy schemat takiej chłodziarki pokazano na rys. 14.



Rys. 14. Schemat chłodziarki pracującej z roztworem  ${}^3\text{He}$ , wg [35]. Pominięto zewnętrzne osłony

W pierwszych urządzeniach tego typu uzyskiwano temperatury rzędu  $0,1^\circ\text{K}$ , następnie  $0,01^\circ\text{K}$ . Ostatnio opublikowano [36] o urządzeniu dwustopniowym, w którym pierwszy stopień wytwarza temperaturę  $0,02\text{--}0,1^\circ\text{K}$ , a w drugim uzyskano  $4,5 \cdot 10^{-3}^\circ\text{K}$  przy przypuszczalnym dopływie ciepła  $0,16 \text{ erg/s}$ .

Szybkości cyrkulacji helu 3 wynoszą  $10^{-4}\text{--}10^{-5}$  mola/s. Typowe wartości zdolności chłodzenia wynoszą

|                               |                 |
|-------------------------------|-----------------|
| przy $T = 0,1^\circ\text{K}$  | 1600—1800 erg/s |
| przy $T = 0,01^\circ\text{K}$ | 10 erg/s        |

Temperatura końcowa zależy od szybkości, z jaką hel może cyrkulować, oraz od wielkości dopływów ciepła (podobnie jak w wypadku parowania cieczy kriogenicznych). Wg Pieszkowa [37] poniżej  $0,1^\circ\text{K}$  temperaturę końcową można obliczyć z zależności

$$T = 0,14\sqrt{Q/V} \quad (14)$$

gdzie  $Q$  oznacza dopływ ciepła w watach, a  $V$  jest prędkością cyrkulacji helu 3 w molach/s. Ponieważ hel 3 w roztworze musi dyfundować od powierzchni rozdziału faz do powierzchni swobodnej roztworu, z której następnie odparowuje, więc prędkość cyrkulacji jest ograniczona prędkością dyfuzji. Z tego względu ocenia się, że metoda ta ma dolną granicę stosowalności około  $10^{-3}$  °K.

Metoda rozpuszczania ma szereg zalet, wyróżniających ją spośród innych. Ze względu na duże ciepło rozpuszczania oraz niską temperaturę końcową chłodziarki tego typu odznaczają się dużą efektywnością i szerokim zakresem stosowalności. Hel 3 posiada duże przewodnictwo cieplne, co w warunkach najniższych temperatur jest niezwykle ważne. Praca ciągła umożliwia długotrwałe badania w ustalonej temperaturze. Wreszcie obecność pola magnetycznego praktycznie nie wpływa na proces oziębiania, co może mieć znaczenie dla prac wymagających jego stosowania.

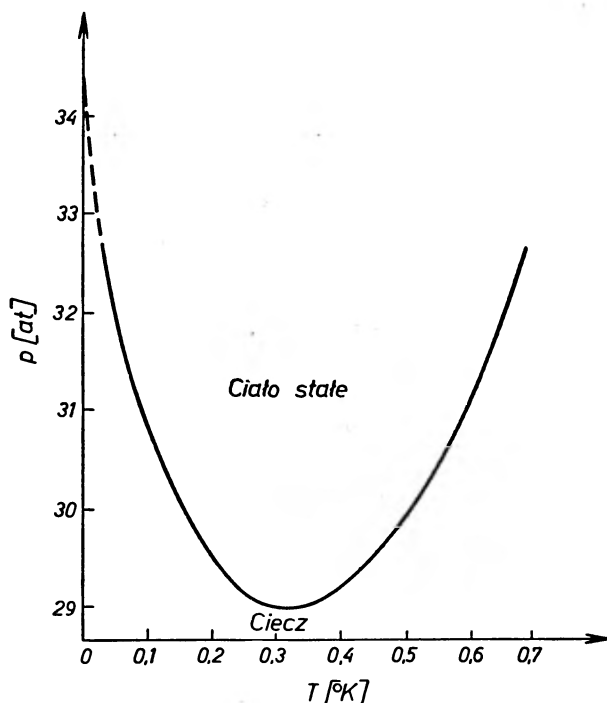
Do wad metody należy, jak dotychczas, znaczne skomplikowanie aparatury, oraz dość duży koszt helu 3 (w ZSRR około tysiąc razy wyższy niż koszt takiej samej ilości  $^4\text{He}$ ). Należy jednak sądzić, że w miarę rozwoju prac oraz opanowywania trudności technicznych chłodziarki te znajdą powszechne zastosowanie i wyprą królującą od prawie 35 lat metodę rozmagnesowania adiabatyicznego soli paramagnetycznych<sup>1</sup>.

## 7. Efekt Pomeranczuka

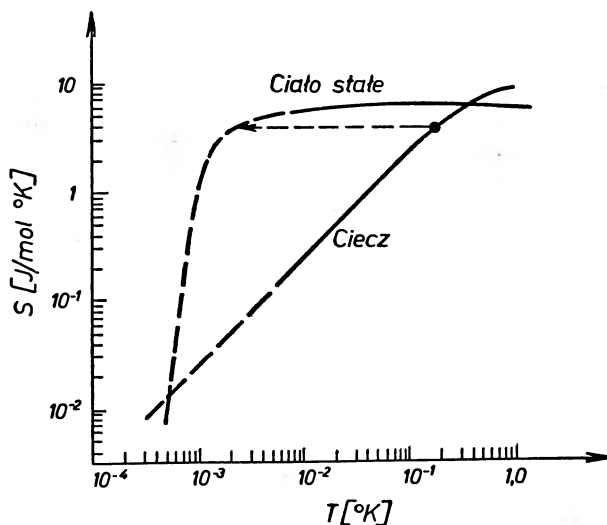
Wyjaśnienie własności stałego i ciekłego helu 3 stanowi obecnie jeden z głównych kierunków badań w zakresie temperatur najniższych, przy czym wyniki tych badań znajdują często natychmiastowe zastosowanie w praktyce laboratoryjnej, jak to widzieliśmy na przykładzie roztworów helu.

Badania krzywej krzepnięcia helu 3 wykazały, że poniżej temperatury 0,32°K następuje zmiana znaku pochodnej  $dp/dT$  na krzywej równowagi faz (rys. 15). Zastosowanie równania Claudiusa Clapeyrona w postaci  $\Delta S = - (dp/dT) \cdot (V_s - V_c)$  wskazuje, że w wyższych temperaturach następuje przy krzepnięciu malenie entropii, a w niższych — jej wzrost, gdyż objętość właściwa cieczy  $V_c$  jest większa niż stałego helu ( $V_s$ ). Poniżej 0,32°K następuje więc pochłanianie ciepła przy krzepnięciu  $^3\text{He}$ , odwrotnie niż w wypadku wody. Efekt ten przewidział Pomeranczuk [38], wyjaśniając wcześniejsze malenie entropii w cieczy oddziaływaniami wymiennymi silniejszymi w cieczy niż w ciele stałym. Zależność entropii od temperatury dla obu faz przedstawiono na rys. 16. W obszarze poniżej 1°K entropia stałego helu jest prawie stała i równa  $R \ln 2$  (na mol), ze względu na połówkowy spin. Jak widać, różnice entropii czyli ciepło krzepnięcia można wykorzystać do oziębiania, zestalając hel poniżej 0,32°K. Niezbędne jest jednak do tego ciśnienie przekraczające 28,9 at.

<sup>1</sup> Firma Oxford Instruments Co rozpoczęła produkcję chłodziarek pracujących z roztworami helu i wytwarzających przy pracy ciągłej temperaturę do  $4 \cdot 10^{-2}$  °K.



Rys. 15. Krzywa krzepnięcia  $^3\text{He}$ . Linia ciągła przedstawia wyniki doświadczalne wg W. C. Anderson, W. Reese, J. C. Wheatley, *Phys. Rev.*, 130, 1644 (1963), linia przerywana — — — przewidywania teoretyczne wg J. R. Thomson, H. Meyer, *Cryogenics*, 7, 296 (1967)



Rys. 16. Entropia  $^3\text{He}$  wzdłuż linii równowagi ciecz — ciało stałe

Dotychczas ukazała się tylko jedna praca doświadczalna na ten temat [39]. Aparatura składała się z trzech głównych elementów: bloku oziębiania za pomocą soli paramagnetycznej, komory krzepnięcia oraz termometru. Komora

krzepnięcia składała się z dwu części, oddzielonych od siebie sprężystą ścianką. Do jednej z nich wpuszczano  $^3\text{He}$ , a do drugiej  $^4\text{He}$ . Po oziębieniu do temperatury  $0,05^\circ\text{K}$  zwiększano ciśnienie helu 4 i poprzez ściankę przekazywano je do helu 3. Wzrost ciśnienia odbywał się powoli, i trwał od 0,5 do 1,5 godz.; szybsze zmiany powodowały wzrost temperatury zamiast obniżenia. W tym pierwszym doświadczeniu uzyskano temperaturę końcową  $0,02^\circ\text{K}$ .

Początkowo przypuszczano, że w zasadzie będzie możliwe uzyskiwanie tą metodą temperatur rzędu  $10^{-6}^\circ\text{K}$ , gdyż w tej temperaturze powinno zachodzić uporządkowanie magnetyczne pod wpływem oddziaływań dipolowych. Jednakże ostatnie prace wskazują, że na skutek oddziaływań wymiennych temperatura uporządkowania jest rzędu  $10^{-3}^\circ\text{K}$ , aczkolwiek brak jest bezpośrednich dowodów doświadczalnych (wyniki te uzyskano drogą ekstrapolacji danych otrzymanych w wyższych temperaturach).

Do zalet tej metody należy stosunkowo duża zdolność chłodzenia, w odpowiednio niskich temperaturach wyższa nawet niż w chłodziarce pracującej z roztworami. Porównanie zdolności chłodzenia obu metod (w J/mol), wygląda następująco:

| Temperatura                     | Met. rozpuszczania | Met. krzepnięcia  |
|---------------------------------|--------------------|-------------------|
| $0,1^\circ\text{K}$             | 1                  | 0,37              |
| $0,01^\circ\text{K}$            | $10^{-2}$          | $5 \cdot 10^{-2}$ |
| $3 \cdot 10^{-3}^\circ\text{K}$ | $10^{-3}$          | $4 \cdot 10^{-3}$ |

O ile jednak w chłodziarkach pracujących z roztworami proces odbioru ciepła jest ograniczony prędkością cyrkulacji (np. przy stosowanych obecnie prędkościach odbiór powyższych ilości ciepła trwałby  $10^4$ — $10^5$  s), o tyle w stałym helu proces odbioru ciepła jest uwarunkowany jedynie przewodnictwem cieplnym. Pozostawiając część cieczy niezestalonej, uzyskuje się ośrodek posiadający duże przewodnictwo oraz dużą zdolność chłodzenia. Wydaje się więc, że chłodziarki z zestalonym helem będą mogły łatwiej odbierać duże jednorazowe dopływy ciepła.

## 8. Inne metody i uwagi końcowe

Raczej jako o ciekawostce wspomnimy o metodzie zaproponowanej przez Kapicę [40], a polegającej na wykorzystaniu nadpłynności helu II. Składowa nadpłynna posiada własność samorzutnego odfiltrowywania się przez kapilary o średnicach poniżej  $10^{-3}$  mm. Gdyby nie było dopływów ciepła z otoczenia, można by uzyskać ciecz o entropii zero, a więc i o temperaturze  $0^\circ\text{K}$  (o ile rzeczywiście składowa nadpłynna ma entropię równą zero). Jednakże ze względu na konieczność ochładzania ścianek kapilar i zbiornika następuje znaczne podwyższenie temperatury cieczy. Wskutek tego metoda ta nie znalazła praktycznego zastosowania.

Przy okazji badań efektu elektrokalorycznego w paraelektrykach [30] stwierdzono, że uporządkowanie dipoli elektrycznych  $\text{OH}^-$  w KCl można uzyskać stosując ciśnienie zamiast pola elektrycznego; oznacza to zarazem zmniejszenie entropii. Zmniejszając więc ciśnienie adiabatycznie można uzyskać obniżenie temperatury. W przeprowadzonym doświadczeniu autorzy [30] uzyskali obniżenie temperatury nie przekraczające  $0,15^\circ\text{K}$  przy zastosowaniu ciśnienia początkowego około 20 at. w początkowej temperaturze  $1,4^\circ\text{K}$ . Ze względu na komplikacje związane z wprowadzaniem ciśnienia do kriostatu nie wydaje się, aby ta metoda znalazła zastosowanie.

Efekt magnetokaloryczny występuje nie tylko w paramagnetykach, ale również w substancjach magnetycznie uporządkowanych. W ferromagnetykach został zaobserwowany po raz pierwszy przez Weissa i Piccarda w 1918 r. Energia ferromagnetyka zależy od szeregu czynników takich, jak struktura domenowa, naprężenia, anizotropia krystaliczna, i udział ich jest różny w różnych obszarach pól magnetycznych. Najbardziej skomplikowane zależności są w obszarze słabych pól magnetycznych (obszar przesunięć ścian domen), przy czym efekty cieplne towarzyszące procesom nieodwracalnym dominują nad procesami odwracalnymi.

W obszarze średnich pól magnetycznych, w którym dipole magnetyczne ulegają wychyleniu z kierunku łatwego namagnesowania, zmiany temperatury zależą od temperaturowych zmian stałej anizotropii  $K$ , jak to wykazał Biełow [41]:

$$\Delta T = -\frac{T}{C_H} (\partial K / \partial T) \cdot f(a) \quad (15)$$

$f(a)$  oznacza tu funkcję kosinusów kierunkowych, określających orientację wektora namagnesowania względem osi krystalograficznych. Ponieważ  $K(T) \sim \sim [J_s(T)]^m$ , gdzie  $J_s$  jest namagnesowaniem spontanicznym, z zależności (15) oraz ze znanych typowych zależności  $J_s(T)$  wynika, że maksimum efektu wystąpi w temperaturze nieco niższej niż temperatura Curie. Efekt ten jest odwrotny niż w paramagnetykach, tzn. temperatura maleje przy adiabatycznym wzroście pola magnetycznego, przy czym stosowane pola powinny być rzędu  $K/J_s$ .

W obszarze silnych pól magnetycznych, które działają porządkująco na temperaturowe fluktuacje spinów, zmiany temperatury w polu magnetycznym określane są takim samym wzorem jak dla paramagnetyków, tzn.

$$dT = -\frac{T}{C_H} (\partial J / \partial T)_H dH. \quad (16)$$

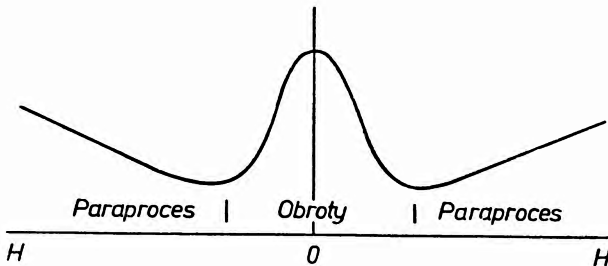
Efekt ten jest największy w pobliżu temperatury Curie (i on właśnie był obserwowany przez Weissa). Schematyczny przebieg zmian temperatury w obu obszarach przedstawiono na rys. 17.

Jak widzimy, możliwość zastosowania ferromagnetyków ogranicza się do obszaru temperatur w pobliżu temperatury Curie, a więc możliwe jest wy-



korzystanie tylko substancji o odpowiednio niskich temperaturach Curie. Obszar paraprocesu (równ. 16) może być wykorzystany niejako automatycznie przy rozmagnesowaniu adiabatycznym z obszaru paramagnetycznego, przy czym niecelowe jest rozmagnesowywanie do pola  $H = 0$ , tylko do pola rzędu  $K/J$ , ze względu na możliwy wpływ anizotropii (równ. 15).

Podobnego typu zależności powinny wystąpić w antyferromagnetykach. Procesy orientacji dipoli magnetycznych przebiegają w nich w sposób bardzo różnorodny, i w najprostszym przypadku antyferromagnetyzm występuje w obszarze temperatur poniżej  $T_N$  oraz w obszarze pól magnetycznych ograniczonych od góry pewnym polem  $H_c(T)$ . Ze wzrostem pola magnetycznego obserwuje się wzrost entropii (a więc malenie temperatury w warunkach adiabatycznych)



Rys. 17. Zmiany temperatury podczas adiabatycznego magniesowania ferromagnetyka (schemat), wg R. Becker, W. Doering, *Ferromagnetismus*, Berlin 1939, str. 270

aż do osiągnięcia pola  $H_c$ . W wyższych polach następuje przejście do stanu paramagnetycznego, w którym entropia maleje ze wzrostem pola. Zależności te przedstawiono na rys. 18 dla pola równoległego do początkowego kierunku dipoli. Jak widzimy, niezależnie od tego, czy wyjdziemy z obszaru paramagnetycznego obniżając pole, czy z obszaru antyferromagnetycznego zwiększając je, najniższą temperaturę w warunkach adiabatycznych uzyskamy w polu zbliżonym do  $H_c$ . Podobnie więc jak w ferromagnetykach najniższą temperaturę przy rozmagnesowaniu z obszaru paramagnetycznego można otrzymać nie wyłączając pola całkowicie.

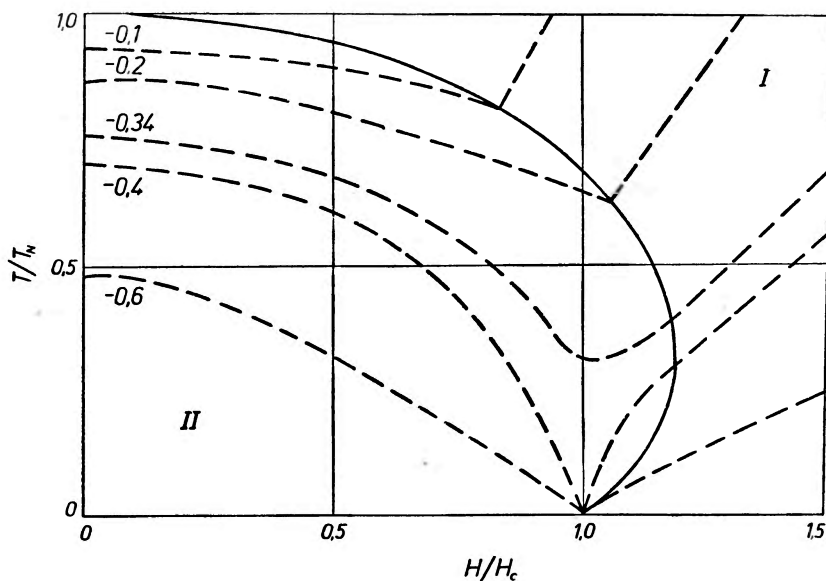
Antyferromagnetyk można więc w zasadzie wykorzystać do oziębiania, zwłaszcza w obszarze temperatur poniżej  $T_N/2$  (rys. 18), magniesując go adiabatycznie do pola  $H_c$ . Pole to jest rzędu  $kT_N/\mu$ , to znaczy rzędu 20 kOe przy  $T_N = 2^\circ\text{K}$ . Metoda ta nie posiada więc zalet w stosunku do innych, a zasadniczą jej wadą jest konieczność stosowania dość silnego pola.

Podobnych zależności jak w substancjach magnetycznie uporządkowanych można oczekiwać w ich elektrycznych odpowiednikach.

Ciekawą metodę oziębiania zaproponował Azbel [42] sugerując wykorzystanie oscylacji podatności magnetycznej metali diamagnetycznych w niskich temperaturach (efekt de Haasa — van Alphen). Amplituda tych oscylacji, a więc i podatność magnetyczna, zależy od temperatury i rośnie w miarę jej obniżania. Według oszacowań Azbela należy oczekiwać względnych zmian

temperatury rzędu kilku % przy zmianie pola magnetycznego o pół okresu (kilka do kilkuset Oe), a więc dla uzyskania znaczniejszej obniżki temperatury niezbędny byłby proces cykliczny. Jednakże przy pracy cyklicznej należałoby odprowadzać ciepło magnesowania w tych półokresach, w których ono będzie powstawać, przy stopniowo malejącej temperaturze. Oznacza to konieczność posiadania już ośrodka zimniejszego. Tak więc metoda ta nie może służyć jako samoistna metoda oziębiania.

Pewne możliwości może dać zastosowanie efektu magnetoelektrycznego. Magnetoelektrykiem nazywamy substancję, w której momenty magnetyczne



Rys. 18. Zależność entropii antyferromagnetyka od pola magnetycznego i temperatury (linia kreskowana), wg S. Garrett, *J. Chem. Phys.*, 19, 1154 (1951). Linia ciągłą zaznaczono zależność  $H_c(T)$ . I — obszar paramagnetyzmu, II — obszar antyferromagnetyzmu

i elektryczne zależą równocześnie od pola magnetycznego i elektrycznego, np.:

$$M = \alpha H + \beta E, \quad (17)$$

przy czym współczynniki  $\alpha$  i  $\beta$  na ogół zależą od temperatury. Widoczna jest możliwość sterowania temperaturą nie tylko poprzez zmiany pola magnetycznego, ale i elektrycznego. W dotychczas zbadanych substancjach temperaturowe zależności współczynników są zbyt małe, aby można oczekiwać widocznego efektu.

Reasumując, widzimy, że opanowywanie obszaru najniższych temperatur nie ustaje. W chwili obecnej na czoło wysuwają się metody rozmagnesowania adiabatycznego i rozpuszczania helu 3, jednakże nie możemy być pewni, czy nie zostaną wykryte inne możliwości.

Niżej zestawiono dotychczas doświadczalnie zbadane metody osiągania temperatur najniższych, oraz podano zakresy ich stosowalności. Linie przerywane oznaczają zakres przypuszczalnych zastosowań.

| Temperatura, °K               | 10 <sup>0</sup> | 10 <sup>-1</sup> | 10 <sup>-2</sup> | 10 <sup>-3</sup> | 10 <sup>-4</sup> | 10 <sup>-5</sup> | 10 <sup>-6</sup> |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Metoda                        |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| Rozmagnesowanie elektron.     |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| Rozmagnesowanie jądrowe       |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| Depolaryzacja dielektr.       |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| Nadprzewodniki                |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| Rozpuszczanie <sup>3</sup> He |                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
| Krzepnięcie <sup>3</sup> He   |                 |                  |                  |                  | ?                |                  |                  |

Uzyskiwanie najniższych temperatur łączy się ściśle z takimi zagadnieniami fizycznymi jak: przewodnictwo cieplne, relaksacja, pomiar temperatury. Ze względu na ograniczoną objętość artykułu nie mogły one tutaj zostać zreferowane.

*Abstract.* In this review article there are presented the experimentally proved methods of the obtaining the temperatures below 1°K. These are: the method of the adiabatic demagnetization, the paraelectric cooling, the use of superconductors, the use of <sup>3</sup>He—<sup>4</sup>He solutions and the method of <sup>3</sup>He solidification. Their advantages and disadvantages, and the range of application are described. Some other methods are presented too.

#### Literatura

- [1] J. G. Dash, H. A. Boorse, *Low Temperature Physics* (NBS Symposium 1951), Washington 1952.
- [2] A. D. Shvets, *Cryogenics*, **6**, 270 (1966).
- [3] F. E. Simon, *Physica*, **16**, 753 (1950).
- [4] *Encyclopedia of Physics*, red. S. Fluegge, t. 15, Berlin 1956.
- [5] W. P. Pieszko, *Referat na VI Międzynarodowej Konferencji Fizyki i Techniki Niskich Temperatur*, Wrocław 1967.
- [6] *Helium Three*, red. J. G. Daunt, Columbus 1960.
- [7] P. Debye, *Ann. Phys.*, **81**, 1154 (1926).
- [8] W. F. Giaque, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1864 (1927).
- [9] W. F. Giaque, D. P. McDougall, *Phys. Rev.*, **43**, 768 (1933).
- [10] W. J. de Haas, E. C. Wiersma, H. A. Kramers, *Nature*, **131**, 719 (1933).
- [11] N. Kurti, F. Simon, *Nature*, **133**, 907 (1934).
- [12] C. V. Heer, C. B. Barnes, J. G. Daunt, *Rev. Sci. Instrum.*, **25**, 1088 (1954).
- [13] J. Darby, J. Hatton, B. Rollin, *Proc. Phys. Soc.*, **A 63**, 1179 (1950).
- [14] W. P. Pieszko, *Ż. Eksper. Teor. Fiz.*, **48**, 997 (1965).
- [15] W. R. Abel, A. C. Anderson, W. C. Black, J. C. Wheatley, *Physics*, **1**, 337 (1965).
- [16] J. E. Zimmermann, J. D. Nutt, H. V. Bohm, *Cryogenics*, **2**, 153 (1952).

- [17] R. D. Parks, W. A. Little, *Problems of Low Temperature Physics and Thermodynamics*, red. A. v. Itterbeek, t. 3, Pergamon Press 1962.
- [18] N. E. Aleksiejewskij, *Ž. Eksper. Teor. Fiz. Pisma*, 4, 468 (1966).
- [19] C. K. Kampbell, R. H. Hum, *Canad. J. Phys.*, 45, 1413 (1967).
- [20] C. J. Gorter, *Phys. Zeits.*, 35, 923 (1934).
- [21] N. Kurti, F. N. H. Robinson, F. E. Simon, D. A. Spohr, *Nature*, 178, 450 (1956).
- [22] E. B. Osgood, J. M. Goodkind, *Phys. Rev. Letters*, 18, 894 (1967).
- [23] B. S. Blaisse, *Cryogenics*, 1, 116 (1960).
- [24] A. Dupre, G. Pitsi, A. v. Itterbeek, H. Vreyes, *Cryogenics*, 7, 336 (1967).
- [25] S. A. Altszuler, *Ž. Eksper. Teor. Fiz. Pisma*, 3, 177 (1966).
- [26] H. Groenicher, *Helv. Phys. Acta*, 29, 210 (1956).
- [27] E. Hegenbarth, *Phys. Status Solidi*, 8, 59 (1965).
- [28] W. E. Kaezing, H. R. Hart, S. Roberts, *Phys. Rev. Letters*, 13, 543 (1964).
- [29] G. Lombardo, O. Pohl, *Phys. Rev. Letters*, 15, 291 (1965).
- [30] I. Shepherd, G. Feher, *Phys. Rev. Letters*, 15, 194 (1965).
- [31] K. Mendelssohn, J. R. Moore, *Nature*, 133, 413 (1934).
- [32] K. Mendelssohn, M. Yaqub, *Bull. Inst. Internat. Froid, Suppl.*, 55-3, 583 (1953).
- [33] E. Trojnar, *Postępy Fizyki*, 18, 691 (1967).
- [34] H. London, G. Clark, E. Mendoza, *Phys. Rev.*, 128, 1992 (1962).
- [35] B. Nieganow, N. Borisow, M. Liburg, *Ž. Eksper. Teor. Fiz.*, 50, 1445 (1966).
- [36] O. E. Vilches, J. C. Wheatley, *Phys. Letters*, 24A, 440 (1967).
- [37] W. P. Pieszko, *Ž. Eksper. Teor. Fiz.*, 51, 1821 (1966).
- [38] I. Pomeranczuk, *Ž. Eksper. Teor. Fiz.*, 20, 919 (1950).
- [39] J. D. Anufrijew, *Ž. Eksper. Teor. Fiz., Pisma*, 1, 6, 1 (1965).
- [40] P. Kapica, *J. Phys.*, 5, 59 (1941).
- [41] K. P. Bielów, *Uprugije, tieplowyje i elektriczeskije jawlenija w ferromagnetikach*, Moskwa 1957.
- [42] M. J. Azbel, *Ž. Eksper. Teor. Fiz.*, 45, 396 (1963).

*Stefan Wiktor*

Institut Fizyki Jądrowej  
Kraków

## Rola spinu izobarycznego w badaniach spektroskopowych i strukturalnych jądra

The Existence of Isobaric Spin and Its Usefulness in Nuclear Spectroscopy  
and in the Study of Nuclear Structure

### 1. Klasyczne określenie spinu izobarycznego w fizyce jądrowej

Do badań tak doświadczalnych jak i teoretycznych w dziedzinie fizyki jądrowej przy niskich energiach w ostatnim czasie wkroczyła szerokim frontem problematyka stanów analogowych. Znaczenie rezonansów analogowych, które występują w przebiegu funkcji wzbudzenia na określone reakcje jądrowe, już w obecnym stadium badań można przyrównać do znaczenia reakcji strippingu dla badania struktury stanów jądrowych.

Zjawiska rezonansowe oraz stany analogowe, tworzące się w reakcjach bezpośredniego oddziaływania, rozszerzają z jednej strony badania spektroskopowe do wysokich stanów wzbudzonych jądra, znajdujących się już w obszarze widma ciągłego, z drugiej strony otwierają nowe możliwości badawcze nad strukturą; w szczególności dostarczają informacji o kształcie jądra i o rozkładzie masy i ładunku w określonych stanach jądrowych. Okolicznością, która odgrywa tutaj niemałe znaczenie, jest duża prostota eksperymentu i nieskomplikowana procedura interpretacji jego wyników, sugerująca bezpośrednio wnioski.

Rezonanse analogowe są zjawiskiem, które związane jest z istnieniem pewnego stopnia swobody, zwanego spinem izobarycznym, albo izospinem. Spin izobaryczny jako liczba kwantowa wprowadzony został do fizyki jądrowej przez Heisenberga już w r. 1932, tj. w niedługim czasie po odkryciu neutronu. Pierwotnym jego zadaniem była reprezentacja idei, że neutron i proton to dwa stany kwantowe jednej i tej samej cząstki — nukleonu, różniące się tylko ładunkiem. Za słusnością takiego potraktowania przemawiały następujące argumenty: bardzo zbliżone masy obydwóch cząstek (różnica masy pomiędzy neutronem i protonem w jednostkach energetycznych wynosi 1,29 MeV), jedna-

kowa wartość spinu i wzajemna przemiana jednej cząstki w drugą podczas rozpadu  $\beta^-$  i  $\beta^+$ .

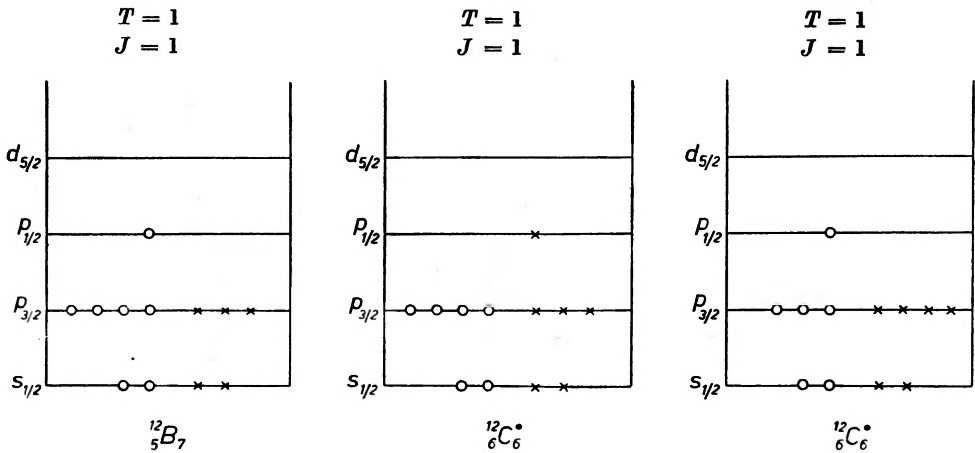
Matematyczny formalizm spinu izobarycznego, skonstruowany na wzór formalizmu zwykłego spinu mechanicznego, posługuje się odpowiednimi operatorami i przynależnymi im funkcjami falowymi. Ponieważ formalizm ten wyłożony jest w podręcznikach fizyki jądrowej, a poza tym dla omówienia interesującego nas zjawiska nie będzie potrzebny, w artykule tym nie będzie on przytaczany. Wydaje się natomiast potrzebne poświęcić trochę miejsca spinowi izobarycznemu od strony fenomenologicznej, w szczególności rozpatrzeć go w schemacie modelu powłokowego, bowiem od tej strony jest on w podręcznikach raczej skąpo potraktowany.

Klasyfikacja stanów jądrowych według spinu izobarycznego wychodzi z umownego przypisania nukleonowi pewnej wielkości wektorialnej  $\hat{t}$  i wielkości skalarnej  $t_3$  oznaczanej niekiedy przez  $t_z$ , która oznacza składową wektora  $\hat{t}$  wzdłuż osi kwantowania. Przestrzenią, w której określony jest wektor  $\hat{t}$  i jego składowa  $t_3$ , jest abstrakcyjna przestrzeń ładunkowa. Składowa  $t_3$  odpowiedzialna jest bezpośrednio za ładunek cząstki. Przez analogię do spinu mechanicznego nukleonowi przypisano umownie liczbę kwantową  $t = \frac{1}{2}$ , a składowej  $t_3$  wartość  $\pm \frac{1}{2}$  w zależności od tego czy nukleon znajduje się w stanie neutronowym czy protonowym. Przy tych umownych oznaczeniach układ zawierający  $A$  nukleonów będzie charakteryzował się całkowitym spinem izobarycznym  $\hat{T}$ , będącym sumą wektorową

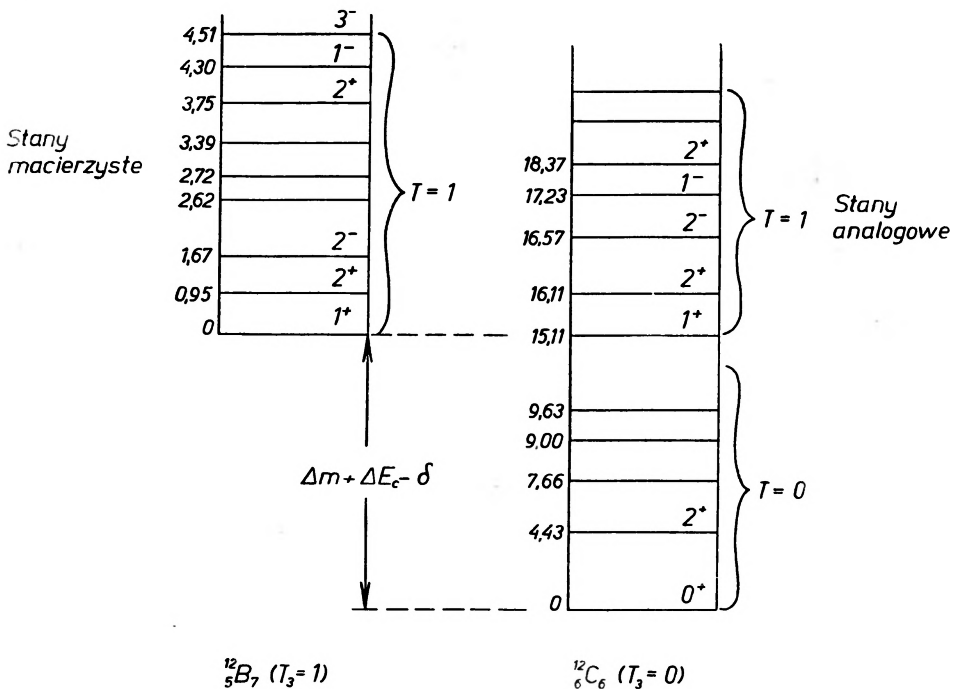
$$\hat{T} = \sum_{i=1}^A \hat{t}_i$$

i trzecią składową  $T_3$  — równą sumie algebraicznej składowych  $t_3$ . Co do znaku trzeciej składowej  $t_3$  będziemy przypisywać neutronowi znak „+“, protonowi znak „-“. Oznaczenie to jest zupełnie dowolne i niekiedy spotyka się oznaczenie odwrotne, np. w fizyce cząstek elementarnych. W fizyce jądrowej jednak, z uwagi na to, że neutrony w jądrach przeważają liczbowo nad protonami, przyjęto przypisywać neutronowi znak „+“, protonowi znak „-“. Przy takim oznaczeniu będziemy mieć dla jądra  $T_3 = \frac{1}{2}(N - Z)$ , gdzie  $N$  oznacza liczbę neutronów,  $Z$  liczbę protonów. Spin izobaryczny jądra zatem może przyjmować wartości od  $\frac{1}{2}(N - Z)$  do  $\frac{1}{2}(N + Z)$ .

Szersze znaczenie spinowi izobarycznemu przyniosła hipoteza niezależności sił jądrowych od ładunku, głosząca, że siły jądrowe (do sił jądrowych nie zaliczamy sił kulombowskich) pomiędzy parą dowolnych nukleonów:  $p-p$ ,  $n-n$ ,  $n-p$  są identyczne pod warunkiem, że nukleony znajdują się w jednakowych stanach przestrzennych i spinowych. Stąd wypływa wniosek, że nukleon jednego znaku może być zastąpiony w jądrze nukleonem drugiego znaku (o ile operacja taka nie koliduje z zasadą Pauliego), przy czym wszystkie charakterystyki jądrowe stanu, takie jak spin, parzystość i względne odstępki energetyczne pozostaną nie zmienione, a cała różnica energii sprowadzi się wyłącznie do różnicy energii



Rys. 1. Ilustracja wzbudzenia stanu  $T = T_3 + 1$  w jądrze  $^{12}\text{C}$ . Kółkami oznaczone są neutrony, krzyżykami protony



Rys. 2. Schematy poziomów energetycznych pary izobarów  $^{12}\text{B}$ — $^{12}\text{C}$

kulombowskiej i różnicy mas neutronu i protonu. Argumentem przemawiającym na korzyść tej hipotezy jest zadziwiające podobieństwo pomiędzy schematami poziomów jąder zwierciadlanych, tj. dubletów jądrowych takich, że jeden składnik różni się od drugiego zamianą neutronów na protony i protonów na neutrony.

Dla ilustracji roli spinu izobarycznego weźmiemy parę jąder izobarycznych;  $^{12}\text{B}$  (w stanie podstawowym) i  $^{12}\text{C}$  (w stanie wzbudzonym) i rozpatrzmy ich konfiguracje w schemacie modelu powłokowego (rys. 1). Z rysunku 1 widać, że w jądrze  $^{12}\text{B}$  neutron na powłoce  $p_{3/2}$  i  $p_{1/2}$  może być zastąpiony protonem bez naruszania zasady Pauliego. Utworzonemu w ten sposób stanowi jądra  $^{12}\text{C}^*$  przypisuje się spin izobaryczny  $T = 1$ , ponieważ jądro  $^{12}\text{B}$  posiada w stanie podstawowym wartość  $T = 1$ , a omawiane stany jądra  $^{12}\text{C}$  różnią się od tego stanu tylko zamianą ładunku jednego z neutronów. W ten sposób dowolny stan wzbudzony jądra  $^{12}\text{B}$  można przetransformować na analogiczny stan jądra  $^{12}\text{C}$  bez szczegółowego wnikania w jego konfigurację. Na rys. 2 pokazane są schematy poziomów energetycznych rozpatrywanych izobarów odniesione do całkowitej energii układu. W widmie poziomów jądra  $^{12}\text{C}$ , począwszy od wzbudzenia 15,11 MeV, pojawia się seria poziomów analogowych ( $T = T_3 + 1$ ) do nisko leżących poziomów jądra  $^{12}\text{B}$ . Nisko leżące poziomy jądra  $^{12}\text{B}$  będziemy w tym przypadku nazywać poziomami macierzystymi. Poziomy analogowe i poziomy macierzyste posiadają identyczne spiny i parzystości, oraz w pewnym przybliżeniu jednakowe odstępów energetyczne. Do zidentyfikowania stanów analogowych, obok różnicy mas rozpatrywanych jąder w stanach podstawowych  $\Delta m = m_{Z-1} - m_Z$  niezbędna jest znajomość różnicy energii kulombowskiej  $\Delta E_c$  i różnicy mas pomiędzy neutronem i protonem  $\delta$  (ściśle  $\delta$  oznacza różnicę masy pomiędzy neutronem a atomem wodoru)  $\delta = 0,780$  MeV.

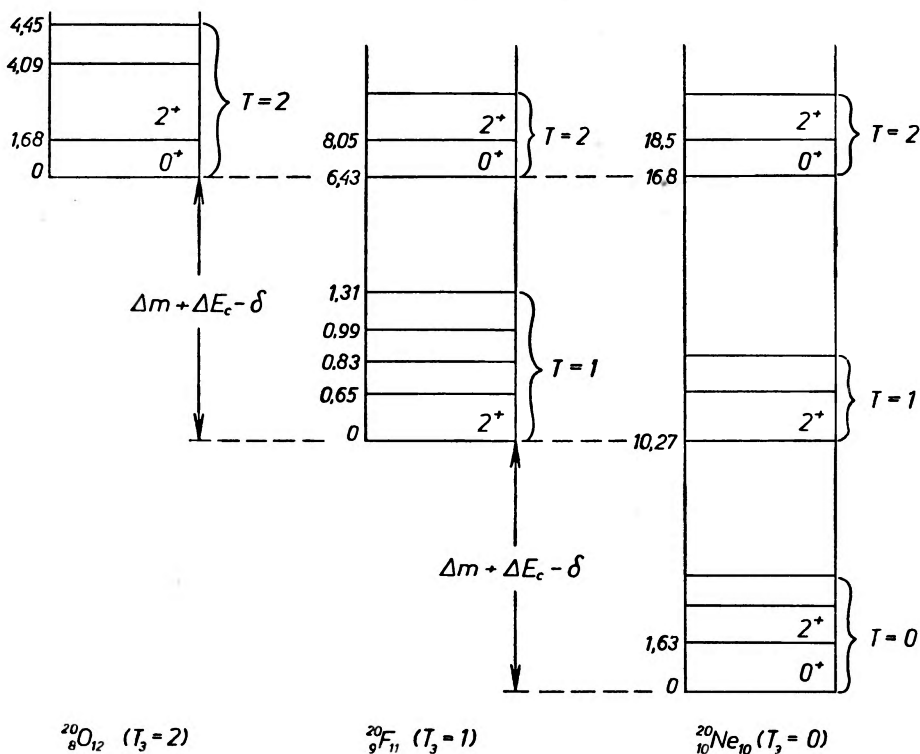
W tym miejscu należy nadmienić, że stany analogowe w jądrze  $^{12}\text{C}$  mogą być identyfikowane również przez porównanie ze schematem poziomów izobaru o większej liczbie atomowej, tj.  $^{12}\text{N}$ , z tą różnicą, że wartość liczbowa ( $\Delta E_c - \delta$ ) będzie posiadać znak „-“ (jeden proton jądra  $^{12}\text{N}$  zostaje zastąpiony neutronem). W praktyce jednak większość jąder posiada przewagę liczbową neutronów nad protonami, więc spiny izobaryczne stanów identyfikuje się przez porównanie z izobarem o mniejszej liczbie atomowej.

Przyporządkowanie stanom jądrowym wartości  $T = T_3 + 2$  pokazane jest na rys. 3. O sposobie wzbudzania poziomów jądrowych z wartością  $T > T_3$  będzie mowa w następnym rozdziale.

W zakończeniu tego rozdziału należy nadmienić, że postępując według podanego wyżej przepisu, formalnie wszystkim jądrom, pogrupowanym w multiplety izobaryczne i wszystkim stanom jądrowym można przyporządkować określoną wartość spinu izobarycznego. Ponieważ jednak stany z  $T > T_3$  występują najczęściej w obszarze wysokich wzbudzeń i nakładają się na gęsto leżące poziomy normalne z  $T = T_3$ , a ponadto wartości  $\Delta E_c$  były do ostatnich lat znane bardzo niedokładnie, spin izobaryczny jako liczba kwantowa nie odgrywał większego znaczenia. Był on identyfikowany jedynie w nielicznych przypadkach niektórych lekkich jąder na podstawie reguł wyboru dla określonych przejść jądrowych. Chodzi tutaj głównie o jądra nieparzysto-nieparzyste posiadające  $N = Z$ , w których stany  $T = T_3 + 1$  znajdują się nisko. Takim jądrem jest np.  $^{14}_7\text{N}_7$ , o którym od dawna wiadomo było, że poziom 2,31 MeV ( $J = 0$ ) posiada  $T = 1$ . Stosunkowo niska energia wzbudzenia tego poziomu



może być wytłumaczona faktem, że w tego typu jądrach wzbudzenie stanu z wyższą wartością spinu izobarycznego nie wymaga przetrzucenia nukleonu na wyższą powłokę, jak to ma miejsce w jądrze  $^{12}\text{C}$ , a wystarcza odpowiednie sprzężenie spinowe nukleonów walencyjnych.



Rys. 3. Przyporządkowanie stanom jądra  $^{20}\text{Ne}$  wartości  $T = 2$  wg pracy [1]

Ponieważ stany z niższą wartością  $T$  są energetycznie bardziej wygodne, stąd jądra w stanie podstawowym będą posiadały  $T = T_3$ . Z najnowszych danych spektroskopowych wiadomo, że stany z  $T = T_3 + 1$  znajdują się na ogół dosyć wysoko sięgając od 5 do 15 MeV. Wyjątkowo jedynie zachowują się jądra nieparzysto-nieparzyste z  $N = Z$ , spośród których dwa  $^{34}_{17}\text{Cl}_{17}$  i  $^{42}_{21}\text{Sc}_{21}$  już w stanie podstawowym posiadają  $T = T_3 + 1$ .

## 2. Zachowanie spinu izobarycznego i wzbudzenie stanów analogowych w reakcjach jądrowych

Przypisywanie stanom jądrowym określonej wartości spinu izobarycznego  $T$  nakłada na przejścia w reakcjach jądrowych i procesach elektromagnetycznych pewne reguły zakazu. Stopień, w jakim te reguły są spełniane, jest miarą użyteczności spinu izobarycznego w rozpatrywanym procesie i jego dobroci jako liczby kwantowej.

Weźmy na początek przejścia beta, którym zawsze towarzyszy  $\Delta T_3 = 1$ . W reprezentacji wektorowej oznacza to obrót wektora spinu izobarycznego nukleonu o  $180^\circ$ , stąd  $\Delta T = 0$ , gdy  $\Delta J = 0$  (przejście typu Fermiego) lub  $\Delta T = 1$  gdy  $\Delta J = 1$  (przejście typu Gamowa-Tellera). Najbardziej uprzywilejowane będą oczywiście przejścia  $\Delta T = 0$ , czyli mówiąc obrazowo, przejścia nie zmieniające współrzędnych przestrzennych i spinowych nukleonu. Przykładem takiego przejścia może być rozpad  $^{24}\text{Al}(\beta^+)^{24}\text{Mg}$  prowadzący do stanu analogowego jądra końcowego ( $T = 1$ ,  $T_3 = 0$ ), obserwowany niedawno w eksperymencie [2]. Jako kryterium przyporządkowania stanowi końcowemu wartości  $T = 1$  posłużyła zmierzona wartość  $ft$ .

Dla przejść, którym towarzyszy emisja lub absorpcja gamma, reguły wyboru dopuszczają

$$\Delta T = 0, \pm 1 \text{ gdy } T_3 \neq 0 \quad \text{ i } \quad \Delta T = \pm 1 \text{ gdy } T_3 = 0.$$

Tak więc dla jąder  $Z = N$  przejścia gamma z  $\Delta T = 0$  są wzbronione.

Prawo zachowania spinu izobarycznego w reakcjach jądrowych wymaga aby w dowolnym procesie jądrowym, w każdym jego stadium, spin izobaryczny był równy początkowej wartości

$$\sum T^{(i)} = \sum T^{(f)},$$

gdzie sumowanie rozciągnięte jest na liczbę cząstek biorących udział odpowiednio w kanale wejściowym i kanale wyjściowym reakcji. Dla prostych reakcji jądrowych, kiedy kanał wejściowy i kanał wyjściowy zawierają tylko po dwie cząstki, mamy

$$T_1^{(i)} + T_2^{(i)} = T_1^{(f)} + T_2^{(f)},$$

zatem w reakcjach typu  $(d, d')$ ,  $(d, \alpha)$ ,  $(\alpha, d)$ ,  $(\alpha, \alpha')$  będą dozwolone tylko takie przejścia, które nie pociągają zmiany spinu izobarycznego, ponieważ spin izobaryczny deuteronu i cząstki alfa jest równy zeru.

Powszechnie znanym przykładem, kiedy spełnia się prawo zachowania spinu izobarycznego, jest reakcja  $^{16}\text{O}(d, \alpha)^{14}\text{N}$ , w której nie wzbudza się poziom 2,31 MeV, mimo że przejścia tego nie zabrania żadna reguła wyboru pod względem momentu pędu i parzystości. Ten fakt zadecydował o przypisaniu temu poziomowi wartości  $T = 1$ . Poziom 2,31 MeV jądra  $^{14}\text{N}$  wzbudza się natomiast łatwo w reakcjach  $(p, p')$ ,  $(p, n)$ ,  $(n, p)$ ,  $(d, p)$ ,  $(d, n)$  i innych.

Podobnie stan jądra złożonego  $^{16}\text{O}$  o energii wzbudzenia 12,95 MeV powstały w reakcji  $^{15}\text{N} + p$  winien posiadać spin izobaryczny  $T = 1$ , ponieważ nie obserwuje się przejścia z emisją cząstki  $\alpha$  do stanu podstawowego  $^{12}\text{C}$ .

Innym ciekawym wnioskiem, jaki dostarczają reguły wyboru, jest konieczność pozostawienia jądra końcowego, powstałego w reakcji  $(\gamma, \alpha)$  na jądrze parzysto-parzystym z  $N = Z$ , w stanie  $T = 1$ . Stąd energia progowa fotonów  $\gamma$  winna być dostatecznie wysoka, by wywołać fotoreakcję i pozostawić jądro końcowe w wysokim stanie wzbudzonym. Dla reakcji  $^{12}\text{C}(\gamma, \alpha)^8\text{Be}$  energia ta winna wynosić ok. 26 MeV.

Przejścia, w których spin izobaryczny zmienia się o dwie jednostki, są stosunkowo rzadko obserwowane w reakcjach jądrowych, ponieważ stany z  $T = T_3 + 2$  znajdują się wysoko w obszarze widma ciągłego. Niemniej jednak przejścia takie były identyfikowane [1] w reakcjach:  $^{18}\text{O}(p, t)^{16}\text{O}$ ,  $^{22}\text{Ne}(p, t)^{20}\text{Ne}$ ,  $^{26}\text{Mg}(p, t)^{24}\text{Mg}$  i innych. W pierwszym przypadku poziomy energetyczne jądra  $^{16}_8\text{O}_8$  z  $T = 2$  są analogami niskich poziomów jądra  $^{16}_6\text{C}_{10}$ , analogicznie w pozostałych wypadkach.

W rzeczywistości prawo zachowania spinu izobarycznego komplikuje się poważnie na skutek mieszania się stanów o różnych wartościach spinu izobarycznego. Takie mieszanie się, obejmujące stany o jednakowych wartościach spinu i parzystości, a różniące się tylko wartością  $T$ , występuje silnie przy wysokich wzbudzeniach, gdzie poziomy analogowe ( $T = T_3 + 1$ ) nałożone są na gęste widmo poziomów normalnych ( $T = T_3$ ) o szerokościach poziomów przekraczających odstęp pomiędzy nimi. W efekcie tego w reakcjach typu  $(d, \alpha)$  i  $(\alpha, d)$  obserwuje się dosyć często przejścia wzbronione, którym towarzyszy  $\Delta T = 1$ . Istnienie tych przejść, jak również naruszenie reguł wyboru rządzących przejściami elektromagnetycznymi, wzmiankowane dosyć często w literaturze, jest argumentem do podważania zasady zachowania spinu izobarycznego i jego znaczenia jako liczby kwantowej.

Za mieszanie się stanów i wypływające stąd zakłócenia w ładunkowej niezależności sił jądrowych odpowiedzialne są perturbacje kulombowskie w stanach jądrowych, oraz wkład mechanizmu jądra złożonego. Zgodnie z teorią perturbacji funkcję falową, opisującą stan z określonym spinem i parzystością, można przedstawić jako szereg

$$\Psi_0 = \sum a_\nu(T) \Psi_\nu(T),$$

gdzie sumowanie rozciągnięte jest na dopuszczalne wartości spinu izobarycznego. Kwadrat współczynnika  $a_\nu(T)$ , określonego wzorem

$$a_\nu(T) = \frac{\langle \Psi_\nu | H_c | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_\nu}$$

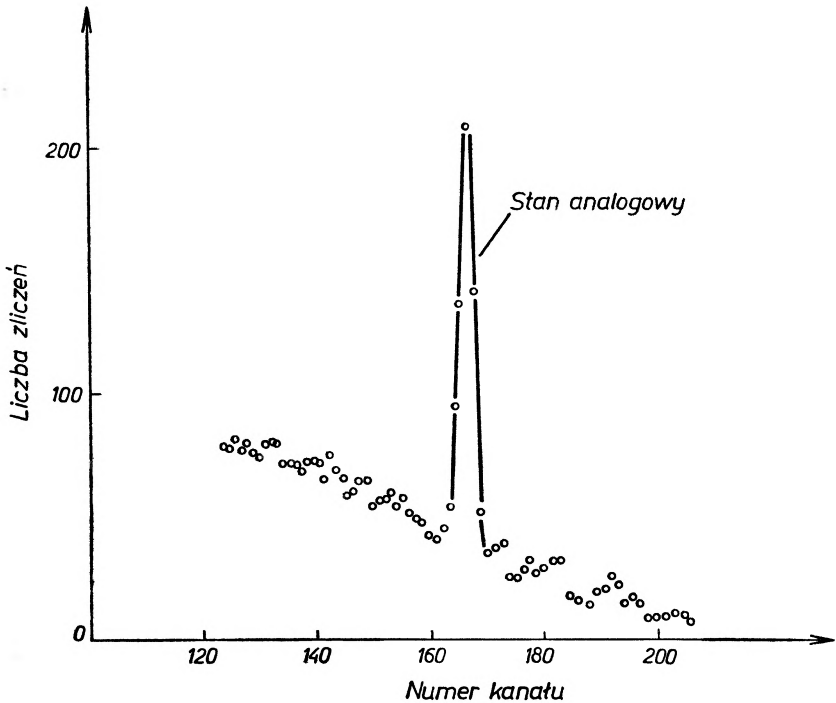
jest miarą izospinowej czystości stanu jądrowego. W wyrażeniu tym  $E_0$  jest energią poziomu z  $T = 0$ ,  $E_\nu$  — energią poziomu z  $T = \nu$ ,  $H_c$  — operator oddziaływania zależnego od ładunku. Wielkość  $a_\nu^2(T)$  w pewnych przypadkach może dochodzić do 50%. Wobec tych faktów do roku 1961 panowało mniemanie, że spin izobaryczny jest „dobrą“ liczbą kwantową tylko dla lekkich jąder, w których oddziaływanie kulombowskie nie odgrywa dużego znaczenia i ponadto tylko dla niewysokich poziomów.

### 3. Stany analogowe, wzbudzone w reakcji $(p, n)$ i reakcjach transferu na ciężkich i średnio ciężkich jądrach

W latach 1961—1962 pojawiło się kilka publikacji grupy fizyków Uniwersytetu Kalifornijskiego w Livermore [3—5], w których doniesiono o zaobserwowaniu intensywnych maksimów neutronowych na tle widma ciągłego

neutronów z reakcji  $(p, n)$ . Eksperyment wykonany był przy pomocy techniki czasu przelotu na szeregu średnio ciężkich jąder w okolicy  $A = 60$ . Wartości  $Q$ , wyznaczone z tych przejść, okazały się dokładnie równe różnicy energii kulombowskiej jąder początkowego i końcowego. Stwierdzono ponadto, że szerokość własna poziomów wzbudzanych tym sposobem nie przekracza 100 keV. Przykład takiego widma pokazany jest na rys. 4.

W rozkładach kątowych silna przewaga do przodu neutronów należących do tych maksimów wskazywała, że reakcja przebiega według mechanizmu



Rys. 4. Widmo neutronów z reakcji  $^{51}\text{V}(p, n)^{51}\text{Cr}$  przy energii protonów 17 MeV [5]

bezpośredniego oddziaływania, stąd jako najbardziej prawdopodobny mechanizm przyjęto, że bombardujący proton wymienia ładunek z jednym z neutronów na powłokach nie zajętych przez protony, nie naruszając pozycji neutronu w jądrze ani jego stanu spinowego.

W szeregu następnych eksperymentów typu  $(p, n)$  [4], [6], [7] wykryte zostały, obok analogu stanu podstawowego, również analogi nisko wzbudzonych poziomów jądra tarczy. Spiny, parzystości i względne odstępki energetyczne tych analogów odpowiadały stanom macierzystym. Mechanizm przejść prowadzących do analogów stanów wzbudzanych w początkowym okresie nie był zupełnie jasny.

Obok reakcji  $(p, n)$  wzbudzanie stanów analogowych stwierdzono ponadto w reakcjach  $(p, d)$  [8],  $(d, n)$  [9],  $(p, np)$  [10],  $(^3\text{He}, t)$  [11]. Zawsze na tle nisko-

energetycznego widma ciągłego, odpowiadającego wysokim wzbudzeniom jądra końcowego, pojawiały się ostre, intensywne „piki“, wskazujące na wzbudzenie stanów analogowych. Godne uwagi jest, że podczas bombardowania tarczy deuteronomi wzbudzają się stany macierzyste w reakcji  $(d, p)$  i równocześnie na tej samej tarczy stany analogowe w reakcji  $(d, n)$ , przy czym czynniki spektroskopowe jednej i drugiej reakcji winny być jednakowe. Jako bardzo wymowny przykład tego, w tablicy I przytoczone są wyniki uzyskane nie-

Tablica I

| Poziomy jądra $^{28}\text{Si}$<br>z reakcji $^{27}\text{Al}(d, n)^{28}\text{Si}$<br>(MeV) | $T$ | $E_x - 9,35$ | $(2J+1)S$ | Poziomy jądra $^{28}\text{Al}$<br>z reakcji $^{27}\text{Al}(d, p)^{28}\text{Al}$<br>(MeV) | $(2J+1)S$ |
|---|-----|--------------|-----------|---|-----------|
| 1,77  | 0   |              | 1,0       |   |           |
| 6,27  | 0   |              | 0,9       |   |           |
| 7,80  | 0   |              |           |   |           |
| 7,93  | 0   |              | 2,1       |   |           |
| 8,59  | 0   |              |           |   |           |
| 9,35  | 1   | 0            |           | 0   |           |
| 9,41  | 1   | 0,076        | 4,7       | 0,031   | 5,1       |
| 10,38   | 1   | 1,045        | 0,3       | 1,017   | 0,36      |
| 11,42   | 1   | 2,083        | 0,7       | 2,147   | 1,1       |

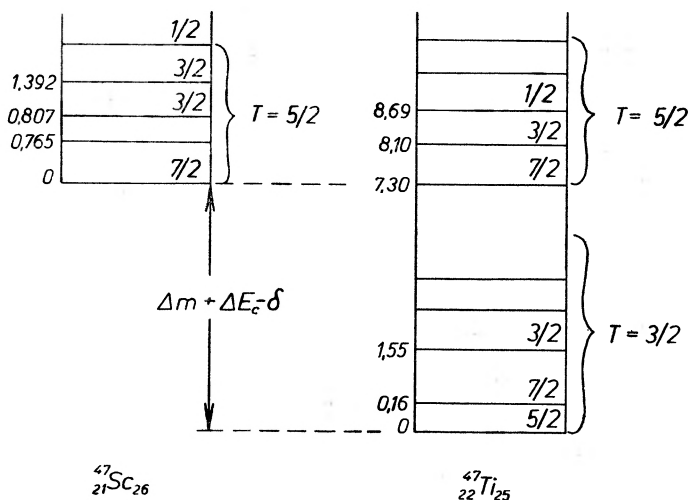
dawno z takich reakcji przez Lawergrena [9]. Jak widać z tej tablicy, czynniki spektroskopowe oraz względne odstępenergetyczne stanów analogowych i stanów macierzystych zgadzają się zadziwiająco.

Podobnie okazuje się, że w reakcji  $(p, d)$  na jądrach parzysto-parzystych wzbudzają się równocześnie stany normalne  $T = T_3 - \frac{1}{2}$  i stany analogowe  $T = T_3 + \frac{1}{2}$  o tej samej konfiguracji. Jako przykład na rys. 5 podany jest schemat poziomów analogowych jądra  $^{47}\text{Ti}$  uzyskany w reakcji  $^{48}\text{Ti}(p, d)^{47}\text{Ti}$ . Mechanizm wzbudzenia stanów analogowych w reakcji „pick-up“ typu  $(p, d)$  może być wytłumaczony w sposób zilustrowany na rys. 6.

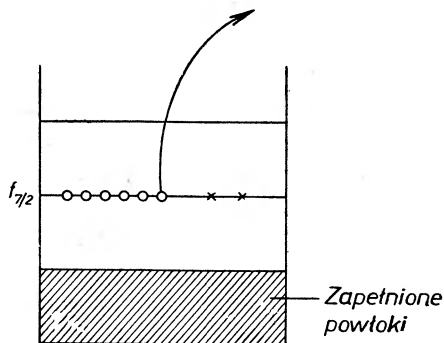
Warto jeszcze dodać, że w reakcji  $(p, n)$  odkryte zostało również wzbudzenie stanów podwójnie analogowych ( $T = T_3 + 2$ ) [6]. Mechanizm takiego wzbudzenia tłumaczony jest wybiciem neutronu z powłoki zapełnionej protonami i osadzenie protonu na powłoce nie zapełnionej neutronami.

Pierwszą praktyczną korzyścią, jaką daje odkryte zjawisko, jest możliwość bezpośredniego wyznaczenia energii kulombowskiej  $\Delta E_c$  ze zmierzonego ciepła reakcji  $Q$ . Do tej pory wartość  $\Delta E_c$  była wyznaczana z maksimum energii przy przejściach  $\beta$ , lub obliczana [12] przy określonych założeniach co do rozkładu ładunku w jądrze. W szczególnym przypadku jąder zwierciadlanych  $\Delta E_c$  jest różnicą energii wiązania jąder w odpowiadających sobie stanach. Obszerne zestawienie wartości  $\Delta E_c$  dla szerokiego zakresu jąder, uzyskanych w eksperymentach  $(p, n)$  i  $(p, d)$ , można znaleźć w pracy Sherra i współpracowników [8].

Drugą korzyścią, jaką daje badanie stanów analogowych, jest ogromne rozszerzenie możliwości spektroskopowych. W pierwszym rzędzie uzyskujemy informacje o wysoko wzbudzonych stanach analogowych, w drugim rzędzie informacje o stanach macierzystych sąsiednich jąder — niekiedy trudno do-



Rys. 5. Schemat poziomów analogowych jądra  $^{47}\text{Ti}$  uzyskany w reakcji  $^{48}\text{Ti}(p, d)^{47}\text{Ti}$  [8]

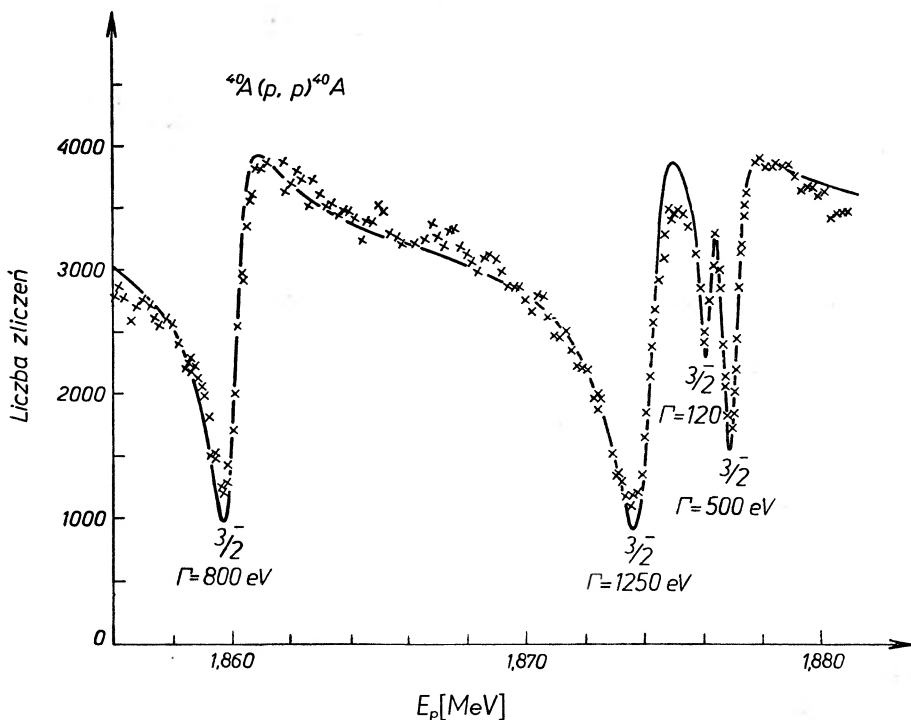


Rys. 6. Reakcja  $^{48}\text{Ti}(p, d)^{47}\text{Ti}$ . Stan 0,16 MeV ( $J = 7/2$ ,  $T = T_3 - 1/2$ ) jądra  $^{47}\text{Ti}$  jest utworzony przez jeden niesparowany neutron na powłóce  $1/2$  (pozostałe nukleony na tej powłóce są sparowane). Stan 5,30 MeV ( $J = 7/2$ ,  $T = T_3 + 1/2$ ) utworzony jest przez niesparowany proton na powłóce  $1/2$  (drugi proton uległ sparowaniu z nieparzystym neutronem)

stępnych, lub nie występujących w przyrodzie. Jeżeli pomiar pozwala wyznaczyć spiny i parzystości wysokich stanów wzbudzonych jądra ( $N, Z$ ) (stanów analogowych) i znana jest wartość  $\Delta E_c$  — otrzymujemy automatycznie energie, spiny i parzystości stanów macierzystych, czyli nisko leżących poziomów izobaru ( $N+1, Z-1$ ).

#### 4. Rezonanse analogowe występujące w funkcji wzbudzenia na procesy sprężyste i niesprężyste

W niedługim czasie po odkryciu stanów analogowych, wzbudzanych w reakcji ( $p, n$ ), odkryto bardzo interesujący przebieg funkcji wzbudzenia na rozpraszanie sprężyste protonów o energii niższej od bariery kulombowskiej [13]. Zamiast oczekiwanego, monotonicznego spadku przekroju czynnego ze wzrostem energii



Rys. 7. Funkcja wzbudzenia dla reakcji  $^{40}\text{Ar}(p, p)^{40}\text{Ar}$ , zmierzona pod kątem  $135^\circ$ . Linia ciągła przedstawia obliczony przebieg funkcji wzbudzenia [14]

cząstki bombardującej, pojawiły się stosunkowo ostre rezonanse, o szerokości ok. 1 keV, i charakterystycznym, niesymetrycznym kształcie (rys. 7).

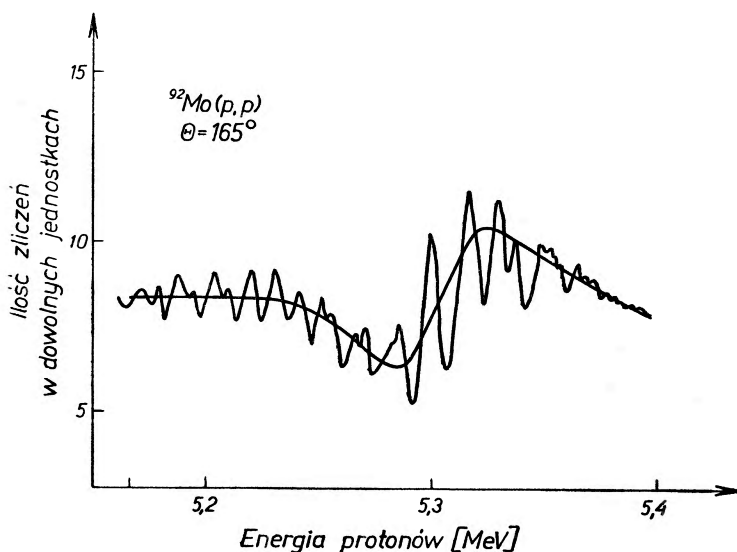
Rezonansowy przebieg funkcji wzbudzenia rysuje się bardzo wyraźnie dopiero przy dużych kątach, gdzie rozpraszanie kulombowskie już nie odgrywa dominującej roli. W aspekcie wzbudzenia jednocząstkowego, proton, po przeniknięciu bariery kulombowskiej, sadowi się na wyższych, nie zapewnionych poziomach, tworząc z jądrem tarczy jakiś odizolowany stan jądra złożonego. Stany takie interpretowane są jako izobaryczne analogi nisko leżących poziomów jądra utworzonego w rezultacie wychwyty neutronu przez jądro tarczy. Zachodzi bowiem związek

$$\Delta E_c = E_J + B_n,$$

gdzie  $E_p$  — energia kinetyczna protonów w układzie środka masy, przy której występuje rezonans,  $B_n$  — energia separacji neutronu z odpowiadającego stanu macierzystego do stanu podstawowego jądra tarczy [18].

Ze względu na wysoką energię wzbudzenia stany analogowe ( $T_> = T_i + \frac{1}{2}$ ) nakładają się na stany normalne ( $T_< = T_i - \frac{1}{2}$ ), gdzie przez  $T_i$  oznaczony jest spin izobaryczny jądra tarczy. Przy dostatecznej zdolności rozdzielczej może być obserwowana nadsubtelna struktura rezonansu (rys. 8). Jako przykład weźmiemy proces  $^{51}\text{V} + p \rightarrow ^{52}\text{Cr}^*$ . Konfiguracja  $(f_{7/2})^8_\pi (p_{3/2})_\nu (f_{7/2})^8_\nu$  jądra złożonego  $^{52}\text{Cr}^*$  (przez  $\pi$  oznaczone są protony, przez  $\nu$  neutrony) w stanie  $T_>$  jest analogową do konfiguracji macierzystej  $(f_{7/2})^8_\pi (p_{3/2})_\nu (f_{7/2})^8_\nu$  jądra  $^{52}\text{V}_{29}$ .

Wysoka energia wzbudzenia takiego słabo związanego stanu posiada tendencję do rozdzielania się na pozostałe nukleony i utworzenia normalnej postaci



Rys. 8. Funkcja wzbudzenia rozpraszania sprężystego protonów na jądrach  $^{92}\text{Mo}$ . Na tle ostrych oscylacji naniesiony jest kształt obliczonego rezonansu [15].  $^{92}\text{Mo}(p, p)$ ,  $\theta = 165^\circ$

jądra złożonego, które następnie rozpada się różnymi kanałami, emitując foton  $\gamma$  lub ciężką cząstkę. W przebiegu funkcji wzbudzenia, równoległe z minimami rozpraszania sprężystego  $(p, p)$  występują maksima produktów rozpadu.

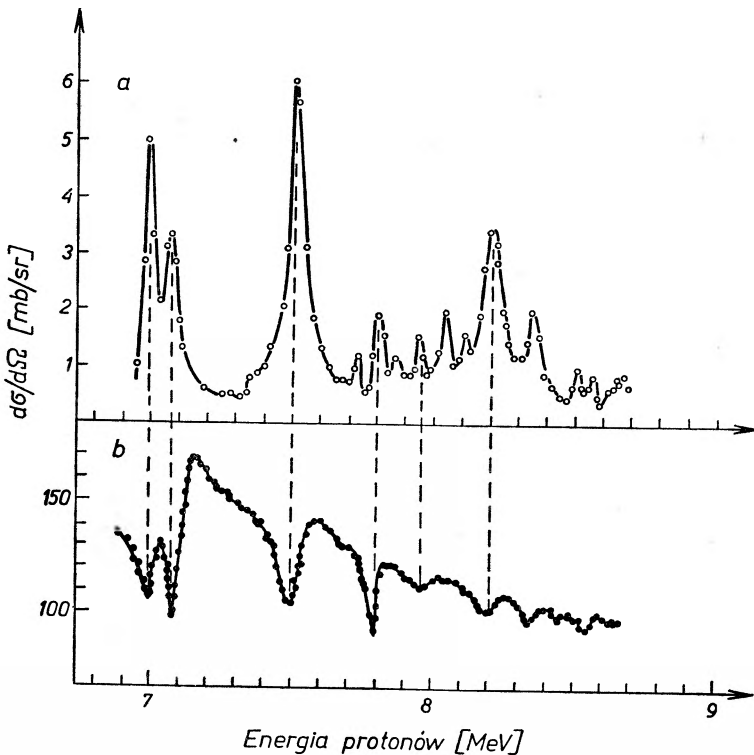
Najczęstszą formą rozpadu jądra złożonego jest emisja neutronu, ze względu na dużą przenikliwość bariery kulombowskiej, pod warunkiem by energia rezonansowa protonu przekraczała próg reakcji  $(p, n)$ . Warunek ten często bywa spełniony dopiero dla analogów wyższych stanów wzbudzonych widma poziomów macierzystych. W takich przypadkach w reakcji  $(p, n)$  nie obserwuje się grupy neutronów odpowiadających stanowi podstawowemu izobaru macierzystego.

W odniesieniu do reakcji  $(p, n)$ , omawianej w poprzednim rozdziale, mamy tutaj sytuację nieco inną. Tam stany analogowe były przynależne jądro koń-



cowemu, czyli stanowi trwałemu, utworzonemu przez zamianę neutronu protonem, tutaj stany analogowe przynależne są stanowi nietrwałemu jądra pośredniego, utworzonego przez jądro tarczy i pocisk.

Na równi z rezonansami kanału sprężystego ( $Q = 0$ ) występują bardziej interesujące rezonanse kanałów niesprężystych rozpraszania protonów ( $Q < 0$ ). Na rys. 9 pokazany jest przebieg takich funkcji wzbudzenia. Charakterystyczne

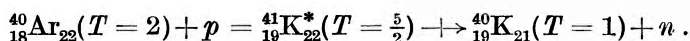


Rys. 9. Funkcje wzbudzenia rezonansowego rozpraszania sprężystego ( $Q = 0$ ) i niesprężystego ( $Q = -1,835$  MeV) protonów na jądrze  $^{88}\text{Sr}$  [16]. *a* —  $^{88}\text{Sr}(p, p')$ ,  $\theta = 90^\circ$ , rozpraszanie nieelastyczne, *b* —  $^{88}\text{Sr}(pp)$ ,  $\theta = 90^\circ$ , rozpraszanie elastyczne

jest, że minima kanału sprężystego pokrywają się z maksimami kanałów niesprężystych [16], [17]. Tego typu rezonanse są interesujące z punktu widzenia teorii stanów quasi-cząstkowych, albo inaczej, stanów cząstkowo-dziurowych. Nadlatujący proton podnosi jeden z nukleonów jądra na wyższy poziom jedno-cząstkowy, w rezultacie czego formuje się stan dwucząstkowo jednodziurowy (ang. nazwa *doorway state*). Jest to bowiem najprostsza forma wzbudzenia wielocząstkowego, otwierająca drogę do bardziej złożonych postaci wzbudzenia. Wzbudzenie takie może rozprzestrzeniać się w jądrze dalej poprzez stany trójcząstkowo-dwudziurowe itd., dopóki nie obejmie całego jądra i nie wytworzy się stan jądra złożonego. Rezonansowe stany dwucząstkowo-jednodziurowe odznaczają się charakterystyczną szerokością, wynoszącą kilka do kilkadziesiąt keV. Jest to bowiem szerokość pośrednia pomiędzy rezonansami jądra zło-

żonego ( $T =$  kilka do kilkadziesiąt eV) a gigantycznymi rezonansami reakcji bezpośredniego oddziaływania ( $T =$  kilka do kilkadziesiąt MeV).

W tym miejscu należy zauważyć, że rozpad jądra złożonego przez emisję neutronu ze stanu  $T_>$  do stanu normalnego ( $T = T_3$ ) jest zabroniony przez zasadę zachowania spinu izobarycznego. Widać to najlepiej z przykładu



Rozpad taki nie powinien zachodzić, ponieważ neutron nie może unieść spinu izobarycznego  $3/2$ . Mimo to w przebiegu funkcji wzbudzenia na reakcję  $(p, n)$  obserwuje się rezonanse, o ile tylko energia protonów przewyższa próg tej reakcji.

To samo zresztą odnosi się do rozpadu stanów analogowych jądra złożonego poprzez emisję cząstki  $\alpha$ . Zabronione przez zasadę zachowania spinu izobarycznego rozpady stanów analogowych, obserwowane w reakcjach  $(p, n)$  i  $(p, \alpha)$ , wskazują na mieszanie się stanów  $T_>$  i  $T_<$  bądź to w jądrze złożonym, bądź też w jądrze końcowym. Zgodnie z tym co było nadmienione już w rozdziale 2, naruszenie zasady zachowania spinu izobarycznego jest konsekwencją zanieczyszczeń stanów izobarycznych.

Wartości  $\Delta E_c$ , wyznaczone bezpośrednio z zależności  $\Delta E_c = E_J + B_n$ , odznaczają się wysokim stopniem dokładności, ponieważ współczesna technika akceleratorowa jest w stanie zapewnić bardzo precyzyjną zmianę energii cząstek bombardujących i równocześnie zabezpieczyć małe rozmycie energetyczne. Energia wiązania neutronu  $B_n$  może być wzięta z tablic mas lub pomiaru ciepła reakcji  $(d, p)$ . Uzyskane w ten sposób wartości  $\Delta E_c$ , dla szerokiego zakresu masowego jąder, zebrane są w pracach [18], [19]. Zaobserwowane sporadycznie odchylenia od przewidywanej wartości  $\Delta E_c$  mogą ewentualnie wskazywać na potrzebę skorygowania tablicowych wartości mas.

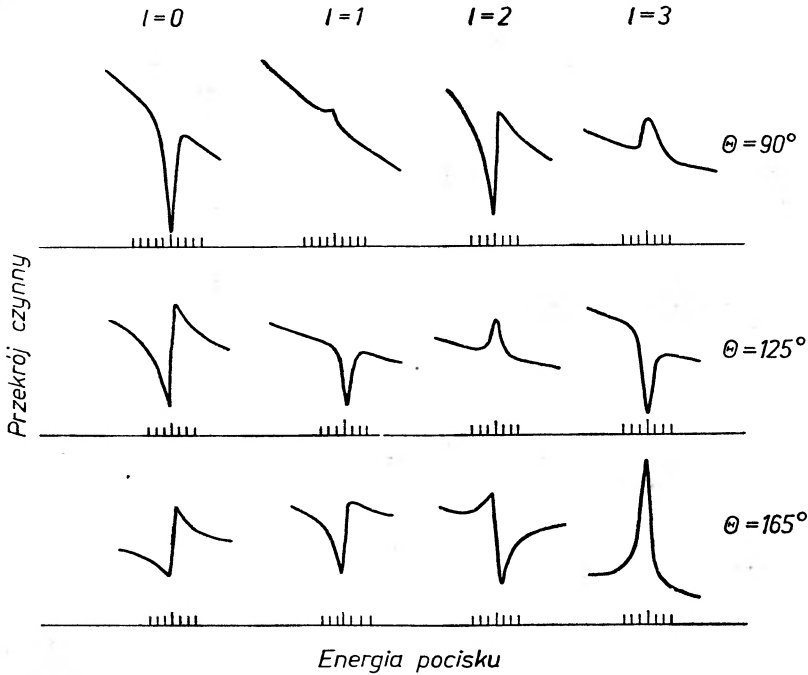
Znajomość dokładnych wartości  $\Delta E_c$  posiada ogromne znaczenie dla określania radialnych funkcji falowych protonów w jądrze. Przedmiotem badań, prowadzonych w tym kierunku, są tzw. przesunięcia izotopowe, czyli zmiana  $\Delta E_c$ , jaka występuje przy przejściu od lżejszego izotopu do cięższego izotopu określonego pierwiastka. Na szeregu jąder, w których protony zapełniają powłokę  $f_{7/2}$ , stwierdzono [8], [12], że podczas dodawania neutronów  $\Delta E_c$  nie zawsze spada zgodnie z zależnością  $A^{-1/3}$  (promień jądra rośnie). Odchylenia od przewidywanego spadku  $\Delta E_c$  w takich przypadkach są oznaką wystąpienia anomalii w rozkładzie masy i ładunku.

Interesujące jest porównanie wyznaczonego tą metodą rozkładu ładunku z rozkładem ładunku uzyskanego przez rozpraszanie elektronów. Subtelne fluktuacje różnicy  $\Delta E_c(Z) - \Delta E_c(Z-1)$  w zależności od  $Z$  odzwierciedlają obsadzanie nowych powłok przez protony w jądrze [8]. Może to służyć jako pewien wskaźnik do wyznaczenia współczynników obsadzania powłok i oceny czystości funkcji falowych. Niezwykle interesująca jest zmiana  $\Delta E_c$  przy przejściu od analogu stanu podstawowego do analogów stanów wzbudzonych, co wskazuje na zmianę deformacji jądra ze wzbudzeniem.

Dysponując obszernym materiałem eksperymentalnym Long i współpracownicy [18] dopasowali na wartości  $\Delta E_c$  półempiryczną formułę

$$\Delta E_c = B_1 + B_2 \frac{Z}{A^{1/3}},$$

gdzie  $Z$  odnosi się do składnika pary izobarycznej o mniejszej liczbie atomowej, czyli jądra tarczy w reakcji  $(p, n)$ . Dla stałych  $B_i$  metodą najmniejszych kwadratów znaleziono wartości:  $B_1 = -1,032$  MeV,  $B_2 = 1,448$  MeV. Z równie



Rys. 10. Kształt rezonansów obliczony dla reakcji  $^{68}\text{Zn}(p, p)$  przy energii rezonansowej protonów 5,25 MeV [24]

dobrym przybliżeniem do zmierzonych wartości  $\Delta E_c$  można dopasować zależność [21]

$$\Delta E_c = C \frac{Z}{A^{1/3}}$$

gdzie  $C = 1,33$  MeV.

W niektórych wypadkach, kiedy zapewniona jest wysoka zdolność rozdzielcza pomiaru funkcji wzbudzenia, udaje się rozdzielić poziomy analogowe mimo nierozdzielenia innymi metodami poziomów macierzystych.

Zgodnie z teorią reakcji rezonansowych [22], [23] kształt pojedynczego rezonansu w funkcji wzbudzenia na rozpraszanie sprężyste zależy bardzo

istotnie od krętu orbitalnego  $l_p$  wniesionego do jądra przez wychwycony rezonansowo proton. Dla jakościowej ilustracji tego faktu na rys. 10. pokazany jest przebieg funkcji wzbudzenia w okolicy rezonansu dla różnych kątów i różnych wartości  $l_p$ . Z rysunku widoczne jest, że do wyznaczenia krętu orbitalnego potrzebny jest pomiar funkcji wzbudzenia i porównanie jej z przewidywaniem teoretycznym pod kilkoma kątami. Istnieje uzasadnione zdanie, że wartości  $l_p$  wyznaczone tą metodą są bardziej wiarygodne niż wartości  $l_n$  wyznaczone z reakcji  $(d, p)$  przy pomocy analizy DWBA. Ponieważ dla danego  $l_p$  (jeżeli  $l_p \neq 0$ ) istnieją dwie alternatywne wartości spinu, rzeczą bardzo przydatną dla wyznaczenia spinu jest pomiar polaryzacji protonów rozproszonych rezonansowo. Wyznaczone z rezonansów szerokości zredukowane [16] na ogół bardzo dobrze pokrywają się z czynnikami spektroskopowymi reakcji  $(d, p)$  na tym samym jądrze tarczy.

Podane niżej kilka przykładów pokazują jak różnorodnie zjawiska jądrowe mogą być badane w bardzo prostych eksperymentach. Moore i współpracownicy [25] przy zmieniającej się energii deutronów mierzyli widmo protonów z reakcji wywołanych deutronami na jądrze  $^{90}\text{Zr}$ , uzyskując w wysokoenergetycznej części widma grupy protonowe, pochodzące z reakcji  $^{90}\text{Zr}(d, p)^{91}\text{Zr}$ , a w niskoenergetycznej części widma grupy protonowe pochodzące z rozpadu jądra złożonego  $^{91}\text{Nb}$ , utworzonego w reakcji  $^{90}\text{Zr}(d, n)^{91}\text{Nb}$ . Eksperyment ten dawał okazję do równoczesnego wzbudzania stanów macierzystych i stanów analogowych, przy czym jako kryterium odróżniania jednych i drugich stanów służył przebieg funkcji wzbudzenia. Najciekawszym wynikiem tego eksperymentu było wykrycie sprzężenia pomiędzy obydwoma kanałami, ujawniającego się spadkiem przekroju czynnego reakcji  $(d, p)$  przy energii deutronów, przy której pojawiał się próg reakcji  $(d, np)$ .

Protonowy rozpad stanów analogowych, utworzonych w reakcji  $(d, n)$ , jest bardzo efektywnym narzędziem badań spektroskopowych; tą metodą Cue i współpracownicy [26] przebadali kilkadziesiąt jąder w obszarze od  $^{27}\text{Al}$  do  $^{206}\text{Pb}$ .

Podobny eksperyment wykonany był przez Yavina i współpracowników [10]. Tutaj tarczę  $^{91}\text{Zr}$  bombardowano protonami o energii 12,35 MeV, uzyskując w wysokoenergetycznej części widma maksima protonowe z bezpośredniego rozpraszania na jądrze tarczy, a w niskoenergetycznej części widma maksima protonowe z rozpadu jądra złożonego, powstałego w reakcji  $(p, n)$ .

Na bardzo ciężkich jądrach  $^{207}\text{Pb}$  i  $^{208}\text{Pb}$ , bombardowanych deutronami o energii kilkunastu MeV, zaobserwowane zostały [27], [28] rezonanse tworzenia się jądra złożonego; jądro tarczy + deutron. Energia rezonansów odpowiada dokładnie stanom analogowym jąder  $^{209}\text{Bi}$  i  $^{210}\text{Bi}$  odnoszonych do stanów macierzystych jąder  $^{209}\text{Pb}$  i  $^{210}\text{Pb}$ . Tworzenie się takich stanów jest wzbronione przez zasadę zachowania spinu izobarycznego.

Na zakończenie należy zrobić uwagę, że warunkiem niezbędnym do przeprowadzania badań nad stanami analogowymi jest dysponowanie akceleratorem o zmiennej energii i równocześnie dającym wiązkę w wysokim stopniu monoenergetyczną.

*Abstract.* The concept of isobaric spin as a certain mode of nuclear freedom resulting from the charge independence of nuclear forces is described. The meaning of isobaric spin is illustrated within the framework of the shell model of the nucleus and the prescription is given how to classify the nuclear states in terms of it. Recent studies of analogue states and analogue resonances, observed in nuclear reactions are then reviewed. The practical usefulness of the study of analogue resonances in nuclear spectroscopy as well as the knowledge of coulomb energy in investigations of nuclear structure are discussed.

#### Literatura

- [1] J. Cerny, G. T. Garvey, R. H. Pehl, *Phys. Rev. Letters*, **12**, 234, 726 (1964).
- [2] A. J. Armini, J. W. Sunier, J. R. Richardson, *Phys. Rev.*, **165**, 1194 (1968).
- [3] J. D. Anderson, C. Wong, *Phys. Rev. Letters*, **7**, 250 (1961); **8**, 442 (1962).
- [4] J. D. Anderson, C. Wong, J. W. McClure, *Phys. Rev.*, **129**, 2718 (1963).
- [5] J. D. Anderson, C. Wong, J. W. McClure, *Phys. Rev.*, **126**, 2170 (1962).
- [6] C. J. Batty, E. Friedman, P. C. Rowe, J. B. Hunt, *Phys. Letters*, **19**, 33 (1965).
- [7] J. D. Anderson, C. Wong, J. W. McClure, B. D. Walker, *Phys. Rev.*, **136**, B 118 (1964).
- [8] R. Sherr, B. F. Bayman, E. Rost, *Phys. Rev.*, **139**, B 1272 (1965).
- [9] B. Lawergren, G. C. Morrison, A. T. G. Ferguson, *Nucl. Phys.*, A **106**, 455 (1968).
- [10] A. I. Yavin, R. A. Hoffswell, L. H. Jones, T. M. Noweir, *Phys. Rev. Letters*, **16**, 1049 (1966).
- [11] R. Sherr, A. G. Blair, D. D. Armstrong, *Phys. Letters*, **20**, 392 (1966).
- [12] S. Sengupta, *Nucl. Phys.*, **21**, 542 (1960); J. Jänecke, *Z. Phys.*, **160**, 171 (1960).
- [13] J. D. Fox, C. F. Moore, D. Robson, *Phys. Rev. Letters*, **12**, 198 (1964).  
L. L. Lee Jr., A. Marinov, J. P. Schiffer, *Phys. Letters*, **8**, 352 (1964).
- [14] G. A. Keyworth, G. C. Kyker Jr., E. G. Bilpuch, H. W. Newson, *Phys. Rev. Letters*, **20**, 281 (1966); *Nucl. Phys.*, **89**, 590 (1966).
- [15] P. Richard, C. F. Moore, D. Robson, J. D. Fox, *Phys. Rev. Letters*, **13**, 343a (1964).
- [16] E. R. Cosman, J. M. Joyce, S. M. Shafroth, *Nucl. Phys.*, A **108**, 519 (1968).
- [17] D. L. Allan, G. A. Jones, G. C. Morrison, R. B. Taylor, R. B. Weinberg, *Phys. Letters*, **17**, 56 (1965); G. Bassani, Y. Cassagnou, G. Levi, L. Papineau, *Phys. Letters*, **21**, 442 (1966); S. A. A. Zaidi, P. Brentano, D. Rieck, J. P. Wurm, *Phys. Letters*, **19**, 45 (1965).
- [18] D. D. Long, P. Richard, C. F. Moore, J. D. Fox, *Phys. Rev.*, **149**, 906 (1966).
- [19] M. Harchol, S. Cochavi, A. A. Jaffe, Ch. Drory, *Nucl. Phys.*, **79**, 165 (1966).
- [20] R. Sherr, *Phys. Letters*, **24B**, 321 (1967).
- [21] C. F. Moore, P. Richard, C. E. Watson, D. Robson, J. D. Fox, *Phys. Rev.*, **141**, 1166 (1966).
- [22] A. M. Lane, R. G. Thomas, *Rev. Mod. Phys.*, **30**, 257 (1958); H. Feshbach, *Ann. Phys.*, **5**, 357 (1958); J. Humblet, L. Rosenfeld, *Nucl. Phys.*, **26**, 529 (1961).
- [23] J. M. Blatt, L. C. Biedenharm, *Rev. Mod. Phys.*, **24**, 258 (1952).
- [24] G. Vourvopoulos, J. D. Fox, *Phys. Rev.*, **141**, 1180 (1966).
- [25] C. F. Moore, C. E. Watson, S. A. A. Zaidi, J. J. Kent, J. G. Kulleck, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 926 (1966).
- [26] N. Cue, P. Richard, J. S. Blair, *Phys. Rev. Letters*, **19**, 450 (1967).
- [27] E. W. Hamburger, *Phys. Rev. Letters*, **19**, 36 (1967).
- [28] E. M. Bernstein, D. D. Armstrong, *Phys. Letters*, **26B**, 365 (1968).

*Tomasz Dohnalik*

*Wojciech Winiarczyk*

Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego  
Kraków

## Oddziaływanie atomów z polem magnetycznym częstości radiowej

### Interaction of Atoms with r-f Fields

Rozwój techniki eksperymentalnej ostatnich lat umożliwił poznanie nowych zjawisk zachodzących w powłoce elektronowej atomu. Po zasadniczych odkryciach w tej dziedzinie w pierwszej połowie XX wieku obejmujących strukturę powłok elektronowych atomu oraz wpływu, jaki na nią wywiera zewnętrzne pole magnetyczne lub elektryczne, przeprowadzono w ostatnich latach szereg eksperymentów, w których zbadano oddziaływanie atomów z polem elektromagnetycznym oraz ze zmiennym polem magnetycznym częstości radiowej.

Pierwsze z nich, dotyczące przesunięcia energii i poszerzenia poziomu podstawowego atomu pod wpływem padającego światła, zostały już opisane w *Postęпах Fizyki* przez T. Skalińskiego [1], drugie stanowią przedmiot niniejszego artykułu.

U podstaw omawianych doświadczeń leży zastosowanie metody pompowania optycznego [1—5], zapoczątkowanej w roku 1950 przez A. Kastlera i J. Brossela w Laboratorium Fizyki Ecole Normale Supérieure w Paryżu, a stosowanej obecnie również w Polsce w Katedrze Optyki UW, gdzie została wykonanych szereg prac z tego zakresu.

Teoretyczna interpretacja omawianych doświadczeń, podana przez C. Cohena-Tannoudji [6—10], jest oparta na wyznaczeniu poziomów energetycznych układu atom — fotony pola magnetycznego częstości radiowej (w dalszym ciągu nazywanego polem  $r-f$ ), oraz uwzględnieniu efektów skrzyżowań i „anty-skrzyżowań” tych poziomów. Rozpatrywanie układu atom — pole  $r-f$  prowadzi również do modyfikacji czynnika Landego  $g$  układu atom — fotony  $r-f$ , co także zostało potwierdzone eksperymentalnie.

## 1. Opis i wyniki eksperymentów

Pompowanie optyczne polega na selektywnym wzbudzeniu światłem spolaryzowanym niektórych składowych zeemanowskich danego poziomu wzbudzonego atomu. Eksperyment przeprowadza się w stałym polu magnetycznym  $H_0$ , oraz w zmiennym polu  $r$ - $f$ , które powodując przejścia między podpoziomami zeemanowskimi umożliwia przez obserwację odpowiednio spolaryzowanego światła fluorescencyjnego, detekcję różnicy obsadzeń podpoziomów zeemanowskich.

Przeprowadzono eksperyment pompowania optycznego w kilku możliwych ustawieniach względem siebie stałego pola magnetycznego, zmiennego pola magnetycznego częstości radiowej i spolaryzowanej kołowo wiązki światła pompującego, pokazanych na rysunku 1a, 3a, 4a.

Gdy światło spolaryzowane kołowo pada na komórkę absorpcyjną, zawierającą pary pompowanego atomu, zgodnie z kierunkiem stałego pola magnetycznego, pompowanie nazywamy pompowaniem podłużnym. W przypadku, gdy wiązka światła pompującego pada prostopadle do stałego pola magnetycznego, mamy do czynienia z pompowaniem poprzecznym.

Rozpatrzmy w niniejszym artykule przypadek, gdy w komórce absorpcyjnej znajdują się pary atomów o spinach tak w stanie podstawowym, jak i wzbudzonym  $J = 1/2$ .

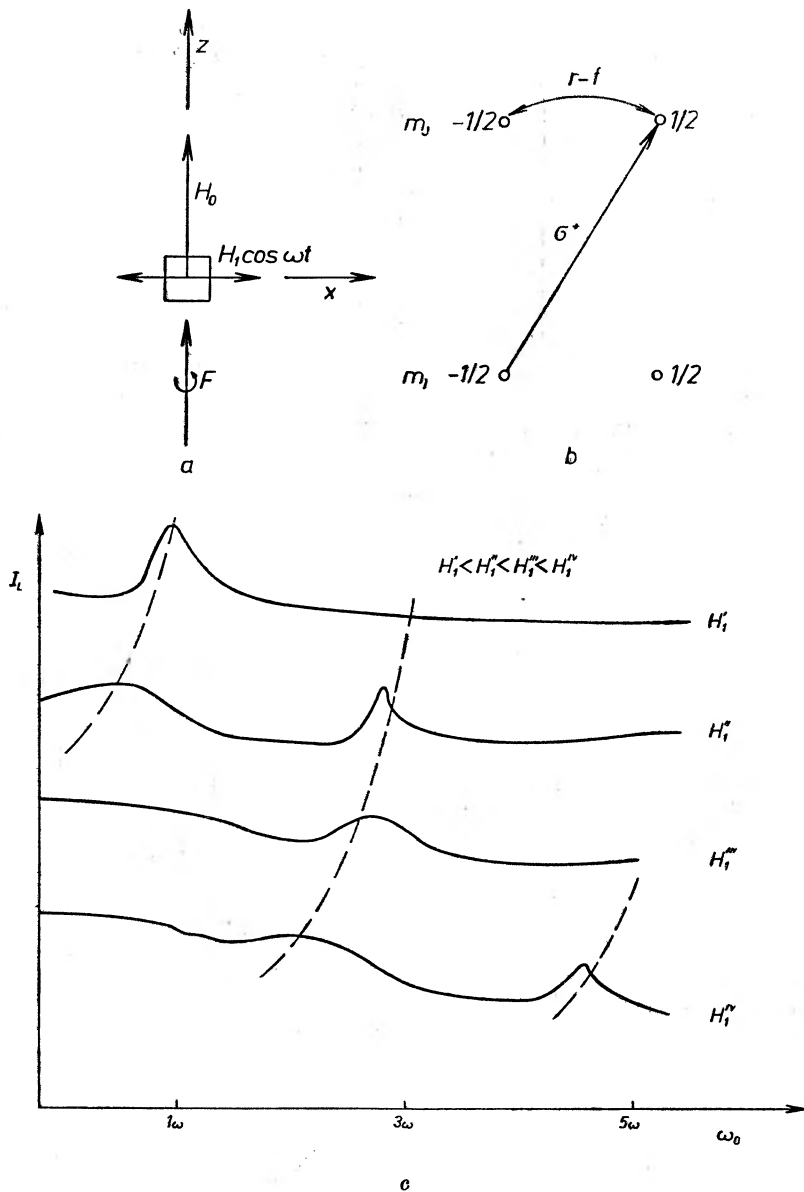
Wówczas, dla pompowania podłużnego (rys. 1a) możliwe są przejścia optyczne i radiowe pokazane na rys. 1b.

Światło pompujące może w tym przypadku wywołać przejścia optyczne między poziomem podstawowym i wzbudzonym o  $\Delta m = +1$ . Pole  $r$ - $f$  oscyluje wzdłuż osi  $x$ , można je więc rozłożyć na dwa pola wirujące w płaszczyźnie  $x, y$  w przeciwnych kierunkach. Może ono, wobec tego, wywołać przejścia radiowe między podpoziomami zeemanowskimi danego poziomu o  $\Delta m = \pm 1$ .

Gdy zmieniamy stałe pole  $H_0$ , to dla wartości  $H_0$ , takich że  $\omega_0 = \omega, 3\omega, 5\omega \dots$ , gdzie  $\omega$  — częstość oscylacji pola  $r$ - $f$ ,  $\omega_0 = g\mu_B H_0$  — częstość precesji Larmora w polu  $H_0$ ,  $g$  — czynnik Landego poziomu wzbudzonego,  $\mu_B$  — magneton Bohra (przyjęto  $\hbar = 1$ ), otrzymujemy w detekcji optycznej rezonansowe zmiany natężenia światła pokazane na rys. 1c (światło o danej polaryzacji absorbowane lub emitowane w określonym kierunku przez pary).

Te rezonansowe zmiany natężenia światła o danej polaryzacji, emitowanego przez atomy z komórki rezonansowej, będziemy nazywać rezonansami i określać je przez parametry opisujące zjawiska rezonansowe jak: środek rezonansu i szerokość połówkowa. Ponieważ w opisanych doświadczeniach w zależności od wartości pól  $H_0$  i  $H_1$  otrzymujemy cały szereg rezonansów, będziemy mówić, że występuje tutaj układ rezonansów.

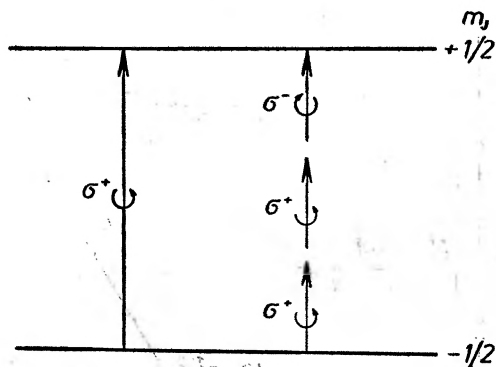
Rezonanse odpowiadające wyższym wielokrotnościom  $\omega$  pojawiają się dla większych wartości natężenia  $H_1$  pola  $r$ - $f$ . Gdy zwiększamy  $H_1$ , środek danego rezonansu przesuwa się, a szerokość połówkowa zwiększa się. Otrzymujemy więc poszerzenie rezonansów.



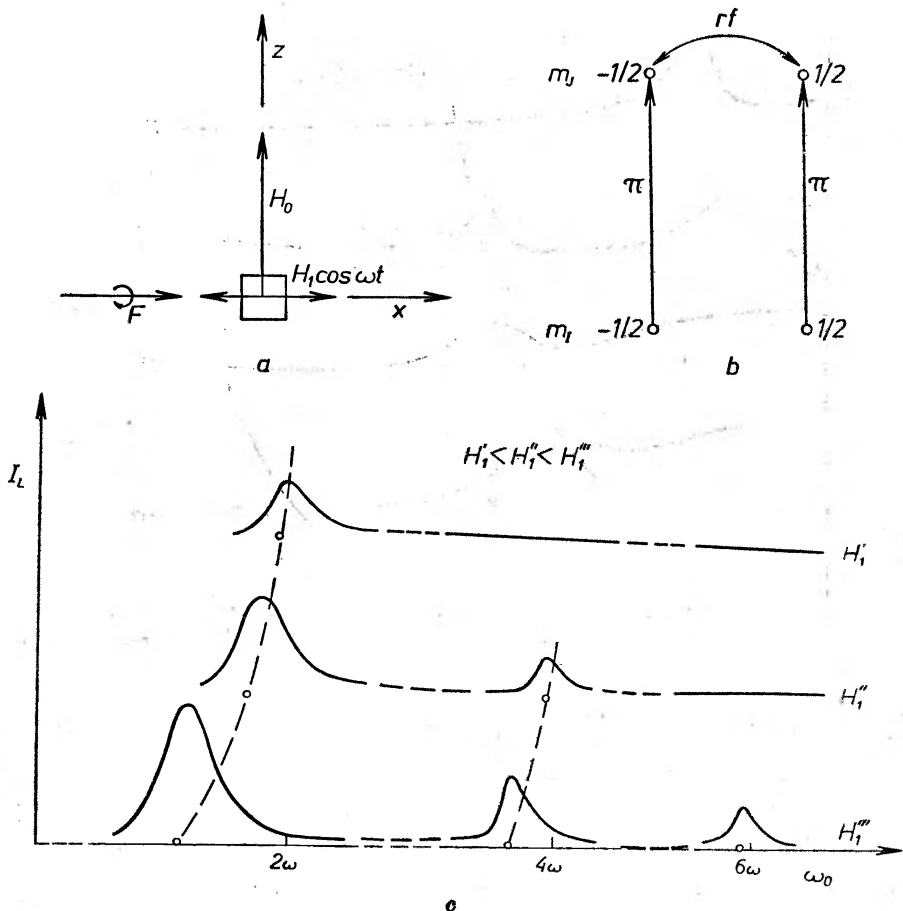
Rys. 1. Pompowanie optyczne podłużne. a) Geometria eksperymentu:  $F$  — pompująca wiązka światła spolaryzowana kołowo,  $H_0$  — stałe pole magnetyczne skierowane wzdłuż osi  $z$ ,  $H_1 \cos \omega t$  — pole  $r-f$  o częstotliwości  $\omega$  skierowane wzdłuż osi  $x$ . b) Przejścia optyczne i radiowe wywołane pompowaniem optycznym i polem  $r-f$ . c) Układ obserwowanych rezonansów w zależności od wielkości  $H_1$  pola  $r-f$  (wg Wintera [11])

Istnienie tych rezonansów dla takich właśnie wartości pól  $H_0$  i ich własności można łatwo wytłumaczyć przez absorpcję nieparzystej liczby kwantów pola  $r-f$ , suma energii których daje energię przejścia, a suma krętów — zmianę krętu występującą w przejściu, co pokazuje rys. 2.





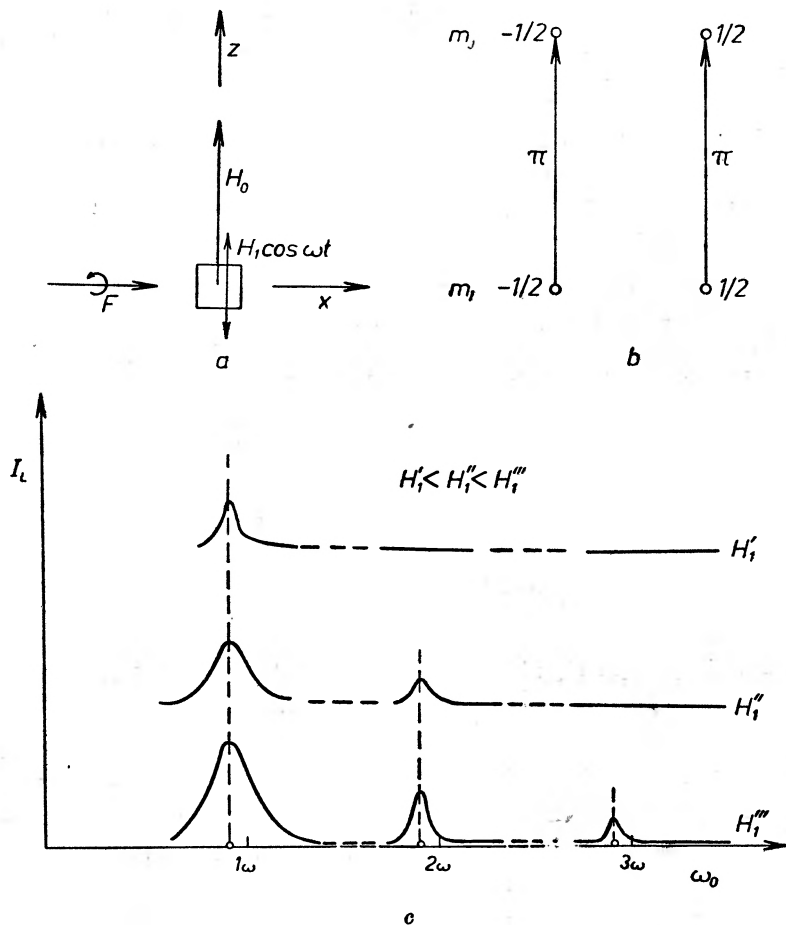
Rys. 2. Wyjaśnienie powstawania rezonansów w pompowaniu podłużnym przy pomocy rzeczywistej absorpcji nieparzystej ilości kwantów pola r-f, spełniającej zasady zachowania energii i krętu



Rys. 3. Pompowanie optyczne poprzeczne. a) Geometria eksperymentu (oznaczenia jak na rys. 1). b) Przejścia optyczne i radiowe wywołane pompowaniem optycznym i polem r-f. c) Układ obserwowanych rezonansów w zależności od wielkości  $H_1$  pola r-f (wg danych C. Cohena-Tannoudji [6])

Rys. 3a przedstawia geometrię w pompowaniu poprzecznym. Na rys. 3b pokazane są możliwe wtedy przejścia optyczne o  $\Delta m = 0$  i radiowe o  $\Delta m = \pm 1$ , a rys. 3c przedstawia układ rezonansów pojawiających się wtedy przy detekcji optycznej.

Rezonanse powstają teraz dla  $\omega_0 = 2\omega, 4\omega, 6\omega \dots$  Gdy  $H_1$  rośnie, środek rezonansu przesuwa się w kierunku mniejszych wartości  $H_0$ , ale nie występuje



Rys. 4. Pompowanie optyczne poprzeczne w polu  $r$ - $f$  modującym stałe pole  $H_0$ . a) Geometria eksperymentu (oznaczenia jak na rys. 1). b) Przejścia optyczne wywołane pompowaniem optycznym i polem  $r$ - $f$ . c) Układ obserwowanych rezonansów w zależności od wielkości  $H_1$  pola  $r$ - $f$

poszerzenie rezonansów. W tym przypadku też mamy przejścia  $r$ - $f$  między podpoziomami  $-1/2$  i  $+1/2$  poziomu wzbudzonego, ale ponieważ nie ma między nimi różnicy populacji, obserwowany sygnał rezonansowy nie może pochodzić od nich.

Pompowanie poprzeczne, dla pola  $H_1$  modującego pole  $H_0$  przedstawia rys. 4a. Nie ma teraz (rys. 4b) żadnych przejść  $r$ - $f$ , ponieważ fotony  $r$ - $f$  nie mogą w tym przypadku wywołać przejść o  $\Delta m = 1$ .

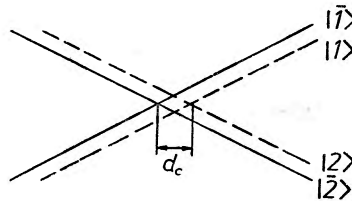
Mimo tego pojawiają się znów rezonanse, tym razem dla całego widma  $\omega_0 = \omega, 2\omega, 3\omega \dots$ . Rezonanse te nie wykazują teraz ani przesunięcia, ani poszerzenia ze wzrostem  $H_1$ .

## 2. Skrzyżowania i „antyskrzyżowania“ poziomów energetycznych

W celu wytłumaczenia powstawania opisanych powyżej rezonansów musimy omówić pewne szczególne przypadki układów poziomów energetycznych, tzw. skrzyżowania (*crossing*) i antyskrzyżowania (*anticrossing*). Rozpatrzmy atom posiadający poziomy energetyczne  $|i\rangle$  o energii  $E_i$ , zależnej od pola magnetycznego  $H_0$ , na który działa zaburzenie niediagonalne  $V$  (będzie nim później pole *r-f*). Załóżmy, że w pobliżu pola  $H_c$  poziomy  $|1\rangle$  i  $|2\rangle$  naszego atomu przecinają się.

Rozważmy teraz dwa przypadki:

a. Zaburzenie  $V$  nie łączy stanów  $|1\rangle$  i  $|2\rangle$  (tzn.  $\langle 1|V|2\rangle = 0$ ). Wtedy stany zaburzone  $|\bar{1}\rangle$  i  $|\bar{2}\rangle$  przecinają się nadal. Przez oddziaływanie z pozostałymi



Rys. 5. Poziomy krzyżujące się niezaburzone ( $|1\rangle, |2\rangle$ ) i po uwzględnieniu zaburzenia nie łączącego ich ( $|\bar{1}\rangle, |\bar{2}\rangle$ )

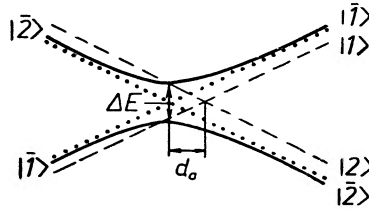
stanami  $|i\rangle$  punkt skrzyżowania przesuwa się o wielkość  $d_c \sim V^2$  (rys. 5). Możemy więc, mimo zaburzenia  $V$ , obserwować rezonans jaki występuje przy skrzyżowaniu się poziomów, opisany już w *Postęпах Fizyki* [1] i [13]. Pojawia się on, gdy oba poziomy są wzbudzone równocześnie, na skutek wystąpienia spójności światła emitowanego z obu poziomów w obszarze skrzyżowania. Szerokość tego rezonansu zależy od szerokości  $\Gamma$  obu poziomów, nie zależy natomiast od wielkości zaburzenia  $V$ .

b. Zaburzenie  $V$  łączy stany  $|1\rangle$  i  $|2\rangle$  (tzn.  $\langle 1|V|2\rangle \neq 0$ ). Wtedy dokładnie poprowadzony rachunek zaburzeń pokazuje, że w pobliżu skrzyżowania poziomy zaburzone  $|\bar{1}\rangle, |\bar{2}\rangle$  nie będą się już przecinać. Ich kształt pokazuje rys. 6. Powstaje tzw. „antyskrzyżowanie“ (*anticrossing*). Stany zaburzone  $|\bar{1}\rangle$  i  $|\bar{2}\rangle$  są teraz w otoczeniu dawnego punktu skrzyżowania kombinacją stanów niezaburzonych  $|1\rangle, |2\rangle$ . Poza tym otoczeniem są one takie same jak przy krzyżujących się poziomach. Układ ten różni się więc od skrzyżowania „odepchnięciem się“ poziomów w pobliżu ich punktu przecięcia.

Jeśli teraz wzbudzimy np. tylko  $|1\rangle$ , to w pobliżu antyskrzyżowania mamy rezonansowy wzrost prawdopodobieństwa przejścia atomu do stanu  $|2\rangle$ , co można obserwować w detekcji optycznej.

Szerokość rezonansu zależy teraz od  $\Gamma$  i odległości  $\Delta E$  pomiędzy poziomami w antyskrzyżowaniu.

Ponieważ  $\Delta E$  zależy od wielkości zaburzenia  $V$ , szerokość obserwowanego rezonansu zależy tym razem od wielkości zaburzenia. Podobnie jak w poprzednim przypadku, na skutek oddziaływania z pozostałymi poziomami  $|i\rangle$  atomu, środek antyskrzyżowania przesuwają się o wielkość  $d_a \sim V^2$ . Skrzyżo-



Rys. 6. Poziomy krzyżujące się niezaburzone ( $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$ ) i po uwzględnieniu zaburzenia łączącego je ( $|\bar{1}\rangle$ ,  $|\bar{2}\rangle$ )

wanie zamienia się również w antyskrzyżowanie, jeśli  $V$  łączy poziomy  $|1\rangle$  z  $|2\rangle$  nie bezpośrednio, a poprzez dowolne stany pośrednie  $|i\rangle$  ( $\langle 1|V|i\rangle \neq 0$  oraz  $\langle i|V|2\rangle \neq 0$ ).

### 3. Interpretacja obserwowanych rezonansów

Obecnie możemy przystąpić już do podania jednolitej teorii tłumaczącej wszystkie typy rezonansów [6—10].

Teoria ta prowadzi do bardzo ważnych wniosków dotyczących oddziaływania atomów z polem  $r$ - $f$ .

Rozpatrzmy układ atom — fotony pola  $r$ - $f$ . Potraktujemy ten układ tak, jakby nową „cząsteczkę“ i uwzględniając zachodzące w niej oddziaływanie między atomem a fotonami pola częstości radiowej obliczymy jej poziomy energetyczne. W tym celu napiszemy jej hamiltonian:

$$\mathcal{H} = \omega_0 J_z + \omega a^\dagger a + \lambda J_i (a + a^\dagger)$$

Człon  $\omega_0 J_z$  podaje energię zeemanowskiego oddziaływania atomu ze stałym polem magnetycznym  $H_0$ .

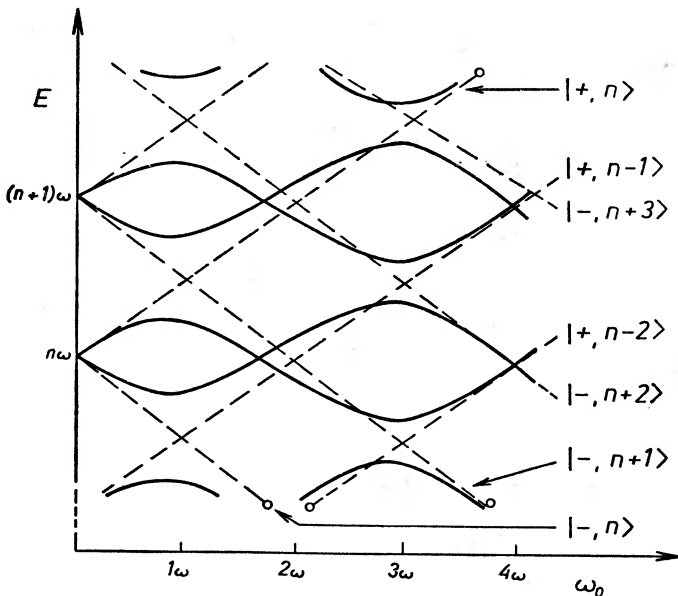
Człon  $\omega a^\dagger a$  podaje energię samego pola  $r$ - $f$  (operator  $a^\dagger a$  jest operatorem liczby fotonów pola  $r$ - $f$ , same operatory  $a^\dagger$  i  $a$  są odpowiednio operatorami kreacji i anihilacji fotonów częstości radiowej).

Człon  $\lambda J_i (a + a^\dagger)$  opisuje oddziaływanie atomu z fotonami częstości radiowej i można go traktować jako zaburzenie  $V$  ( $\lambda$  — stała sprzężenia,  $J_i = J_x$  lub  $J_y$ , zależnie od kierunku pola  $H_1$ ).

Rozpatrzmy najpierw poziomy energetyczne hamiltonianu niezaburzonego

$$\mathcal{H}_0 = \omega_0 J_z + \omega a^\dagger a$$

Funkcje falowe stanów niezaburzonych są  $|+\frac{1}{2}, n\rangle \equiv |+, n\rangle$  i  $|-\frac{1}{2}, n\rangle \equiv |-, n\rangle$ , gdzie  $n$  oznacza liczbę fotonów  $r$ -f. Odpowiadające im energie przedstawiają na rys. 7 linie przerywane. Widzimy, że dla  $\omega_0 = \omega, 2\omega, 3\omega \dots$  występują skrzyżowania poziomów energetycznych układu atom — pole  $r$ -f. Zobaczmy teraz, jak zmieni ten układ zaburzenie  $V$ , gdy  $J_z = J_x$ . Zaburzenie to ( $V = \lambda J_x(a + a^\dagger)$ ) łączy bezpośrednio stany o rzutach spinu  $+1/2$  i  $-1/2$ ,



Rys. 7. Niezaburzone poziomy energetyczne układu atom — pole  $r$ -f (linie przerywane) i poziomy po uwzględnieniu oddziaływania pomiędzy atomem i polem  $r$ -f (linie ciągłe)

oraz liczbach fotonów różnych o 1, a poprzez stany pośrednie, również stany o liczbach fotonów różniących się o liczbę nieparzystą.

Pozostałych stanów zaburzenie  $\lambda J_x(a + a^\dagger)$  nie łączy ze sobą. Wobec tego z układu poziomów niezaburzonych widać, że zaburzenie nie zmieni skrzyżowań poziomów występujących dla  $\omega_0 = 2\omega, 4\omega \dots$  (nie łączy wtedy przecinających się poziomów), zmieni natomiast w antyskrzyżowania skrzyżowania poziomów występujące dla  $\omega_0 = \omega, 3\omega, \dots$

Pompowanie podłużne spełnia podane w rozdziale 2 warunki pozwalające obserwować rezonanse optyczne pochodzące od antyskrzyżowań poziomów. Pojawiają się więc, przy opisanej dla pompowania podłużnego geometrii, rezonanse dla  $\omega_0 = \omega, 3\omega \dots$  od antyskrzyżowań poziomów, które posiadają zgodne z teorią własności poszerzenia i przesunięcia środka w zależności od wielkości pola zaburzającego  $H_1$ . Geometria pompowania poprzecznego pozwala obser-

wować efekty pochodzące od skrzyżowań poziomów. Mamy więc teraz rezonanse dla  $\omega_0 = 2\omega, 4\omega \dots$ , które wykazują w zależności od  $H_1$  zgodne z teorią przesunięcie środka, ale nie wykazują poszerzenia.

Gdy pole  $H_1$  moduluje stałe pole  $H_0$ , zaburzenie przybiera postać  $\lambda J_z(a^\dagger + a)$  i nie łączy poziomów o przeciwnych rzutach spinu. Z rysunku poziomów energetycznych widzimy, że wszystkie skrzyżowania zostaną nadal skrzyżowaniami. Przesunięcie środka skrzyżowania istnieje, ale jest ono teraz dla wszystkich skrzyżowań takie samo. W pompowaniu poprzecznym, pozwalającym obserwować efekty pochodzące od skrzyżowań, będziemy mieli więc rezonanse dla wszystkich wartości  $\omega_0 = \omega, 2\omega, 3\omega, \dots$ , nie wykazujące ani poszerzenia, ani przesunięcia.

Widzimy więc, że założenie utworzenia się „cząsteczki“ z fotonów pola  $r-f$  i atomu, rozpatrzenie jej poziomów energetycznych i przejść między nimi zachodzących, pozwala prosto i jednolicie wytłumaczyć obserwowane efekty. To założenie prowadzi również do innych wniosków, które zostały potwierdzone doświadczalnie.

#### 4. Czynniki Landego układu atom — pole $r-f$

Rozpatrzmy przypadek pompowania poprzecznego przy  $H_1 \perp H_0$  w bardzo słabym polu magnetycznym  $H_0 \approx 0$ . Jako zaburzenie możemy potraktować teraz człon  $\omega_0 J_z$  hamiltonianu, zaś za hamiltonian niezaburzony wyrażenie  $\mathcal{H}_0 = \omega a^\dagger a + \lambda(a + a^\dagger)J_x$ . Poziomy energetyczne  $H_0$  są zdegenerowane ze względu na składowe spinu  $J_x$  i posiadają energie  $n\omega$ . Zaburzenie  $\omega_0 J_z$  znosi degenerację, dając dla dodatniej i ujemnej wartości  $m$  energie poziomów „cząsteczki“.

$$E_{cz\pm} = n\omega \pm \frac{\omega_0}{2} J_0(\omega_1/\omega) = n\omega \pm \frac{g_{cz}\mu_B H_0}{2}$$

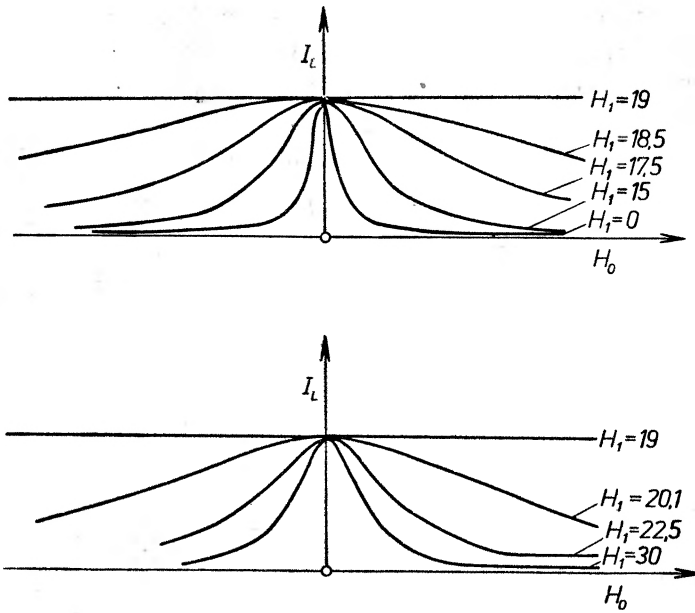
gdzie  $J_0$  — funkcja Bessela zerowego rzędu,  $\omega_1 = g_f \mu_B H_1$ ,  $g_{cz}$  — czynnik Landego „cząsteczki“. Te same energie dla swobodnego atomu (bez fotonów pola  $r-f$ ) wynosiłyby:

$$E_{f\pm} = \pm \frac{\omega_0}{2} = \pm \frac{g_f \mu_0 H_0}{2}$$

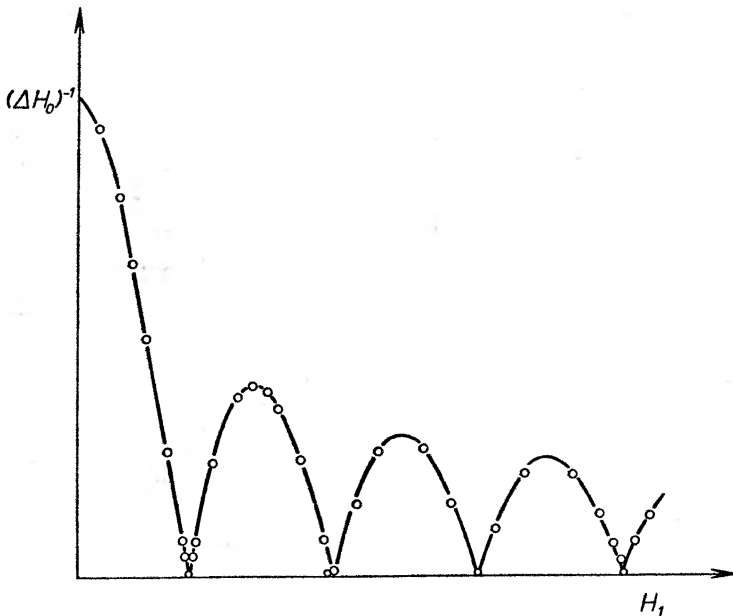
( $g$  — czynnik Landego swobodnego atomu). Widzimy, że wielkość rozszczepienia zeemanowskiego poziomów „cząsteczki“ i swobodnego atomu są różne i:

$$g_{cz}/g_f = J_0(\omega_1/\omega_0).$$

Czynnik Landego „cząsteczki“ jest więc różny od czynnika Landego swobodnego atomu i w miejscach zerowych funkcji Bessela znika. Znikać wtedy będzie rozszczepienie zeemanowskie poziomów „cząsteczki“. Zobaczmy, który czynnik Landego będzie objawiał się „na zewnątrz“ — swobodnego atomu czy „cząsteczki“.



Rys. 8. Krzywe rezonansu przy polu  $H_0 \approx 0$  (efekt Hanlego) w zależności od wielkości  $H_1$  pola  $r$ -f (wg C. Cohena-Tannoudji [8])



Rys. 9. Zależność szerokości poławkowej w efekcie Hanlego  $\Delta H_0$  od wielkości pola  $H_1$ . Linia ciągła jest krzywą obliczoną teoretycznie, punkty są otrzymane doświadczalnie (wg C. Cohena-Tannoudji [8])

Rozpatrzmy w tym celu własności skrzyżowania poziomów przy zerowym polu magnetycznym ( $H_0 \approx 0$ ), tzw. efekt Hanlego [13]. Szerokość połówkowa rezonansu odpowiadającego temu skrzyżowaniu  $\Delta H_0 = \Gamma/g\mu_B$ ; można mierząc ją w obecności fotonów  $r$ - $f$  rozstrzygnąć, który czynnik Landego występuje w doświadczeniu. Wyniki tego eksperymentu przedstawia rys. 8. Widzimy na nim zależność kształtu krzywej rezonansu w efekcie Hanlego od natężenia  $H_1$ , pola  $r$ - $f$ . Rys. 9 pokazuje krzywą przedstawiającą zależność szerokości połówkowej  $(\Delta H_0)^{-1}$  od  $H_1$  obliczoną teoretycznie, biorąc pod uwagę  $g_{cz}$ , i punkty doświadczone świetnie na niej leżące.

Potwierdza to nasze założenie, że w polu magnetycznym częstości radiowej nie możemy traktować oddzielnie atomu i pola, lecz razem jako nowy, nierozdzielny układ, którego własności przejawiają się w obserwowanych zjawiskach.

*Abstract.* The paper gives the results of experiments by the optical pumping method dealing with the interaction of atoms with an  $r$ - $f$  field. C. Cohen-Tannoudji has put forth a uniform interpretation of all experiments on the basis of the effects due to the crossings and anticrossings of the energy levels of the atom —  $r$ - $f$  field photons system. Under certain conditions studies on a system such as this lead to a modification, or even the disappearance, of the Lande  $g$ -factor of the atom —  $r$ - $f$  field photons system, in dependence on the magnitude of the  $r$ - $f$  field,  $H_1$ . An appropriate experiment has displayed extremely good conformity with these expectations.

#### Literatura

- [1] T. Skaliński, *Postępy Fizyki*, **18**, 131 (1967).
- [2] A. Kastler, *J. Opt. Soc. Am.*, **47**, 460 (1957).
- [3] C. Cohen-Tannoudji, A. Kastler, *Progress in Optics*, **5**, 1 (1966).
- [4] T. Skaliński, *Postępy Fizyki*, **9**, 515 (1958).
- [5] T. Skaliński, *Postępy Fizyki*, **13**, 27 (1962).
- [6] C. Cohen-Tannoudji, S. Haroche, *CR Acad. Sci. (France)*, **261**, 5400 (1965).
- [7] C. Cohen-Tannoudji, S. Haroche, *CR Acad. Sci. (France)*, **262**, 37 (1966).
- [8] C. Cohen-Tannoudji, S. Haroche, *CR Acad. Sci. (France)*, **262**, 268 (1966).
- [9] N. Polonsky, C. Cohen-Tannoudji, *J. Phys.*, **26**, 409 (1965).
- [10] C. Cohen-Tannoudji, *Ecole d'Eté de Physique Théorique de Cargèse*, 1967.
- [11] J. M. Winter, *Ann. Phys.*, **4**, 745 (1959).
- [12] S. Haroche, *Thèse*, Paris 1967.
- [13] L. Balczewski, T. Dohnalik, *Postępy Fizyki*, **16**, 559 (1965).



*M. Subotowicz i J. Pomorski*

Katedra Fizyki Doświadczalnej  
 Uniwersytet im. M. Curie-Skłodowskiej  
 Lublin

## Dwadzieścia Zjazdów Fizyków Polskich

### Twenty Congresses of Polish Physicists

Publikujemy niżej dane liczbowe o dotychczasowych zjazdach fizyków polskich, poczynając od I, który odbył się w 1923 r. w Warszawie. Dane te mogą stanowić swego rodzaju podsumowanie dorobku i obraz rozwoju fizyki polskiej. Zwracamy jednak uwagę, że nie wszystkie ośrodki i nie wszyscy fizycy zgłaszali swe prace na zjazdy.

Czytelników, którzy mogliby uzupełnić tablicę I brakującymi danymi liczbowymi, prosimy o przekazanie swych informacji ZG PTF.

Tabela I

Liczby uczestników i zgłoszonych prac na dotychczasowe Zjazdy Fizyków Polskich

| Zjazd                             | Liczba uczestników | Liczba zgłoszonych prac  |
|-----------------------------------|--------------------|--|
| I. Warszawa 3—7. IV. 1923         | ok. 200            | 26   |
| II. Kraków 27—29. IX. 1924        |                    | 30   |
| III. Lwów 26—28. IX. 1926         |                    | 43   |
| IV. Wilno 29. IX — 1. X. 1928     | 172                | 51   |
| V. Poznań 25—27. IX. 1930         |                    | 90   |
| VI. Warszawa 29. IX — 2. X. 1932  | ponad 300          | 134  |
| VII. Kraków 27—29. IX. 1934       | 230                | 153  |
| VIII. Lwów 28. IX — 2. X. 1936    | 200                | 141  |
| IX. Wilno 28. IX — 1. X. 1938     | ponad 200          | 134  |
| X. Warszawa 9—11. V. 1947         | kilkudziesięciu    | 5  |
| XI. Kraków 7—8. V. 1948           |                    |  |
| XII. Warszawa 29. X — 3. XI. 1949 |                    | 49   |
| XIII. Kraków 4—9. XII. 1950       | ok. 300            | 63   |
| XIV. Poznań 7—10. XII. 1952       | ponad 350          | 158  |
| XV. Wrocław 5—9. XI. 1957         | ok. 550            | 180  |
| XVI. Toruń 11—14. IX. 1959        | 473                | 187  |
| XVII. Gdańsk 17—21. IX. 1961      | 546                | 318  |
| XVIII. Katowice 11—14. IX. 1963   | ponad 600          | 376  |
| XIX. Kraków 21—26. IX. 1965       | ok. 500            | 327  |
| XX. Lublin 12—17. IX. 1967        | ponad 650          | 822  |
|                                   |                    | w tym: 319 nie opublikowanych oraz 503 opublikowanych w latach 1965—1967 |

Tabela II

Podział prac naukowych według kierunków na ostatnich pięciu Zjazdach Fizyków Polskich (1959—1967)

| Kierunki  | Miejsce i rok zjazdu |                  |                    |                  |                 |              |            |
|---|----------------------|------------------|--------------------|------------------|-----------------|--------------|------------|
|   | Toruń<br>(1959)      | Gdańsk<br>(1961) | Katowice<br>(1963) | Kraków<br>(1965) | Lublin (1967)   |              |            |
|   | prace                | prace            | prace              | prace            | prace           |              |            |
|   |                      |                  |                    |                  | nieopublikowane | opublikowane | razem      |
| <b>I. Fizyka doświadczalna</b>                              |                      |                  |                    |                  |                 |              |            |
| Fizyka jądrowa  | 33                   | 87               | 76                 | 107              | 76              | 128          | 204        |
| a) niskich i średnich energii                               | 9                    | 42               | 36                 | 31               | 25              | 32           | 57         |
| b) wysokich energii i cząstek elementarnych                 | 10                   | 24               | 12                 | 44               | 22              | 56           | 78         |
| c) inne kierunki, w szczególności jądrowa fizyka techniczna | 14                   | 21               | 28                 | 32               | 29              | 40           | 69         |
| Fizyka ciała stałego  | 59                   | 70               | 81                 | 94               | 59              | 64           | 123        |
| a) półprzewodniki   | 20                   | 25               | 17                 | 15               | 13              | 14           | 27         |
| b) dielektryki  | 13                   | 7                | 11                 | 11               | 13              | 7            | 20         |
| c) substancje magnetyczne                                   | 5                    | 17               | 23                 | 20               | 15              | 22           | 37         |
| d) inne kierunki  | 21                   | 21               | 30                 | 48               | 18              | 21           | 39         |
| Spektroskopia atomowa i molekularna, fotoluminescencja      | 24                   | 37               | 36                 | 24               | 28              | 51           | 79         |
| Fizyka plazmy i zjawisk jonizacyjnych                       | 0                    | 1                | 1                  | 1                | 12              | 20           | 32         |
| Pozostałe działy fizyki doświadczalnej                      | 44                   | 92               | 120                | 44               | 60              | 36           | 96         |
| <b>II. Fizyka teoretyczna *</b>                             | 22                   | 23               | 44                 | 52               | 75              | 200          | 275        |
| <b>III. Dydaktyka</b>                                       | 5                    | 8                | 18                 | 5                | 9               | 4            | 13         |
| <b>Razem</b>  | <b>187</b>           | <b>318</b>       | <b>376</b>         | <b>327</b>       | <b>319</b>      | <b>503</b>   | <b>822</b> |

\* Do tego działu włączono pewną liczbę prac z chemii teoretycznej.

Tabela III

Liczby prac naukowych zgłoszonych przez poszczególne ośrodki fizyki w Polsce na ostatnich 5 Zjazdach Fizyków Polskich w latach 1957—1967

| L.p. | Prace nadesłane na kolejne Zjazdy Fizyków Polskich |                   |                       |       |                     |       |                   |       |                   |   |
|------|--|-------------------|-----------------------|-------|---------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|---|
|      | w Toruniu (1959)                                   |                   | w Gdańsku (1961)      |       | w Katowicach (1963) |       | w Krakowie (1965) |       | w Lublinie (1967) |   |
|      | ośrodek  | prace             | ośrodek               | prace | ośrodek             | prace | ośrodek           | prace | ośrodek           | prace zgłoszone nieopublikowane i opublikowane w latach 1965—67 |
| 1.   | Warszawa   | 93,5 <sup>1</sup> | Warszawa              | 136,5 | Warszawa            | 116   | Kraków            | 121   | Warszawa          | 357   |
| 2.   | Kraków   | 23,5              | Kraków                | 68,5  | Kraków              | 50,5  | Warszawa          | 81    | Kraków            | 173,5   |
| 3.   | Wrocław  | 18,5              | Gdańsk                | 32    | Wrocław             | 41    | Wrocław           | 31,5  | Gdańsk            | 51  |
| 4.   | Toruń  | 13,5              | Poznań                | 27    | Poznań              | 37    | Toruń             | 28,5  | Lublin            | 53,5  |
| 5.   | Poznań   | 13                | Wrocław               | 26    | Łódź                | 31    | Gdańsk            | 16    | Wrocław           | 53,5  |
| 6.   | Lublin   | 4                 | Toruń                 | 8     | Gdańsk              | 20    | Łódź              | 11    | Poznań            | 38  |
| 7.   | Łódź   | 3,5               | Lublin                | 5     | Gliwice             | 19    | Lublin            | 10    | Toruń             | 28  |
| 8.   | Katowice   | 3                 | Opole                 | 4     | Toruń               | 15    | Poznań            | 8     | Łódź              | 13,5  |
| 9.   | Olsztyn  | 3                 | Gliwice               | 3     | Lublin              | 14    | Opole             | 5     | Katowice          | 6   |
| 10.  | Szczecin   | 3                 | Szczecin              | 3     | Katowice            | 12,5  | Gliwice           | 4     | Szczecin          | 12  |
| 11.  | Opole  | 2,5               | Katowice              | 2     | Opole               | 7     | Szczecin          | 4     | Białystok         | 8   |
| 12.  | Gliwice  | 2                 | Łódź                  | 1     | Szczecin            | 3     | Katowice          | 3,5   | Bydgoszcz         | 1   |
| 13.  | Rokitnica  | 2                 | nieznany <sup>2</sup> | 2     | Rokitnica           | 2     | Białystok         | 2,5   | Gliwice           | 14  |
| 14.  | Białystok  | 1                 |                       |       | Rzeszów             | 2     | Rokitnica         | 1     | Opole             | 2   |
| 15.  | Gdańsk   | 1                 |                       |       | Białystok           | 1     |                   |       | Olsztyn           | 8   |
| 16.  |  |                   |                       |       | Gdynia              | 1     |                   |       | nieznany          | 3   |
| 17.  |  |                   |                       |       | Olsztyn             | 1     |                   |       |                   |   |
| 18.  |  |                   |                       |       | nieznany            | 3     |                   |       |                   |   |
|      | Razem  | 187               |                       | 318   |                     | 376   |                   | 327   |                   | 822   |

<sup>1</sup> Połówki w liczbach prac oznaczają, że autorzy są przedstawicielami dwóch ośrodków.

<sup>2</sup> Autorów prac z ośrodka „nieznanego“ nie udało się przyporządkować któremuś z wymienionych ośrodków.

Tabela IV

Prace doświadczalne i teoretyczne z fizyki jądrowej zgłoszone na kolejne Zjazdy Fizyków Polskich

| L.p. | Toruń (1959) |       | Gdańsk (1961) |       | Katowice (1963) |       | Kraków (1965) |       | Lublin (1967) |       |
|------|--------------|-------|---------------|-------|-----------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|
|      | ośrodek      | prace | ośrodek       | prace | ośrodek         | prace | ośrodek       | prace | ośrodek       | prace |
| 1.   | Warszawa     | 29,5  | Warszawa      | 37,5  | Warszawa        | 30    | Warszawa      | 29,5  | Warszawa      | 142   |
| 2.   | Kraków       | 2,5   | Kraków        | 40,5  | Kraków          | 21    | Kraków        | 73    | Kraków        | 118,5 |
| 3.   | Łódź         | —     | Łódź          | —     | Łódź            | 15    | Łódź          | 4     | Łódź          | 4     |
| 4.   | Lublin       | 2     | Lublin        | 3     | Lublin          | 7     | Lublin        | 7     | Lublin        | 27,5  |
| 5.   | Wrocław      | —     | Wrocław       | 2     | Wrocław         | 3     | Wrocław       | 3     | Wrocław       | 2     |
| 6.   | Katowice     | —     | Katowice      | —     | Katowice        | 2     | Katowice      | 0,5   | Katowice      | —     |
| 7.   | Gdańsk       | —     | Gdańsk        | 7     | Gdańsk          | —     | Gdańsk        | 2     | Gdańsk        | 5     |
| 8.   | Poznań       | —     | Poznań        | —     | Poznań          | 1     | Poznań        | —     | Poznań        | 4     |
| 9.   | Opole        | 1     | Opole         | 1     | Opole           | —     | Opole         | —     | Opole         | —     |
| 10.  | Gliwice      | —     | Gliwice       | —     | Gliwice         | —     | Gliwice       | —     | Gliwice       | 3     |
|      | Razem        | 35    |               | 91    |                 | 79    |               | 119   |               | 306   |

Półowki w liczbach oznaczają, że autorzy są przedstawicielami dwóch ośrodków.

Byłoby pożądané, aby ustalili się zwyczaj wykazywania na zjazdach wszystkich prac, opublikowanych lub oddanych do druku w okresie międzyjazdowym przez wszystkich polskich fizyków, jak to próbowaliśmy zrobić w Lublinie podczas XX Zjazdu.

Autorzy wyrażają podziękowanie Pani mgr Z. Mizgier za dostarczenie danych liczbowych do tablicy I o zjazdach do XI włącznie, oraz Panu drowi B. Kuchowiczowi za wypełnienie kilku pozycji w tablicy I.

*Abstract.* Data are tabulated concerning the number of participants and papers presented to the following Congresses by various centres of physical research in Poland. The review covers the period from the first Congress in 1923 to the last held in 1967.

Krzysztof Melzacki

Instytut Fizyki Jądrowej  
Kraków

### *Schlieren*-fotografia

Jest to metoda fotograficznego wykrywania małych zmian refrakcji w cieczech, gazach i ciałach stałych. Została zastosowana po raz pierwszy przez niemieckiego fizyka Toeplera z końcem XIX w. Polega ona na fotografowaniu światła biegnącego od źródła poprzez ośrodek optycznie przezroczysty. Jednakże zaburzenie gęstości daje efekty refrakcji, co często objawia się na kliszy jako smugi. Stąd używanym terminem polskim, zwłaszcza w aerodynamice, jest „fotografia smugowa“.

Ponieważ natknąłem się na błędne tłumaczenie, że *Schlieren* oznacza w języku niemieckim smugę, oraz odczuwając, że termin „fotografia smugowa“ nie oddaje właściwie istoty metody, sprawdziłem znaczenie tego słowa. I tak:

1. Hermann Franke: *Lexikon der Physik*, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1959, s. 1249 — podaje w języku niemieckim: *Schlieren* — niejednorodności gęstości optycznej, względnie współczynnika załamania w przezroczystym ciele.
2. *Słownik Terminów Fizycznych*, PWN, W-wa 1961, s. 256 — skaza, niejednorodność optyczna szkła; ang. *stria*, *streak*; franc. *strie*; niem. *Schliere*; ros. шипр, свиль.
3. Jan Chodera, Stefan Kubica: *Podręczny Słownik Niemiecko-Polski*, Wiedza Powszechna, W-wa 1966, s. 682 — skaza (niejednorodność optyczna) szkła.
4. *Elsevier's Dictionary of Photography*, Amsterdam 1965, hasło No. 10408 — ang. *schlieren-photography*; franc. *strioscopique photographie*; niem. *Schlierenphotographie*.

Zasadą, którą wyznają, jest, by słowa tworzące termin odpowiadały swoim zakresem znaczeniowym możliwie najbliższemu istocie pojęcia, które ma być określane danym terminem. Mówiąc inaczej, by po pierwszym usłyszeniu terminu można się było domyślać jego definicji.

Zasady tej nie spełnia termin „fotografia smugowa“. Termin „smuga“ nawiązuje do obrazów otrzymywanych w wyniku stosowania metody. Natomiast istotą tej metody jest pojawianie się cieni wynikających z zaburzenia gęstości ośrodka. Schemat optyczny jest więc podobny do teatru cieni, fotografujemy więc cienie, a nie smugi. Smugi natomiast należą do sfery wrażeń, mogą opisywać jakoś tego cienia. Są wykonywane zdjęcia metodą *schlieren*, na których trudno dopatrywać się smug; są to zdjęcia eksplodującego drutu, który pod wpływem gwałtownie dostarczonej energii elektrycznej pęcznieje.

Wydaje się więc, że poprawniejszy byłby termin „fotografia cieniowa“. Używany jest też termin „fotografia strioskopowa“ oraz „metoda Toeplera“.

A. H. Piekara: *Nowe oblicze optyki. Wprowadzenie do elektroniki kwantowej, a w szczególności do optyki nieliniowej i optyki światła spójnego*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1968, stron 312, cena zł 45.

*Nowe oblicze optyki* Profesora Piekary jest monografią poświęconą tym zagadnieniom fizyki, które w ostatnich latach szczególnie silnie się rozwinęły w związku ze skonstruowaniem laserów i uzyskaniem źródeł światła spójnego dużej mocy. I tak, między innymi, ożyły badania w zakresie optyki zjawisk nieliniowych, prowadzone niegdyś przez Autora jako początkującego fizyka, wznowiono wielorakie intensywne prace na temat właściwości promieniowania spójnego i jego rozlicznych zastosowań.

Książka składa się z wstępu i czterech części. Pierwsze dwie części stanowią wprowadzenie do elektroniki kwantowej; podają ogólne wiadomości na temat zasady działania i konstrukcji laserów oraz własności promieniowania przez nie emitowanego. Ta część książki jest napisana popularnie, w sposób jasny i poglądowy, z odwoływaniem się do modeli i wyobrażeń znanych Czytelnikowi z życia codziennego. Autor ukazuje zjawiska fizyczne w sposób zrozumiały, nie żądając od czytelnika żadnego przygotowania z zakresu fizyki i matematyki.

Trzecia i czwarta część książki jest poświęcona zjawiskom optyki nieliniowej oraz zagadnieniom spójności światła i wytwarzania obrazu metodą rekonstrukcji powierzchni falowych. Ta część monografii, jakkolwiek napisana wzięźle, podaje zarówno wiadomości podstawowe z tej dziedziny, jak też wyniki najnowszych prac, niejednokrotnie wykonanych już po napisaniu książki i podanych w przypisie w korekcie. Profesor Piekara pisze o tych problemach tak jak się mówi o przedmiocie swojej wieloletniej pracy i gruntownych przemyśleń. Adresując tę część monografii do studentów fizyki i pracowników naukowych Autor pokazuje nie tylko piękno optyki i jej wspaniałe sukcesy w ostatnich latach, lecz również problemy trudne, dotychczas nie rozwiązane.

Książka jest dziełem oryginalnym. W pewnym sensie przedstawia ona historię Autora jako fizyka — jego nauczycieli, którym ją poświęca, jego współpracowników i uczniów; jego prace z dziedziny optyki nieliniowej prowadzone jeszcze przed odkryciem lasera oraz najnowsze prace wykonane wraz z uczniami przy pomocy laserów. Niejednokrotnie na kartach tej książki znajduje się sformułowania ogólne odnoszące się nie do szczegółowego tematu książki, lecz do poznania przyrodniczego w ogóle. Czasem miałyby się ochotę podyskutować z Autorem, a czasem spostrzega się pewne problemy wymagające dalszych przemyśleń, jakże jasno i po mistrzowsku przez niego ukazane.

Czytając książkę spostrzegłam również pewne usterki. I tak dwukrotnie jest podany diagram poziomów energetycznych atomów helu i neonu (str. 94 i 130). Przy oznaczaniu poziomów energetycznych nie tylko nie zastosowano jednolitego sposobu oznaczania dla obu atomów (np. wg schematu wiązania  $L-S$ ), lecz nadto oznaczenia tych samych poziomów na obu rysunkach są różne, a mianowicie na str. 94 oznaczono poziomy energetyczne neonu nie mówiącymi symbolami  $1S$ ,  $2S$ ,  $3S$ ,  $2P$ , podczas gdy na stronie 130 zastosowano symbolikę Paschena:  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$  posiadającą jedynie historyczne znaczenie, a nie odzwierciedlającą żadnej treści fizycznej. Błędnie też został podany poziom helu  $2^*s$ . Na stronach 59 i 173 są błędy w podpisach pod rysunkami 2.15 i 5.1c.

*Nowe oblicze optyki* Profesora Piekary jest bardzo cenną monografią. Dzięki jasności i poglądowości wykładu w pierwszej części jest ona dostępna szerokiemu kręgowi Czytelników

może oddać ogromne usługi popularyzując najnowsze zdobycze optyki. Część trzecia i czwarta pisane z dużą intuicją i wycuciem oraz znajomością przedmiotu stanowią bardzo pożyteczną lekturę dla fizyków prowadzących badania w tej lub pokrewnych dziedzinach. Książeczka jest ładnie wydana, bogato ilustrowana fotografiami i schematami urządzeń oraz pomysłowymi rysunkami ułatwiającymi zrozumienie tekstu.

*Danuta Kunisza*

Samuel Tolansky: **Osobliwości promieni i fal świetlnych**. Tłumaczył z angielskiego Roman Mierzecki. PWN, Warszawa 1967, Współczesna Biblioteka Naukowa Omega, tom 86, str. 145, cena 10 zł.

Jest to książka z rodzaju popularnonaukowych, pisana dla laika, bez posłużenia się jakimkolwiek wzorem matematycznym. Mimo tego, skomplikowane nieraz zagadnienia wyłożone są jasno, przystępnym językiem, precyzyjnie i pogładowo. Co więcej, niektóre strony z dużym zainteresowaniem przeczyta fizyk, nawet fizyk-optyk, ponieważ znajdują się tam informacje nie spotykane w zwykłych podręcznikach optyki; są to informacje nie tylko z historii optyki, ale także o niektórych najnowszych osiągnięciach optyki i perspektywach jej zastosowania. Stwierdzenie, że książka jest wartościową pozycją, idzie w parze z nazwiskiem autora; jest on wybitnym fizykiem angielskim, specjalistą optykiem, zwłaszcza w dziedzinie interferencji.

W rozdziale pierwszym autor daje zarys historii zainteresowań człowieka zjawiskami świetlnymi, poczynszy od czasów biblijnych. Dowiadujemy się o wzmiankach dotyczących konstruowania pierwszych lusterek, soczewek, „camera obscura“, oraz o tworzeniu się poglądów na temat natury światła i wiedzy o prawach optyki, co dało podwaliny pod współczesną optykę.

Rozdział drugi poświęcony jest wielokrotnym odbiciom promieni świetlnych. Wyjaśniona jest przejrzycie za pomocą rysunków zasada kalejdoskopu, a także powstawanie mlecznej „barwy“, natomiast mechanizm widzenia barwnego zależnego od przedmiotu i właściwości oka omówiony jest krótko, a mimo to wnikliwie, w rozdziale trzecim. Warto tutaj zrobić uwagę dotyczącą całości, że autor nie ogranicza się do suchego opisu zjawisk przyrody, ale zajmuje określone stanowisko filozoficzne: rozwija opis zjawisk podkreślając występowanie obiektywnych przejawów istnienia materii, że nawet barwa, mimo że jest subiektywnym odczuciem, jest zależna od obiektywnie istniejących atrybutów. Zacytuję też zdanie ze strony 8: „Fizyk bada własności i użyteczność formy energii zwanej światłem, niezależnie od tego czy istnieje oko zdolne zarejestrować obecność światła“.

W rozdziale czwartym znajdujemy niezwykle interesująco podane wyjaśnienia zjawisk załamania i całkowitego wewnętrznego odbicia. Jest więc np. szczegółowo opracowane zagadnienie widzenia przez rybę, zasada i zastosowanie światłowodów z uwzględnieniem nowych materiałów, takich jak pleksi, lub włókien optycznych. Dalej omówione jest zjawisko dyspersji, zasada szlifowania brylantowego (autor jest nagrodzonym znawcą techniki artystycznej obróbki diamentów), soczewki fresnelowskiej i fotografii strioskopowej.

Następne trzy rozdziały dotyczą zjawisk, dla wyjaśnienia których trzeba było przyjąć falową teorię światła. W rozdziale piątym opisane jest więc jak doszło do zwycięstwa teorii falowej Huygensa, zasada interferencji fal, załamanie i dyfrakcja w ujęciu teorii falowej oraz konsekwencje z tego wynikające, tzn. zdolność rozdzielcza oka i wykorzystanie tej własności oka w drukarstwie (obrazy) i w malarstwie. Rozdział szósty poświęcony jest interferometrii. Pasjonujący jest opis jak doszło do powstania pomysłu pomiaru średnicy gwiazd i jak przy pomocy tylko czterech zwierciadeł wykonuje się takie pomiary. W rozdziale siódmym autor

opisuje swoje prace dotyczące mikrotopografii powierzchni. Dowiadujemy się jak udoskonalona metoda wytwarzania pierścieni Newtona służy nowoczesnej technice.

W rozdziale ósmym autor opisując zjawisko Dopplera doprowadza nas do zagadnień kosmologicznych. Mimo woli nasuwa się spostrzeżenie, że wyniki nieraz prostych doświadczeń fizycznych pobudzają naszą wyobraźnię tak daleko, że potrafimy tworzyć dwie przeciwstawne sobie w założeniach pierwotnych teorie kosmologiczne.

Książkę kończy autor rozdziałem o niespodziewanym ujęciu: „co współczesna fizyka zawdzięcza optyce?“. Dowiadujemy się więc, że teoria względności, teoria atomu i jądra atomowego powstały w oparciu o zjawiska obserwowane w dziedzinie optyki.

Historia rozwoju optyki jest dobrze znanym przykładem względności poglądów tworzonych przez człowieka, przykładem kolejnego panowania i łączenia się dwóch różnych teorii i do dnia dzisiejszego spotyka się ludzi, którzy zadają pytanie, czy została już wyjaśniona kwestia dualizmu, jest on bowiem rozumiany jako niedoskonałość teorii fizycznej. Recenzent po przeczytaniu tytułu sądził, że w książce przeznaczony dla szerokiego ogółu czytelnik znajdzie odpowiedź na to pytanie. Niestety, autor nie wyjaśnia tej sprawy, nie czyni nawet wzmianki o istnieniu równania Schrödingera, wręcz przeciwnie, pisze na str. 144, że elektron „zachowuje się jak fala, lub jak cząstka zależnie od rodzaju doświadczenia, które na nim wykonujemy“. A przecież fizycy mają już od dawna jedną teorię łączącą teorię falową z korpuskularną, teorię usuwającą dualizm cząstki i fali. Byłoby nieprawdopodobne, gdyby elektron „wiedział“ jak się ma w danym doświadczeniu zachować, czy jak cząstka, czy jak fala. Zachowuje się on zawsze jednakowo, a dualizm wynika z ubóstwa wyobraźni człowieka, wyobraźni wykształconej tylko przez świat makroskopowy, a nie znającej świata mikroskopowego. I to jest przyczyną, dla której nasza wyobraźnia musi tworzyć dwa modele zachowania się elektronu lub fotonu w zależności od przeprowadzanego doświadczenia. Zresztą istnieje już trafiający do naszej wyobraźni model fotonu jako fali o ograniczonej (do ok. 1,5 m) długości emitowanego ciągu.

Nawiązując do powyższej sprawy recenzent zauważa, że stosowany w książce, zwłaszcza na pierwszych stronach, termin „promień świetlny“ w znaczeniu cząstka — korpuskuła wprowadza zamieszanie do ustalonych pojęć. Termin „promień świetlny“ jest przez nas rozumiany jako termin formalny, którym posługuje się optyka geometryczna, który nie określa natury światła, a więc używany jest z powodzeniem przez obie teorie: korpuskularną i falową.

Autor nie ustrzegł się także dwu drobnych nieściśłości. Zastrzeżenie recenzenta budzi nieściśła informacja na str. 19: „...Giambattista della Porta wynalazł słynną camera obscura...“. Była bowiem znana przypuszczalnie już w starożytności, stosowana była przez Arabów w końcu X w., używana i opisana w 1519 r. przez Leonarda da Vinci, a dopiero w 1558 r. została, co prawda szczegółowo, opisana przez G. della Portę. Nie można tu jednak użyć słowa „wynalazł“. Następnym błędem jest tłumaczenie na str. 77, że niemieckie słowo *Schlieren* określa smugi, bowiem oznacza ono niejednorodności ośrodka optycznego, zmiany gęstości optycznej, skazy w szkle. Biorąc to pod uwagę, recenzent uważa, że niezbyt szczęśliwy jest rozpowszechniony w aerodynamice termin „fotografia smugowa“. Lepiej oddającym istotę metody byłby termin „fotografia cieniowa“. Używany jest też w literaturze termin „fotografia strioskopowa“ lub „metoda Toeplera“. Oprócz powyższego tekst zawiera zaledwie kilka błędów drukarskich i przejęczyzeń tłumacza bądź autora, które recenzent może wskazać wydawcy.

Na zakończenie tych kilku krytycznych uwag można jeszcze, po zsumowaniu informacji o najnowszych osiągnięciach optyki, odczuć brak rozdziału poświęconego własnościom światła laserowego, jego zastosowań i wzmianki o holografii.

Niemniej recenzowana książka jest lekturą pasjonującą i może pełnić tę funkcję jaką swego czasu pełniła książka W. Bragga pt. *Światło*.



T. E. Sterne: Wstęp do mechaniki nieba. Tłumaczyli z języka angielskiego Grzegorz Sitarski i Krzysztof Ziółkowski, PWN, Warszawa 1966, str. 208

W ostatnich kilkudziesięciu latach, aż do czasu wysłania w przestrzeń sztucznych satelitów, mechanika nieba była dziedziną, którą zajmowali się prawie wyłącznie astronomowie. Dziś jednak, w czasach rozwoju techniki raketowej, również i fizycy i technicy spotykają się z wieloma zagadnieniami mechaniki nieba. Książka Sternego została napisana głównie dla tych, którzy znając zasady fizyki pragną zorientować się w zagadnieniach i metodach mechaniki nieba. Autor zakłada u czytelnika znajomość zasad fizyki na poziomie trzeciego roku studiów fizyki, omawia natomiast szczegółowo podstawy astronomii sferycznej.

Książka dzieli się na sześć rozdziałów. Pierwsze dwa przedstawiają w sposób elementarny zagadnienia ruchu jednego i dwóch ciał pod wpływem sił grawitacji oraz zasady teorii potencjału. Trzeci rozdział zawiera podstawowe pojęcia z astronomii sferycznej. Rozdział czwarty rozpoczyna się bardzo skróconym wykładem równań Lagrange'a, Hamiltona i Hamiltona-Jacobiego, po czym autor przedstawia zasady rachunku perturbacyjnego, stosując go przede wszystkim do ruchu planet i do ruchu Księżyca. Rozdział piąty poświęcony jest zastosowaniom rachunku perturbacyjnego do ruchu sztucznych satelitów Ziemi przy zaniedbaniu, a później przy uwzględnieniu oporu atmosfery ziemskiej. Przedstawiona jest również teoria ruchu sztucznych satelitów przy uwzględnieniu ruchu obrotowego i spłaszczenia Ziemi. W ostatnim, szóstym rozdziale podane są metody całkowania numerycznego tych typów równań różniczkowych zwyczajnych, które występują w astronomicznych rachunkach perturbacyjnych. Każdy rozdział kończy się podaniem literatury oraz kilku zadań i prostych zagadnień do rozwiązania.

Książka porusza, zwłaszcza w ostatnich dwóch rozdziałach, tematy bardzo nowoczesne i aktualne, i sądzę, że zaznajomienie się z problemami w niej poruszonymi będzie pożyteczne dla fizyka interesującego się astronautyką i badaniami prowadzonymi przy pomocy rakiet i sztucznych satelitów.

Tłumaczenie jest poprawne i czyta się gładko, wydaje się jednak niepotrzebne pisać. np. „atmosfera planetarna rotuje“ (jak na str. 162), gdy można po prostu napisać, że „obraca się“, lub pisać „rotacja“, gdy mamy również polskie słowo „obrót“.

*Bronisław Średniawa*

Józef Wysocki: Mechanika płynów. PWN, Warszawa 1967, str. 330

Książka ta zawiera zwięzłe ujęcie zasad i zastosowań mechaniki płynów i opracowanie wybranych zagadnień mających znaczenie w technice. Przeznaczona jest w zasadzie dla studentów wydziałów mechanicznych politechnik, zwłaszcza wydziałów budowy okrętów i wydziałów lotniczych. Książka dzieli się na trzy części, a mianowicie: statyka płynów, kinematyka i dynamika płynów idealnych oraz dynamika przepływów płynów lepkich. Część pierwsza zawiera wykład podstawowych pojęć i praw hydrostatyki oraz znacznej liczby szczegółowych zagadnień technicznych, odnoszących się głównie do obliczania powierzchni swobodnych cieczy oraz parcia na ściany naczyń i na ciała pływające. W części drugiej, odnoszącej się do płynów idealnych, wyprowadza autor równania ruchu płynu w postaci Eulera, po czym zajmuje się ruchami wirowymi i potencjalnymi płynów, twierdzeniami o pędzie i kręcie w dynamice płynów i przedstawia szczegółowo zastosowania teorii funkeji analitycznych do przepływów płaskich, a zwłaszcza teorii skrzydła. W teorii skrzydła autor przyjmuje wzór Kutta-Żukowskiego bez dowodu. W części trzeciej autor po wyprowadzeniu równań

Naviera-Stokesa i prawa podobieństwa mechanicznego przepływów zajmuje się szeroko własnościami ruchów burzliwych, zwłaszcza teorią warstw przyściennych i aerodynamiką skrzydła i profilu.

Wykład jest jasny i systematyczny, wydaje się tylko, że można by w książce w nieco szerszym zakresie stosować metody analizy wektorowej. Ponieważ książka pisana jest przede wszystkim dla techników, zawiera wiele przykładów i zadań z rozwiązaniami, z których znaczna część może służyć jako tematy ćwiczeń także dla studentów fizyki.

*Bronisław Średniawa*

ZARZĄD

Przewodniczący  
Prof. dr WOJCIECH RUBINOWICZ  
czł. rzecz. PAN

Wiceprzewodniczący  
Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI  
czł. rzecz. PAN

Sekretarz  
Doc. dr HALINA CHEĆCIŃSKA

Skarbnik  
Doc. dr KAZIMIERZ ROSIŃSKI

Członkowie Zarządu  
Prof. dr JULIAN AULEYTNER  
Dr MIROŚŁAWA JASTRZĘBSKA  
Prof. dr K. LEIBLER  
Dr JAN PETYKIEWICZ

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

*Białystok* — Doc. dr EMANUEL TREMBACZOWSKI  
*Gdańsk* — Dr CZESŁAW BOJARSKI  
*Gliwice* — Prof. dr WŁODZIMIERZ MOŚCICKI  
*Kraków* — Prof. dr JERZY JANIK  
*Lublin* — Prof. dr WŁODZIMIERZ ŻUK  
*Łódź* — Doc. dr MARIAN KRYSZEWSKI  
*Opole* — Dr ADAM MYŚLICKI  
*Poznań* — Doc. dr ANTONI ŚLIWIŃSKI  
*Szczecin* — Doc. dr WIKTOR NOWAK  
*Toruń* — Doc. dr STANISŁAW ŁĘGOWSKI  
*Warszawa* — Dr STEFAN CZARNECKI  
*Wrocław* — Doc. dr MIRON GAJ

## TREŚĆ

|   |     |
|---|-----|
| T. Skaliński — Aleksander Jabłoński (w 70 rocznicę urodzin) . . . . .                                       | 445 |
| N. N. Greenwood — Zastosowanie efektu Mössbauera w chemii i biologii<br>( <i>tłum. W. Karcz</i> ) . . . . . | 451 |
| M. Suffczyński — Widma ekscytonów związanych w półprzewodnikach . . .                                       | 465 |
| J. Piasecki — Model Lenza-Isinga . . . . .  | 483 |
| Cz. Bazan — Uzyskiwanie najniższych temperatur . . . . .  | 509 |
| S. Wiktor — Rola spinu izobarycznego w badaniach spektroskopowych i struk-<br>turalnych jądra . . . . .     | 539 |
| T. Dohnalik, W. Winiarczyk — Oddziaływanie atomów z polem mag-<br>netycznym częstości radiowej . . . . .    | 557 |
| M. Subotowicz, J. Pomorski — Dwadzieścia Zjazdów Fizyków Polskich . .                                       | 569 |

## KĄCIK JĘZYKOWY

|   |     |
|---|-----|
| K. Melzacki — <i>Schlieren</i> — fotografia . . . . . | 573 |
|---|-----|

## RECENZJE

|  |     |
|--|-----|
| A. H. Piekara — Nowe oblicze optyki ( <i>D. Kunisz</i> ) . . . . .                   | 574 |
| S. Tolansky — Osobliwości promieni i fal świetlnych ( <i>K. Melzacki</i> ) . . . . . | 575 |
| T. E. Sterne — Wstęp do mechaniki nieba ( <i>B. Średniawa</i> ) . . . . .            | 577 |
| J. Wysocki — Mechanika płynów ( <i>B. Średniawa</i> ) . . . . .                      | 577 |

## CONTENTS

|  |     |
|--|-----|
| T. Skaliński — Aleksander Jabłoński (on his 70th Birthday) . . . . .   | 445 |
| N. N. Greenwood — Chemical and Biological Applications of Mössbauer<br>Spectroscopy . . . . .  | 451 |
| M. Suffczyński — Spectra of Bound Excitons in Semiconductors . . . . .   | 465 |
| J. Piasecki — The Lenz-Ising Model . . . . .   | 483 |
| Cz. Bazan — The Obtaining of the Lowest Temperatures . . . . .   | 509 |
| S. Wiktor — The Existence of Isobaric Spin and its Usefulness in Nuclear<br>Spectroscopy and in the Study of Nuclear Structure . . . . . | 539 |
| T. Dohnalik, W. Winiarczyk — Interaction of Atoms with r-f Fields . . .  | 557 |
| M. Subotowicz, J. Pomorski — Twenty Congresses of Polish Physicist . .   | 569 |

## TERMINOLOGY QUESTIONS IN PHYSICS

## REVIEWS OF BOOKS

T. Skaliński, Aleksander Jabłoński (w 70 rocznicę urodzin), *Postępy Fizyki*, **19**, 445 (1968).

Strona 447, 10 wiersz od dołu:

Zamiast

Po habilitacji w 1934 r. doc. Jabłoński przechodzi do Uniwersytetu Stefana Bato-  
rego w Wilnie, gdzie jako starszy asystent  
kieruje grupą młodych pracowników nauki,  
zwracając w tym okresie swe zainteresowa-  
nia ku zagadnieniu ciśnieniowego rozsze-  
rzenia linii widmowych.

ma być

Po habilitacji doc. Jabłoński pracuje jeszcze  
do końca marca 1938 r. w Uniwersytecie  
Warszawskim, po czym przechodzi do Uni-  
wersytetu St. Batoiego w Wilnie, gdzie  
jako starszy asystent kieruje grupą młodych  
pracowników nauki, zwracając w tym okre-  
sie swe zainteresowania ku zagadnieniu  
ciśnieniowego rozszerzania linii widmowych.