

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

PTF

TOM XIX

ZESZYT 6

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 Weyssenhoff, czł. rzecz. PAN (Kraków)

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny — Jan Weyssenhoff, 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.

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM XIX, ZESZYT 6

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
1968

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
Oddział Kraków, ul. Smoleńsk 14

Nakład 2138 + 142 egz.	Rękopis dostarczono 29. VII. 1968 r.
Ark. wyd. 9,5 ark. druk. 8 ³ / ₄	Podpisano do druku 12. XII. 1968 r.
Pap. druk. sat. 80 g. kl. III. 70 × 100	Druk ukończono w grudniu 1968 r.
Zamówienie 614/68	Cena zł 15.— L-18

DRUKARNIA UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO, KRAKÓW, CZAPSKICH 4

Marian Danysz i Jerzy Pniewski

Instytut Fizyki Doświadczalnej
i Uniwersytetu Warszawskiego

Instytut Badań Jądrowych w Warszawie

Hiperjądra

Hypernuclei

Minęło ponad 30 lat odkąd proton i neutron zostały uznane za jedyne składniki materii jądrowej i od czasu kiedy ustalono, że nowe siły — nazwane później silnymi oddziaływaniami — są odpowiedzialne za trwałość struktur jądrowych. Przed 60 laty inne, luźniej związane struktury — nazywane atomami — zostały rozpoznane jako struktury elektromagnetyczne. Przez wiele lat atomy i jądra były jedynymi znanymi strukturami prostymi, utworzonymi z cząstek elementarnych.

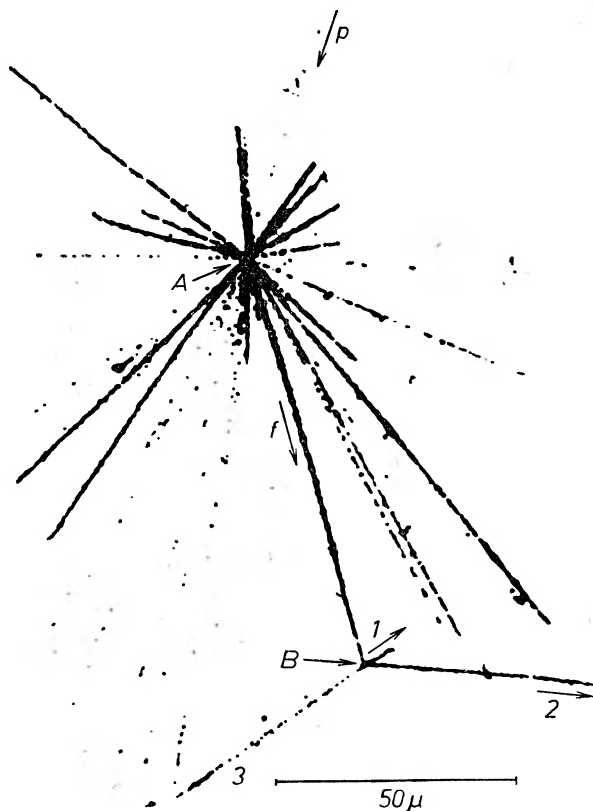
Dziś nasuwa się słuszne pytanie, jak zmieniła się sytuacja z chwilą odkrycia tylu nowych cząstek. Czy znaleziono nowe struktury utworzone z tych cząstek? Wśród struktur elektromagnetycznych, obok zwykłych atomów, poznano mezo- i leptoatomy. Odkryto również nowy typ struktur jądrowych związanych silnymi oddziaływaniami. W październiku 1952 roku stwierdzono w Warszawie, że hyperon lambda zero (Λ^0) może być nowym składnikiem jądra atomowego [1].

Rys. 1 uwidocznia rozbitcie jądra bromu lub srebra wywołane przez cząstkę promieniowania kosmicznego. Zdarzenie zarejestrowane jest w jądrowej emulsji fotograficznej. Wśród torów cząstek wtórnych widoczny jest tor fragmentu jądrowego. Fragment ten, po zatrzymaniu, rozpadł się z wydzielaniem tak dużej energii, że nie można było tego wytłumaczyć na gruncie znanych wówczas faktów fizyki jądrowej. Ostatecznie fragment został zinterpretowany jako pierwszy hiperfragment czy hiperjądro, utworzone z protonów, neutronów i hiperonu lambda zero (Λ^0). Z biegiem czasu ustalono, że najłżejsze, a jedno-

* Referat wygłoszony na Sympozjum *Perspektywy Fizyki Jądrowej, Fizyki Cząstek Elementarnych, Radiochemii i Chemii Jądrowej*, zorganizowanym w setną rocznicę urodzin Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie, w dn. 17—20 października 1967 r.

częściej najprostsze, hiperjądro składa się z protonu (p), neutronu (n) i hiperonu (Λ^0).

Ponieważ hiperon lambda jak również neutron nie posiadają ładunku, zatem, tak jak w zwykłym jądrze, jedynie protony decydują o kwalifikacji chemicznej hiperjądra. Można by hiperjądra uznać za nowe izotopy znanych pierwiastków chemicznych. Najprostsze hiperjądro jest hiperwodem 3, czyli hipertrytem (${}^3_1\text{H}$). Jest ono nieco cięższe od zwykłego trytu (${}^3\text{H}$). Istnieją 3

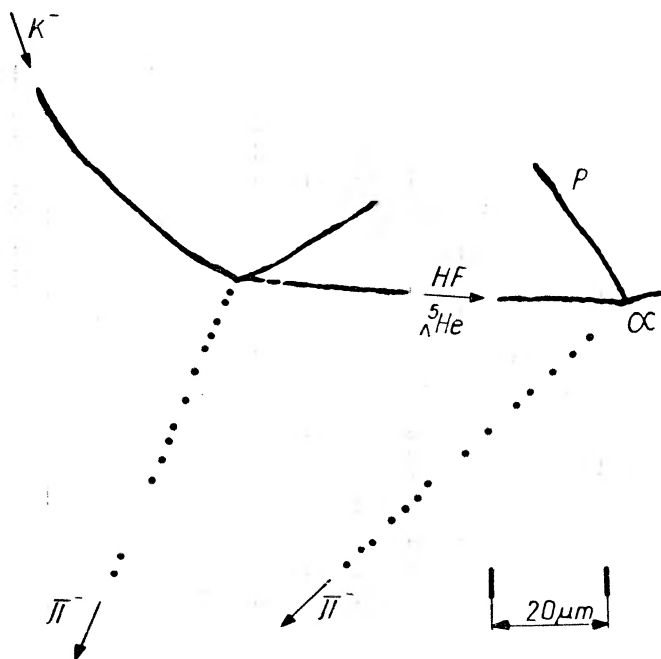


Rys. 1

zwykle jądra wodoru: wodór 1, 2 i 3 oraz 2 hiperizotopy: hiperwodoru 3 i 4 (rys. 2). Hiperhel 5 jest najpospolitszym hiperjądrem, ale znamy również hiperhel 4, 6, 7 i 8. Przewiduje się też istnienie hiperhelu 9. Poza hipernuklidami podanymi na rys. 2 wykryto kilka niejednoznacznie zidentyfikowanych przypadków, a między nimi hiperbor 10, hiperwęgiel 14 i hiperazot 14 (${}^{10}_1\text{B}$, ${}^{14}_1\text{C}$, ${}^{14}_1\text{N}$). Dotychczas zidentyfikowano jednoznacznie kilka tysięcy hiperjąder, w tym około 20 różnych hipernuklidów. Zaobserwowano również ciężkie hiperjądra, nie można ich jednak zidentyfikować jednoznacznie [2]. Wśród nich występują prawdopodobnie tak ciężkie hiperjądra jak np. hiperpalladu.

Nuklidy (trwałe i nietrwałe)	Hipernuklidy (jednoznacznie zidentyfikowane)
${}^1\text{H}$ ${}^2\text{H}$ ${}^3\text{H}$	${}^3_\Lambda\text{H}$ ${}^4_\Lambda\text{H}$
${}^3\text{He}$ ${}^4\text{He}$ ${}^6\text{He}$ ${}^8\text{He}$	${}^4_\Lambda\text{He}$ ${}^5_\Lambda\text{He}$ ${}^6_\Lambda\text{He}$ ${}^7_\Lambda\text{He}$ ${}^8_\Lambda\text{He}$
${}^6\text{Li}$ ${}^7\text{Li}$ ${}^8\text{Li}$ ${}^9\text{Li}$	${}^7_\Lambda\text{Li}$ ${}^8_\Lambda\text{Li}$ ${}^9_\Lambda\text{Li}$
${}^7\text{Be}$ ${}^9\text{Be}$ ${}^{10}\text{Be}$ ${}^{11}\text{Be}$	${}^7_\Lambda\text{Be}$ ${}^8_\Lambda\text{Be}$ ${}^9_\Lambda\text{Be}$
${}^8\text{B}$ ${}^{10}\text{B}$ ${}^{11}\text{B}$ ${}^{12}\text{B}$ ${}^{13}\text{B}$	${}^9_\Lambda\text{B}$ ${}^{11}_\Lambda\text{B}$ ${}^{12}_\Lambda\text{B}$
${}^{10}\text{C}$ ${}^{11}\text{C}$ ${}^{12}\text{C}$ ${}^{13}\text{C}$ ${}^{14}\text{C}$ ${}^{15}\text{C}$	${}^{13}_\Lambda\text{C}$

Rys. 2



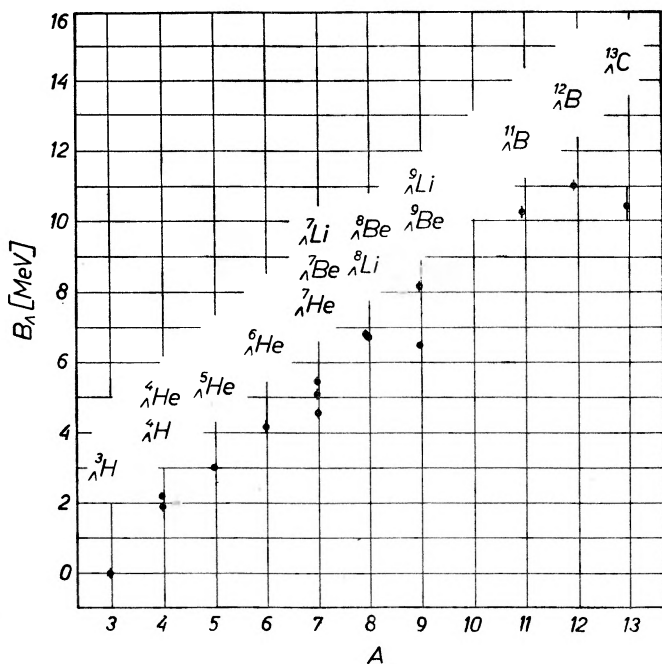
Rys. 3

Wszystkie hiperjądra są nietrwałe, można by powiedzieć, że są one w pewnym sensie promieniotwórcze. Ta krótkożyłowa promieniotwórczość (około 2×10^{-10} sek.) jest ściśle związana z samorzutnym rozpadem hiperonu lambda oraz z jego oddziaływaniem słabym z nukleonami, podobnie jak promieniotwórczość zwykłych jąder wiąże się z rozpadem nukleonów.

Część hiperjąder rozpada się z emisją mezonów π . Taki rozpad hiperhelu 5 widoczny jest na rys. 3. Hiperjądro rozpada się na mezon π^- , proton i cząstkę α .

Rozpad pierwszego zaobserwowanego hiperjądra, prawdopodobnie hiperberylu lub hiperboru, przedstawiony na rys. 1, był przykładem rozpadu innego typu, zwanego rozpadem niemezonowym. Wydziela się w nim dodatkowa energia odpowiadająca masie spoczynkowej mezonu π . Hiperjądro helu zarejestrowane na rys. 3 zostało wyprodukowane przez mezon K^- chwycony w spoczynku przez jedno z jąder emulsji. Mezony K^- mogą przekazać swoją dziwność jądrům tarczy wytwarzając obficie hiperjądra, tj. struktury zawierające dziwne cząstki — hiperony lambda.

W ciągu minionych 15 lat opublikowano około 500 prac z fizyki hiperjąder, zarówno teoretycznych, jak i doświadczalnych. Badano poszczególne hiper-nuklidy, ich identyfikację, różne sposoby rozpadu, ich trwałość, mechanizm i wydajność produkcji, w niektórych przypadkach ich spiny i czasy życia. Istnienie hiperjąder umożliwiło rozwiązanie pewnych problemów fizyki jądrowej i cząstek elementarnych, dotyczących np. parzystości mezonów K , oddziaływania między dwoma hiperonami lambda, struktury, trwałości i wzbudzenia niektórych jąder zwykłych, w szczególności jąder bardzo rzadkich.



Rys. 4

Ważne informacje dotyczące struktury różnych hiperjąder można uzyskać wyznaczając energię wiązania hiperonu Λ^0 , zwykle oznaczoną przez B_λ . Ostatnio nowe dane o energii B_λ zostały zebrane przez laboratoria Europejskiej Współpracy K^- . Systematyczny wzrost B_λ wraz z masą hiperjądra wyraźnie zaznacza się na rys. 4 [3]. Pewne widoczne odstępstwa powinny być wyjaśnione przy właściwym teoretycznym ujęciu zagadnienia struktur hiperjądrowych. Po-

dejmowano różne próby teoretycznego zrozumienia tych i innych podstawowych faktów z fizyki hiperjader. Na ogół uważa się, że dokładne rozwiązanie tego problemu jest możliwe w dwóch skrajnych przypadkach: dla pary hiperon-nukleon oraz w pewnym sensie, gdy hiperon lambda jest związany w nieskończonej materii jądrowej. Jednak para hiperon-nukleon nie tworzy stanów związanych i hipertryt jest tym hiperjadem, od którego powinniśmy zacząć. W najprostszym ujęciu siły dwuciałowe są dominujące. Wydaje się, że wtedy główna część oddziaływania Λ - N pochodzi od wymiany dwóch mezonów π . Ten teoretyczny argument implikuje, że zasięg sił Λ - N jest znacznie krótszy niż zasięg sił N - N (tylko ca 0,7 fermi). Zwykle zakłada się, że oddziaływania lambda-nukleon (Λ - N) są niezależne od ładunku, tj. że siły lambda-proton (Λ - p) i lambda-neutron (Λ - n) są równe. W tym przybliżeniu udział sił niecentralnych jest również zanedbywany. Natomiast zależność sił Λ - N od spinu, tzn. udział oddziaływań typu spin-spin jest tak wyraźny, że nie może być zanedbany nawet w bardzo uproszczonym ujęciu. W istocie jest on opisany przez dwa różne potencjały, jeden dla stanu singletowego, drugi dla tripletowego. Należy tu wprowadzić potencjały ze sztywnymi rdzeniami o promieniu rdzeni $\cong 0,4$ fermi. W ten sposób trwałość najlżejszych jader aż do hiperhelu 5 można objaśnić zadowalająco. Jednak problemy hiperjader z powłoki p , zawierające przynajmniej jeden nukleon w tej powłoce, nie dają się w taki sposób rozwiązać. Parametr Δ , odpowiadający różnicy potencjałów związanej z zależnościami spinowymi, zamiast zachowywać stałą wartość, zmienia się w obrębie powłoki p o czynnik 10.

Jakie jest rozwiązanie tych trudności? Czy oddziaływania trzyciałowe odgrywają większą rolę niż to uprzednio założono? Czy siły niecentralne są odpowiedzialne za te rozbieżności, czy też pominięto coś bardzo ważnego w zrozumieniu struktur hiperjądrowych.

Bardzo trudne doświadczenia nad elastycznym rozpraszaniem swobodnych hiperonów lambda na protonach w wodorowej komorze pęcherzykowej dostarczają bezpośrednich informacji o oddziaływaniach Λ - N . Jednak na rys. 5 [4] wszystkie punkty odpowiadające przekrojom czynnym na rozpraszanie Λ - N leżą powyżej krzywej uzyskanej z danych hiperjądrowych przy najrozsądniej przyjętych założeniach. Sugeruje się obecnie, że dodatek sił 3-ciałowych może mieć istotny wpływ na oddziaływanie i wiązanie hiperonów lambda w materii jądrowej, choć problem nadal jest otwarty.

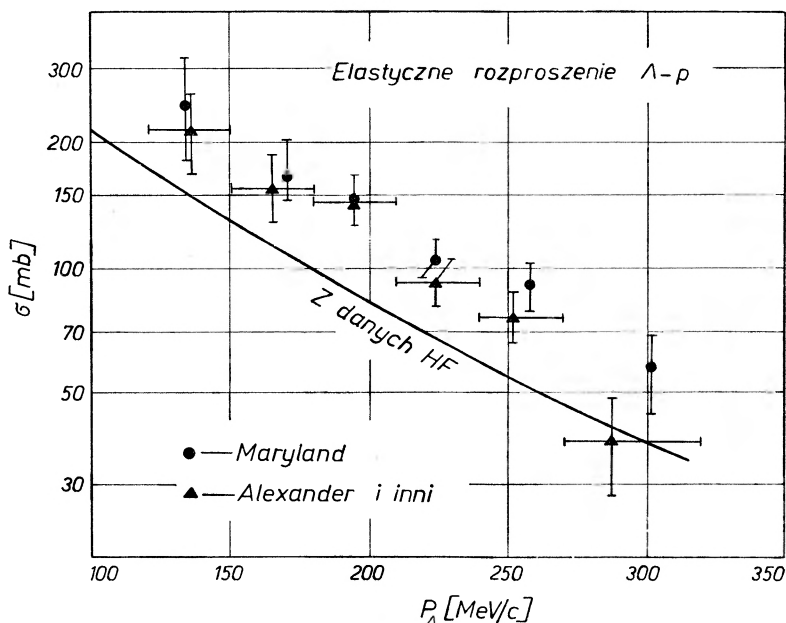
Chcąc udzielić odpowiedzi na pytanie, który z rozważanych czynników jest głównie odpowiedzialny za obecną sytuację, należy podjąć badania stanów wzbudzonych hiperjader. Rozważania teoretyczne wskazują, że różny jest wkład poszczególnych członów oddziaływania Λ - N w energię wiązania hiperjadra w stanie podstawowym i stanach wzbudzonych. Weźmy pod rozwagę przykład hiperlitu 7. Wkład części zależnej od spinu jest znany, w przypadku sił trzyciałowych nie oczekuje się wyraźnej różnicy między udziałem ich w stanie podstawowym i w stanach wzbudzonych [5]. Udział dwuciałowych sił tensorowych i spinowo-orbitalnych może pojawić się jedynie w stanach wzbudzonych

hiperlitu 7 [6]. Dane eksperymentalne o stanach wzbudzonych powinny rozstrzygnąć, które z członów oddziaływania Λ - N są najważniejsze.

Dla pełniejszego zrozumienia oddziaływań Λ - N , a patrząc szerzej, dla dalszego rozwoju fizyki hiperjądrowej, szczególnie obiecujące perspektywy otwiera spektroskopia hiperjądrowa.

W jaki sposób podjąć pracę w tej dziedzinie?

Przede wszystkim należy zwrócić uwagę na krótkożyciowe rezonanse hiperjądrowe ulegające rozpadowi szybkim, następnie na stany ulegające przemianom



Rys. 5

nom γ i wreszcie stany izomeryczne, gdy lambdowy rozpad hiperjądra konkuruje z powodzeniem z przejściem γ .

W uproszczonym opisie fenomenologicznym możemy czasem wzbudzenie hiperjądra traktować jako wzbudzenie rdzenia z hiperonem Λ^0 związanym w najniższym stanie s . Jeśli rdzeń nie jest wzbudzony, a posiada spin różny od zera, wtedy odwrócenie spinu może powodować wzbudzenie hiperjądra jako całości. Wreszcie hiperon może nie być związany w stanie s .

Hiperizomery rozpadające się wraz z hiperonem Λ^0 ujawniają się dzięki pozornemu obniżeniu wartości B_{Λ} . Oczywiście, konieczne jest zebranie statystycznie znaczącej liczby przypadków dla wyznaczenia położenia stanu izomerycznego.

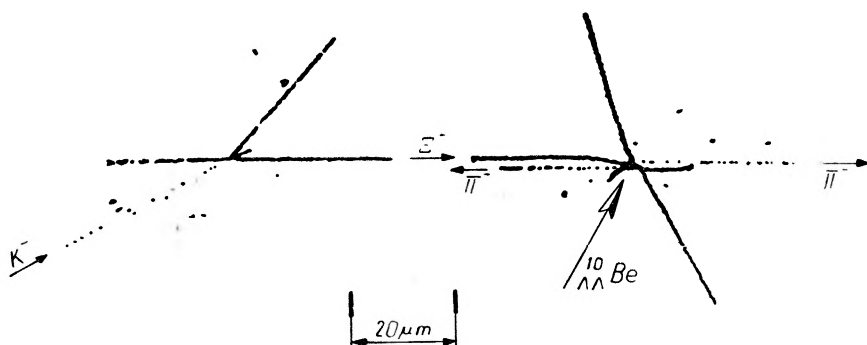
Dobrym przykładem hiperizomeru, dyskutowanym od kilku lat, jest hiperhel 7 [7]. W tym przypadku, w pierwszym przybliżeniu, hiperon Λ^0 może być traktowany jako obserwator długożyciowego wzbudzenia rdzenia hiperjądra. Istnienie innych stanów izomerycznych zależy głównie od ich położenia w sto-

sunku do odpowiednich stanów podstawowych. Na razie brak konkretnych danych odnośnie do tego zagadnienia.

Rezonanse hiperjądrowe były badane standardową metodą masy niezmienniczej hiperjądra i jednej z cząstek towarzyszących mu w procesie produkcji. Wyniki dotychczasowe są bardzo skąpe i właściwie nie uzyskano żadnej definitywnej informacji w tym zakresie.

Jednym z badanych rezonansów był wzbudzony stan hiperhelu 5, który powinien rozpaść się w hiperwodór 4 i proton: ${}^5_{\Lambda}\text{He}^* \rightarrow {}^4_{\Lambda}\text{H} + {}^1\text{H}$ [8].

Zasadnicze problemy spektroskopii hiperjądrowej powinny dać się rozwiązać poprzez bezpośrednią obserwację fotonów γ przy użyciu metod licznikowych. Metody te, od dawna sugerowane, winny obecnie znaleźć zastosowanie, ponieważ przy użyciu obecnych akceleratorów zagadnienie natężenia wiązki mezonów K^- nie wydaje się nadal krytyczne. Najlepszym przykładem



Rys. 6

hiperjądra, od którego można tu zacząć, jest znów hiperlit 7. Oczekiwane, interesujące nas stany hiperlitu 7 powinny znajdować się pomiędzy 0,5—3,5 MeV, a w tym obszarze energii nie ma żadnego tła fotonów γ pochodzących od innych przypadkowych nuklidów. Ponadto fotony γ związane ze stanami wzbudzonymi innych hiperjąder: ${}^4_{\Lambda}\text{H}$, ${}^4_{\Lambda}\text{He}$ i ${}^7_{\Lambda}\text{He}$, wytwarzanych równocześnie z ${}^7_{\Lambda}\text{Li}$, mogą być dość łatwo oddzielone. Dane uzyskane z analizy stanów wzbudzonych samego hiperlitu 7 powinny już dostarczyć dodatkowych informacji o charakterze oddziaływań Λ -N.

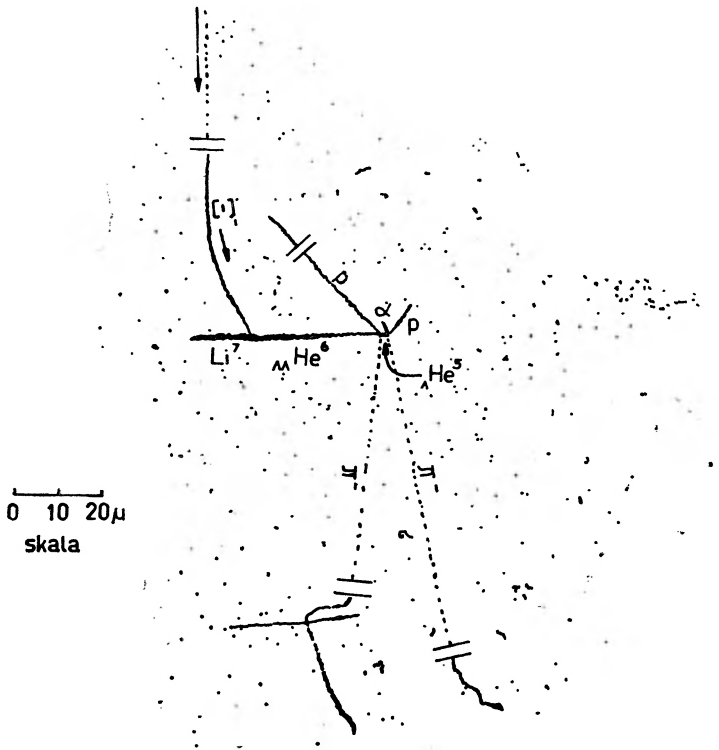
Analiza stanów wzbudzonych ${}^4_{\Lambda}\text{H}$ i ${}^4_{\Lambda}\text{He}$ może posłużyć do sprawdzenia opisu trwałości hiperjąder powłoki s. Pewne próby wykrycia stanów wzbudzonych hiperjąder o liczbie masowej 4 były już podejmowane. Stan wzbudzony ${}^7_{\Lambda}\text{He}$ stanowi, oczywiście, przypadek interesujący sam w sobie.

W ciągu pierwszych 10 lat badań nad hiperjądrami obserwowano jedynie struktury z jednym tylko hiperonem Λ^0 . Przewidywano jednak, że obecność dwóch lambd w jednym hiperjądrze umożliwi badanie oddziaływania występującego między nimi.

Przed 5 laty praca podjęta przez szereg laboratoriów tzw. Europejskiej Współpracy K^- doprowadziła do wykrycia w Warszawie pierwszego przypadku podwójnego hiperjądra (rys. 6) [9]. Było to najprawdopodobniej hiperjądro

berylu 10 utworzone z berylu 8 jako rdzenia i dwóch hiperonów lambda. Gmatwani-
nina torów widocznych na rys. 6 jest trudna do prześledzenia, jednak skrupu-
latna analiza tego przypadku umożliwiła wyznaczenie oddziaływania między
dwoma hiperonami związanymi w jednym hiperjądrze.

W ubiegłym roku w Stanach Zjednoczonych znaleziono drugi przypadek
podwójnego hiperjądra. Jest to piękny przykład podwójnego hiperjądra helu 6,
jednoznacznie zidentyfikowanego (rys. 7) [10]. Hiperon Σ^- został pochwycony



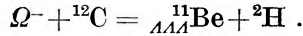
Rys. 7. $\Sigma + C^{12} \rightarrow \Lambda\Lambda He^6 + Li^7$ kolinearny, $\Lambda\Lambda He^6 \rightarrow \pi^- + p + \Lambda He^6$ koplanarny, $\Lambda He^6 \rightarrow \pi^- + p + \alpha$ koplanarny

w spoczynku przez jądro węgla 12. Cały układ rozpadł się na jądro litu 7 oraz
podwójne hiperjądro helu 6, oba jednoznacznie zidentyfikowane. Dwa kolejne
rozpady mezonowe podwójnego hiperjądra zostały wyraźnie zarejestrowane.
Analiza obu przypadków hiperjąder podwójnych dostarczyła spójnych danych
o energii oddziaływania $\Lambda-\Lambda$.

Oczywiście dwa przypadki — nawet bardzo starannie zbadane — nie roz-
wiązują wszystkich problemów oddziaływania $\Lambda-\Lambda$. Jakie są perspektywy
znalezienia nowych przypadków tego typu? Przybliżona ocena wskazuje, że
można oczekiwać jednego dobrego przypadku podwójnego hiperjądra na 10^6 od-
działywań mezonów K^- o pędzie około 1,5 GeV/c. Perspektywy znalezienia

nowych przypadków przedstawiają się zatem obiecująco i sam eksperyment jest w toku.

Znacznie trudniejszym zadaniem, choć może nie beznadziejnym, jest znalezienie potrójnego hiperjądra. Można je wytworzyć, powiedzmy, w oddziaływaniu hiperonu Ω^- z jądrem węgla:



W ten sposób mielibyśmy tu do czynienia ze strukturą hiperjądrową, w której jeden z trzech hiperonów lambda znalazłby się w powłoce p . Dzięki temu zyskaliibyśmy z pewnością nowe informacje o oddziaływaniach $A-A$ oraz $A-N$.

W ostatniej części tego przeglądu warto zwrócić uwagę na pewne wybrane zagadnienia fizyki hiperjądrowej. Hiperwodór 4 i hiperhel 4 są dwoma hiperjądrami zwierciadlanymi. Różnica zaobserwowana w energii wiązania tych hiperjąder wydaje się wskazywać na pogwałcenie symetrii ładunkowej w oddziaływaniu $A-N$. Poprawki związane ze strukturą tej pary hiperjąder zwierciadlanych czynią różnicę wskazującą na pogwałcenie symetrii ładunkowej, nawet większą. Jest to rezultat dużej wagi dla fizyki cząstek elementarnych [11]. Obserwowaną różnicę i pewne rozbieżności w wartościach B_A dla różnych kanałów rozpadu ${}^4_1\text{H}$ mogłoby wyjaśnić istnienie izomerycznego stanu tego hiperjądra. Wzbudzony stan ${}^4_1\text{H}$ jest prawdopodobnie możliwy w wyniku odwrócenia spinu hiperonu Λ^0 , jednak trudno byłoby znaleźć przyczynę tłumaczącą długi okres jego życia, jak również wyjaśnić brak podobnego hiperizomeru w przypadku hiperhelu.

Innym problemem wymagającym przemyślenia jest czas życia hipertrytu, najlżejszego i najprostszego hiperjądra. Czas ten wyznaczony eksperymentalnie okazał się mniej więcej o połowę krótszy od przewidywanego teoretycznie [12]. Hipertryt stanowi bardzo luźno związaną strukturę i powinien mieć czas życia zbliżony do czasu życia swobodnego hiperonu Λ^0 .

Istnieje obszerna dziedzina fizyki hiperjądrowej niemal zupełnie niewykorzystana. Wszystkie niemezonowe rozpady hiperjąder zawierają istotne informacje ściśle związane z 4-fermionowymi słabymi oddziaływaniami $A-N$. Problem ten nie jest łatwy dla eksperymentatora, jednakże dane o względnej częstości rozpadów niemezonowych mogą rozwiązać problem zależności od spinu i ładunku słabych oddziaływań $A-N$. Analogiczny problem dla pary nukleonów jest na razie nie znany.

Niemal wszystkie problemy fizyki hiperjąder, atakowane dotychczas, zostały rozwiązane przy użyciu techniki emulsji jądrowych. Wprowadzenie nowych technik do tej dziedziny badań powinno pomóc w rozwiązaniu wielu problemów i uczynić z fizyki hiperjąder bardzo użyteczny pomost między fizyką cząstek elementarnych a fizyką jądrową.

*

*

*

Liczne prace Europejskiej Współpracy K^- , Instytutu Fermiego w Chicago, artykuły zawarte w *Sprawozdaniach z Międzynarodowej Konferencji na temat hiperfragmentów* w St. Cergue (1963) i pewne artykuły przeglądowe, w szczególności artykuły prof. R. H. Dalitza, były bardzo pomocne przy opracowaniu tego przeglądu osiągnięć i perspektyw dalszych prac z zakresu fizyki hiperjader.

Abstract: This survey presents the main problems of 15 year studies on hypernuclear physics. Some experimental results and theoretical approaches to the understanding of these results are discussed. New techniques suggested now in this field of research seem to open a possibility of studying hypernuclear spectroscopy, which should help to understand better the Λ - N interaction.

The survey is based on a lecture given at the Symposium on Perspectives of Nuclear Physics, Elementary Particle Physics, Radiochemistry and Nuclear Chemistry held in commemoration of Maria Skłodowska-Curie centenary, Warsaw, 17—20 October 1967. The proceedings in English published by the International Atomic Energy Agency, Vienna, 63, 1968.

Literatura

- [1] M. Danysz and J. Pniewski, *Phil. Mag.*, **44**, 348 (1953).
- [2] B. D. Jones *et al.*, *Phys. Rev.*, **127**, 236 (1962).
- [3] W. Gajewski *et al.*, *Nucl. Phys.*, B **1**, 105 (1967).
- [4] R. A. Burnstein, *Technical Report No 469* (1965); Maryland, G. Alexander *et al.*, *Phys. Letters*, **19**, 715 (1966).
- [5] A. Gal, prywatna informacja.
- [6] J. Pniewski *et al.*, *Nucl. Phys.*, B **2**, 317 (1967).
- [7] J. Pniewski and M. Danysz, *Phys. Letters*, **1**, 142 (1962); R. H. Dalitz and A. Gal, *Nucl. Phys.*, B **1**, 1 (1967).
- [8] D. T. Goodhead and D. Evans, *Nucl. Phys.*, B **2**, 121 (1967).
- [9] M. Danysz *et al.*, *Phys. Letters*, **11**, 29 (1963); *Nucl. Phys.*, **49**, 121 (1963).
- [10] D. J. Prowse, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 782 (1966).
- [11] R. H. Dalitz, *Hypernuclear Physics*, International School of Physics Enrico Fermi, Course 38, Varenna 1966.
- [12] M. Rayet and R. H. Dalitz, *Nouvo Cimento*, **46 A**, 786 (1966).

J. S. Kwiatkowski

Katedra Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Mikołaja Kopernika
w Toruniu

Oddziaływania międzdrobinowe w stanach wzbudzonych drobin organicznych

Intermolecular Interactions in Excited States of Organic Molecules

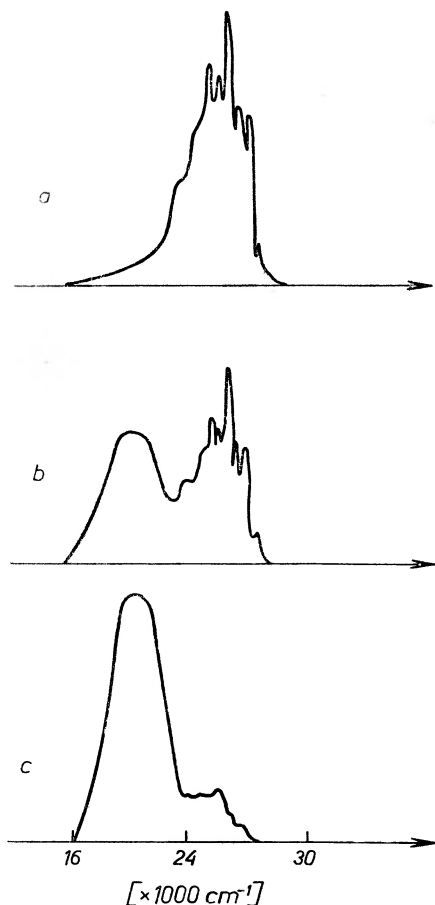
Wstęp

Gdy dwie płaskie drobinny aromatyczne znajdują się blisko siebie oraz przyjmą względem siebie położenie równoległe, wówczas można oczekiwać, że oddziaływania pomiędzy chmurami elektronów obu drobin będą powodowały zmiany zarówno w energiach, jak i w uporządkowaniu stanów elektronowych drobin. Oddziaływania takie są obserwowane w dwojakiego rodzaju warunkach doświadczalnych.

Förster i Kasper [14] w latach 1954—1955 badając luminescencję silnie skoncentrowanego roztworu pyrenu zauważyli szerokie, nie posiadające struktury oscylacyjnej pasmo emisyjne, które było przesunięte o ok. 700 Å (6000 cm^{-1}) w kierunku dłuższych fal w stosunku do normalnego, posiadającego strukturę oscylacyjną pasma fluorescencji drobinny pyrenu (rys. 1). Ponieważ nie zaobserwowano nowego pasma w widmie absorpcji stężonego roztworu pyrenu, Förster i Kasper przypisali ową anomalną luminescencję emisji wzbudzonego dimeru pyrenu, utworzonego z jednej drobinny w singletowym stanie wzbudzonym oraz z drugiej drobinny pyrenu w stanie podstawowym. Tego rodzaju dimery zostały nazwane przez Stevensa [41] ekscymerami (*excimer* — skrót od *excited dimer*), aby odróżnić je od dimerów stabilnych również w stanie podstawowym.

Początkowo fluorescencja ekscymerów (fl. e.) była obserwowana dla pyrenu i jego pochodnych, ale od roku 1954, a zwłaszcza w ciągu ostatnich kilku lat (1962—1967) podobne zjawisko było obserwowane dla wielu innych węglodorów aromatycznych i ich pochodnych, zarówno w gazie, jak i w czystych cieczach, roztworach czy też w stanach krystalicznych.

Te liczne obserwacje sugerują, że w zasadzie, w wielocyklicznych węglowodorach i ich pochodnych, tworzenie wzbudzonego dimeru jest nie wyjątkiem lecz regułą. Należy wspomnieć, że pomiary czasu życia wskazują, że fl. e. zachodzi ze stanu singletowego kompleksu, a brak struktury oscylacyjnej oznacza, że dimery te nie tworzą stabilnego układu w stanie podstawowym.

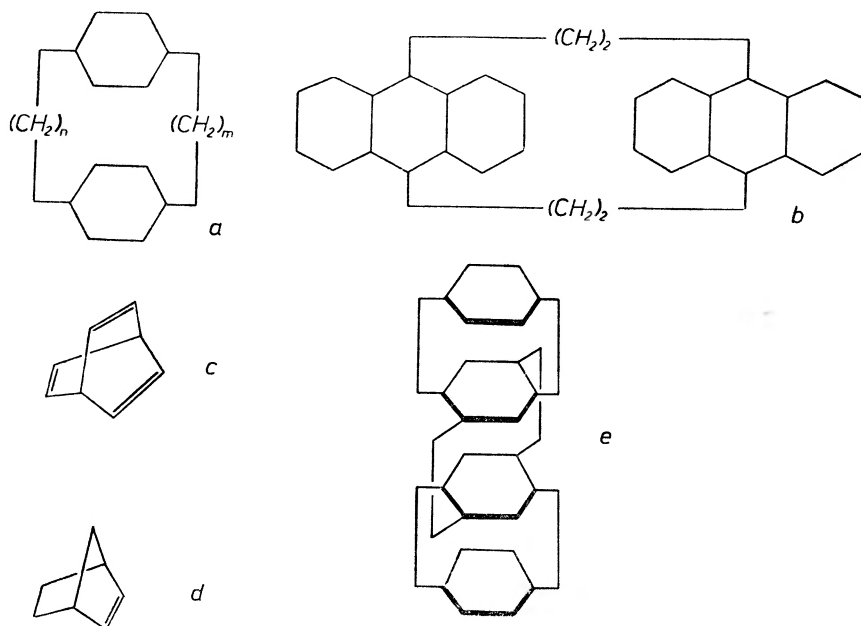


Rys. 1. Fluorescencja pyrenu w heptanie przy różnych stężeniach: (a) $10^{-4} M$, (b) $10^{-3} M$, (c) $10^{-2} M$; wg pracy [13]

Kilka lat temu zwrócono uwagę na takie związki organiczne, w których z przyczyn sterycznych występują oddziaływania pomiędzy dwiema lub więcej chmurami ładunków, zlokalizowanych w różnych częściach drobiny. Pomiedzy atomami należącymi do tych różnych części drobiny, nie występują normalne wiązania chemiczne. Oddziaływanie tego typu jest znane w literaturze pod nazwą *transannular interaction* (TI) — oddziaływanie poprzez pierścienie. Przykładami związków z TI są (n, m)-paracyklofany, w których dwa pierścienie benzenowe są połączone wspólnie w położeniu para przy pomocy grup

alifatycznych $(\text{CH}_2)_n$. Niedawno zsyntetyzowano paracyklofan wielokrotny zawierający cztery, ułożone jeden nad drugim pierścienie benzenowe. Innym przykładem związku, w którym występują TI jest czterobenzo-2,2-paracyklofan, zawierający dwa pierścienie antracenenowe połączone grupami alifatycznymi (rys. 2).

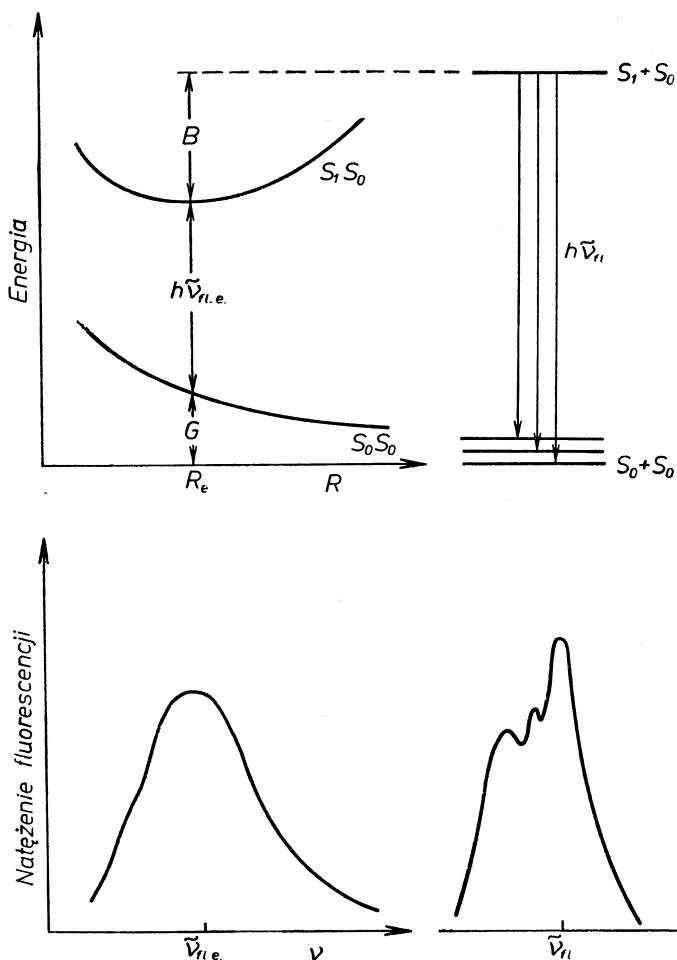
Paracyklofany, zarówno symetryczne ($n = m$), jak i niesymetryczne ($n \neq m$), pokazują charakterystyczną zmianę widma absorpcyjnego w porównaniu



Rys. 2. Przykłady drobin organicznych, w których występują *transannular interactions* (TI): (a) (n, m) -paracyklofan, (b) czterobenzo-(2,2)-paracyklofan, (c) (2,2,2)-dwucyko-oktatrien(2,5,7), (d) (1,2,2)-dwucyko-heptadien(2,5), (e) paracyklofan wielokrotny

z widmem benzenu, co wskazuje na znaczne oddziaływania występujące pomiędzy pierścieniami benzenowymi.

Wracając do ekscymerów należy zaznaczyć, że typy sił oddziaływania potrzebne do ich utworzenia nie były przez długi czas dokładnie znane. Początkowo istniały dwie propozycje dotyczące tworzenia ekscymerów. Jedną z nich to wspomniana na wstępie propozycja Förstera i Kasptra. Z drugiej strony proponowano [12, 17] ażeby fl. e. interpretować jako emisję zachodzącą z najniższego energetycznie stanu powstałego wskutek przepływu ładunku z jednej drobin do drugiej (stany *charge resonance* — CR). Zasadniczo obie sugestie wysunięto wówczas, gdy jeszcze posiadano stosunkowo mało informacji doświadczalnych o fl. e. W ciągu ostatnich kilku lat, w wyniku nagromadzenia się zarówno faktów doświadczalnych, jak również badań teoretycznych zjawisko to zostało zasadniczo wyjaśnione.



Rys. 3. Diagram energii potencjalnej przy tworzeniu ekscymeru. W dolnej części rysunku pokazano schematycznie pasmo fluorescencji oraz fluorescencji ekscymeru (fl. e.)

Rys. 3 podaje schematyczny wykres energii potencjalnej kompleksu dwóch drobin jako funkcję odległości międzydrobinowej. Na rysunku zaznaczono pewne wielkości charakteryzujące własności kompleksu ekscymerowego:

$\tilde{\nu}_{fl.e.}$ — częstość przejścia z najniższego stanu ekscymerowego do stanu podstawowego kompleksu (stan zdysocjowany),

B — energia wiązania ekscymeru,

R_e — odległość pomiędzy drobinami tworzącymi ekscymer,

G — różnica pomiędzy energią dwóch drobin w stanie podstawowym przy odległości R_e a energią tych drobin w stanach podstawowych przy $R = \infty$.

Od teorii opisującej własności ekscymeru wymaga się bardzo wiele. Oprócz poprawnej interpretacji wspomnianych wielkości żąda się m. in. obliczenia czasu życia ekscymeru (i związanego z tym prawdopodobieństwa przejścia

do stanu podstawowego), jak również podania wspomnianych krzywych energii potencjalnej. Należy zaznaczyć, że jeśli w rozważaniach teoretycznych ograniczamy się wyłącznie do problemu elektronów typu π , wówczas wszelkie próby podania krzywych potencjalnych skazane są z góry na niepowodzenie. Rozszerzenie rozważań na wszystkie elektrony walencyjne atomów wchodzących w skład kompleksu może dać zadowalające wyniki. Jednakże takie rozszerzenie zagadnienia, zwłaszcza dla dużych układów, stwarza poważne trudności typu rachunkowego.

Celem niniejszego artykułu jest skrótowe omówienie osiągnięć chemii kwantowej w interpretacji własności luminescencyjnych ekscymerów oraz układów z TI . Zagadnienia rozważane łączą się bardzo ściśle z heteroekscymerami oraz z kompleksami typu *charge transfer*. Układy te nie będą jednak tutaj rozważane.

1. Koncepcja stanów ekscytonowych ekscymeru

Förster [13] zaproponował następujący schemat tworzenia ekscymerów:

(i) Najniższym wzbudzonym stanem singletowym S_1 monomeru powinien być stan typu L_b , z którego przejście do stanu podstawowego S_0 jest mało prawdopodobne (natężenie oscylatora dla przejścia $S_1 \rightarrow S_0$ w przybliżeniu równe zero). Względnie długi czas życia drobin w stanie $S_1(L_b)$ pozwoli, przy dużej koncentracji, na utworzenie ekscymeru.

(ii) Ponad stanem $S_1(L_b)$ powinien być położony blisko stan S_2 typu L_a , z którego moment przejścia do stanu podstawowego jest duży. Duże rozszczepienie stanu $S_2(L_a)$ w przeciwieństwie do małego rozszczepienia stanu $S_1(L_b)$ powoduje obniżenie jednej składowej $S_2^-(L_a)$ poniżej najniższej składowej $S_1^-(L_b)$. Przejście z tego najniższego stanu singletowego kompleksu do stanu podstawowego układu jest wg Förstera związane z fl. e..

Pokażemy w skrócie za Konijnenbergiem [20] w jaki sposób w przybliżeniu oddziaływania dipol-dipol powstają stany ekscymerowe zaproponowane przez Förstera.

Oznaczmy funkcje stanu podstawowego dwóch drobin (jednakowych) przez ψ_I^0 i ψ_{II}^0 oraz funkcje stanów wzbudzonych tych drobin (funkcje ekscytonowe) przez $\psi_I(L_a)$, $\psi_I(L_b)$, $\psi_{II}(L_a)$ i $\psi_{II}(L_b)$, gdzie tak jak poprzednio L_a i L_b oznaczają wg Platta symetrię stanów wzbudzonych drobin.

Funkcję stanu podstawowego kompleksu dwóch drobin oraz funkcje stanów wzbudzonych tego kompleksu można przybliżyć przez odpowiednie iloczyny wyżej wspomnianych funkcji, a mianowicie

$$\begin{aligned} \psi^0 &= \psi_I^0 \psi_{II}^0 \\ \psi_a^\pm &= 2^{-1/2} [\psi_I(L_a) \psi_{II}^0 \pm \psi_I^0 \psi_{II}(L_a)] \\ \psi_b^\pm &= 2^{-1/2} [\psi_I(L_b) \psi_{II}^0 \pm \psi_I^0 \psi_{II}(L_b)] . \end{aligned} \quad (1)$$

Hamiltonian dla rozważanego układu dwóch drobin I i II można rozdzielić na trzy części

$$H = H_I + H_{II} + H' , \quad (2)$$

gdzie H_I oraz H_{II} oznaczają hamiltoniany odpowiednio dla drobin I oraz II, natomiast w H' uwzględnione są wyrazy oddziaływania pomiędzy podukładami I oraz II:

$$H' = U_I(II) + U_{II}(I) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (I, II)}} \frac{e^2}{r_{ij}}.$$

Tutaj $U_I(II)$ oznacza oddziaływanie pomiędzy kadłubem drobiny I (drobina I z odjętymi elektronami typu π) a elektronami π drobiny II; podobne znaczenie ma wyraz $U_{II}(I)$. Wyraz trzeci w powyższym wzorze oznacza oddziaływanie pomiędzy układem elektronów π drobiny I a układem tych elektronów w drobinie II.

Dla dużych odległości międzydrobinowych H' można przybliżyć (zobacz [20]) poprzez oddziaływania typu van der Waalsa:

$$H' = \frac{e^2}{R^3} \sum_{\mu, \nu} (x_\mu x_\nu + y_\mu y_\nu - 2z_\mu z_\nu), \quad (3)$$

gdzie R jest odległością pomiędzy środkami obu drobin, μ oraz ν odnoszą się odpowiednio do elektronów drobiny I oraz II, a osie współrzędnych prostokątnych x, y, z zostały wybrane w ten sposób, że w obu drobinach osie x oraz y leżą w płaszczyźnie drobin, są równoległe do siebie i skierowane w tym samym kierunku, natomiast osie z są skierowane ku sobie.

Można łatwo pokazać, że energie stanów wzbudzonych układu liczone względem jego stanu podstawowego wynoszą¹

$$\begin{aligned} E(\psi_a^\pm) &= E_m(L_a) \pm \frac{\mathbf{M}_I(L_a)\mathbf{M}_{II}(L_a)}{R^3}, \\ E(\psi_b^\pm) &= E_m(L_b) \pm \frac{\mathbf{M}_I(L_b)\mathbf{M}_{II}(L_b)}{R^3}, \end{aligned} \quad (4)$$

gdzie wektory \mathbf{M} oznaczają momenty przejść ze stanu podstawowego monomeru do odpowiedniego stanu wzbudzonego, natomiast E_m oznacza energię odpowiedniego stanu wzbudzonego monomeru.

Ogólnie można pokazać (porównaj [18]), że każdy ze stanów wzbudzonych monomeru na skutek oddziaływań międzydrobinowych jest stabilizowany i destabilizowany o wielkość

$$\Delta E = \frac{M^2}{R^3}. \quad (5)$$

Widać dalej (zob. rys. 4), że

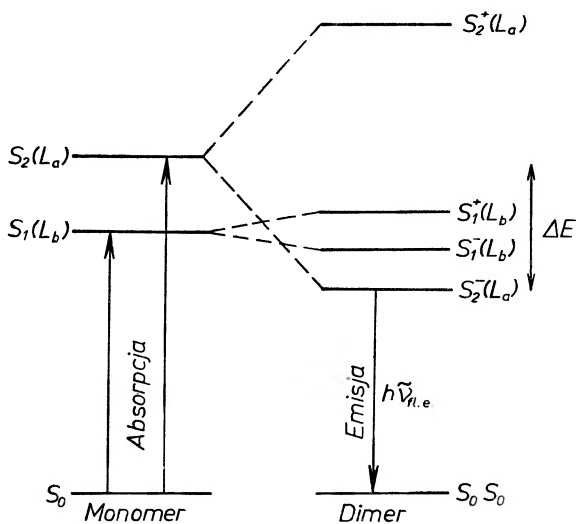
$$\Delta E = E(^1L_a) - h\nu_{fl. e.}$$

¹ Gdy drobin nie zajmują położenia równoległego względem siebie, wówczas zamiast drugich wyrazów we wzorach [4] występują wyrazy typu

$$\frac{\mathbf{M}_I\mathbf{M}_{II}}{R^3} - \frac{3(\mathbf{M}_I\mathbf{R})(\mathbf{M}_{II}\mathbf{R})}{R^5}.$$

Z warunków podanych przez Förstera wynika kilka wniosków dotyczących własności fl. e. Po pierwsze, nie powinno się obserwować fl. e. w takich drobinach, gdzie $E(^1L_a) < E(^1L_b)$. Po drugie, jeżeli nawet $E(^1L_a) > E(^1L_b)$ to fl. e. nie powinna występować, jeśli stan o symetrii L_a leży wysoko ponad stanem L_b i ma stosunkowo mały moment przejścia do stanu podstawowego.

Oba te wnioski nie zostały potwierdzone w doświadczeniach. Np. zaobserwowano fl. e. w 9-metyloantracenie czy też w perylenie [8, 42], gdzie ponad wszelką wątpliwość stanem niższym energetycznie jest stan $S_1(L_a)$ a nie stan $S_1(L_b)$. Zgodnie z warunkami Förstera, wyjątkowo korzystna sytuacja do obserwacji fl. e. występuje w pyrenie, dla którego różnica w częstościach pomiędzy przejściami do stanów $S_2(L_a)$ i $S_1(L_b)$ jest $\Delta\tilde{\nu} = 3100 \text{ cm}^{-1}$, a natężenie



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie idei Förstera utworzenia ekscymeru

oscylatora f dla przejścia $S_0 \rightarrow S_1(L_b)$ wynosi 0,39. Mniej korzystna sytuacja występuje w naftalenie, dla którego odpowiednie wielkości wynoszą $\Delta\tilde{\nu} = 2600 \text{ cm}^{-1}$ oraz $f = 0,18$, a wyjątkowo niekorzystnie przedstawia się ona dla fenantrenu ($\Delta\tilde{\nu} = 5100 \text{ cm}^{-1}$, $f = 0,18$). W tym ostatnim wypadku różnica w energii pomiędzy poziomami L_a i L_b jest tak duża, że rozszczepienie ekscytacyjne stanu L_a jest za małe do utworzenia poziomu ekscymerowego. Obserwowanie fl. e. w fenantrenie [4] jasno wskazuje, że koncepcja ekscytonowa nie jest słuszna. Wskazują na to również inne fakty.

Z dużym przybliżeniem dla serii węglowodorów aromatycznych można przyjąć, że R_e jest mniej więcej stałe. Z wzoru [5] wynika, że różnica częstości pomiędzy poziomem L_a i poziomem ekscymerowym powinna być proporcjonalna do kwadratu odpowiedniego momentu przejścia w monomerze. Porównanie takie [4] wskazuje, że w tym wypadku nie występuje żadna liniowa korelacja.

Z drugiej strony, ponieważ z doświadczenia znane są ΔE oraz M^2 występujące we wzorze (5), można obliczyć wzajemną odległość pomiędzy drobinami tworzącymi ekscymer. Obliczone w ten sposób wartości R mają wielkości w zakresie 1 do 3 Å (np. dla benzenu 1,1, naftalenu 1,8, antracenu 1,7, fenantrenu 2,8, perylenu 3; wszystkie wartości R_e w Å). Są to wielkości z przyczyn fizycznych za małe. Przybliżenie oddziaływania dipol-dipol, wzór (3), przestaje być słuszne przy małych odległościach i stosowanie go dla odległości mniejszych aniżeli 3 Å jest całkowicie nieusprawiedliwione.

W tym miejscu należy wspomnieć niedawną pracę Birksa [6], w której autor pokazuje, że jest możliwe w pewnych wypadkach interpretowanie obserwowanej fl. e. jako emisji ze stanu ekscytonowego ekscymeru. Birks zauważył mianowicie, że w niektórych węglowodorach aromatycznych wyjątkowo nisko leżą stany typu 1B_b , do których przejście ze stanu podstawowego jest bardzo silne (wartości f rzędu 1,6—2,3). Jak wiadomo, każdy stan ekscytonowy monomeru w wyniku oddziaływania dipol-dipol ulega destabilizacji (zob. równanie (5)) o $\Delta E = M^2/R^3$. W wypadku stanu typu 1B_b , obniżenie to jest wyjątkowo silne, ponieważ wartość momentu przejścia jest duża. Autor pokazał [6], że jest możliwe utworzenie stanu ekscytonowego dla ekscymeru antracenu, pentacenu, 1,2-benzantracenu, 3,4-benzfenantrenu, pyrenu [9] oraz trójfenylenu przy rozsądnej odległości $R_e = 3,53$ Å. Do wniosku Birksa powrócimy jeszcze w dalszej części artykułu.

2. Koncepcja stanów typu CR ekscymeru

Zgodnie z teorią stanów wzbudzonych kompleksów z przenoszeniem ładunków (kompleksy *charge transfer* — CT) w zasadzie nie ma żadnych powodów aby one nie występowały, gdy mamy do czynienia z drobinami tego samego rodzaju w roztworze czy też w kryształach.

Przybliżona funkcja falowa opisująca stan CT samokompleksu ma postać

$$\psi(\text{CR}) = 2^{-1/2}[\psi_{\text{I}}^+ \psi_{\text{II}}^- \pm \psi_{\text{I}}^- \psi_{\text{II}}^+] \quad (6)$$

Stany takie za Murrellem [31] będziemy nazywać dalej stanami CR (*charge resonance*), ponieważ występują one w układach składających się z tego samego rodzaju drobin.

Prawdopodobne położenie i występowanie takich stanów jest oparte raczej na przewidywaniach teoretycznych aniżeli na jakichś wynikach doświadczalnych². Np. Lyons [28] obliczył, że stany CR w kryształach antracenu i nafta-

² Stany CR i stany ekscytonowe mają wiele podobnych własności. W zasadzie nie można ich odróżnić od siebie. Pewne informacje o stanach CR mogą dać pomiary polaryzacji przejść. Jeżeli przejście będzie spolaryzowane prostopadle do płaszczyzn dwóch drobin, będzie to świadczyło, że pasmo to ma charakter CT. Jeżeli jednak pasmo będzie spolaryzowane w kierunku równoległym do płaszczyzny drobin, to z tego faktu oczywiście nie można wykluczyć charakteru CT tego pasma (por. [32]).

lenu mogą leżeć ok. 0,2—0,8 eV poniżej najniższego stanu ekscytonowego w tych drobinach. Z drugiej strony, Murrell i Tanaka [33] wnioskują, że na ogół stany CR w aromatycznych samokompleksach powinny leżeć powyżej najniższego stanu ekscytonowego, gdy drobin są odległe od siebie o ok. 4 Å. Niedawno Pope i in. [38] wysnuli na podstawie swych doświadczeń wnioski, że najniższy stan CT w kryształach aromatycznych jest ulokowany ok. 0,3—0,5 eV powyżej pierwszego wzbudzonego stanu singletowego monomerów tych drobin. Ponieważ jest bardzo trudno obliczyć dokładne położenie stanów CR, nie należy wspomnianych wyników Lyonsa i Murrella uważać za sprzeczne.

Energia stanu CR liczona względem stanu podstawowego przy dużych odległościach międzydrobinowych może być wyrażona jako

$$E(\text{CR}) = I - A - Q, \quad (7)$$

gdzie I jest potencjałem jonizacyjnym monomeru, A — jego powinowactwem elektronowym, a Q oznacza energię oddziaływania kulombowskiego pomiędzy dodatnim a ujemnym jonem, powstałymi wskutek przeniesienia ładunku z jednej drobin do drugiej.

Dla serii węglowodorów aromatycznych można założyć, że kulombowskie oddziaływanie Q jest w przybliżeniu stałe. Zakładając, że fl. e. zachodzi ze stanu CR, widzimy z wyrażenia (7), że energia $h\nu_{\text{fl.e.}}$ powinna zmieniać się liniowo wraz ze zmianą $I - A$. Istotnie, istnieje w przybliżeniu liniowa zależność dla powyższych wielkości. Jednakże nie można jeszcze z tego faktu wyciągać wniosku, że istotnie fl. e. zachodzi ze stanu CR. Obliczone energie tych stanów są większe od $h\nu_{\text{fl.e.}}$ o ok. 1 do 2 eV.

Jak widać z powyższych rozważań, ani koncepcja stanów ekscytonowych, ani koncepcja stanów CR nie jest adekwatna do poprawnego opisu zjawiska luminescencji ekscymerów. Okazało się jednak, że połączenie obu koncepcji, tzw. konfiguracyjne oddziaływanie pomiędzy stanami ekscytonowymi i stanami CR daje poprawny opis zjawiska.

3. Konfiguracyjne oddziaływanie pomiędzy stanami ekscytonowymi a stanami CR

Ogólne postawienie zagadnienia, to żądanie znalezienia rozwiązania równania Schrödingera dla kompleksu dwóch drobin traktowanych jako jeden układ (inaczej jako „jedna drobiną“). Jest to oczywiście zadanie znacznie trudniejsze aniżeli szukanie rozwiązania dla pojedynczej drobin wchodzącej w skład kompleksu. Problem znacznie uprości się, jeśli drobin wchodzące w skład kompleksu słabo oddziałują pomiędzy sobą. Stany elektronowe dimeru opiszemy wówczas przy pomocy funkcji zerowego rzędu. Niektóre z tych funkcji przedstawiono już poprzednio, np. funkcję dla stanu podstawowego kompleksu, funkcje typu ekscytonowego (1), czy też funkcje typu CR (6). Ogólniej mówiąc, na funkcję falową dimeru (składającego się w ogólnym wypadku z dwóch

różnych drobin A i B) możemy przyjąć dowolną kombinację liniową postaci

$$\psi \approx \sum_i a_i \psi_i(A^*B) + \sum_i b_i \psi_i(AB^*) + \sum_i c_i \psi_i(A^+B^-) + \sum_i d_i \psi_i(A^-B^+) + \dots, \quad (8a)$$

gdzie $\psi(A^*B)$ i $\psi(AB^*)$ oznaczają funkcje wzbudzonych lokalnie konfiguracji drobin A lub B (stany ekscytonowe), a $\psi(A^+B^-)$ oraz $\psi(A^-B^+)$ są funkcjami różnych konfiguracji powstałych wskutek przeniesienia ładunku z jednej drobin do drugiej (stany CT lub CR).

W rozwinięciu powyższym opuszczono funkcje typu $\psi(A^*B^*)$ czy też $\psi(A^{++}B^{--})$, lub $\psi(A^{--}B^{++})$, ponieważ energie tych konfiguracji są znacznie wyższe od energii konfiguracji występujących we wzorze (8 a).

Podobnie dla stanu podstawowego dimeru (stan niestabilny) funkcja falowa może być zapisana w postaci

$$\psi_g \approx k\psi_0(AB) + \sum_i a_i \psi_i(A^*B) + \sum_i \beta_i \psi_i(AB^*) + \sum_i \gamma_i \psi_i(A^+B^-) + \sum_i \delta_i \psi_i(A^-B^+) + \dots, \quad (8b)$$

z tym, że $a_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i \ll k$.

Należy zaznaczyć, że utworzone funkcje opisujące stany elektronowe dimeru mają różne multipletowości — a więc oprócz funkcji stanów singletowych mamy np. również funkcje stanów tripletowych. Do tego ostatniego problemu, problemu stanów tripletowych ekscymerów, powrócimy w końcowej części artykułu.

Należy również zwrócić uwagę Czytelnika na fakt, że poprawny opis stanów wzbudzonych dimeru zależy zarówno od wyboru funkcji zerowego rzędu, jak również od właściwego wyboru tzw. parametrów empirycznych teorii (lub inaczej od właściwej oceny wartości szeregu całek występujących w teorii).

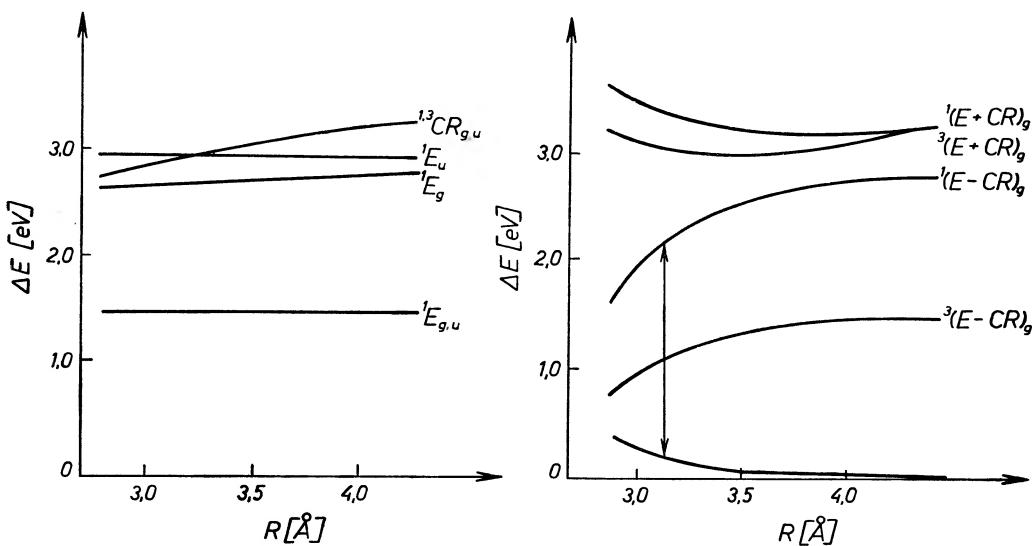
Specyficzny charakter niniejszego artykułu nie pozwala na omówienie, chociażby skrótowe, problemu właściwego wyboru tych parametrów. Wspomnę jedynie, że trudności, jakie napotyka się przy poprawnej ocenie całek występujących w obliczeniach, nie pozwalają na ogół na uzyskanie zadowalających wyników dla heteroekscymerów czy też kompleksów typu CT. Jeżeli chodzi o właściwy wybór funkcji zerowego rzędu to, jak widać z dyskusji w rozdziale 1, uwzględnienie w obliczeniach wyłącznie funkcji typu ekscytonowego, przy jednoczesnym pominięciu funkcji typu CR, nie daje wyników poprawnie opisujących zjawisko fl. e. Z drugiej strony, pominięcie funkcji typu ekscytonowego a uwzględnienie tylko funkcji typu CR (rozd. 2) daje również niezadowalające wyniki.

Zwróćmy uwagę na jeszcze jeden fakt. Rozwiązując równanie Schrödingera dla dimeru otrzymujemy zarówno funkcje falowe stanów elektronowych dimeru (tzn. współczynniki a, b, c, d lub $k, \alpha, \beta, \gamma, \delta$) oraz energie odpowiadające tym stanom. W zasadzie nie ma sensu mówić o stanach ekscytonowych czy

też stanach CR ekscymeru, gdyż stany obu typów mogą wchodzić z podobnymi wagami do funkcji falowej danego stanu wzbudzonego dimeru. Może się jednak zdarzyć taka sytuacja, że któryś ze współczynników w rozwinięciu (8 a) ma dużą wartość w porównaniu z innymi. Wówczas mówimy, że *dany stan ma w zasadzie charakter wyróżnionej konfiguracji*. Jednakże należy pamiętać, że nie ma sensu mówić o „czystych” stanach ekscytonowych dimeru czy też o jego „czystych” stanach CR. Dlatego też wspomniany poprzednio (rozdz. 1) wniosek Birksa [6, 9], że najniżej leżący stan ekscymerowy w niektórych dimerach węglowodorów aromatycznych powstaje ze stanu ekscytonowego typu 1B_g , oznacza, że konfiguracja typu 1B_g wchodzi z dużą wagą do funkcji falowej najniższego stanu ekscymerowego wspomnianych dimerów.

3.1. Ekscyмеры

Obliczenia dla dużych układów drobin przy uwzględnieniu oddziaływania konfiguracyjnego pomiędzy stanami ekscytonowymi i stanami CR przeprowadzało wielu autorów. Konijnenberg [20] po raz pierwszy wykonał tego typu obliczenia dla ekscymerów pyrenu i naftalenu przy ustalonej odległości (3 Å)



Rys. 5. Perylen — krzywe energii potencjalnej ekscymeru [33]: (a) bez uwzględnienia nakrywania orbitali molekularnych, (b) z uwzględnieniem nakrywania orbitali molekularnych. Na rys. po prawej stronie pominięto stany u , których energie przy uwzględnieniu efektu nakrywania praktycznie nie ulegają zmianie

pomiędzy drobinami. Podobnie Murrell i Tanaka [33] obliczyli zmiany energii przejść elektronowych jakie występują przy dimeryzacji naftalenu, antracenu, perylenu i pyrenu. Okazało się, że obserwowanych zmian emisyjnych nie można wyjaśnić, jeśli zaniedba się nakrywanie orbitali molekularnych pomiędzy obu drobinami wchodzącymi w skład dimeru. W tym przybliżeniu nie ma oddziaływania pomiędzy stanem podstawowym i stanami ekscytonowymi z jednej

strony, a stanami typu CR z drugiej. Zagadnienie sprowadza się więc do rozpatrywania osobno stanów typu ekscytonowego i osobno stanów typu CR, co jak wiadomo, nie daje poprawnych rezultatów.

Uwzględnienie efektu nakrywania orbitali pomiędzy różnymi drobinami dimeru jest zilustrowane na rys. 5. Jak widać, uwzględnienie tego efektu zmienia w sposób znaczny położenie stanów wzbudzonych ekscymeru w stosunku do sytuacji bez uwzględnienia nakrywania.

Położenia energetyczne stanów wzbudzonych dimeru były obliczone przez Murrella i Tanakę [33] jako funkcje odległości międzydrobinowej R . Okazało się, że otrzymuje się zgodność pomiędzy obliczoną a zmierzoną długością fali emitowanej przez ekscymer przy odległości ok. 3 Å.

W serii prac Mc Glynn i jego współpracownicy [1, 4, 5, 29, 39] badali problem ekscymerów drobin rozważanych w pracy [33] oraz ekscymerów benzenu i szeregu pochodnych metylowych naftalenu. Zgodność pomiędzy obliczoną a zmierzoną długością emitowanej fali przez ekscymer uzyskano przy podobnych odległościach R_e jak w pracy [33].

Autorzy podają współczynniki mieszania konfiguracji ekscytonowych i CR w funkcji falowej stanów wzbudzonych ekscymeru. Funkcja najniższego stanu wzbudzonego ekscymeru ψ_e była zapisana w postaci

$$\psi_e = a\psi(S_1) + b\psi(\text{CR}),$$

ozn. jako kombinacja liniowa funkcji najniższego singletowego stanu wzbudzonego monomeru oraz funkcji stanu CR. Współczynniki mieszania a oraz b dla różnych odległości R miały następujące wartości:

R (Å)	a	b
3,0	0,75	0,58
3,5	0,88	0,43
6,0	0,99	0,001

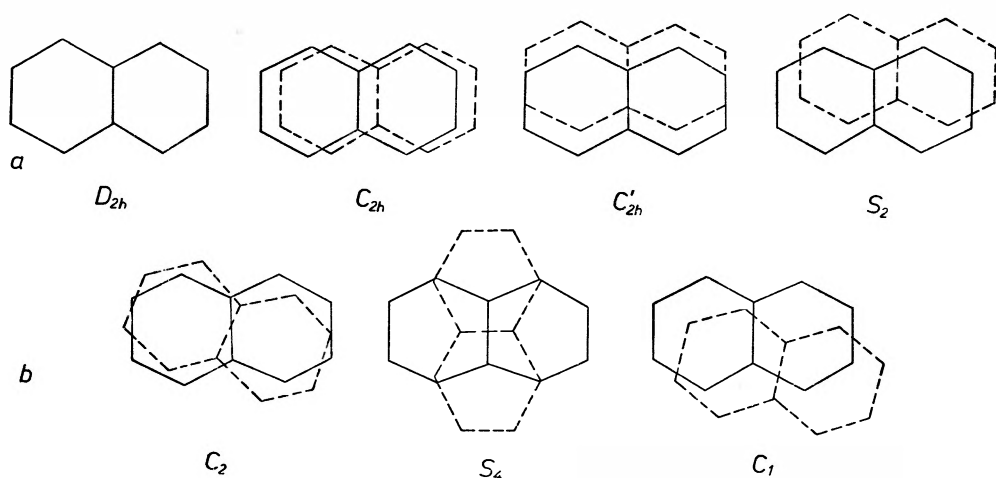
Dla dużych odległości (> 5 Å) oddziaływania pomiędzy drobinami są słabe i, jak widać, stany wzbudzone kompleksu są praktycznie stanami ekscytonowymi. Jednakże dla odległości, przy których tworzy się ekscymer, sytuacja ulega zmianie. Do funkcji falowej ψ_e ekscymeru wchodzi z dużą wagą stany CR.

W pracach omawianych wyżej autorzy ze względu na prostotę rachunków zakładali, że drobinę wchodzącą w skład dimeru tworzą konfigurację o wysokiej symetrii (dla benzenu D_{6h} , a dla innych węglowodorów aromatycznych D_{2h}). Niestety, nie ma prawie żadnych informacji doświadczalnych o wzajemnym ustawieniu drobin tworzących ekscymer³. W układach o wysokiej symetrii przejście pomiędzy najniższym stanem wzbudzonym dimeru a jego stanem podstawowym jest dipolowo wzbronione. Azumi i Mc Glynn [5] analizowali

³ Ostatnio Mataga i jego współpracownicy [30] zmierzili czasy gaśnięcia fluorescencji ekscymerów antracenu, perylenu, pyrenu oraz 1-metylnaftalenu w sztywnym ośrodku w niskich temperaturach. Z obserwacji swych autorzy wyciągają wniosek, że emisja ze stanu ekscymerowego jest wzbroniona i że ekscymer y tych drobin mają symetryczną strukturę sandwichową.

przy pomocy teorii grup różne konfiguracje geometryczne ekscymerów, w których płaszczyzny obu drobin są równoległe. Okazało się, że przejście z najniższego stanu wzbudzonego ekscymeru do stanu podstawowego układu jest wzbronione także w wypadku niższych symetrii układu takich jak C_{2h} , C'_{2h} czy też S_2 (rys. 6). Dozwolone przejście jest jedynie wówczas, gdy kąt pomiędzy odpowiednimi wiązaniami obu drobin jest różny od zera.

Azumi i Azumi [2] w zupełnie podobnym schemacie rachunkowym jak w pracach [1], [4], [5], [29], [39] wykonali obliczenia energii ekscymeru naftalenu dla ustalonej odległości $R = 3 \text{ \AA}$, ale przy różnych wartościach kąta α pomiędzy odpowiednimi wiązaniami drobin naftalenu (rys. 7). Obliczone energie stanu podstawowego dimeru naftalenu oraz jego najniższego stanu wzbudzonego wykreślili jako funkcję kąta α . Okazało się, że występują dwa minima w wy-



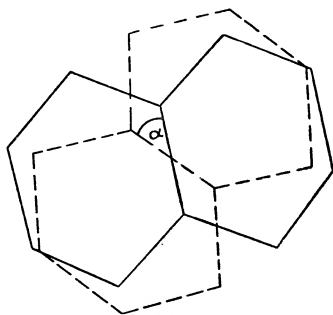
Rys. 6. Schematyczne przedstawienie różnych konfiguracji dimeru naftalenu: (a) konfiguracje z przejściem wzbronionym, (b) konfiguracje z przejściem dozwolonym

padku krzywej dla stanu wzbudzonego: jedno minimum przy $\alpha = 0^\circ$, a drugie przy $\alpha = 75^\circ$. Autorzy wyciągają stąd wniosek, że ekscymer jest stabilny w wypadku obu kątów. Po wzbudzeniu, drobiny tworzące ekscymer przyjmują obie konfiguracje. W pierwszym wypadku przejście ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego jest wzbronione, natomiast w drugim jest ono dozwolone. To ostatnie przejście jest przypisane przez autorów obserwowanej fl. e. dimeru naftalenu.

Do powyższych wyników ilościowych należy podejść z dużą ostrożnością. Autorzy minimalizują wyłącznie energię układu elektronów π ekscymeru, i na podstawie tych obliczeń wyciągają wnioski odnośnie do najbardziej korzystnej konfiguracji drobin tworzących ekscymer. Uwzględnienie w obliczeniach pozostałych elektronów walencyjnych może zmienić w znaczny sposób sytuację. Jednakże wniosek wyciągnięty przez autorów, że konfiguracja ekscymeru nie musi być konfiguracją o najwyższej symetrii, wydaje się poprawny.

W innej pracy ci sami autorzy [3] obliczyli czasy życia fl. e. naftalenu przy różnych konfiguracjach dimeru. Dla stabilnej konfiguracji przy $\alpha = 75^\circ$ obliczony czas życia wynosił $6,3 \times 10^{-6}$ s, co dobrze zgadza się z danymi doświadczalnymi ($1,2—1,4 \times 10^{-6}$ s).

Niedawno została rozwinięta tzw. rozszerzona metoda Hückela, w której rozważa się wszystkie elektrony walencyjne atomów wchodzących w skład drobin. Metoda ta okazała się szczególnie użyteczna w obliczaniu konformacji równowagi drobin. Opierając się na tej metodzie Chesnut i in. [11] wykonali obliczenia dla ekscymerów benzenu, toluenu i *p*-ksylenu. Obliczono dla dimerów tych drobin krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego oraz dla pierwszego stanu wzbudzonego układów. Uzyskano zadziwiająco dobre wyniki dla szeregu wielkości charakteryzujących ekscymer. Np. dla dimeru



Rys. 7. Konfiguracje dimeru naftalenu, dla których Azumi i Azumi [2, 3] wykonali obliczenia: $\alpha = 0^\circ$ (D_{2h}), $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ (C_2), $\alpha = 90^\circ$ (S_4)

benzenu obliczono, że $B = 0,19$ eV (dośw. wartość 0,22 eV), $G = 0,21$ eV (0,2—0,3 eV) przy $R_e = 3,4$ Å. Podobnie dla *p*-ksylenu, dla którego przez dłuższy czas nie obserwowano fl. e., obliczono energię wiązania rzędu 0,01 eV przy $R_e \approx 4,2—4,4$ Å.

3.2. Absorpcja ekscymerów i układów z TI

Jak zaznaczono poprzednio, stan podstawowy ekscymerów jest stanem niestabilnym (zob. rys. 3). Dlatego też nie obserwuje się absorpcji ekscymeru ani w stanie gazowym, ani też w roztworze. W kryształach natomiast, drobin wchodzące w skład dimeru są utrzymywane w stałej odległości pomiędzy sobą i w tym wypadku należy oczekiwać możliwości zaobserwowania absorpcji. W wypadku kryształu, w którym dwie drobin wchodzące w skład dimeru tworzą konfigurację o wysokiej symetrii D_{2h} lub zbliżoną do niej, przejście elektronowe ze stanu podstawowego do najniższego stanu wzbudzonego jest wzbronione, natomiast przejścia do wyższych stanów wzbudzonych są dozwolone. W związku z tym, interesująca wydaje się praca Tanaki [42]. Autor ten zaobserwował pasmo absorpcyjne odpowiadające przejściu o energii $\sim 3,3$ eV

w kryształach perylenu tworzącego formę α , która odpowiada konfiguracji dimeru. Natomiast w kryształach perylenu tworzącego formę β (odpowiada ona monomerowi) tego pasma nie zaobserwowano. Obliczenia teoretyczne szeregu autorów związane z fl. e. interpretują położenie tego pasma absorpcyjnego w dimerze perylenu jako przejście elektronowe do drugiego wzbudzonego stanu singletowego ekscymeru.

Dotychczas, poza krótką wzmianką we wstępie, nie było mowy o układach, w których występują tzw. *transannular interaction* (TI). Uważny Czytelnik łatwo jednak zauważy, że w wypadku, gdy ograniczamy swoje rozważania wyłącznie do układów elektronów π , wszystkie wnioski dotyczące ekscymerów są praktycznie takie same jak dla odpowiednich układów z TI. Problem ekscymeru benzenu rozwiązuje się zupełnie tak samo jak problem (n, m) -paracyklofanów, ekscymeru antracenu tak samo jak czterobenzo-2,2-paracyklofan, etc. Jednym słowem, metoda interpretacji własności spektroskopowych ekscymerów oraz układów z TI w przybliżeniu elektronów π jest taka sama.

Układy z TI są układami π -elektronowymi, w których w odróżnieniu od ekscymerów poszczególne części drobin są utrzymywane w stałej odległości pomiędzy sobą. Różnią się one od ekscymerów tym, że są stabilne również w stanie podstawowym. Dlatego też w wypadku ekscymerów interpretujemy ich własności emisyjne, natomiast w wypadku układów z TI przede wszystkim ich własności absorpcyjne. Należy jednak podkreślić, że w zasadzie nie ma różnicy pomiędzy pojęciem ekscymeru a układem z TI (oczywiście tylko wówczas, gdy ograniczamy swoje rozważania do elektronów π), ponieważ oddziaływania, które występują w ekscymerze, to przecież nic innego jak oddziaływanie poprzez pierścienie (TI).

Systematyczne badania teoretyczne układów z TI prowadzili m. in. Koutecký i Paldus [21, 23, 24, 34—36] oraz Rice i jego współpracownicy [15, 16, 43]. Szczególnie dużo uwagi poświęcono (n, m) -paracyklofanom. Widma elektronowe tych związków są praktycznie identyczne z widmami p -ksylenu lub benzenu dla $n, m \geq 4$, jednakże bardzo znaczne różnice występują w wypadku gdy n i m są równe 2 lub 3. Np. widmo roztworu $(2,2)$ -paracyklofanu w temperaturze pokojowej zawiera szerokie pasma absorpcyjne nie posiadające struktury oscylacyjnej z maksimami absorpcji przy 3100, 2900, 2600 i 2250 Å (dla porównania widmo benzenu ma trzy pasma z maksimami przy 2600, 2000 i 1850 Å). Widmo $(3,3)$ -paracyklofanu jest podobne do widma $(2,2)$ -paracyklofanu, ale jest przesunięte w stronę krótszych długości fal.

Obliczenia dla paracyklofanów wykonywano przyjmując, że dimer benzenowy ma symetrię D_{6h} , tzn. obie drobin benzenu tworzą strukturę „sandwiczową“, w której płaszczyzny obu drobin oraz odpowiednie boki w drobinach są równoległe do siebie. Otrzymano poprawną interpretację przejść singletowych obserwowanych w (n, m) -paracyklofanach. Pokazano, że w wypadku zwiększania odległości pomiędzy pierścieniami benzenowymi (wzrastające wartości n) widma elektronowe (n, m) -paracyklofanów przechodzą w widmo benzenu.

Badania rentgenograficzne wykazały, że pierścienie benzenowe w (2,2)-paracyklofanie nie tworzą płaskiej konfiguracji heksagonalnej, lecz są troszeczkę odkształcone. Poza tym w drobinie tej maksymalne i minimalne odległości pomiędzy odpowiednimi atomami w pierścieniach benzenowych wynoszą odpowiednio 3,09 i 2,75 Å, a analogiczne odległości w (3,3)-paracyklofanie są 3,31 i 3,14 Å. W tym ostatnim związku pierścienie benzenowe nie znajdują się dokładnie jeden nad drugim.

Wpływ wspomnianych wyżej odkształceń był dyskutowany w pracach teoretycznych. Pierwszy efekt, odkształcenie pierścieni benzenowych, ma pewien wpływ na niektóre przejścia elektronowe, natomiast efekt przesunięcia wzajemnego pierścieni benzenowych jest zanedbywalny. Czytelnika pragnącego poznać dalsze szczegóły obliczeń oraz obliczenia wykonane dla szeregu innych związków organicznych z TI kieruję do prac [15], [16], [21]—[24], [34]—[37], [43]. Warto dodać, że niedawno badano teoretycznie paracyklofan wielokrotny, zawierający cztery pierścienie benzenowe. Widmo absorpcyjne tego związku w porównaniu do widma (2,2)-paracyklofanu jest przesunięte w stronę dłuższych fal. Obliczenia wykonane dla przejść elektronowych poprawnie interpretują te przesunięcia. Obliczenia przejść elektronowych przeprowadzono również dla anionu (2,2)-paracyklofanu [16]. Anion ten pokazuje ⁴ maksima przy 7600 i 3600 Å. Podobne obliczenia [16] dla anionu (4,4)-paracyklofanu wskazują, że pierwszego przejścia elektronowego dla tej drobinicy należy szukać aż w podczerwieni (ok. 3300 cm⁻¹)!

3.3. Stany tripletowe ekscymerów i paracyklofanów

Wielu autorów sugerowało, że ekscyмеры powinny występować również w stanach tripletowych. Przez wiele lat próbowano zaobserwować te stany. Jak dotychczas, zasugerowano takie obserwacje tylko w dwóch pracach. Castro i Hochstrasser [10] badali niskotemperaturową fosforescencję kryształów *p*-dwubromobenzenu, 1,3,5-trójbromo i 1,3,5-trójchlorobenzenu. Widmo emisyjne, które oni identyfikują jako fosforescencję ekscymeru, jest przesunięte w stronę dłuższych fal w stosunku do widma fosforescencji monomerów tych związków. Lim i Chakrabarti [25] również badali fosforescencję halogenków benzenu. Ich widma były znacznie więcej przesunięte w stronę dłuższych fal aniżeli widma z pracy [10]. Lim i Chakrabarti [25] podejrzewają, że emisja obserwowana przez Castro i Hochstrassera jest fosforescencją fotoproduktów, a nie fosforescencją ekscymerów halogenków benzenu. Autorzy [25] piszą również, że wszelkie próby zaobserwowania fosforescencji ekscymerów węglowodorów aromatycznych zakończyły się niepowodzeniem.

Z teorii ekscymerów wynika, że występują w nich stany tripletowe, a stan fosforescencyjny ekscymeru jest niższy od odpowiedniego stanu monomeru. Potwierdza to fakt występowania fosforescencji w paracyklofanach. Widmo

⁴ Dla porównania anion benzenu ma maksimum absorpcji przy 4200 Å.

fosforescencji (2,2)-paracyklofanu jest przesunięte o ok. 5000 cm^{-1} w stronę dłuższych fal w porównaniu do widma fosforescencji benzenu, podczas gdy widmo fosforescencji (4,4)-paracyklofanu jest przesunięte tylko o ok. 1000 cm^{-1} . Obserwacje te zostały na ogół poprawnie zinterpretowane przez obliczenia teoretyczne.

Kończąc artykuł pragnę podkreślić, że badania teoretyczne i doświadczalne nad wspomnianymi układami są niezwykle ważne. Stanowią one pierwszy etap do poznania oddziaływań w dużych makrodrobinach, a w szczególności w biodrobinach. Są to jednym słowem związki modelowe dla badań nad polimerami i biopolimerami (por. np. [26, 27]).

Abstract: Intermolecular interactions of organic molecules (occurring in excimers) and so-called transannular interactions are reviewed.

Literatura

- [1] T. Azumi, A. T. Armstrong, S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3839 (1964).
- [2] T. Azumi, H. Azumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1829 (1966).
- [3] T. Azumi, H. Azumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2317 (1966).
- [4] T. Azumi, S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3131 (1964).
- [5] T. Azumi, S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1675 (1965).
- [6] J. B. Birks, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 304 (1967).
- [7] J. B. Birks, J. B. Aladekomo, *Photochem. Photobiol.*, **2**, 415 (1963).
- [8] J. B. Birks, L. G. Christophorou, *Proc. Roy. Soc., A* **277**, 571 (1964).
- [9] J. B. Birks, A. A. Kazzaz, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 307 (1967).
- [10] G. Castro, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4252 (1966).
- [11] D. B. Chesnut, C. J. Fritchie, H. E. Simmons, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1127 (1965).
- [12] J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **28**, 765 (1958).
- [13] Th. Förster, *Pure Appl. Chem.*, **4**, 121 (1962); *ibid.*, **7**, 73 (1963).
- [14] Th. Förster, K. Kasper, *Z. Physik. Chem. N. F.*, **1**, 275 (1954); *Z. Elektrochem.*, **59**, 976 (1955).
- [15] I. H. Hillier, L. Glass, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3015 (1966); *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 5063 (1966).
- [16] I. H. Hillier, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4639 (1966).
- [17] R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1099 (1962).
- [18] G. J. Hoijsink, *Z. Elektrochem.*, **64**, 156 (1960).
- [19] A. Ishitani, S. Nagakura, *Molecular Phys.*, **12**, 1 (1967).
- [20] E. Konijnenberg, *Praca doktorska*, Uniwersytet w Amsterdamie, 1963.
- [21] J. Koutecký, J. Paldus, *Coll. Czechoslovak Chem. Commun.*, **27**, 599 (1962).
- [22] J. Koutecký, J. Paldus, *Theoret. Chim. Acta*, **1**, 268 (1963).
- [23] J. Koutecký, J. Paldus, *Tetrahedron*, **19**, Suppl. No. 1, 201 (1963).
- [24] J. Koutecký, J. Paldus, *Modern Quantum Chemistry* (Proceedings of the Istanbul Conference), edited by O. Sinanoğlu (J. Wiley and Sons, Inc., New York 1965), Vol. III, p. 229.
- [25] E. C. Lim, S. K. Chakrabarti, *Molecular Phys.*, **13**, 293 (1967).

- [26] J. W. Longworth, *Biopolymers*, **4**, 1131 (1966).
- [27] J. W. Longworth, F. A. Bovey, *Biopolymers*, **4**, 1115 (1966).
- [28] L. E. Lyons, *J. Chem. Soc.*, p. 5001 (1957).
- [29] S. P. Mc Glynn, A. T. Armstrong, T. Azumi, *Modern Quantum Chemistry* (Proceedings of the Istanbul Conference), edited by O. Sinanoğlu (J. Wiley and Sons, Inc., New York 1965), Vol. III, p. 203.
- [30] N. Mataga, Y. Torihashi, Y. Ota, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 385 (1967).
- [31] J. N. Murrell, *Quart. Rev.*, **15**, 191 (1961).
- [32] J. N. Murrell, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, Methuen and Co., Ltd., London, 1963.
- [33] J. N. Murrell, J. Tanaka, *Molecular Phys.*, **7**, 363 (1964).
- [34] J. Paldus, *Coll. Czechoslovak Chem. Commun.*, **28**, 1110 (1963).
- [35] J. Paldus, *Coll. Czechoslovak Chem. Commun.*, **28**, 2667 (1963).
- [36] J. Paldus, J. Koutecký, *Coll. Czechoslovak Chem. Commun.*, **27**, 2139 (1962).
- [37] R. Polak, J. Paldus, *Theoret. Chim. Acta*, **4**, 37 (1966).
- [38] M. Pope, H. Kallmann, J. Giachino, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2540 (1965).
- [39] F. J. Smith, A. T. Armstrong, S. P. Mc Glynn, *J. Chem. Phys.*, **44**, 442 (1966).
- [40] F. J. Smith, S. P. Mc Glynn, *J. Chem. Phys.*, **42**, 4308 (1965).
- [41] B. Stevens, *Nature*, **192**, 725 (1961).
- [42] J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1237 (1963).
- [43] M. T. Vala, Jr., I. H. Hillier, S. A. Rice, J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **44**, 23 (1966).

H. Męczyńska i H. L. Oczkowski

Katedra Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu im. M. Kopernika
Toruń

Optyczne i elektryczne własności halogenków srebra

Optical and Electrical Properties of Silver Halides

I. Wstęp

Celem niniejszego artykułu jest poinformowanie czytelnika o wynikach badań prowadzonych od szeregu lat nad niektórymi substancjami grupy A_1B_{VII} zwanymi halogenkami srebra: AgCl, AgBr i AgJ — (*AgHal*).

Zasadniczym tematem artykułu nie będzie jednak proces fotograficzny, pomimo iż własności tych substancji kojarzą się głównie z fotografią. Spróbujemy bowiem przedstawić systematyczny przegląd badań nad najbardziej podstawowymi własnościami optycznymi i elektrycznymi tych substancji. Ze szczególną uwagą omówimy zjawiska przewodnictwa jonowego, absorpcji, fotoprzewodnictwa, luminescencji i elektroluminescencji, które dostarczają informacji o procesie przekazywania energii w *AgHal*. Rozważania nasze ograniczymy do substancji krystalicznych o wysokiej czystości, tylko w niektórych wypadkach odwołamy się do wyników badań substancji aktywowanych.

II. Hodowla kryształów. Struktura sieci [18], [23], [32], [67]

Badania halogenków srebra koncentrują się głównie na dwóch związkach AgCl i AgBr. Decyduje o tym łatwość uzyskania kryształów tych substancji w różnej formie zarówno bardzo cienkich warstw, jak i kryształów o dużych rozmiarach.

Najcieńsze warstwy można uzyskać metodą napylenia, którą stosuje się dla wszystkich trzech związków: AgCl, AgBr i AgJ. Stosować można w tym wypadku metodę napylenia cienkiej warstwy srebra, którą następnie poddaje się działaniu gazu halogenu. Warstwy o grubości 20—100 μ uzyskuje się stapiając AgCl lub AgBr pomiędzy dwiema płaskorównoległymi płytkami szkła

lub kwarcu. Można również usunąć jedną lub obie warstwy podkładu przez umieszczenie próbki w HCl, w którym rozpuszcza się powierzchniowa warstwa AgCl i AgBr.

Cienkie jednorodne warstwy halogenku srebra można uzyskać także przez zanurzenie dwóch płytek kwarcu w roztopionej masie AgCl lub AgBr. Warstwa AgHal pomiędzy tymi płytkami utworzy się wskutek działania sił kapilarnych pomiędzy stopioną substancją a podkładem.

Uzyskane tymi metodami cienkie warstwy AgHal nadają się w zasadzie do wszystkich pomiarów optycznych, wykazują ponadto dodatkową zaletę — można otrzymać obraz wytrąconego w nich srebra stosując normalny proces wywoływania fotograficznego.

Duże kryształy AgCl i AgBr, które w całym obszarze temperatur posiadają strukturę regularną typu NaCl, uzyskać można na drodze ochładzania stopionych substancji. Nadają się do tego wszystkie metody krystalizacji: Czochralskiego, Kyropoulosa, Bridgmana i Stockbargera. Szybkości wzrostu są stosunkowo duże i zawierają się pomiędzy 1 mm/godz. a 1 cm/godz. w zależności od średnicy pojemnika. Gradient skoku temperaturowego $\sim 10^\circ\text{C}/\text{cm}$ wymagany dla wzrostu tych kryształów nie jest zbyt trudny do uzyskania.

Kryształy AgCl i AgBr nie posiadają wyróżnionych płaszczyzn łupliwości, co znacznie ułatwia proces cięcia i polerowania. Po zakończeniu polerowania, które prowadzi się przy użyciu substancji rozpuszczających, takich jak: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KJ, NH_4OH i przeprowadzeniu trawienia (HCl, KCN), ze względu na wyjątkową łatwość tworzenia się napięć oraz dyslokacji powstających w wyniku deformacji plastycznej, konieczne jest długotrwałe wygrzanie kryształów z następującym powolnym ochładzaniem.

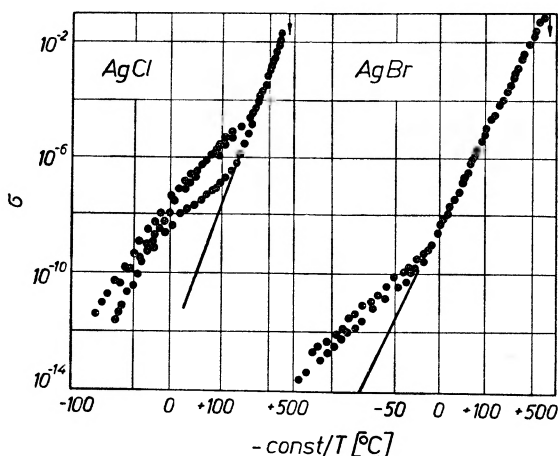
Metoda krystalizacji ze stopu nie znajduje zastosowania dla związku AgJ. Jest za to odpowiedzialna przemiana struktury, która zachodzi niezwykle gwałtownie w temperaturze 146°C . Jodek srebra topi się w temperaturze $556,8^\circ\text{C}$ (rozkład), powyżej 146°C posiada strukturę sieci typu AgJ, którą tworzy regularna przestrzennie centrowana sieć atomów jodu i statystycznie rozrzucone atomy srebra; poniżej tej temperatury sieć przechodzi w heksagonalną (wurcyt). Ta przemiana struktury związana jest z dużą zmianą stałych sieci. Powoduje to zupełne zniszczenie kryształu. Kryształy AgJ stosunkowo niewielkich rozmiarów można hodować z roztworów mieszanin rozpuszczających tę sól.

III. Defekty sieci a przewodnictwo jonowe

Na wstępie należy zwrócić uwagę, że w najogólniejszym ujęciu istnieją dwa rodzaje defektów; jedne z nich, które można nazwać defektami pierwotnymi lub elementarnymi, obejmują defekty typu Schottky'ego, Frenkla, a nawet ekscyton, dziurę i elektron, inny zaś typ defektów stanowią wytrącenia oraz różnego rodzaju skupiska defektów elementarnych. Jak widać, zasadnicza różnica pomiędzy tymi dwoma typami defektów leży w ilości elementów two-

rzących defekt. Podział ten jest uzasadniony przez fakt, że te same defekty elementarne raz rozproszone w sieci, a w innym wypadku zlokalizowane w formie zgrupowań, mogą zupełnie zmienić własności substancji. Typowym przykładem takiej sytuacji jest zależność ruchliwości dziur w AgBr od temperatury wygrzewania, którą omówimy w dalszej części artykułu.

Najważniejszych informacji o defektach kryształów AgHal dostarczyły badania przewodnictwa jonowego przeprowadzone przez Lehfeldta [4] oraz Kocha i Wagnera [5]. Wyniki badań zależności przewodnictwa AgCl i AgBr uzyskane przez Lehfeldta pokazują rys. 1. Ogólnie można powiedzieć, że prze-



Rys. 1. Przewodnictwo jonowe halogenków srebra [4], [9]

wodnictwo AgHal rośnie wraz z temperaturą. Istnieją jednak dwa rodzaje tej zależności. Przewodnictwo w temperaturach niskich (poniżej 40°C dla AgCl) w najczystszych dotąd uzyskanych kryształach zależne jest od poddanego badaniom kryształu. Jak stwierdzono, o przewodnictwie w tym obszarze temperatur decydują domieszki. W temperaturach wyższych ujawnia swe istnienie przewodnictwo niezależne od domieszek, a więc charakterystyczne dla danego typu sieci i związku chemicznego.

Koch i Wagner [5] opisali przewodnictwo charakterystyczne AgHal przy pomocy równań:

$$\begin{aligned} \text{AgCl:} \quad \sigma &= 3 \cdot 10^4 e^{-9250/T} \\ \text{AgBr:} \quad \sigma &= 1,8 \cdot 10^5 e^{-9100/T} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Tego typu zależność przewodnictwa od temperatury można wyjaśnić przy założeniu, że w przewodnictwie tych substancji biorą udział defekty Frenkla lub Schottky'ego (rys. 2).

Najprostsze rozważania przeprowadzone przez Motta i Gurneya [9] dla

stanu równowagi termicznej dają w wyniku następującą zależność ilości defektów od temperatury:

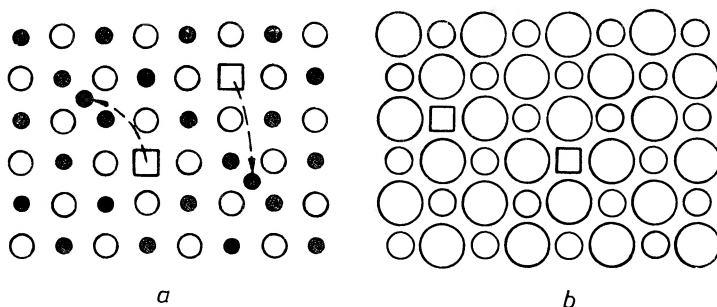
$$\begin{aligned} \text{defekty Frenkla:} \quad n &= (NN')^{1/2} e^{-\frac{1}{2}W/kT} \\ \text{defekty Schottky'ego:} \quad n &= (N-n) e^{-W_s/kT} \end{aligned} \quad (3.2)$$

gdzie: N — ogólna ilość atomów, N' — ogólna ilość położeń międzywęzłowych, W — praca potrzebna do utworzenia defektu, T — temperatura ($^{\circ}\text{K}$).

Ruchliwość raz utworzonego defektu określona jest przez pewną barierę potencjału U , którą spotyka np. atom międzywęzłowy przy przejściu z jednego położenia międzywęzłowego w drugie. Przejście to jest możliwe dzięki temu, że atom wykonuje drgania termiczne w sieci z częstością ν i wobec tego istnieje prawdopodobieństwo

$$p \sim \nu e^{-U/kT} \quad (3.3)$$

na wykonanie skoku do sąsiedniego położenia. Zwróćmy teraz uwagę na to, że defekty, które tu rozważamy, posiadają ładunek elektryczny, wobec czego



Rys. 2. Mechanizm tworzenia się defektu Frenkla i Schottky'ego

substancja będzie wykazywać przewodnictwo proporcjonalne zarówno do ilości defektów, jak i ich ruchliwości:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{1}{2}(W_0 + U_0)/kT}$$

Bardziej dokładne rozważania (patrz [9]) dają tę zależność w następującej formie dla defektu Schottky'ego:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 e^{-\frac{1}{2}(W_0 + U_0)/kT} \\ \sigma_0 &= \gamma BCN e^2 \nu a^2 / kT, \end{aligned} \quad (3.4)$$

gdzie γ , B , C — stałe zależne od typu sieci, substancji i rodzaju defektu. W przypadku, gdy o przewodnictwie decyduje jon międzywęzłowy, w miejsce N wstawiamy $(NN')^{1/2}$ i zmieniamy stałe γ , B , C .

Dalszych informacji o roli defektów w przewodnictwie AgHal dostarczyły eksperymenty Kocha i Wagnera, w których poddano badaniom AgCl i AgBr aktywowane CdCl_2 , CdBr_2 (lub PbCl_2 i PbBr_2). Umieszczenie w sieci halogenków

srebra kationu dwuwartościowego jest związane z utworzeniem się jednego pustego węzła, ponieważ każdy jon Cd^{++} zastępuje dwa jony Ag^+ . W ten sposób dzięki aktywacji możemy wytworzyć w sieci pewną stałą ilość trwale pustych węzłów. Dzięki temu pomiary przewodnictwa przeprowadzone w odpowiednio niskich temperaturach, takich, by ilość defektów generowanych termicznie była mniejsza od utworzonych w wyniku aktywacji, pozwalają ustalić zależność ruchliwości defektów od temperatury. Zależność ta jest określona wzorem:

$$v = v_0 e^{-U_0/kT} \quad (3.5)$$

Pomiary tego typu dały w rezultacie następujące wyniki na v_0 : $0,12 \text{ cm}^2/\text{V}$ i $0,95 \text{ cm}^2/\text{V}$, zaś U_0 : 6 kcal/mol i $8,2 \text{ kcal/mol}$ odpowiednio dla AgCl i AgBr .

Mając te dane można wyznaczyć W_0 z pomiarów prowadzonych dla substancji czystych, ponieważ w tym wypadku przewodnictwo jest określone przez zależność proporcjonalną do $\exp\{-\frac{1}{2}(W_0 + U_0)/kT\}$. Uzyskano wartości $W_0 = 2,5 \cdot 10^4 \text{ cal}$ i $2 \cdot 10^4 \text{ cal}$ odpowiednio dla AgCl i AgBr . Ponadto pomiary tych autorów wskazywały na to, że w przewodnictwie AgHal biorą udział defekty Frenkla. Przy założeniu jednakowych wartości dla ruchliwości jonów międzywęzłowych i luk po jonach w AgHal uzyskano zaskakujący rezultat dla AgBr — w pobliżu temperatury topnienia koncentracja jonów srebra międzywęzłowego wynosi 2% i spada do wartości $10^{-20}\%$ w temperaturze ciekłego powietrza.

Oczywiście, że obliczone w ten sposób stężenie defektów w niskich temperaturach nie odpowiada rzeczywistej ich ilości, dotyczy bowiem defektów powstających w wyniku termicznych drgań sieci. Przewodnictwo jonowe najczystszych kryształów AgHal dotąd uzyskanych poniżej temperatury 0°C jest związane z domieszkami.

Badania opublikowane przez Kocha i Wagnera w 1938 r. były niejednokrotnie powtarzane przy użyciu udoskonalonych lub zupełnie nowych metod. Przyczyną tego był fakt, że wyniki tych autorów wskazują na dominującą rolę w zjawiskach przewodnictwa międzywęzłowego jonu srebra, a więc przewagę defektów Frenkla. Szereg zjawisk zachodzących w halogenkach srebra staje się prostszymi w interpretacji, jeśli założyć istnienie defektów Schottky'ego w sieci AgHal [10]. Badania opublikowane do chwili obecnej wskazują jednak na przeważającą rolę defektów Frenkla w temperaturach poniżej 300°C . Rozbieżności pojawiają się w interpretacji eksperymentów prowadzonych w temperaturach wyższych, i tak np.: badania Lawsona i Kurnicka [1] wskazują nawet na przeważającą rolę defektów Schottky'ego w temperaturach bliskich topnieniu AgHal (AgCl 455°C , AgBr 434°C), podczas gdy badania przeprowadzone przez C. R. Berry dopuszczają i to w sposób dyskusyjny defekty Schottky'ego, jednak w ilości nie większej niż 10% ogólnej liczby defektów, przy przeważającej ilości defektów Frenkla. Trzeba zaznaczyć, że ponieważ usunięcie defektu Schottky'ego z sieci związane jest z dyfuzją tego defektu na powierzchnię kryształu, to nawet mała ilość wytworzonych

w wyższej temperaturze defektów Schottky'ego może przy obniżaniu temperatury ulec „zamrożeniu“ znacznie łatwiej niż defekty Frenkla.

Najbardziej charakterystyczną cechą *AgHal* jest łatwość tworzenia się wewnątrz sieci krystalicznej skupisk defektów pierwotnych w formie ziaren lub struktury mozaikowej. Zjawisko to poddaje się szczególnie łatwo obserwacji, ponieważ można je związać z wytrąceniem srebra na tego typu defektach. Wytrącenia srebra tworzą się pod wpływem światła o energii kwantu odpowiadającej skrajowi pasma absorpcji, w przypadku halogenków srebra odpowiednio aktywowanych wytrącenie metalu odbywa się pod działaniem światła o jeszcze niższej energii. W porównaniu z energiami koniecznymi do utworzenia wytrąceń w innych substancjach (np.: ZnS, CdS, CuJ) są to energie wyjątkowo niskie. Wytrącenie srebra w *AgHal* zachodzi także w przypadku przepływu prądu przez te substancje (srebro elektrolityczne) oraz pod wpływem deformacji plastycznej. Stwierdzono ponadto, że deformacja plastyczna i związane z nią dyslokacje w sieci stanowią „zarodzie“, na których następuje wytrącenie srebra.

Badania przeprowadzone przez Hedgessa i Mitchella [11] dostarczają bezpośrednich dowodów na to, że srebro wytrąca się wzdłuż dyslokacji na krawędziach substruktury polihedralnej halogenków srebra. Odkładanie się metalicznego srebra w czystych kryształach *AgHal* tłumaczy teoria Gurneya-Motta podana w 1938 r. ([12], a także [9]). Zgodnie z tą teorią naświetlenie halogenku srebra w pasmie absorpcji podstawowej tworzy swobodny elektron i dziurę, której ruchliwość jest znacznie mniejsza od ruchliwości elektronu. Poruszający się w pasmie przewodnictwa elektron zostaje w końcu schwytyany przez głęboką pułapkę (~ 1 eV), którą tworzy wolny atom srebra znajdujący się w sieci. Trzeba w tym miejscu zaznaczyć, że centrum pułapkujące elektron jest jednym z najbardziej dyskutowanych założeń teorii Motta-Gurneya. Spuławkowany elektron wytwarza pole kulombowskie, które zostaje zneutralizowane przez ruch jonów międzywęzłowego srebra, dając w rezultacie wzrost ziarna srebra. Podstawowym założeniem tej teorii jest to, że ruchliwość międzywęzłowego srebra jest znacznie większa od ruchliwości dziur, które mogłyby ewentualnie rekombinować z elektronem. Warto przy tym zaznaczyć, że Mott i Gurney opracowując swą teorię wytrącania srebra nie znali ruchliwości dziur w tych związkach. Nowsze badania, o których będziemy mówili w następnych rozdziałach, potwierdzają ich założenia.

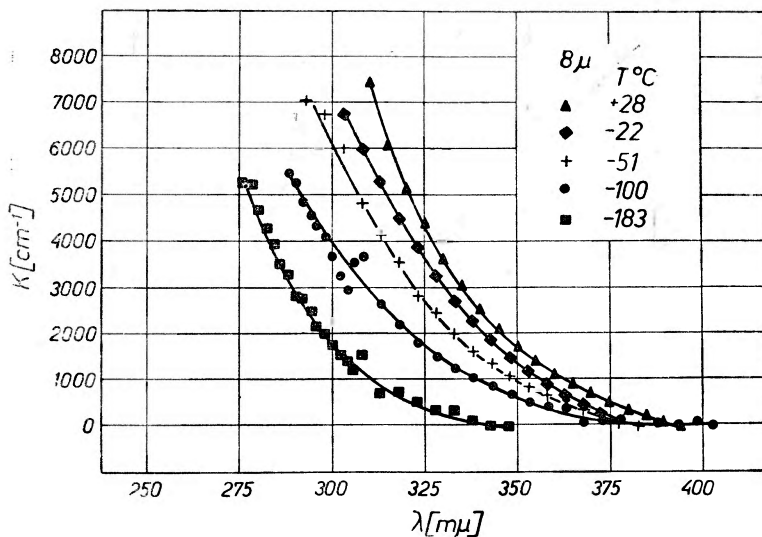
Teoria tworzenia się utajonego obrazu podana przez Mitchella dotyczy w zasadzie oddziaływania elektronów i dziur na grupę atomów lub molekuł wprowadzonych do *AgHal* w wyniku procesu uczulenia. Podstawowym założeniem teorii Mitchella jest istnienie w sieci *AgHal* pewnej ilości separowanych atomów srebra i braku odpowiadającej im ilości atomów bromu lub chloru. Pozwala to uniknąć trudności związanych z wyjaśnieniem procesu usunięcia atomów halogenu z wnętrza sieci krystalicznej w czasie tworzenia się obrazu utajonego. Przy tych założeniach teoria Mitchella jest raczej teorią przemieszczenia (w czasie naświetlania) nadmiarowych atomów srebra w chemicznie

aktywowanych ziarnach niż teorią fotolizy $AgHal$. Pomimo tego, iż teoria Mitchella dotyczy głównie drobnokrystalicznych haloidków srebra lub ich powierzchni, pewne założenia zdecydowanie różne od teorii Gurneya-Motta są przedmiotem ciągłe trwających badań i dyskusji.

W zakończeniu warto zwrócić uwagę na następujący fakt, że jeśli w sieci $AgHal$ istnieją rzeczywiście wytrącenia metalicznego srebra o tej wielkości, że możemy traktować je jako oddzielną fazę, to w szeregu zjawisk elektrycznych i optycznych (efekt Herschla, fotoprzewodnictwo, elektroluminescencja) trzeba uwzględnić fakt, że praca wyjścia elektronu ze srebra do $AgCl$ jest mniejsza od przerwy energetycznej i wynosi ok. 1,1 eV [14].

IV. Absorpcja

Zależność współczynnika absorpcji od długości fali światła pozwala dla całego szeregu substancji półprzewodnikowych ustalić przerwę energetyczną, którą przyporządkujemy energii odpowiadającej skrajowi pasma absorpcji



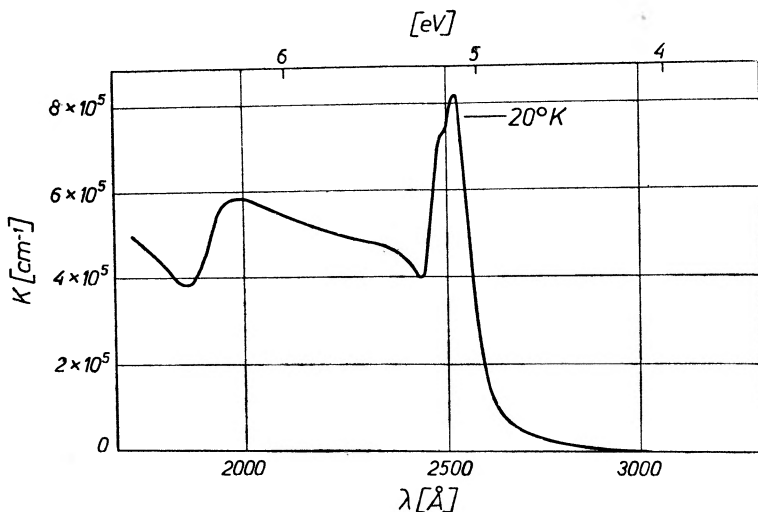
Rys. 3. Zależność współczynnika absorpcji $AgCl$ od długości fali i temperatury [17]

podstawowej danej substancji. Czynnikiem dodatkowym, który ułatwia określenie skraju pasma absorpcji, jest struktura ekscytonowa występująca w tym obszarze widma. Z taką sytuacją spotykamy się np. w pomiarach absorpcji halogenków metali alkalicznych.

Skraj absorpcji obserwowany w $AgHal$ [17] posiada zupełnie odmienny charakter od tego, który obserwowano dla $Alk.Hal$. Cechą charakterystyczną absorpcji omawianych w tym artykule substancji jest długi „ogon“ absorpcji normalnie nie obserwowany w tych rozmiarach przy badaniu innych kryształów (rys. 3,4). Pomiar przeprowadzone przez Aline [17] dla $AgCl$ wskazują

na to, że absorpcja w tym obszarze jest związana z istnieniem pewnych poziomów pośrednich leżących w pobliżu pasma przewodnictwa. Przebieg zależności współczynnika absorpcji od długości fali obserwowany przez Mosera i Urbacha [23] oraz własne obserwacje skłaniają P. G. Aline do przypuszczenia, że nawet kwant światła o energii ok. 4,6 eV (2700 Å), pomimo iż jest związany z bardzo dużym współczynnikiem absorpcji o wartości $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, nie powoduje przejścia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, a jedynie do pewnych poziomów pośrednich.

Ta dość nieoczekiwana zależność absorpcji od długości fali światła była wielokrotnie badana w warunkach, które pozwalają wykluczyć maskujący



Rys. 4. Zależność współczynnika absorpcji AgCl od długości fali w 20°C w krótkofalowej części widma [20], [69]

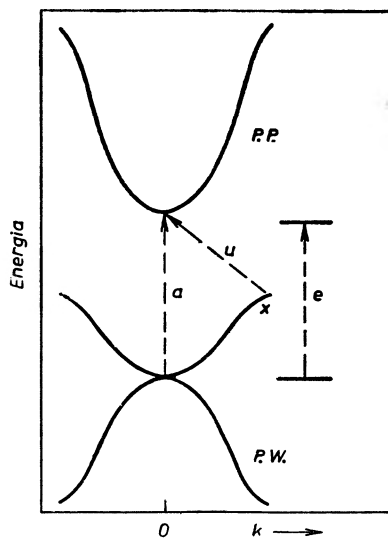
wpływ domieszek lub brak stechiometrii [17]—[25]. Z powodu dużych współczynników absorpcji (10^6 cm^{-1}) najtrudniejsze były pomiary absorpcji w krótkofalowej części widma; wykonali je Okomoto [20] i Tutihasi [21] aż do 1850 Å (rys. 4).

W 1951 r. ukazał się obszerny artykuł przeglądowy Seitza [10], w którym autor rozważa m. in. przyczyny mogące powodować niezwykle silne poszerzenie skraju pasma absorpcji obserwowane w halogenkach srebra. Rozważania oparte są na założeniu, że maksimum obserwowane w absorpcji w okolicy 2500 Å wywołane jest przez absorpcję ekscytonową, co z kolei związane jest z przyjęciem założenia o przerwie energii wzbronionej równej około 5 eV. Według Seitza istnieją dwie alternatywne możliwości wyjaśnienia poszerzenia pasma ekscytonowego.

Pierwszą z nich mogą być przejścia między poziomami $4d^{10}$ i $4d^9 5s$ jonu Ag, które, jak wskazują szacunkowe obliczenia, leżą w pobliżu obszaru energii wzbronionych $AgHal$. Energia związana z tym przejściem wynosi ok. 5 eV

i może być wewnątrz kryształu nieco niższa z powodu oddziaływania z siecią (większy promień jonu Ag^+ w stanie wzbudzonym). Rozważane przejście w jonie swobodnym jest przejściem zakazanym, jednak może stać się dozwolone w kryształach, jeśli jon Ag^+ będzie znajdował się w pobliżu dyslokacji lub w położeniach o symetrii tetraedrycznej.

Innym możliwym wytłumaczeniem poszerzenia pasma absorpcji podstawowej jest uwzględnienie w rozważaniach przejść skośnych przy pewnych założeniach dotyczących przebiegu i kształtu pasma walencyjnego i przewodnictwa (rys. 5). W tym celu Seitz zakłada istnienie szerokiego (względem



Rys. 5. Schemat pasma przewodnictwa i walencyjnego proponowany przez F. Seitz'a w celu wyjaśnienia poszerzenia skraju pasma absorpcji w AgHal . Oznaczenia: a — przejście proste, u — przejście skośne, e — najniższe dozwolone przejście ekscytonu (prostego) [10]

energii) pasma walencyjnego, w którym poziomy energii rosną ze wzrostem k (wektor falowy sieci) przynajmniej w jednym kierunku przestrzeni. W tej sytuacji skośne przejście wymaga energii mniejszej niż przejście proste. Przejścia skośne w kryształach są zakazane, zakazany jest również rozpad ekscytonu, w którym elektron posiadałby zerową liczbę falową, a dziura liczbę odpowiadającą skrajowi pasma. Jednakże obecność defektów w sieci krystalicznej zezwala na przełamanie reguł wyboru związanych z liczbą falową elektronu i dziury.

Ponieważ wiadomo, że ilość defektów „naturalnych“ (znajdujących się w równowadze termicznej), która jest charakterystyczna dla sieci krystalicznej halogenków srebra jest duża, wydaje się, że poszerzenie pasma absorpcji zostaje w ten sposób wyjaśnione tym bardziej, że wykonane w ostatnich latach obliczenia kształtu pasm energetycznych AgHal popierają założenia modelu Seitz'a [70], [71]. Istnieje jednak wątpliwość czy defekty, które czynimy od-

powiedzialnymi za długi „ogon“ absorpcji podstawowej, są defektami Frenkla. Jeśli bowiem w każdej temperaturze osiągnięta zostaje równowaga termodynamiczna sieci, to ilość defektów będzie zbyt mała, by wyjaśnić natężenie absorpcji już w temperaturze pokojowej. Ponadto absorpcja powinna silnie zależeć od temperatury, czego nie potwierdzają obserwacje. Ponieważ jest pewne, że defekty Frenkla osiągają równowagę w bardzo krótkim czasie w temperaturach bliskich temperaturze pokojowej, Seitz postuluje istnienie w halogenkach srebra defektów Schottky'ego w ilości mniejszej od defektów Frenkla, tak że w eksperymentach mających na celu ich bezpośrednią obserwację są trudne do wykrycia [8], niemniej jednak zaczynają odgrywać rolę wraz z obniżeniem temperatury, ponieważ prawdopodobieństwo „zamrożenia“ defektu Schottky'ego w sieci krystalicznej jest znacznie większe od prawdopodobieństwa „zamrożenia“ defektu Frenkla.

Obliczenia przeprowadzone przez Seitz'a wskazują na wyjątkową efektywność dyslokacji w przełamaniu reguły wyboru rozważanego przez nas przejścia. Jako przykład można przytoczyć fakt, że 10^{13} pierścieni dyslokacyjnych w 1 cm^3 , z których każdy ma średnicę 2000 stałych sieci (jest to liczba dyslokacji, którą można przyjąć dla AgCl), będzie wywierało taki sam wpływ na poszerzenie pasma absorpcji jak umieszczenie w sieci około 0,1% obcych atomów.

Nowsze badania, których celem było określenie struktury pasm AgCl i AgBr, omawia Brown [19]. Pomiary magnetooporu w zależności od kąta pomiędzy osią kryształu a kierunkiem pola magnetycznego prowadzą do wniosku, że pasmo przewodnictwa jest pasmem prostym i posiada standardowy kształt opisany zależnością:

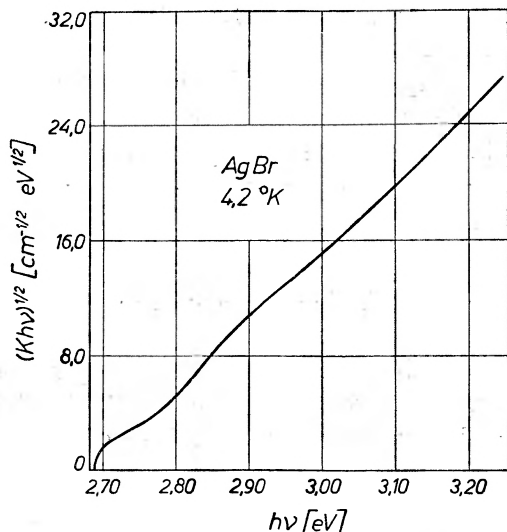
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

z minimum dla $k = 0$.

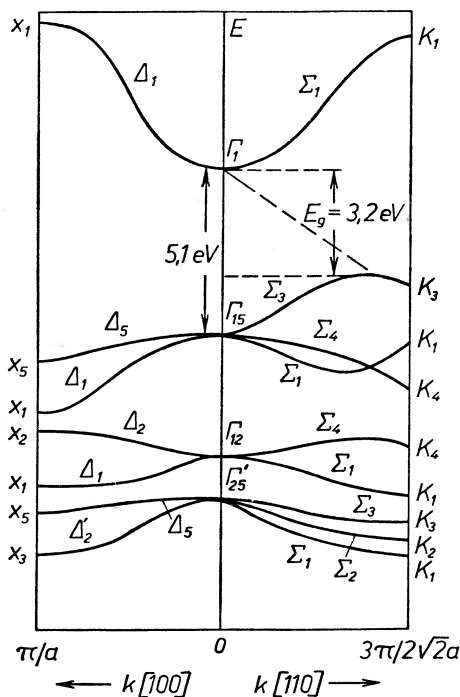
Ciekawe są wyniki badań absorpcji kryształów AgCl i AgBr w bardzo niskich temperaturach ($4,2^\circ\text{K}$). Analiza tych rezultatów prowadzi do wniosku, że skraj pasma absorpcji jest wynikiem skośnych przejść ekscytonowych związanych z emisją fononów. Zależność współczynnika absorpcji — K dla AgBr od energii kwantu wyrażona jest przez formułę

$$(Kh\nu)^{1/2} \sim h\nu,$$

co jest zgodne z teoretycznymi przewidywaniami dla przejścia skośnego z emisją fononu. Obserwowane w doświadczeniu słabo zarysowane maksima można przyporządkować skośnym stanom ekscytonowym: pierwszemu 2,72 eV i drugiemu 2,85 eV (rys. 6). Przy założeniu wodoropodobnego modelu ekscytonu uzyskuje się efektywną masę elektronu zgodną z innymi badaniami ($m^* \approx 0,27m_e$). Wyniki uzyskane z badań kryształów AgCl potwierdzają powyższe założenia, chociaż obserwowana struktura absorpcji jest bardziej skomplikowana i można podejrzewać udział procesu dwufononowego. Silne maksimum absorpcji w dalekim ultrafiolecie można przypisać wertykalnemu przejściu elektronu z wierzchołka pasma walencyjnego z utworzeniem prostego ekscytonu.



Rys. 6. Skraj pasma absorpcji AgBr w temp. 4,2°K [19]



Rys. 7. Struktura pasm AgCl proponowana przez Browna [19]. Stan $p\Gamma_{15}$ jest związany z jonem Cl^- i leży powyżej stanów d jonu Ag^+ Γ_{25} i Γ_{12} . Rysunek ukazuje zależność energii w dwóch kierunkach przestrzeni wektora k [100] i [110]

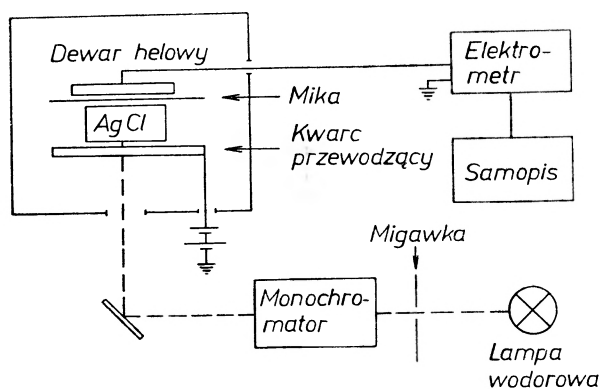
Na podstawie szeregu badań nad AgHal , z których część omówiono wyżej, oraz wniosków, które płyną z teoretycznych rozważań Cassella [27] nad strukturą pasm w NaCl i Howlanda [26] nad strukturą KCl , Brown proponuje następujący schemat pasm w AgCl — rys. 7. Na tym schemacie pasmo

walencyjne odpowiada stanom $3p\text{ Cl}^-$. Dwa niższe pasma związane są ze stanami $4d$ jonu Ag^+ . Kształt pasm wzięto z przytoczonych już prac teoretycznych, a wartości energii są wynikiem eksperymentów.

W zakończeniu trzeba zaznaczyć, że w omawianym tu artykule Brown pominął prawie zupełnie rolę, którą mogą odgrywać defekty w zjawisku absorpcji, i przypisuje im jedynie pewne znaczenie w zjawiskach związanych z fotoprzewodnictwem.

V. Fotoprzewodnictwo

W niskich temperaturach zanika przewodnictwo jonowe i staje się możliwy pomiar fotoprądu. Już w pierwszych badaniach [28], [29], [30] ustalono, że fotoprąd zostaje wzbudzony przez kwanty, których najniższa energia odpo-



Rys. 8. Schemat układu do pomiaru fotoprzewodnictwa stosowany przez van Heyningena i Browna [15]

wiada skrajowi pasma absorpcji (w AgCl 3900 \AA), a wydajność kwantowa (tzn. stosunek ilości utworzonych elektronów do zaabsorbowanych kwantów światła) jest bardzo duża i wynosi wg pomiarów Lehfelda z 1935 r. [30] 0,53 na skraju pasma, 0,22 w okolicy 2500 \AA dla AgCl , a dla AgBr odpowiednio 0,61 i 0,17. Wyniki badań wskazywały, że prąd jest głównie związany z ruchem elektronów.

W 1958 r. ukazała się praca autorów van Heyningena i Browna, którzy od wielu lat zajmowali się badaniem własności AgHal , poświęcona fotoprzewodnictwu AgCl . Omówimy dokładniej metodę pomiaru i rezultaty uzyskane przez tych autorów [15].

Pomiar fotoprzewodnictwa prowadzono w układzie, którego schemat przedstawia rys. 8. W celu wyeliminowania wpływu ładunku przestrzennego na pomiary stosowano impulsy światła o możliwie niskim natężeniu oraz elektrodę blokującą z warstwą izolatora. Używano kryształów o najwyższej czystości [31], [32].

Założmy, że brak jest ładunku przestrzennego w badanej próbce AgCl i że pole wewnątrz kryształu spełnia zależność:

$$E = \frac{V}{l} \quad (5.1)$$

V — napięcie, l — grubość kryształu.

Jeżeli impuls światła w chwili t_0 uwalnia n_0 elektronów, to ich liczba będzie maleć wraz z czasem w wyniku pułapkowania zgodnie z zależnością:

$$n = n_0 e^{-t/\tau} \quad (5.2)$$

gdzie:

$$\tau = (N_t \sigma U)^{-1} \quad (5.3)$$

τ — czas życia elektronów w pasmie przewodnictwa (p. p.), N_t — gęstość pułapek, σ — przekrój czynny, U — termiczna prędkość elektronów.

Jeżeli wprowadzimy pojęcie ruchliwości (p. rozdz. VI) określone przez:

$$\mu = \frac{v}{E},$$

gdzie: v — przeciętna prędkość elektronu w polu E (znacznie niższa od termicznej), to możemy zapisać, że przeciętny zasięg elektronów (range, Schubweg) w kryształach wynosi:

$$w = \mu E \tau, \quad (5.4)$$

a odległość, którą przejdzie elektron:

$$x = \mu E t;$$

można wobec tego zapisać równanie (5.2) w formie:

$$n(x) = n_0 e^{-x/w}. \quad (5.5)$$

Nateżenie światła, które wzbudza elektrony do p. p., maleje wraz z odległością x od brzegu kryształu w sposób:

$$I = I_0 e^{-Kx},$$

K — współczynnik absorpcji,

ponadto ilość fotonów przechodzących w głąb próbki jest zmniejszona przez odbicie, określone przez wielkość R . Przy uwzględnieniu tych zależności liczba fotonów zaabsorbowanych w warstwie x , $x + dx$ wynosi:

$$dN = -KN_0(1-R)e^{-Kx} dx \quad (5.6)$$

N_0 — ilość fotonów padających na powierzchnię kryształu. Jeśli teraz zdefiniujemy wydajność kwantową jako stosunek:

$$\eta = \frac{dn}{dN}, \quad (5.7)$$

gdzie dn jest ilością elektronów tworzących się w warstwie x , $x+dx$, w wyniku absorpcji dN fotonów, to:

$$dn = -K\eta N_0(1-R)e^{-Kx}dx. \quad (5.8)$$

Zauważmy teraz, że jeśli Δn elektronów uwolnionych w pewnej odległości x od elektrody przejdzie odcinek $x'-x$ w kierunku pola zewnętrznego, to elektrometr zarejestruje ładunek określony równaniem:

$$q = \frac{\Delta ne(x'-x)}{l}. \quad (5.9)$$

W przypadku, który rozważamy, część elektronów w czasie przepływu przez próbkę jest pułapkowana; w celu uwzględnienia tego procesu podzielmy elektrony na dwie frakcje: w pierwszej frakcji znajdzie się ta część $\Delta n'$ z grupy Δn elektronów utworzonych w warstwie x , $x+dx$, która zostanie spułapkowana w warstwie dalszej x' , $x'+dx'$. Ilość elektronów Δn maleje wraz z odległością zgodnie z równaniem (analogicznym do 5.5)

$$d(\Delta n) = -\frac{\Delta n}{w} \exp \frac{x-x'}{w} dx'; \quad x' > x. \quad (5.10)$$

Ponieważ interesuje nas sumaryczny iloczyn drogi przebytej przez elektrony przez ich ilość (patrz 5.9), obliczymy następującą całość:

$$\Delta X_1 = \int_x^l (x-x')d(\Delta n) = w\Delta n \left[1 - \frac{l-x+w}{w} \exp \left(-\frac{l-x}{w} \right) \right], \quad (5.11)$$

która odzwierciedla wkład ruchu pułapkowanych elektronów do ładunku, który mierzy elektrometr.

Wkład elektronów, które po utworzeniu w warstwie x , $x+dx$ dojdą nie pułapkowane do anody, jest równy:

$$\Delta X_2 = \Delta n(l-x) \exp \left(-\frac{l-x}{w} \right). \quad (5.12)$$

Ponieważ n , tzn. ilość elektronów utworzonych w warstwie x , określona jest równaniem (5.8), można tę wartość podstawić do równań (5.11) i (5.12) i wyliczyć całość z sumy $X = X_1 + X_2$ uwzględniając w ten sposób wkład obu frakcji elektronów.

$$X = \int_0^l \left\{ w \left[1 - \frac{l-x+w}{w} e^{x-l/w} \right] + (l-x) e^{x-l/w} \right\} K\eta N_0(1-R) e^{-Kx} dx$$

$$X = \eta N_0(1-R) w \left[1 - \frac{1}{1-Kw} e^{-Kl} + \frac{Kw}{1-Kw} e^{-lw} \right]. \quad (5.13)$$

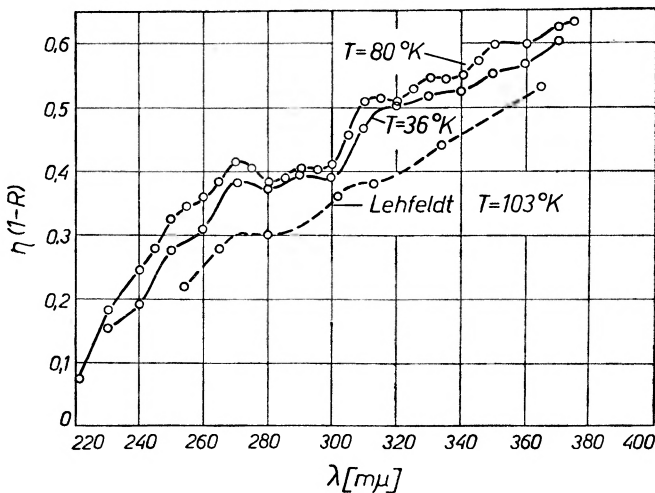
Ponieważ z (5.9) wynika, że ładunek Q_p , który zarejestruje elektrometr, jest równy

$$Q_p = \frac{eX}{l} \quad (5.14)$$

można zapisać:

$$Q_p = e\eta N_0(1-R) \frac{w}{l} \left[1 - \frac{e^{-Kl}}{1-Kw} + \frac{Kw}{1-Kw} e^{-l/w} \right]. \quad (5.15)$$

Powyższa zależność dotyczy tzw. prostego kierunku pola, tzn. oświetlona jest strona kryształu odpowiadająca katodzie i przy jej wyprowadzeniu zakładaliśmy, że tylko elektrony są ruchliwe. Zupełnie analogiczne rozważania



Rys. 9. Zależność wydajności kwantowej tworzenia fotoelektronów od długości fali światła wzbudzającego dla AgCl [15]

pozwalają określić Q_w dla odwrotnego kierunku pola. Okazuje się, że jeśli spełnimy następujące warunki $Kl \gg 0$ (silna absorpcja, gruby kryształ) oraz $l/w \gg 0$, to

$$\frac{Q_p}{Q_w} \approx Kw + 1, \quad (5.16)$$

co pozwala przy znanym K — współczynniku absorpcji wyznaczyć w i wobec tego można eksperymentalnie uzyskać wartość 00 . Warto zauważyć, że w można określić z pomiarów zupełnie innego typu, np.: ruchliwości (rozdz. VI).

Jednym z zasadniczych wyników pomiarów van Heyningena i Browna jest określenie wydajności kwantowej fotoelektronów w zależności od długości fali światła wzbudzającego. Przebieg tej zależności przedstawia rys. 9 w obszarze od 2000 do 4000 Å. Zwraca uwagę wysoka wydajność kwantowa tworzenia fotoelektronów w pasmie absorpcji podstawowej oraz, co jest zaskakujące, w części widma odpowiadającej długofalowemu ogonowi absorpcji.

Ponadto obserwacje przeprowadzone przez tych autorów, chociaż nie wykonano szczegółowych pomiarów, pozwalają im stwierdzić, że nie ma zasadniczych zmian w wydajności kwantowej wraz ze zmianą temperatury w zakresie 6,5 do 80°K. Stwierdzono silne zmniejszenie się zasięgu elektronów wraz z obniżeniem temperatury ($w_0 = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ w 80°K, $3,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}$ w 6,5°K), co wskazuje na istotną rolę pułapkowania. Elektryczne krzywe jarzenia zbadane przez autorów ujawniają pułapki o energiach od 0,03 do 0,55 eV, przy czym pomiar głębszych pułapek przy pomocy tej metody nie jest możliwy ze względu na zjawisko przewodnictwa jonowego. Gęstość pułapek silnie zależy od termicznej obróbki kryształu.

Wraz ze wzrostem energii kwantu, a więc i współczynnika absorpcji, maleje wydajność kwantowa. Fakt ten pozwala przypuszczać, że odpowiedzialne za to zjawisko są defekty na powierzchni kryształu. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w pomiarach fotoprzewodnictwa AgCl przeprowadzonych przez Tippinsa w temperaturze 2°K. Tippins stwierdził, że maksimum fotoprądu położone na skraju absorpcji silnie zależy od obróbki kryształu [19].

Na podstawie omówionych wyżej wyników badań nad fotoprzewodnictwem można przypuszczać, że ekscytyny tworzące się w wyniku absorpcji światła na skraju pasma absorpcji są nietrwałe i ulegają dysocjacji. Być może, że dysocjacja zachodzi w wyniku oddziaływania z defektem, zwraca jednak uwagę duża wydajność kwantowa, która musi się wiązać z dużym prawdopodobieństwem takiego procesu. W chwili obecnej brak jest teoretycznego ujęcia tego problemu [10].

VI. Ruchliwość elektronów i dziur

Ruchliwość elektronu lub dziury w ciele stałym określa się jako stosunek prędkości nośnika prądu wzdłuż kierunku działającego pola elektrycznego do natężenia pola.

Można wyróżnić pewne typy ruchliwości, którą wyznaczamy w poszczególnych pomiarach.

1. Ruchliwość związana z przepływem nośników ładunku wzdłuż kierunku pola w rzeczywistej sieci kryształu oznaczana jest przez μ_D (drift mobility). Znanych jest kilka metod pozwalających określić μ_D . Typowym przykładem może być metoda stosowana przez Browna (crystal counter techniques) [34] lub też w swojej zasadzie podobna metoda van Heyningena [40]. W najgrubszym zarysie idea tych pomiarów polega na zmierzeniu czasu, w którym nośniki utworzone na powierzchni kryształu przejdą w określonym polu elektrycznym przez cały kryształ. Haynes i Shockley opracowali metodę pomiaru, w której wykorzystuje się specyficzną własność *AgHal* — tworzenie się wytrąceń srebra pod wpływem zaabsorbowanego światła [33].

2. Ruchliwość mikroskopowa — μ_m określa ruchliwość pojedynczego elektronu w pasmie przewodnictwa (lub dziury w pasmie walencyjnym). W wypadku,

gdy nie ma procesu pułapkowania, $\mu_m = \mu_D$, jeśli zaś pułapkowania nie można pominąć, to pomiędzy μ_m a μ_D istnieje prosta relacja

$$\mu_D = \mu \left(1 + \frac{\tau_g}{\tau_t} \right)^{-1}$$

na podstawie której można określić stosunek τ_g/τ_t , tzn.: stosunek czasu, w ciągu którego elektron znajduje się w pułapce, do czasu, w którym pozostaje w stanie swobodnym.

3. Ruchliwość Halla — określana jest w pomiarach efektu Halla jako $\mu_H = \sigma R_H$, gdzie σ — przewodnictwo próbki, R_H — stała Halla. Można jednak tak przeprowadzić pomiary, aby nie było konieczne wyznaczenie σ [35]. Dodatkową informacją, którą uzyskuje się z tych pomiarów, jest określenie znaku nośników prądu decydujących o przewodnictwie próbki. Związek μ_H i μ_m zależny jest od struktury pasm i mechanizmu rozpraszania elektronów. W wypadku, gdy elektrony przewodnictwa są rozpraszane przez drgania akustyczne $m = \frac{8}{3\pi} \mu_H$, jeśli zaś elektrony są rozpraszane przez drgania optyczne sieci $\mu_m = \mu_H$.

Mechanizm, który rządzi rozpraszaniem, można określić na podstawie zależności ruchliwości od temperatury. Zależności te są bowiem różne dla obu mechanizmów i opisują je równania:

$$\begin{aligned} \mu_A &\sim T^{-3/2} && \text{(drgania akustyczne)} \\ \mu_{\text{opt}} &\sim e^{-\Theta/T} - 1 && \text{(drgania optyczne)} \end{aligned}$$

Θ — temperatura Debaya.

W obszarze temperatur pośrednich ruchliwość jest opisana równaniem

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\text{opt}}} + \frac{1}{\mu_A}.$$

Przy okazji omawiania fotoprzewodnictwa wprowadziliśmy pojęcie zasięgu elektronów. Prosta zależność

$$w = \mu_D E \tau$$

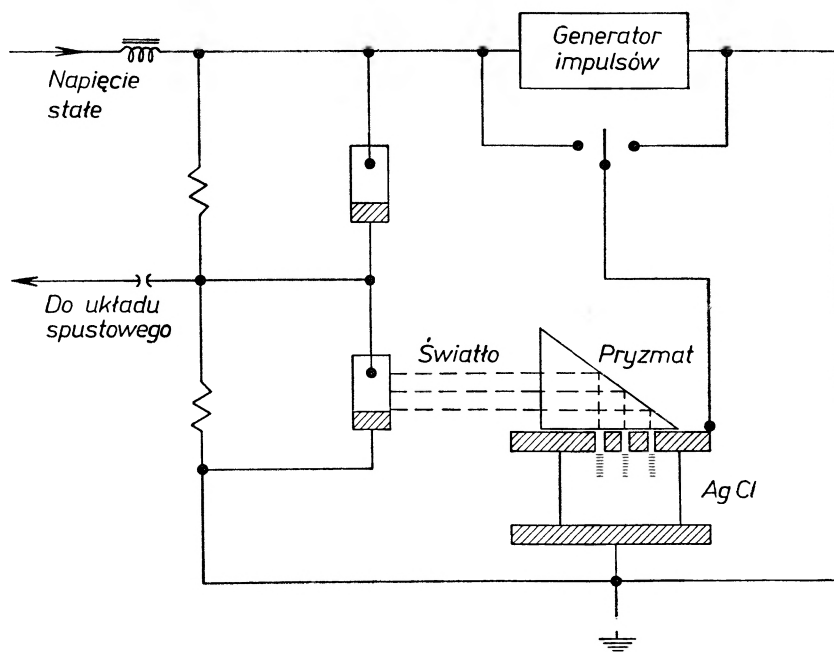
wiąże zasięg z ruchliwością przepływu i czasem życia elektronów w pasmie przewodnictwa. Ponieważ można eksperymentalnie określić μ_D i w [15], [34], [40], uzyskujemy wartość τ , która jest bezpośrednio związana z gęstością pułapek następującą zależnością:

$$\tau = \frac{1}{N_t \sigma U},$$

gdzie: N_t — gęstość pułapek, σ — przekrój czynny, U — średnia prędkość termiczna elektronów.

Z powyższej zależności można określić wartość $N_t \sigma$ — co w wielu przypadkach pozwala przy pomocy dodatkowych pomiarów określić rodzaj pułapki.

W 1951 r. Haynes i Shockley zmierzili ruchliwość w AgCl w obszarze temperatur 200—400°K. Zasadę pomiarów przedstawia rys. 10. Kryształ AgCl umieszcza się pomiędzy elektrodami, z których jedna posiada szczeliny służące do oświetlenia kryształu światłem impulsowym. Impuls światła jest zsynchronizowany z impulsem napięcia na elektrodach. Tworzące się fotoelektrony przesuwają się w polu na odległość proporcjonalną do ich ruchliwości i natężenia pola w kryształach oraz czasu trwania impulsu. Po równoczesnym wyłączeniu napięcia i oświetlenia fotoelektrony ulegają spulapkowaniu w pobliżu

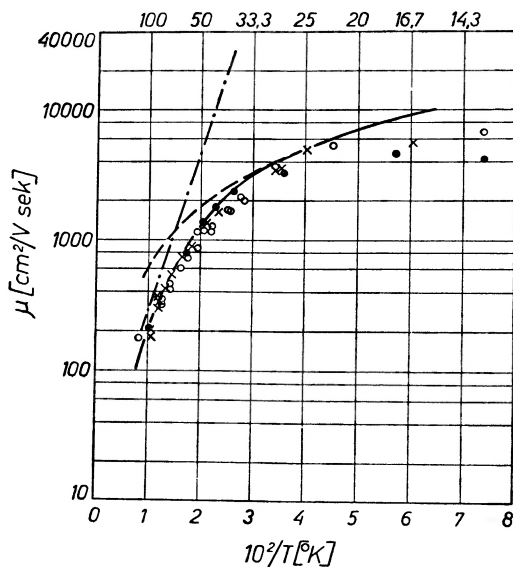


Rys. 10. Schemat układu stosowanego przez Haynesa i Shockleya do pomiaru ruchliwości elektronów w AgCl [33]

miejsca, do którego dotarły. Wielokrotne powtórzenie tego procesu daje widoczne zaczernienie, którego granica określa drogę, którą przebywa elektron w czasie trwania impulsu napięcia. Pomiarzy oparte na tej zasadzie pozwoliły autorom wyznaczyć zależność μ_D od temperatury w obszarze 200—400°K oraz określić $\mu_H = 51 \frac{\text{cm}^2}{\text{V sek}}$ w temp. 300°K ($\mu_D = 49,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{V sek}}$). Ponieważ zasięg fotoelektronu w polu o natężeniu $3,2 \times 10^3 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ wynosił 1,5 cm, więc średni czas życia w stanie swobodnym $\tau = 10 \mu\text{s}$.

Od roku 1951, w którym ukazał się artykuł Haynesa i Shockleya, wykonano szereg prac poświęconych ruchliwości elektronów i dziur [34]—[45]. Z tych badań wynika zasadniczy wniosek — w przewodnictwie AgCl i AgBr

biorą udział głównie elektrony, a duża ruchliwość i zasięg elektronów maskuje udział dziur w przewodnictwie prądu. Zależność ruchliwości (z pomiarów efektu Halla) od temperatury w AgCl w obszarze 10—100°K ilustruje wykres z pracy Browna i Kobayashi [35] (rys. 11). Jest to obszar temperatur, w którym ulega zmianie mechanizm rozpraszania. Poniżej 50°K rozpraszanie zachodzi na drganiach akustycznych, przechodząc w najniższych temperaturach ($\sim 10^\circ\text{K}$) w rozpraszanie na domieszkach. W wyższych temperaturach za roz-



Rys. 11. Zależność μ_H od temperatury dla AgCl [35]

○ — H 342 — 196 b, ● — XVIII₃, × — XXII₃, - · - · $\mu_0 = 16,5 (e^{280/T} - 1)$,
 - - - $\mu_A = 6,25 \times 10^5 T^{-3/2}$, — $\mu = \frac{\mu_0 \mu_A}{\mu_0 + \mu_A}$

praszanie elektronów odpowiedzialne są drgania optyczne. Wyniki eksperymentalne można opisać zależnością:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\text{opt}}} + \frac{1}{\mu_A}$$

$$\mu_{\text{opt}} = C e^{280/T} - 1 \quad \mu_A = A T^{-3/2},$$

w których stałe (mianowane) $C = 16,5$ i $A = 6,25 \times 10^5$ są zgodne z bardziej szczegółowymi rozważaniami teoretycznymi. Wartość $\Theta = 280^\circ\text{K}$ dla AgCl wzięto z pomiarów innego typu.

Niejednokrotnie próbowano zmierzyć ruchliwość dziur w AgCl. Z pomiarów van Heyningena i Browna wynika, że w 80°K zasięg dziur w AgCl jest wyjątkowo mały; oszacowano, że

$$\frac{w^h}{w^e} < 8,6 \times 10^{-6}.$$

Jednostkowy zasięg elektronów w 80°K określony jako w/E zmienia się wraz z próbką i sposobem wygrzewania w zakresie od $1,5 \times 10^{-6}$ do $1 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{V}}$.

Ruchliwość elektronów w AgBr jest tego samego rzędu jak ruchliwość w AgCl. Aby jednak wytłumaczyć zależność ruchliwości elektronów od temperatury, konieczne są bardziej skomplikowane rozważania [37] nie zmieniające jednak zasadniczego obrazu zjawiska.

Warto w tym miejscu zauważyć, że w czystych kryształach AgBr udało się zmierzyć ruchliwość Halla [41] i μ_D [42] dla dziur.

Wyniki pracy Ahrenkiela i van Heyningena [42] wskazują na to, że ruchliwość przepływu dziur w AgBr rośnie przy obniżaniu temperatury w obszarze 300°K do 250°K i następnie gwałtownie spada. Ustalono, że spadek ruchliwości dziur w niskich temperaturach jest związany z pułapkami o dużym przekroju czynnym 10^{-10} cm^2 i małej gęstości pułapek $\sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Zauważmy, że tak duży przekrój czynny może być związany z defektami posiadającymi ładunek elektryczny. Maksymalna ruchliwość μ_H leży w okolicy 250°K i wynosi $1,5 \frac{\text{cm}^2}{\text{V sek}}$ (wynik ten jest zgodny z rezultatami wielu innych pomiarów prowadzonych różnymi metodami [41], [42]—[45], [39]). Pomiar tak małej ruchliwości był możliwy dzięki temu, że niektóre z kryształów wykazywały czas życia dziur większy od 50 μsek .

Interesujące są obserwacje, które dotyczą charakteru pułapek dziurowych w AgBr. Ahrenkiel i van Heyningen stwierdzili, że czas życia dziur w AgBr rośnie wraz z upływem czasu od ostatniego wygrzania kryształu. Zupełnie analogiczne zależności obserwował Burnham i Moser [16] w badaniach rezonansu spinowego i absorpcji optycznej w kryształach $\text{AgCl} + \text{Cu}^{2+}$. Okazało się, że sygnał rezonansowy odpowiadający Cu^{2+} nie jest stabilny i zanika ze stałą czasową ~ 20 godzin. Krótkotrwałe wygrzanie kryształu w 130°C lub poddanie kryształu mechanicznemu napięciu przywracało sygnał, który jednak zanikał ponownie z tą samą stałą czasową. Podobne zależności obserwuje się w absorpcji charakterystycznej dla Cu^{2+} w AgCl [18]. Sygnał stabilny można uzyskać tylko w wypadku starannego wygrzania w wysokich temperaturach, które usuwa wszystkie napięcia z kryształu.

Wyniki tych doświadczeń można wyjaśnić następująco. Jony Cu^{2+} rozproszone w sieci są wychwytywane przez defekty dając w rezultacie wytrącenia, których własności są zupełnie inne od własności pojedynczego jonu umieszczonego w sieci. Wygrzanie kryształu lub poddanie go mechanicznemu napięciu powoduje ponowne rozszanie jonów Cu^{2+} w sieci oraz regeneruje sygnał ESR i absorpcję charakterystyczną dla jonu. Podobna zależność czasu życia dziur w AgBr od wygrzania kryształu lub poddania go napięciu mechanicznemu skłania do przyjęcia analogicznego mechanizmu.

Rozsiane w sieci AgBr defekty punktowe stanowiące pułapki dziurowe są wychwytywane przez dyslokacje. Defekty, które są efektywnymi pułapkami dziurowymi wtedy, gdy są rozrzucone w sieci, mogą stać się względnie nie-

efektywne w momencie, gdy zostaną zlokalizowane w obszarze dyslokacji. Zasadniczą przyczyną tłumaczącą zmniejszenie się efektywności skupiska pułapek na dyslokacji może być wzajemna kompensacja ładunku między pułapkami i dyslokacją.

Jak wynika z poprzednich rozważań, pomiary ruchliwości w AgCl i AgBr pozwoliły nie tylko ocenić udział nośników w przewodnictwie, ale dostarczyły wielu informacji o naturze pułapek i ich gęstości. Badania te wykazują, że w niskich temperaturach zasięg elektronów jest nieporównywalnie większy od zasięgu dziur zarówno w AgCl, jak i w AgBr. Jest to jeden z ważniejszych wyników tych badań, pozwala bowiem w wielu zjawiskach w AgHal rozważać tylko ruch elektronów (np. fotoprzewodnictwo, elektroluminescencja, fotoliza).

VII. Luminescencja

W latach 1939—1940 Meidinger opublikował dane dotyczące fluorescencji zawieszin AgHal w żelatynie [47], zaś Randall na podstawie obserwacji luminescencji AgCl w 77°K wyraził przypuszczenie, że emisja światła z AgHal związana jest z domieszkami w tych substancjach [48].

A. Fotoluminescencja

Pierwsze bardziej szczegółowe badania luminescencji AgHal wykonali Farnell, Burton i Hallama [49]. Badania prowadzono w głównej mierze na proszkach tych substancji. W celu ustalenia roli, którą mogą odgrywać defekty powierzchniowe, dokonano porównania luminescencji proszku chlorku srebra z luminescencją kryształu tej substancji. Okazało się, że nie ma zasadniczej różnicy w rozkładzie widmowym.

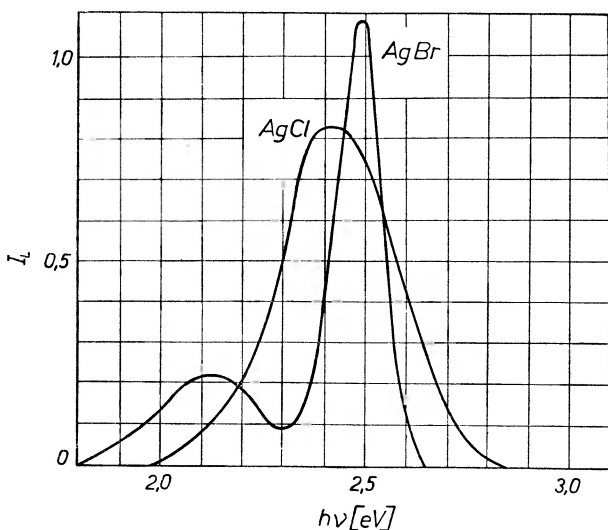
Rozkład widmowy luminescencji AgHal jest w porównaniu z innymi substancjami stosunkowo mało czuły na zawartość domieszek w badanych związkach; na to, by zaszły istotne zmiany w obserwowanym widmie, konieczna jest aktywacja domieszkami w ilości 1—3% (Mn, Mg, Cu, Pb również Fe, Co, Ni, Ca). Znacznie silniejszy wpływ na widmo wywiera stechiometria próbki. Stwierdzono, że we wszystkich trzech związkach AgHal w wypadku nadmiaru srebra pojawia się czerwone pasmo emisji.

Badania rozkładu emitowanego światła, przeprowadzone przez tych autorów, wskazują na istnienie następujących pasm (podajemy położenia maksimum): AgCl (77°K) 5000 Å (2,48 eV), AgBr (20°K) 5050 Å (2,45 eV). Rozkład widmowy AgJ posiada dwa pasma: główne w obszarze 4400—4600 Å i drugie bardzo wąskie, które leży już w pasmie absorpcji podstawowej (wsp. abs. 10^5 cm^{-1}) w okolicy 4220 Å. Ustalono, że położenia pasm AgJ zależne są od struktury krystalicznej proszku poddawanego badaniom.

Wydajność luminescencji spada wraz ze wzrostem temperatury i praktycznie zanika dla AgCl i AgJ w 180°K, a AgBr w temperaturze 80°K.

Silna zależność rozkładu widmowego luminescencji od stechiometrii próbki jest najprawdopodobniej przyczyną dosyć dużych rozbieżności w opublikowanych dotąd wynikach pomiarów rozkładu widmowego luminescencji tych związków. Wydaje się w tej chwili, że rozkład widmowy luminescencji opublikowany przez Smitha [3], który dotyczy kryształów AgCl i AgBr hodowanych przez Mosera i in. [46], jest najbardziej reprezentatywny (rys. 12). Wyniki tego autora wskazują na to, że AgBr w 4,2°K posiada dwa maksima emisji 5790 Å (2,14 eV) oraz 4960 Å (2,50 eV), AgCl jedno maksimum emisji położone w okolicy 5100 Å (2,43 eV).

Vacek [50] oraz Vacek i Ringeissen [51] badając widmo emisji AgCl (77°K) stwierdzili istnienie struktury w pasmie emisji. Według nich wystę-



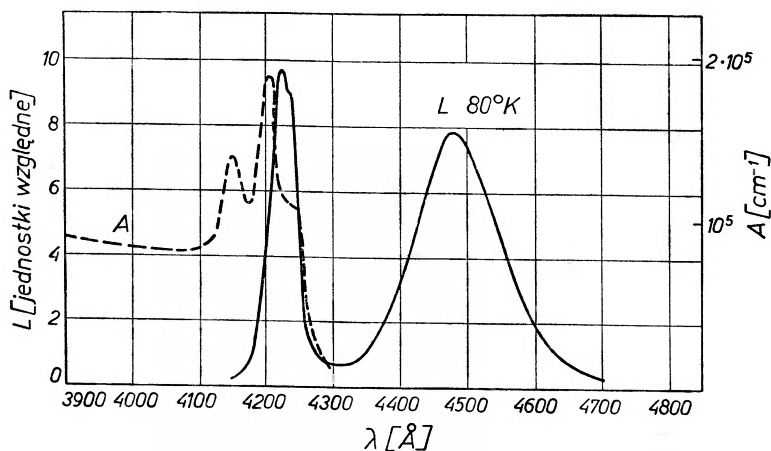
Rys. 12. Widmo luminescencji AgCl i AgBr. $T = 4,2^{\circ}\text{K}$. Wzbudzenie 3650 Å [3]

pujące na tle pasma słabo zarysowane maksima układają się w dwie wodoro- podobne serie, z których jedna posiada granicę jonizacji w 4640 Å (2,67 eV), a druga 5080 Å (2,44 eV). Autorzy przypisują obie serie rekombinacji ekscy- tonu na defektach. Trzeba tu zaznaczyć, że hipoteza rekombinacji ekscytonu na defektach znajduje silne potwierdzenie w badaniach luminescencji halo- genków miedzi ([52], [54] i inne), jednakże zupełnie inne od zwykle obserwo- wanego położenia pasma emisji AgCl, uzyskane przez Vacka i Ringeissena, oraz fakt, że próby potwierdzenia rezultatów tych autorów podjęte w innych laboratoriach zakończyły się niepowodzeniem [3], każe podejrzewać, że w tym eksperymencie odgrywały rolę albo domieszki, albo bliżej nie znane efekty.

Brak jest danych (poza wynikami Farnella, Burtona i Hallamy dla proszku) dotyczących widma luminescencji kryształów AgJ. Powodem był brak metody hodowli kryształów AgJ. Dopiero w 1967 r. ukazała się krótka praca Cochrane, w której opisana jest metoda hodowli heksagonalnych kryształów AgJ. Wyniki

badani luminescencji tych kryształów przedstawia rys. 13 [54]. Zwraca na siebie uwagę wąskie i — jak się okazało — złożone pasmo emisji, którego maksimum jest położone w obszarze 4220 Å. Wydaje się, że emisję luminescencji w tym pasmie można związać z anihilacją ekscytynu, podobnie jak w *CuHal*. Drugie pasmo, znacznie szersze, leży w obszarze 4350—4650 Å i posiada maksimum w 4480 Å (77°K).

W związku z tym, że współczynniki absorpcji dla światła wzbudzającego luminescencję w *AgHal* są bardzo duże (10^5 cm^{-1}), szereg autorów wyrażało przypuszczenie, że istotną rolę w zjawisku luminescencji odgrywa powierzchnia. Jedynym możliwym do roku 1966 eksperymentem, który mógł ujawnić rolę

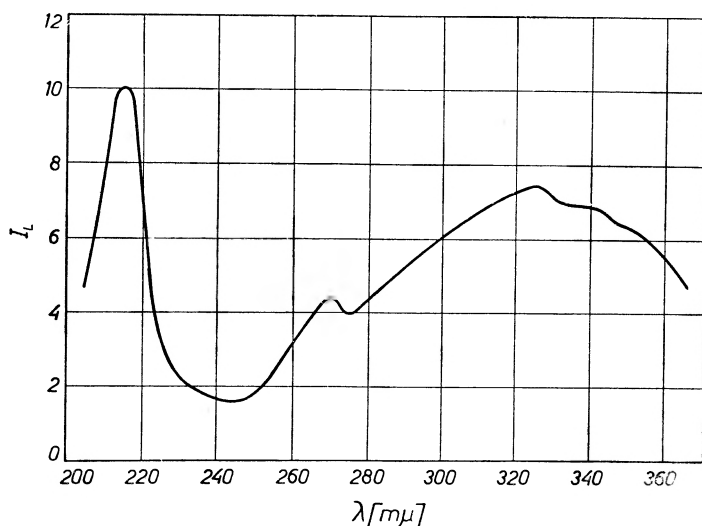


Rys. 13. Widmo luminescencji heksagonalnego kryształu AgJ w 80°K. Wzbudzenie 3650 Å [54]. Absorpcja — M. Cardona (1963), 4°K

powierzchni kryształu w luminescencji, było badanie widma proszku i porównanie go z widmem monokryształu. Wyniki badań tego typu wskazywały na to, że powierzchnia kryształu nie odgrywa istotnej roli w luminescencji *AgHal*. Trudno jednak było wyniki tych badań uznać za absolutnie przekonujące. Odpowiedzi na ten problem udzieliły pomiary Laibowitza i Sacka [55], którzy zbadali m. in. rozkład widmowy luminescencji emitowanej przy wzbudzeniu światłem lasera rubinowego. Światło lasera 6960 Å ($h\nu = 1,78 \text{ eV}$) z racji małego współczynnika absorpcji pochłaniane jest w całej objętości próbki. Wzbudzenie związane jest z przejściem dwukwantowym elektronu do pasma przewodnictwa. Pasma emisji posiada kształt zasadniczo zgodny z obserwowanym przy wzbudzeniu UV, można jednak wyróżnić dwa maksima: jedno w okolicy 5000 Å, drugie w obszarze 5200—5350 Å. Ponadto widmo luminescencji przy wzbudzeniu laserowym kryształu AgCl znajdującego się w bardzo niskiej temperaturze (3,4°K) ujawnia silną, regularną strukturę w obszarze 4800—5300 Å, którą można wyjaśnić przy uwzględnieniu oddziaływania z fononami.

Badania te, jeśli pominąć pewne szczegóły wiążące się najprawdopodobniej ze specyfiką wzbudzenia silną wiązką laserową, wskazują na fakt, że luminescencja *AgHal* jest zjawiskiem charakterystycznym dla całej objętości kryształu, a nie tylko jego powierzchni.

Jednym z ważniejszych pomiarów, który pozwala wnikać w mechanizm i kinetykę luminescencji, jest pomiar wydajności kwantowej, tzn.: pomiar stosunku ilości kwantów emitowanych w wyniku luminescencji do ilości kwantów wzbudzających tę luminescencję. D. A. Wiegand [56] opierając się na wynikach A. Moora [57], który oszacował stosunek liczby kwantów luminescencji do liczby fotoelektronów jako równy 10^{-4} w 198°K , podaje, że wy-



Rys. 14. Widmo wzbudzenia luminescencji *AgCl*. $T = 77^{\circ}\text{K}$ [68], [69]

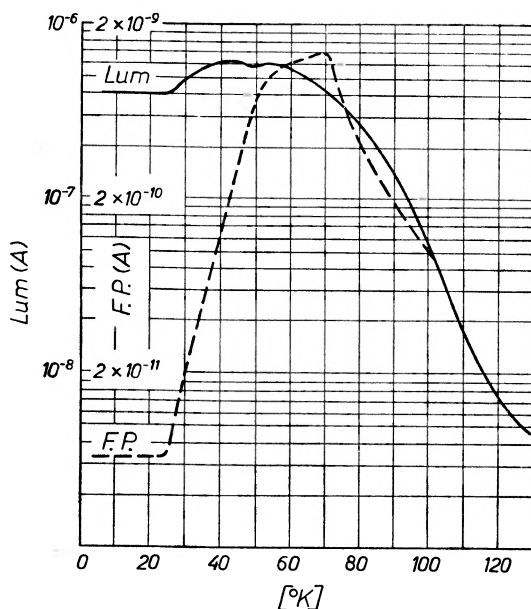
dajność kwantowa luminescencji *AgCl* w 40°K wynosi 0,25 przy wzbudzeniu światłem 3650 \AA .

Farnell, Burton i Hallama stwierdzili, że rozkład widmowy luminescencji *AgHal* jest niezależny od długości fali światła wzbudzającego w obszarze 2480 \AA do 4047 \AA , przy czym luminescencja zostaje wzbudzona każdą długością fali absorbowanego światła. Efektywność wzbudzenia zależna jest od energii kwantu światła wzbudzającego. Tę zależność wyznaczył van Heyningen w obszarze $2000\text{--}3650 \text{ \AA}$ [68]. Jak wynika z pomiarów van Heyningena i obserwacji Farnella, Burтона i Hallamy, luminescencja podobnie jak fotoprzewodnictwo zostaje wzbudzona światłem, które odpowiada „ogonowi“ pasma absorpcji (rys. 14).

Omówione wyżej wyniki dotyczące rozkładu widmowego luminescencji nie pozwalają, niestety, odpowiedzieć na zasadnicze pytanie — jakiego typu centrum jest odpowiedzialne za luminescencję halogenków srebra. Nie będziemy przytaczać wszystkich zawartych w literaturze hipotez związanych z tym problemem, ponieważ ciągle jeszcze, mimo szeregu badań przeprowadzonych

w tej dziedzinie, brak jest wielu danych doświadczalnych, które pozwoliłyby na wyróżnienie kilku spośród wielu możliwych modeli tłumaczących zjawisko luminescencji w halogenkach srebra.

Autorzy tego artykułu są zdania, że badania halogenków srebra aktywowanych talem lub pierwiastkami ziem rzadkich dostarczają niezbędnych informacji dotyczących oddziaływania znanego w tym przypadku centrum z siecią, które można będzie wykorzystać w rozważaniach dotyczących centrum samoaktywowanego w *AgHal*. Dodatkowych informacji o centrum emisji luminescencji w tych związkach powinny dostarczyć badania własności optycznych i elektrycznych, a w szczególności polaryzacji luminescencji heksagonalnych kry-



Rys. 15. Luminescencja i fotoprzewodnictwo AgCl w stanie ustalonym wzbudzenia w zależności od temperatury (3650 \AA , $10,5 \text{ V}$) [3]

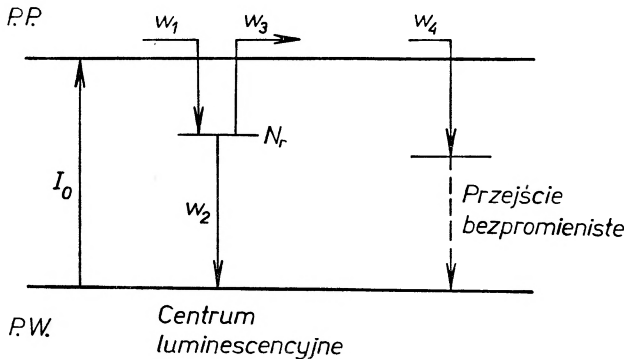
ształów AgJ . Wydaje się, że ostatnia metoda pozwoli ocenić słuszność jednej z hipotez Seitza, wg której zarówno w absorpcji, jak i w emisji biorą udział jony srebra Ag^+ znajdujące się w położeniach o symetrii tetragonalnej.

Pomiary dotyczące kinetyki luminescencji, takie jak np.: czasy zaniku świecenia lub zależność natężenia świecenia od temperatury [56], [3] dostarczają szeregu danych pozwalających określić niektóre z własności centrum luminescencyjnego. Pomijając szczegóły tych badań najbardziej istotna wydaje się być zależność natężenia luminescencji oraz natężenia fotoprądu od temperatury. Jak wynika z badań Wieganda [56] i Smitha [3] zarówno natężenie luminescencji, jak i fotoprądu rośnie wraz z obniżeniem temperatury aż do około 80°K ; przy dalszym obniżeniu temperatury, pomimo iż natężenie luminescencji pozostaje prawie stałe, natężenie fotoprądu gwałtownie spada (rys. 15). Taki przebieg zjawiska, zdaniem obu autorów, można wyjaśnić naj-

prościej zakładając, że jedna z głębokich pułapek elektronów stanowi równocześnie centrum rekombinacji promienistej.

Rysunek 16 przedstawia odpowiedni układ poziomów z zaznaczeniem przejść i związanych z nimi prawdopodobieństw, które będziemy brali pod uwagę w obliczeniach. Zakładamy, że istnieje centrum rekombinacji promienistej, z którego możliwe są dwa typy przejść, jedno odpowiadające stanowi pułapki, z którego istnieje pewne zależne od temperatury prawdopodobieństwo przejścia elektronu do pasma przewodnictwa (p. p.) i drugie niezależne od temperatury odpowiadające rekombinacji elektronu i dziury z emisją kwantu światła. Poza tym założymy istnienie centrum rekombinacji bezpromienistej z określonym prawdopodobieństwem przejścia.

Jeśli oznaczymy przez: I_0 — ilość przejść w jednostce czasu elektronu z p. w. do p. p., N_c — ilość elektronów w pasmie przewodnictwa, N_r — ilość



Rys. 16. Model centrum luminescencyjnego w AgCl rozważany przez Smitha [3]

elektronów na poziomie centrum, to wydajność kwantową można zapisać jako stosunek ilości przejść promienistych do ilości przejść będących wynikiem wzbudzenia w formie:

$$\eta_L = \frac{w_2 N_r}{I_0} \quad (7.1)$$

W przypadku stanu ustalonego wzbudzenia szybkość przejść z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa jest równa szybkości przejść ze wszystkich poziomów do pasma walencyjnego (p. w.)

$$I_0 = w_2 N_r + N_c w_4, \quad (7.2)$$

musi również w tej sytuacji istnieć równowaga pomiędzy przejściem z p. p. do centrum a przejściami z centrum do p. p. i z centrum do p. w.

$$N_c w_1 = N_r w_2 + N_r w_3 \quad (7.3)$$

$$N_c = N_r \frac{w_2 + w_3}{w_1}$$

skąd

$$I_0 = w_2 N_r + \frac{w_2 + w_3}{w_1} w_4 N_r \quad (7.4)$$

oraz

$$\eta_L = \frac{w_2 N_r}{I_0} = \left(1 + \frac{w_4}{w_1} + \frac{w_3 w_4}{w_1 w_2} \right)^{-1}. \quad (7.5)$$

O przewodnictwie próbki decyduje ilość nośników w p. p. — N_c oraz ich ruchliwość μ .

Korzystając z (7.3) i (7.5) mamy

$$N_r = \frac{I_0}{w_2} \left(1 + \frac{w_4}{w_1} + \frac{w_3 w_4}{w_1 w_2} \right)^{-1}$$

wobec tego:

$$N_c = \frac{w_2 + w_3}{w_1 w_2} I_0 \left(1 + \frac{w_4}{w_1} + \frac{w_3 w_4}{w_1 w_2} \right)^{-1} \quad (7.6)$$

$$\eta_F = \frac{N_c \mu}{I_0}.$$

Jeśli teraz podstawimy $w_3 = A \exp(-E/kT)$, to uzyskamy dla η_L oraz $N_c \mu / I_0$ zależności, których charakter jest zgodny z obserwowanym doświadczalnie. Przy pewnych założeniach oraz wykorzystaniu wyników dodatkowych pomiarów (takich jak termoluminescencja, czasy gaśnięcia itp.) można określić wartości w_1 , w_2 , w_3 i w_4 lub przynajmniej ich granice i wykonać odpowiednie obliczenia, które pozwolą uzgodnić otrzymaną w doświadczeniu zależność natężenia luminescencji i fotoprądu od temperatury z przewidywaniami modelu. Rachunek tego typu wykonany przez G. C. Smitha dał w rezultacie $w_1 = 10^8$, $w_2 = 4 \times 10^4$, $w_3 = 10^{13} \exp\left(-\frac{0,05}{kT}\right)$, $w_4 = 10^5 \div 10^7$.

W zakończeniu warto zauważyć, że F. Moser i F. Urbach [58] proponują w celu wyjaśnienia mechanizmu luminescencji kryształów mieszanych AgBr, J zupełnie inny model, jednakże ich wyniki dadzą się uzgodnić z modelem proponowanym przez Wieganda i Smitha. Trzeba również zaznaczyć, że model, który rozważyliśmy, jest bardzo prosty i ma na celu wyjaśnienie jedynie kinetyki luminescencji. W związku z tym nie uwzględnia w ogóle pułapkowania dziur oraz pomija fakt, że istnieje kilka typów pułapek elektronowych o różnej głębokości. Niemniej jednak powyższe rozważania stanowią dosyć mocną podstawę dla stwierdzenia, że centrum odpowiedzialne za luminescencję jest typu pułapki elektronowej posiadającej określone prawdopodobieństwo na rekombinację promienistą elektronu i dziury.

B. Elektroluminescencja

Pierwszej obserwacji elektroluminescencji halogenków srebra dokonał Kiciak dla substancji mieszanych $\text{AgBr} + \text{AgJ}$. W 1965 r. opublikowano pierwsze rezultaty badań elektroluminescencji fosforów proszkowych oraz cienkich warstw halogenków srebra [59]. Jeszcze przed opublikowaniem pracy Łożykowskiego i autorów tego artykułu ukazała się omawiana już przez nas praca Smitha [3], w której została odnotowana interesująca obserwacja związana bezpośrednio ze zjawiskiem elektroluminescencji. W kryształach AgCl i AgBr po naświetleniu U. V. w $4,2^\circ\text{K}$ pojawia się w trakcie wygrzewania próbki, po przyłożeniu napięcia zmiennego lub stałego o wartości 20—50 V, silny prąd rzędu mA, który autor nazywa prądem typu przebieciowego. Przepływowi prądu towarzyszy elektroluminescencja, której natężenie zmienia się z temperaturą w taki sam sposób jak termostymulowany prąd lub termoluminescencja. Ta ostatnia obserwacja pozwala związać zjawisko elektroluminescencji z termicznym wyzwaniem nośników z pułapek. Małe prawdopodobieństwo rekombinacji promienistej obserwowane przez Smitha można wyjaśnić przy założeniu mechanizmu jonizacji zderzeniowej centrum przez „gorące” elektrony, które z kolei posiadają mały przekrój czynny na wychwytywanie centrum luminescencyjne. Inną możliwą przyczyną niskiej wydajności może być mała koncentracja dziur wyzwolanych termicznie.

Badania przeprowadzone przez Łożykowskiego, Męczyńską i Oczkowskiego wykazały, że w kryształach AgCl i AgBr oraz mieszanych AgHal można wzbudzić w niskiej temperaturze trwałą elektroluminescencję, której rozkład widmowy wskazuje na to, że za emisję światła są odpowiedzialne te same centra, które biorą udział w luminescencji tych substancji [60], [62].

Cechą charakterystyczną elektroluminescencji haloidków srebra jest niejednorodna w objętości próbki emisja światła. Obserwacja makroskopowa ujawnia szereg świecących długich linii tworzących nieregularną mozaikę. Umieszczenie próbki pod mikroskopem pozwala na obserwację pojedynczej świecącej linii.

Globalne świecenie próbki przy stałym napięciu pozostaje stałe, obserwacja mikroskopowa ukazuje jednak zupełnie inny obraz, świecące linie w sposób przypadkowy gasną i pojawiają się ponownie w tych samych miejscach. Natężenie emitowanego światła z elementu linii wzrasta wraz z przyłożonym napięciem, jednak ze wzrostem natężenia pola zachodzą dwa efekty — wzrasta długość linii i pojawiają się nowe linie. Taki przebieg zjawiska w skali mikroskopowej daje w wyniku szybszy wzrost natężenia światła wraz z napięciem przy obserwacji globalnego natężenia świecenia próbki od świecenia wybranego elementu linii.

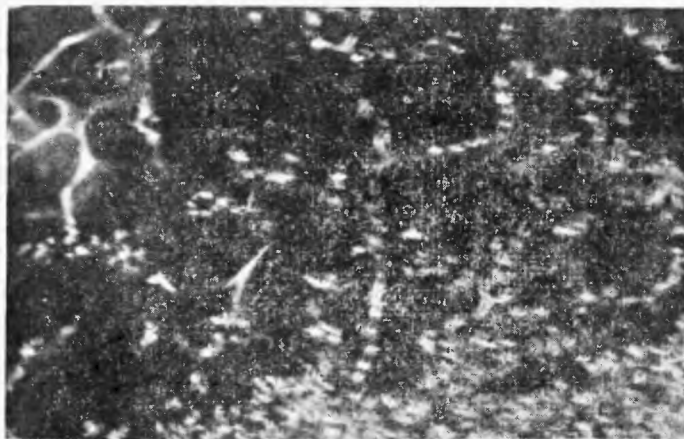
Pomiary natężenia świecenia pojedynczego elementu linii w zależności od napięcia [61] wykazały, że zależność ta jest opisana równaniem

$$I = A \exp\left(-\frac{B}{V}\right).$$

W tym samym układzie z mikroskopem wykonano obserwacje, które dostarczyły bezpośredniego dowodu wiążącego elektroluminescencję próbki z wytrąconym uprzednio srebrem metalicznym. Przy podświetleniu próbki czerwonym światłem można równocześnie obserwować wytrącone srebro (rys. 17a)



a



b

Rys. 17. Fotografie mikroskopowe tego samego obszaru próbki $\text{AgCl}+1\% \text{ mol AgJ}$. Dłuższy bok zdjęcia odpowiada 1 mm próbki [62]. *a*. wytrącone srebro, *b*. elektroluminescencja

oraz zielone świecenie elektroluminescencji (rys. 17b). Fotografie przedstawiają identyczny obszar próbki $\text{AgCl}+1\% \text{ AgJ}$ kilkakrotnie używanej do pomiarów i posiadającej w związku z tym znaczne ilości wytrąconego srebra. Na podstawie tych zdjęć związek świecenia z wytrąceniami srebra staje się oczywisty.

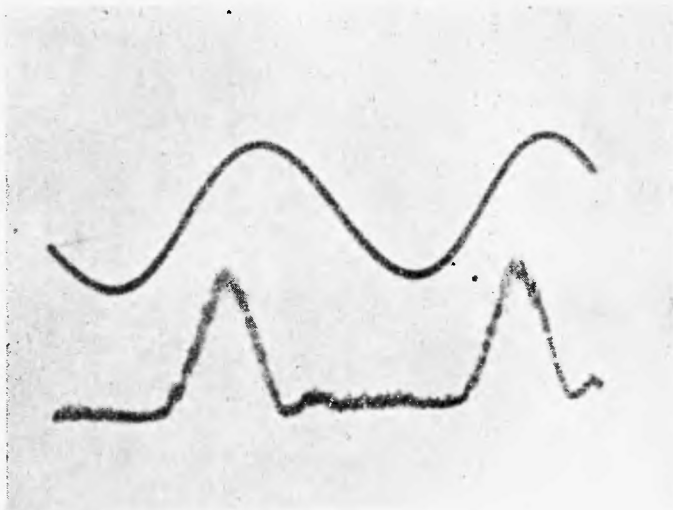
Wizualne obserwacje świecenia cienkich warstw wskazują na to, że emisja cienkich warstw jest bardziej jednorodna w porównaniu z emisją światła

z kryształu. Z tego powodu zastosowaliśmy je do pomiaru zależności natężenia świecenia globalnego od napięcia. Ta zależność jest opisana równaniem typu

$$I = A' \exp\left(-\frac{B'}{\sqrt{V}}\right).$$

Warto w tym miejscu przynajmniej pokrótce omówić przebieg omawianych tu doświadczeń nad elektroluminescencją *AgHal*.

Do badań używano kryształów o średnicy około 1 cm, grubości 1—3 mm, które cięto z dużych kryształów i polerowano. Pomiaru prowadzono w komórce elektroluminescencyjnej z przewodzącym kwarcem odizolowanym od próbki



Rys. 18. Fale jasności elektroluminescencji *AgHal* ($\text{AgCl}+1\% \text{AgJ}$ 300 V, 300 Hz) [62]

warstwą miki i oleju silikonowego; drugi kontakt stanowił aquadac i metalowa elektroda dociskająca. Cienkie warstwy AgCl hodowano przez wykorzystanie sił kapilarnych stopionego AgCl [67].

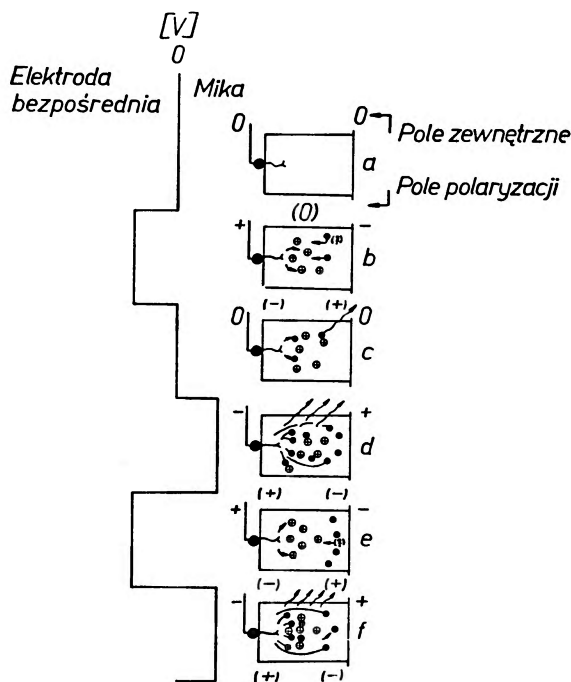
Obserwacje mikroskopowe elektroluminescencji haloidków srebra prowadzono w temperaturze ciekłego powietrza w specjalnie do tego celu skonstruowanym dewarze.

W badaniach elektroluminescencji świeżo spreparowanych próbek *AgHal* często zachodzi konieczność „wymuszenia“ elektroluminescencji. Polega ono na oświetleniu próbki światłem uv z jednoczesnym przyłożeniem wysokiego napięcia. Wartość przykładanego napięcia musi przekraczać wielokrotnie próg wizualnej obserwacji elektroluminescencji (np. 1 kV 1 kHz).

Przeprowadzone obserwacje prowadzą do wniosku, że istotą procesu wstępnego formowania jest ukształtowanie wewnątrz próbki ostro zakończonych wytrąceń metalicznego srebra. Wniosek ten potwierdzony jest przez fakt, że wstępny proces formowania trzeba przeprowadzić tylko raz dla badanej próbki.

Fale jasności świecenia haloidków srebra badano przy wzbudzeniu napięciem sinusoidalnym i prostokątnym. W zasadzie pomiary prowadzono przy użyciu komórki zawierającej mikę.

Zwraca uwagę fakt, że z wyjątkiem bardzo wysokich napięć, w pełnym cyklu fali jasności występuje tylko jedno maksimum główne i jedno wtórne o stosunkowo małym natężeniu. Obserwowany kształt fali jasności (rys. 18) można wyjaśnić w oparciu o model Fischera przy założeniu specjalnego kształtu emitujących ostro zakończonych linii. Załóżmy, że przewodzące wytrącenie



Rys. 19. Model generacji i rekombinacji nośników w zjawisku elektroluminescencji $AgHal$ zaproponowany przez autorów tego artykułu [62]. a. stan początkowy, b. emisja dziur, c. emisja elektronów w polu polaryzacji. Początek rekombinacji, d. emisja elektronów rekombinacji, e. emisja dziur. Wniosek: Emisja światła zachodzi wtedy, gdy na elektrodzie bezpośredniej maleje potencjał dodatni

srebra o nieregularnym kształcie rozciąga się od elektrody metalowej, a ostrze posiada w głębi próbki. Szczegółową analizę dotyczącą pracy takiego ostrza w poszczególnych cyklach przedstawia rys. 19a—f. W rozważaniach uwzględniono pole polaryzacji oraz fakt znacznie mniejszej ruchliwości dziur niż elektronów w substancjach $AgHal$. Analiza rys. 19a—f prowadzi do wniosku, że emisja światła zachodzi w chwili, gdy metalowa elektroda zaczyna być mniej dodatnia i osiąga maksimum, gdy staje się ona ujemna.

Omówione wyżej wyniki badań i szereg dodatkowych obserwacji wskazują na to, że elektroluminescencja $AgCl$ i $AgBr$ jest bezpośrednio związana z wytrąceniami metalicznego srebra wewnątrz próbki. Wytrącenia są przyczyną

badź emisji polowej nośników, badź też procesu jonizacji zderzeniowej w silnym polu w pobliżu wytrącenia. Odpowiednie mechanizmy świecenia rozważał Fischer [64] i Maeda [65] w celu wyjaśnienia elektroluminescencji izolowanych ziaren ZnS. W naszym przypadku zależności natężenia świecenia od napięcia są jakościowo zgodne z wynikami tych autorów, a obserwowany kształt fal jasności można wyjaśnić w oparciu o model Fischera przy założeniu specjalnego typu ostro zakończonych wytrąceń.

Abstract: The article reviews investigations of the electrical and optical properties of the silver halides. The special attention is put to important role of defects on luminescent properties of these compounds.

Literatura

- [1] *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*; Symp. held at Pocono Manor; John Wiley and Sons Inc.; N. Y. 1959.
- [2] L. A. Apker, E. Taft, *Phys. Rev.*, **79**, 964 (1950); *ibid.*, **82**, 814 (1951).
- [3] G. C. Smith, *Phys. Rev.*, **140**, 1A, 221 (1965).
- [4] W. Lehfeldt, *Z. Phys.*, **85**, 717 (1933).
- [5] E. Koch, C. Wagner, *Z. Phys. Chem.* (Germany), **13**, 38, 295 (1937).
- [6] O. Stasiw, J. Tetlow, *Ann. Phys.*, **1**, 261 (1947); *ibid.*, **5**, 63 (1949); *Z. Phys. Chem.* (Germany), **195**, 197 (1950).
- [7] A. Lawson, *Phys. Rev.*, **78**, 185 (1950).
- [8] C. R. Berry, *Phys. Rev.*, **82**, 422 (1951).
- [9] N. F. Mott, R. W. Gurney, *Zjawiska elektronowe w kryształach jonowych*, PWN, W-wa 1956.
- [10] F. Seitz, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 4, 328 (1951).
- [11] J. M. Hedges, J. W. Mitchell, *Phil. Mag.*, **44**, 223 (1953); *ibid.*, **44**, 357 (1953).
- [12] R. W. Gurney, N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. (A)* **164**, 151 (1938).
- [13] J. Mitchell, *Phil. Mag.* **40**, 249 (1949); *ibid.*, **40**, 667 (1949).
- [14] M. A. Gilleo, *Phys. Rev.*, **91**, 3 (1953).
- [15] R. S. van Heyningen, F. C. Brown, *Phys. Rev.*, **111**, 462 (1958).
- [16] D. C. Burnham, F. Moser, *Phys. Rev.*, **136**, A 744 (1964), *Phys. Status Solidi*, **15**, 129 (1966).
- [17] P. G. Aline, *Phys. Rev.*, **105**, 406 (1957).
- [18] F. Moser, N. R. Nail, F. Urbach, *J. Phys. Chem. Solids*, **9**, 217 (1959).
- [19] F. C. Brown, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2368 (1962).
- [20] Y. Okamoto, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen II Math. Phys. Kl.* (Germany), **14**, 275, 1956.
- [21] S. Tutihasi, *Phys. Rev.*, **105**, 882 (1957).
- [22] M. Cardona, *Phys. Rev.*, **129**, 69 (1963).
- [23] F. Moser, F. Urbach, *Phys. Rev.*, **102**, 1519 (1956).
- [24] H. Fesefeldt, *Z. Physik*, **66**, 741 (1930).
- [25] R. E. Slade, F. C. Toy, *Proc. Roy. Soc.*, **97A**, 181 (1920).
- [26] L. P. Howland, *Phys. Rev.*, **109**, 1927 (1958).
- [27] R. C. Cassella, *Phys. Rev.*, **104**, 1260 (1956).
- [28] W. Flechsing, *Z. Physik*, **46**, 788 (1928).
- [29] K. Hecht, *Z. Physik*, **77**, 234 (1932).

- [30] W. Lehfeld, *Gött. Nachr.*, **1**, 171 (1935).
- [31] F. C. Brown, *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 206 (1958).
- [32] N. R. Nail, F. Moser, P. E. Goddard, F. Urbach, *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 275 (1957).
- [33] J. R. Haynes, W. Shockley, *Phys. Rev.*, **82**, 6, 935 (1951).
- [34] F. C. Brown, *Phys. Rev.* **97**, 355 (1955).
- [35] K. Kobayashi, F. C. Brown, *Phys. Rev.*, **113**, 507 (1959).
- [36] F. C. Brown, K. Kobayashi, *J. Phys. Chem. Solids*, **8**, 300 (1959).
- [37] D. C. Gurnham, F. C. Brown, R. S. Knox, *Phys. Rev.*, **119**, 1560 (1960).
- [38] A. E. Michel, *Phys. Rev.*, **121**, 968 (1961).
- [39] V. J. Saunders, R. W. Tyler, W. West, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1126 (1962).
- [40] R. van Heyningen, *Phys. Rev.*, **128**, 5 (1962).
- [41] R. C. Hanson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2376 (1962).
- [42] R. K. Ahrenkiel, R. S. van Heyningen, *Phys. Rev.*, **144**, 576 (1965).
- [43] F. A. Hamm, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1468 (1959).
- [44] R. C. Hanson, F. C. Brown, *J. Appl. Phys.*, **31**, 210 (1960).
- [45] J. Malinowski, W. Platikanowa, *Phys. Status Solidi*, **6**, 886 (1964).
- [46] F. Moser, D. C. Burnham, H. H. Tippins, *J. Appl. Phys.*, **32**, 48 (1961).
- [47] W. Meidinger, *Phys. Z.*, **40**, 517 (1939); *ibid.*, **41**, 277 (1940).
- [48] J. T. Randall, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 2 (1939).
- [49] G. C. Farnell, P. C. Burton, R. Hallama, *Phil. Mag.*, **41**, 157 (1950); *ibid.*, **41**, 545 (1950).
- [50] K. Vacek, *Phys. Chem. Solids*, **16**, 337 (1960).
- [51] K. Vacek, J. Ringeissen, *J. Phys. Radium*, **22**, 519 (1961).
- [52] Y. Kaifu et al., *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 517 (1967).
- [53] T. Goto, M. Ueta, *J. Phys. Soc. Japan*, **22**, 488 (1967).
- [54] H. L. Oczkowski (zostanie opublikowane).
- [55] R. B. Laibowitz, H. S. Sack, *Phys. Status Solidi*, **17**, 353 (1966).
- [56] D. A. Wiegand, *Phys. Rev.*, **113**, 52 (1959).
- [57] A. Moore — praca doktorska (nie opublikowana), Cornell Univ., Ithaca, N.Y. 1949.
- [58] F. Moser, F. Urbach, *Phys. Rev.*, **106**, 852 (1957).
- [59] H. Łożykowski, H. Męczyńska, H. L. Oczkowski, *Phys. Status Solidi*, **12**, K 69 (1965).
- [60] H. Łożykowski, H. Męczyńska, H. L. Oczkowski, *Proc. of Int. Conf. on Luminesc.*—Budapest, **142** (1966); *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math., Astron. Phys.* (Poland), w druku.
- [61] H. Męczyńska, H. L. Oczkowski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math., Astron. Phys.* (Poland), w druku.
- [62] H. Męczyńska, H. L. Oczkowski, *Acta Phys. Polon.*, **34**, 147 (1968).
- [63] K. Vacek, *Phys. Status Solidi*, **23**, 105 (1967).
- [64] A. G. Fischer, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1043 (1962).
- [65] K. Maeda, *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 1351 (1958); *ibid.*, **15**, 2051 (1960).
- [66] W. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 45 (1957).
- [67] C. Berry, W. West, F. Moser, *The art and science of growing crystals*, J. Willey, 214 (1963).
- [68] van Heyningen — praca doktorska (nieopublikowana), Univ. Illinois, Urbana, Illinois 1958.
- [69] K. Teegarden, *Luminescence of inorganic Solids* ed. by P. Goldberg, A. P., N. Y. — London 1966.
- [70] F. Bassani, R. S. Knox, W. B. Fowler, *Phys. Rev.*, **137**, 1217 (1965).
- [71] P. M. Scop, *Phys. Rev.*, **139**, 934 (1965).

Henryk I. Lisurej

Institut Fizyki
Uniwersytetu Jagiellońskiego
Kraków

Metody eksperymentalne wyznaczania współczynników konwersji wewnętrznej

Experimental Methods for the Determination of Internal Conversion Coefficients

1. Wstęp

Badanie procesów konwersji wewnętrznej promieniowania gamma należy do jednej z najbardziej wydajnych metod wyznaczania energii i multipolowości przejść gamma oraz charakterystyk kwantowych stanów podstawowych i wzbudzonych jąder atomowych. Znaczną część informacji o jądrach atomowych, które dały możliwość zbudowania schematów poziomów jądrowych oraz schematów rozpadu, otrzymano w rezultacie zbadania widm elektronów konwersji wewnętrznej. Wartości współczynników konwersji wewnętrznej w szeregu przypadkach przy zmieszaniu multipolowości przejść pozwalają wnioskować o jądrowych elementach macierzowych, o charakterze wzbudzenia jądra i o jądrowych funkcjach falowych.

W związku ze znacznym udoskonaleniem techniki eksperymentalnej spektroskopii jądrowej w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie zagadnieniami konwersji wewnętrznej promieniowania gamma. Opracowanie i zbudowanie precyzyjnych magnetycznych spektrometrów promieniowania beta i spektrometrów półprzewodnikowych dla promieniowania beta i gamma pozwoliło znacznie zwiększyć dokładność pomiarów współczynników konwersji wewnętrznej i w wielu przypadkach znów od nowa rozpatrzeć zagadnienie porównania rezultatów teoretycznych i eksperymentalnych. Świadectwem zainteresowania procesem konwersji wewnętrznej promieniowania gamma niech będzie fakt, że nie tak dawno odbyły się dwie międzynarodowe konferencje poświęcone prawie całkowicie zagadnieniom konwersji wewnętrznej [1], [2]. Na równi z problemem określania przy pomocy współczynników konwersji

wewnętrznej multipolowości przejść gamma oraz otrzymywania informacji o spinach i parzystościach poziomów jądrowych wyłoniło się szereg nowych zagadnień związanych z procesem konwersji wewnętrznej. Zaliczyć do nich można: 1. Badanie zależności współczynników konwersji wewnętrznej od struktury jąder przy silnie zahamowanych przejściach gamma. 2. Badanie korelacji kątowych elektronów konwersji wewnętrznej. 3. Znaczne rozszerzenie obszaru badań współczynników konwersji wewnętrznej w kierunku wysokich energii przy obserwowaniu elektronów konwersji wewnętrznej w reakcjach jądrowych i małych wartości Z oraz w kierunku powłok bardziej wysokich niż K i L. 4. Badanie zależności współczynników konwersji wewnętrznej na powłokach zewnętrznych od wiązania chemicznego. Przypuszcza się, że stan chemiczny źródła może mieć zasadniczy wpływ nie tylko na współczynniki konwersji wewnętrznej dla najbardziej zewnętrznych powłok. W niniejszym artykule przedstawione są najczęściej stosowane metody eksperymentalne w spektroskopii jądrowej do wyznaczania współczynników konwersji wewnętrznej promieniowania gamma.

2. Zagadnienia ogólne

Jądro atomowe w stanie wzbudzonym traci energię wzbudzenia poprzez emisję fotonu promieniowania gamma lub proces konwersji wewnętrznej. W tym drugim przypadku przejście do bardziej niskiego stanu energetycznego związane jest z emisją elektronu monoenergetycznego z orbity stabilnej. Energia emitowanego elektronu równa się energii przejścia jądrowego, minus energia wiązania elektronu w atomie na odpowiednich powłokach w tym pierwiastku, w którym zachodzi konwersja. To pozwala znaleźć numer atomowy Z jądra emitującego kwanty gamma. Największe prawdopodobieństwo zajścia procesu konwersji wewnętrznej jest dla K-elektronów. Jednak, jeżeli energia E , przejścia jądrowego jest mniejsza od energii wiązania elektronu K, to konwersja na K-elektronach staje się energetycznie niemożliwa i obserwuje się konwersję na L elektronach itp. Z samego tylko charakteru zjawiska wynika, że promieniowaniu konwersyjnemu powinna zawsze towarzyszyć emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego i elektronów Augera. Oprócz procesów konwersji wewnętrznej i emisji promieniowania gamma, jeżeli energia przejścia jądrowego jest większa niż $2mc^2$, możliwe jest powstawanie pary elektronowo-pozytonowej. Jednak prawdopodobieństwo tego mechanizmu nie przewyższa 10^{-3} wartości prawdopodobieństwa emisji promieniowania gamma. Stosunek liczby emitowanych elektronów konwersji wewnętrznej N_e do liczby fotonów promieniowania gamma N_γ oznacza się przez a i nazywa współczynnikiem konwersji wewnętrznej. Elektrony mogą być emitowane z dowolnej powłoki, dla której proces konwersji wewnętrznej jest energetycznie możliwy. Zgodnie z tym rozróżniamy współczynniki konwersji wewnętrznej na K powłoce $a_K = N_e/N_\gamma$, współczynniki konwersji wewnętrznej na L-podpowłokach $a_L =$

$= N_L/N_p$, przy czym $\alpha_L = \alpha_{L_I} + \alpha_{L_{II}} + \alpha_{L_{III}}$ itd. Rzeczywisty współczynnik konwersji wewnętrznej posiada postać sumy członów

$$\alpha = \sum_L [\alpha_K(L) + \alpha_{L_I}(L) + \alpha_{L_{II}}(L) + \alpha_{L_{III}}(L) + \dots] \delta_L^2,$$

przy czym suma po L obejmuje wszystkie odpowiednie komponenty rozdzielone rozpatrywanymi regułami wyboru według spinu i parzystości. W przypadku przejść zmieszanych, na przykład magnetycznych M1 i elektrycznych E2, $\delta_{E2}^2/\delta_{M1}^2$ nazywa się stosunkiem mieszania. Stosunki liczb K-elektronów, wychodzących z różnych powłok atomu, równają się stosunkom odpowiednich współczynników konwersji. Często stosunek ten oznacza się $K/L = \alpha_K/\alpha_L$. Analogicznie $L_I/L_{II} = \alpha_{L_I}/\alpha_{L_{II}}$. Współczynniki konwersji wewnętrznej można stabilizować jako funkcję energii przejścia, ładunku Z i multipolowości przejścia. Wartości współczynników konwersji wewnętrznej dla różnych multipolowości różnią się bardzo znacznie, a zależność od struktury jądra jest nieznacząca. Dlatego bezwzględne pomiary współczynników konwersji wewnętrznej pozwalają wyznaczać multipolowości przejść jądrowych, spiny i parzystości stanów wzbudzonych jąder atomowych. Szczególnie ważne jest to, że współczynniki konwersji wewnętrznej przedstawiając sobą stosunki dwu prawdopodobieństw przejść zupełnie nie zależą od modelu jądra. Rose [3] ze współpracownikami obliczył współczynniki konwersji wewnętrznej na powłoce K dla różnych wartości Z i energii wszystkich możliwych rzędów polowości. Porównanie wartości eksperymentalnych z obliczonymi daje możliwość określenia stopnia multipolowości przejścia. Na przykład, dla $Z = 50$ i energii przejścia mc^2 (511 keV) dla wskazanych multipolowości, współczynniki konwersji wewnętrznej dla powłoki K bez uwzględniania ekranowania przyjmują następujące wartości: E1 — $1,98 \cdot 10^{-3}$; M1 — $6,58 \cdot 10^{-3}$; E2 — $5,96 \cdot 10^{-3}$; M2 — $2,09 \cdot 10^{-2}$; E3 — $1,60 \cdot 10^{-2}$; M3 — $5,85 \cdot 10^{-2}$; E4 — $4,18 \cdot 10^{-2}$; M4 — $1,60 \cdot 10^{-1}$; E5 — $1,08 \cdot 10^{-1}$; M5 — $4,35 \cdot 10^{-1}$.

Jeżeli na przykład w jądrze jakiegoś izotopu ma miejsce przejście o energii 511 keV, a zmierzony stosunek emisji elektronów do promieniowania gamma wynosi $2,0 \cdot 10^{-3}$, to można stwierdzić, że przejście to jest przejściem elektrycznym E1. Jeżeli zaś wartość zmierzona równałaby się $6,1 \cdot 10^{-3}$, to wniosek byłby mniej jednoznaczny w zależności od wielkości błędów eksperymentalnych, gdyż wtedy może mieć miejsce przejście magnetyczne M1, lub elektryczne E2, albo mieszanina przejść M1 i E2. Dokładny pomiar współczynnika konwersji wewnętrznej pozwoliłby określić stopień mieszania M1-E2.

Wyznaczanie eksperymentalne bezwzględnych współczynników konwersji wewnętrznej α_K jest sprawą trudną i dlatego liczba podobnych pomiarów jest niewielka. Eksperymentalnie znacznie łatwiej jest zmierzyć stosunek liczby K elektronów konwersji do liczby emitowanych L elektronów. Jeżeli współczynniki konwersji wewnętrznej posiadają duże wartości, to trudno jest je zmierzyć i na ich podstawie dokładnie określić multipolowość. W niektórych przypadkach stosunki K/L dla dwóch różnych przejść, na przykład dla E1

i M1 lub E2 i M3, mogą posiadać bliskie wartości. Wtedy dla określenia typu przejścia można korzystać z analogicznych stosunków wewnątrz powłoki L, na przykład L_{II}/L_I , gdyż znacznie więcej informacji można otrzymać ze stosunków współczynników konwersji wewnętrznej dla powłoki L. Jednak w tym przypadku potrzebne są spektrometry o wysokiej zdolności rozdzielczej. Próby obliczenia współczynników konwersji wewnętrznej na podpowłokach L nie zasługują na większą uwagę. Goldhaber i Sunyar [5] zaproponowali wykorzystanie zamiast niepewnych teoretycznych wzorów półdoświadczalne krzywe. Przy pomocy tych krzywych [5, 6] jest możliwe wyznaczenie rzędu multipolowości przejścia, ze znajomości tylko względnej konwersji na K i L powłokach. Z porównania wartości eksperymentalnych współczynników konwersji wewnętrznej z teoretycznymi obliczonymi dla różnych multipolowości przejść, wyciągane są wnioski o spinach i parzystościach poziomów jądrowych, między którymi zachodzi przejście. Jeżeli I_a jest spinem stanu początkowego, a I_b spinem stanu końcowego jądra, to zwykle rząd multipolowości L równa się różnicy $L = (I_a - I_b)$.

3. Metody eksperymentalne

We wszystkich metodach eksperymentalnego wyznaczania współczynników konwersji wewnętrznej, dwie z trzech następujących wartości trzeba zmierzyć niezależnie: 1. liczbę elektronów konwersji N_e lub $\sum N_i = N_e$, 2. liczbę fotonów gamma N_γ , 3. liczbę całkowitą emitowanych elektronów konwersji oraz liczbę fotonów gamma emitowaną przez dany poziom ($N_e + N_\gamma$).

Najprostszy sposób wyznaczania współczynników konwersji wewnętrznej polega na pomiarze natężeń liczby elektronów konwersji wewnętrznej w magnetycznym spektrometrze promieniowania beta i natężeń fotonów promieniowania gamma w spektrometrze gamma dla tych samych przejść na jednostkę czasu. Wyznaczanie względnych natężeń promieniowania elektronowego przy pomocy magnetycznych spektrometrów beta nie stanowi większych trudności, gdyż wydajności detekcji tych spektrometrów praktycznie nie zależą od energii. Jednak dla wyznaczenia natężeń bezwzględnych spektrometr beta należy przecehować przy pomocy źródła o widmie prostym, natężenie którego jest określone metodą koincydencji lub licznikiem o geometrii 4π . Ponieważ wydajność spektrometru promieniowania gamma zależy od energii, to spektrometry te należy każdorazowo cechować nawet przy pomiarach natężeń względnych, gdyż zależności tej w dostatecznym stopniu dokładności nie jesteśmy w stanie uwzględnić. Jeżeli znamy liczbę przejść gamma na każdą cząstkę beta lub liczbę elektronów konwersji emitowanych na jeden rozpad, to możemy obliczyć wartość a . Dla współczynnika konwersji wewnętrznej a w tym przypadku otrzymamy wyrażenie

$$a = \frac{N_\beta \varepsilon_\gamma \omega_\gamma}{N_\gamma \varepsilon_\beta \omega_\beta} - 1$$

gdzie ε_γ jest wydajnością detektora na promienie gamma, ω_γ — efektywnym kątem bryłowym detektora promieniowania gamma, ε_β — wydajnością detektora promieniowania beta, ω_β — transmisją spektrometru beta. N_β i N_γ — odpowiednio natężeniami promieniowania beta i gamma. Dokładność tej metody jest ograniczona trudnościami określenia natężeń promieniowania gamma. Pomiar dokładny może nastęrczać trudności i bardziej odpowiednie mogą okazać się metody pośrednie. Wszystkie one jednak zakładają znajomość niektórych danych o schemacie rozpadu.

Hultberg [4] opisał metodę wyznaczania współczynników konwersji, która nie zależy od schematu rozpadu. Polega ona na porównaniu natężeń względnych linii konwersji wewnętrznej i zewnętrznej, powstających w tym samym źródle. Pomiar natężenia linii konwersji wewnętrznej przeprowadza się przy pomocy spektrometrów magnetycznych promieniowania beta. W spektrometrze magnetycznym w miejsce źródła umieszcza się cienki konwerter. Za nim w dokładnie odtwarzane miejsce umieszcza się źródło promieniowania gamma o znanym natężeniu. Elektryony wtórne emitowane z konwertera rejestruje się w spektrometrze w postaci piku linii konwersji zewnętrznej. Tym samym określa się zależność efektywności sumarycznej konwertera i spektrometru od energii fotonów gamma. Interpolację między znalezionymi w ten sposób punktami eksperymentalnymi przeprowadza według znanej zależności przekroju fotoefektu od energii promieniowania gamma. Pole powierzchni piku konwersji wewnętrznej równa się $N_e = N_\gamma aT$, gdzie N_γ — liczba fotonów gamma emitowanych przez źródło, a T — świetlność spektrometru. Przy obliczaniu natężenia promieniowania gamma na podstawie pola powierzchni piku fotoelektronów trzeba znać przekrój fotoefektu w zależności od kierunku emisji fotoelektronów. Liczbę elektronów na jednostkowy przedział pędu w funkcji pędu (pole powierzchni piku A_j) można zapisać w postaci wzoru $A_j = I_\gamma \tau_j f_j dbT$, gdzie f_j jest współczynnikiem rozkładu kątego, τ_j — przekrojem całkowitym na fotoefekt, d — grubością konwertera, b — współczynnikiem wymiarowym, T — transmisją spektrometru. Wartość całkowitego przekroju czynnego można znaleźć w tablicach Davissona zamieszczonych w pracy [10].

Często współczynniki konwersji wewnętrznej można wyznaczyć przez porównanie natężenia promieniowania rentgenowskiego KX emitowanego po procesie konwersji wewnętrznej z natężeniem promieniowania gamma

$$\alpha_K = \frac{N_x \cdot \varepsilon_\gamma}{N_\gamma \varepsilon_x f},$$

gdzie f jest wydajnością fluorescencji poziomego wzbudzonego, ε_γ i ε_x — wydajnościami detekcji. W przypadkach prostych można mierzyć widmo elektronów w spektrometrze beta w koincydencji z promieniami rentgenowskimi KX rejestrowanymi licznikiem scyntylacyjnym. W tym przypadku

$$\frac{1}{\alpha_K} = \frac{N_{e-K}}{N_{\beta K}} = \frac{K+L+M+\dots}{K},$$

gdzie $N_{\beta K}$ jest liczbą koincydencji na jeden rozpad beta rejestrowany przez spektrometr beta, a N_{e-K} — analogiczną wielkością dla elektronów konwersji. Metoda koincydencji pozwala przeprowadzać pomiar nawet w bardzo złożonych przypadkach i dlatego często stosuje się przy rozwiązywaniu tego problemu. Metoda ta wymaga uwzględniania wydajności układu koincydencji. Dokładności pomiaru większe niż 5% wymagają dodatkowej analizy i uwzględniania efektów korelacyjnych.

Interesujący wariant metody koincydencyjnej wykorzystał Lewin *i in.* [7]. W tym przypadku spektrometr magnetyczny nastawiony jest na pik linii elektronów konwersji wewnętrznej, a analizator wielokanałowy rejestruje widmo gamma w koincydencji z elektronami konwersji. Wtedy dla liczby koincydencji N_k podzielonej przez liczbę fotonów gamma N_γ otrzymamy

$$N_k/N_\gamma = WCT[\alpha_K(1 + \alpha)],$$

gdzie W jest czynnikiem korelacyjnym, T — transmisją spektrometru beta, α_K — współczynnikiem konwersji K, α — całkowitym współczynnikiem konwersji, a C — czynnikiem stałym określanym eksperymentalnie.

Gerholm [9] zastosował metodę wyznaczania współczynników konwersji wewnętrznej w przypadku, gdy drugim kanałem układu koincydencji nie jest spektrometr scyntylacyjny czy półprzewodnikowy, lecz spektrometr magnetyczny promieniowania beta. Jeżeli ten drugi spektrometr rejestruje przejścia będące w koincydencji z badanym przejściem, którego elektrony konwersji rejestrowane są w spektrometrze pierwszym, to stosunek liczby koincydencji na jednostkę czasu N_k do liczby zliczeń na jednostkę czasu w drugim kanale N_2 spektrometru magnetycznego beta będzie się równał

$$N_k/N_2 = Q_{AB} T \alpha,$$

gdzie czynnik Q_{AB} można interpretować jako prawdopodobieństwo tego, że przejściu A towarzyszy (lub je wyprzedza) badane przejście B . W przypadku przejścia od pierwszego stanu wzbudzonego do podstawowego czynnik ten równa się jedności. Wzór ten jest słuszny tylko wtedy, kiedy dla uproszczenia zaniedbać można wpływ korelacji kątowych i założyć, że wydajność w układzie koincydencji i detekcji w kanale pierwszym są równe jedności.

Metody wyznaczania współczynników konwersji wewnętrznej oparte na pomiarach koincydencyjnych należą do bardzo dokładnych. Oprócz metod wymienionych wyżej istnieje szereg innych możliwości wykorzystania spektrometru magnetycznego beta do pomiarów współczynników konwersji wewnętrznej techniką koincydencyjną w kombinacji z licznikami półprzewodnikowymi, scyntylacyjnymi itp. Można wyznaczać współczynniki konwersji wewnętrznej z następujących pomiarów koincydencyjnych elektron konwersji wewnętrznej — cząstka alfa, elektron konwersji — cząstka beta, cząstka beta — foton promieniowania gamma, elektron konwersji — foton gamma, elektron konwersji — promieniowanie rentgenowskie, foton gamma — foton gamma, foton gamma — promieniowanie rentgenowskie, elektron konwersji — elektron konwersji. Cie-

kawą metodę koincydencyjną pomiaru współczynników konwersji wewnętrznej przedstawili na XX Zjeździe Fizyków Polskich Gąsior, Niewodniczański i Potempa [9]. Wykorzystuje ona tylko jeden spektrometr magnetyczny z detekcją elektronów lub cząstek beta licznikiem scyntylicyjnym lub półprzewodnikowym. Metoda ta jednak stosuje się tylko do przypadków, gdy linie konwersji wewnętrznej występują na tle widma ciągłego beta.

Przegląd różnych metod eksperymentalnego wyznaczania współczynników konwersji wewnętrznej opisał Hamilton [4]. Wyznaczanie eksperymentalne współczynników konwersji wewnętrznej metodami koincydencyjnymi należy traktować jednak bardzo ostrożnie, gdyż w zasadzie stosuje się je tylko do dwu pierwszych poziomów wzbudzonych. W ogóle eksperymentalne wyznaczanie bezwzględnej wartości współczynników konwersji wewnętrznej jest sprawą trudną i dlatego liczba podobnych pomiarów jest niewielka. W przypadku, kiedy opisane wyżej metody nie mają zastosowania, można korzystać z teoretycznych wartości współczynników konwersji dla jednego z badanych przejść.

Abstract: The paper presents experimental methods for the determination of internal conversion coefficients.

Literatura

- [1] *Including the Proceedings of the International Conference on the Internal Conversion Process*, May 10—13, 1965, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee.
- [2] *Role of Atomic Electrons in Nuclear Transformations, Proceedings of International Conference*, Warsaw, 24—28, September 1963, Volume I and II.
- [3] M. E. Rose, *Internal Conversion Coefficients*, New York 1958.
- [4] J. H. Hamilton, *Internal Conversion Processes*, Academic Press, New York 1966.
- [5] M. Goldhaber, A. W. Sunyar, *Phys. Rev.*, **83**, 906 (1951).
- [6] G. A. Graves, M. L. Langer, R. D. Muffot, *Phys. Rev.*, **88**, 344 (1952).
- [7] W. H. G. Lewin, B. van Nooijen, and A. H. Wapstra, *Nuclear Phys.*, **27**, 681 (1961).
- [8] T. R. Gerholm, *Ark. Fys.*, **11**, 55 (1956).
- [9] Gąsior, H. Niewodniczański i A. W. Potempa, *Materiały XX Zjazdu Fizyków Polskich*, Lublin 1967.
- [10] K. Siegbahn, *Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*, Noerth-Holland Publishing Company, Amsterdam 1955.

Maciej Suffczyński

Instytut Fizyki Teoretycznej
Uniwersytetu Warszawskiego

Ekscytony związane w półprzewodnikach

Bound Excitons in Semiconductors

1. Energia wiązania

Linie ekscytonów związanych na domieszce leżą poniżej linii stanu podstawowego domieszki. Różnica położenia tych linii równa się energii wiązania ekscytonu na domieszce. Doświadczenia spektroskopowe pozwalają więc obserwować energie wiązania kompleksów ekscytonowych [1, 2].

Najprostszym, choć na pewno bardzo uproszczonym przybliżeniem dla obliczenia energii wiązania ekscytonów, jest przybliżenie masy efektywnej [3], w którym uwzględnia się przyczynki do stanów elektronu i dziury pochodzące tylko z bezpośredniej okolicy ekstremów pasm. Zaniebuje się przy tym poprawki komórki centralnej domieszki, gdzie zachodzą odchylenia od prostego potencjału kulombowskiego. Zaniebuje się skomplikowaną strukturę, w szczególności degenerację lub małe rozszczepienie pasma walencyjnego, biorąc masę dziury odpowiadającą jednemu, przeważnie najwyższemu, podpoziomowi walencyjnemu. Wreszcie w przypadku pasma anizotropowego przyjmuje się za masę nośnika średniowaną wartość masy. Dla pasma elipsoidalnego bierze się średnią masy podłużnej i poprzecznej; Sharma i Rodriguez [4] przyjmowali średnią geometryczną czyli średnią masę gęstości stanów. Bardziej uzasadnione wydaje się stosowanie średniej harmonicznej $m_h = 3/(m_{h\parallel}^{-1} + 2m_{h\perp}^{-1})$ masy podłużnej i poprzecznej, ponieważ w energii kinetycznej występują odwrotności tych mas.

2. Kompleksy trójcząstkowe

a. Ekscytony związane na zjonizowanych donorach

Najprostszy kompleks trójcząstkowy, ekscyton związany na zjonizowanym donorze, ma w przybliżeniu masy efektywnej hamiltonian

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\Delta_e}{m_e} + \frac{\Delta_h}{m_h} \right) + \frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{Z}{r_h} - \frac{Z}{r_e} - \frac{1}{r_{eh}} \right), \quad (1)$$

gdzie $r_{eh} = |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|$. Współrzędne elektronu i dziury \mathbf{r}_e i \mathbf{r}_h liczone są od centrum donoru, którego ładunek jest Z_e .

Ekscyton jest związany na donorze wtedy, gdy wartość energii całkowitej kompleksu przewyższa wartość energii wiązania donoru E_D . Wiązanie ekscytonu na zjonizowanym donorze można inaczej ująć jako wiązanie dziury przez neutralny donor. Aby neutralny donor związał dziurę, masa jej nie może być zbyt mała w stosunku do masy elektronu, ponieważ energia kinetyczna zbyt lekkiej dziury staje się tak duża, iż uniemożliwia zlokalizowanie dziury wokół centrum.

Z jednorodności potencjału w odległościach r_s ($s = e, h, eh$) wynika, że stosunek energii kompleksu do energii donoru E_D ($= -e^4 m_e |2\hbar^2 \varepsilon^2$) jest funkcją jedynie stosunku mas m_e/m_h . Energia kompleksu bowiem jest wartością własną równania Schrödingera

$$(H - E)\psi = 0 \quad (2)$$

z hamiltonianem (1). Jeśli wyrazić w jednostkach promienia donorowego $a_D = \varepsilon \hbar^2 / m_e e^2$ wszystkie współrzędne, $\mathbf{r}'_s = \mathbf{r}_s m_e e^2 / \varepsilon \hbar^2$, w energii kinetycznej i potencjalnej, hamiltonian daje się przedstawić jako iloczyn E_D i funkcji stosunku mas:

$$H = -2E_D(m_e T' + \varepsilon V') = -2E_D \left(-\frac{1}{2} \Delta'_e - \frac{1}{2} \frac{m_e}{m_h} \Delta'_h + \frac{Z}{r'_h} - \frac{Z}{r'_e} - \frac{1}{r'_{eh}} \right) = E_D f(m_e/m_h) \quad (3)$$

Wolniewicz i Dembiński [5] zwrócili uwagę na fakt, że funkcja $f(m_e/m_h)$ jest, co więcej, monotoniczną funkcją stosunku m_e/m_h . Bowiern dla znormalizowanej funkcji falowej zależnej od parametru λ

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\psi, \psi) = \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi^* \psi dv = 0 \quad (4)$$

oraz

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} (\psi, H\psi) = \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi dv. \quad (5)$$

Różniczkowanie $E/E_D = (\psi, H\psi) / (\psi, \psi) E_D$ po argumentie funkcji f daje

$$\frac{\partial (E/E_D)}{\partial (m_e/m_h)} = f'(m_e/m_h), \quad (6)$$

a z drugiej strony (5) daje

$$\frac{\partial (E/E_D)}{\partial (m_e/m_h)} = -2 (\psi, -\frac{1}{2} \Delta'_h \psi) / (\psi, \psi) \leq 0, \quad (7)$$

czyli

$$f'(m_e/m_h) \leq 0.$$

Energia wiązania kompleksu trójcząstkowego może być znaleziona metodą wariacyjną. Stan podstawowy jako stan o najniższej energii jest opisany funkcją falową, która zależy tylko od odległości r_s ($s = e, h, eh$). Spośród licznych funkcji próbnych stosowanych dotychczas w literaturze najprostszą wydaje się funkcja próbna w postaci kombinacji liniowej funkcji wykładniczych pomnożonych przez proste wielomiany. W szczególności funkcja obwiednia postaci

$$\psi = (sr_h)^p \sum_{i=1}^N X_i \exp[-s(A_i r_e + B_i r_{eh} + C_i r_h)], \quad (8)$$

w której s jest parametrem skali, p — liczbą całkowitą lub półkową, X_i — parametrami liniowymi a A_i, B_i, C_i — nieliniowymi, wymaga dla wyrażenia elementów macierzowych energii całek postaci [6]

$$\begin{aligned} I(k, l, m; a, b, c) &= 8\pi^2 \int_0^\infty dr_e \int_0^\infty dr_h \int_{|r_e - r_h|}^{r_e + r_h} dr r_e^k r_h^l r_h^m \exp[-(ar_e + br + cr_h)] = \\ &= 8\pi^2 \cdot 2k! l! m! \sum_{p=0}^k \sum_{q=0}^l \sum_{r=0}^m \binom{p+q}{q} \binom{k-p+r}{r} \binom{l-q+m-r}{m-r} \\ &\quad \times (a+b)^{-p-q-1} (a+c)^{p-k-r-1} (b+c)^{q-l+r-m-1}, \end{aligned} \quad (9)$$

gdzie $a = A_i + A_j$, $b = B_i + B_j$, $c = C_i + C_j$. Wartość oczekiwana hamiltonianu (1) między i -tą a j -tą funkcją kombinacji liniowej (8) wyraża się przez całki $I_{klm} = I(k, l, 2p-1+m; a, b, c)$:

$$\begin{aligned} H_{ij} &= T_{ij} + V_{ij}, \\ T_{ij} &= \frac{\hbar^2}{2} s^2 \left\{ \left[\frac{1}{m_e} A_i A_j + \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) B_i B_j + \frac{1}{m_h} C_i C_j \right] S_{ij} + \frac{p}{m_h} (pI_{110} - cI_{111}) \right. \\ &\quad + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{m_e} (A_i B_j + A_j B_i) (I_{202} + I_{022} - I_{004}) + \right. \\ &\quad + \frac{1}{m_h} (B_i C_j + B_j C_i) (I_{121} + I_{103} - I_{301}) - \\ &\quad \left. \left. - \frac{pb}{m_h} (I_{120} + I_{102} - I_{300}) \right] \right\}, \\ V_{ij} &= \frac{se^2}{\epsilon} (ZI_{111} - ZI_{012} - I_{102}), \end{aligned} \quad (10)$$

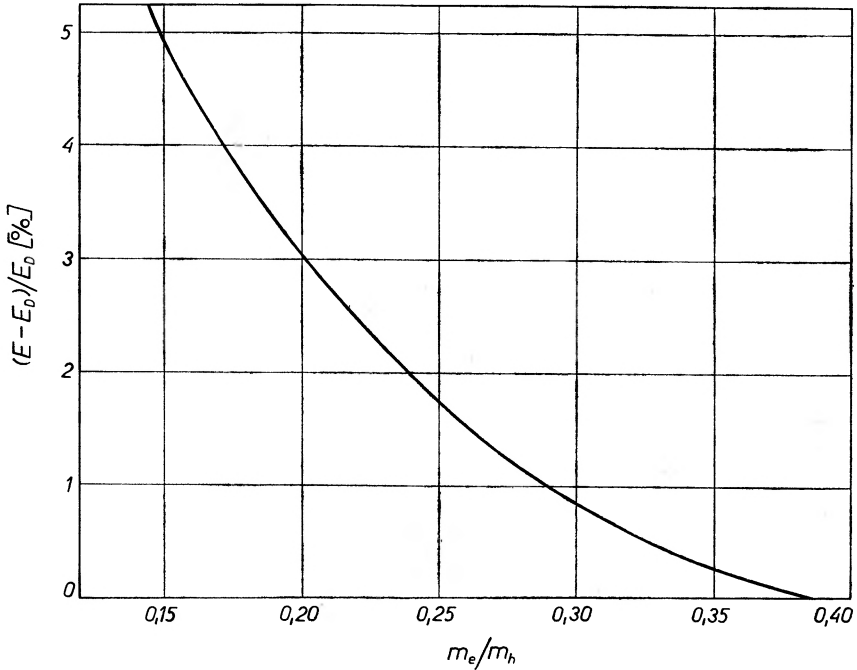
gdzie $S_{ij} = I_{112}$ są całkami nakładania.

Energia stanu podstawowego jest najmniejszym pierwiastkiem równania charakterystycznego

$$\det(H_{ij} - ES_{ij}) = 0. \quad (11)$$

Rachunek wariacyjny polega na dobraniu parametrów funkcji ψ tak, aby energia była najmniejsza. Wybór parametrów nieliniowych stanowi największą

trudność. Aby całki (9) były zbieżne, parametry muszą spełniać tylko takie nierówności, aby a , b i c były nieujemne. Można jednak wybrać rozsądne przedziały, w jakich poszukuje się najlepszych wartości parametrów. Można je wybierać w tych przedziałach metodą Monte Carlo. Następnie szukać najlepszych wartości metodą gradientową [7, 8]. Rachunki przeprowadzono dla stosunków mas $m_e/m_h > 0,15$. Zakres ten obejmuje najważniejsze półprzewodniki, w których dotychczas stwierdzono wiązanie ekscytonów na płytkich centrach domieszko-



Rys. 1. Stosunek $(E - E_D)/E_D$ obliczonej energii wiązania ekscytonu na zjonizowanym donorze do energii wiązania neutralnego donoru jako funkcja stosunku mas m_e/m_h [7]

wych. Dla funkcji wariacyjnych z $N = 4$ optymalna wartość wykładnika p okazała się $p = 2,5$. Graniczną wartość stosunku m_e/m_h , dla którego jeszcze istnieje wiązanie ekscytonu na jednokrotnie zjonizowanym donorze, otrzymano około $(m_e/m_h)_0 = 0,389$ (zob. rys. 1). Ten wynik jest lepszy nawet od wyniku Fresta *et al.* [9], który wykonał rachunki z funkcją będącą kombinacją liniową wielomianów Laguerre'a z 81 członami.

b. Ekscytony związane na zjonizowanych akceptorach

Teoretyczny opis ekscytonów związanych na zjonizowanych akceptorach jest znacznie trudniejszy. Złożona struktura wierzchołka pasma walencyjnego czyni przybliżenie masy efektywnej mniej usprawiedliwionym aniżeli dla pasma przewodnictwa. Znowu trzeba dla dziury przyjąć średniowaną wartość masy.

Sharma i Rodriguez [4] zwrócili uwagę, iż zjonizowany akceptor może wiązać ekscyton, jeśli $m_e/m_h > 1/(m_e/m_h)_0$, ale także, jeśli stosunek m_e/m_h jest dostatecznie mały, co ma miejsce w wielu półprzewodnikach. Aby opisać teoretycznie ten ostatni przypadek, Sharma i Rodriguez wprowadzili funkcję falową zależną od współrzędnych środka masy ekscytonu $\mathbf{R} = (m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h)/M$, gdzie $M = m_e + m_h$, i wyrazili hamiltonian (1) dla $Z = -1$ w postaci

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} + H_0 + h, \\ H_0 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{r}} - \frac{ze^2}{\varepsilon r}, \\ h &= \frac{e^2}{\varepsilon} \left[\frac{1}{|\mathbf{R} + \beta \mathbf{r}|} - \frac{1}{|\mathbf{R} - \alpha \mathbf{r}|} - \frac{1-z}{r} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

Tu z jest parametrem wariacyjnym, $\alpha = m_e/M$, $\beta = m_h/M$, $\mu = 1/(m_e^{-1} + m_h^{-1})$. Hamiltonian H_0 ma wodoropodobne funkcje własne ψ_{nlm} i energie

$$E_n = \frac{z^2 E_A m_e/m_h}{(1 + m_e/m_h) n^2}, \quad (13)$$

gdzie $E_A = -e^4 m_h / 2 \hbar^2 \varepsilon^2 = -e^2 / 2a\varepsilon$ jest energią wiązania, $a = \varepsilon \hbar^2 / m_h e^2$ promieniem akceptora.

Funkcja próbna postaci

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{nlm}(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{R}) \quad (14)$$

ze znormalizowanymi funkcjami ψ_{nlm} i Φ prowadzi do wyrażenia na energię

$$E = \left\langle \Phi \left| -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} + E_n + h_{nlm}(\mathbf{R}) \right| \Phi \right\rangle, \quad (15)$$

gdzie $h_{nlm}(\mathbf{R}) = \langle \psi_{nlm} | h | \psi_{nlm} \rangle$. Dla stanu podstawowego, $n = 1$, $l = m = 0$,

$$h_{100}(\mathbf{R}) = \frac{e^2}{\varepsilon} \left[\left(\frac{z}{a} + \frac{1}{R} \right) \exp\left(-\frac{2Rz}{a}\right) - \left(\frac{zm_e}{am_h} + \frac{1}{R} \right) \exp\left(-\frac{2Rzm_e}{am_h}\right) - \frac{z(1-z)\mu}{am_h} \right]. \quad (16)$$

W równaniu na funkcję Φ

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} + V_M(R) - E_M \right] \Phi(R) = 0 \quad (17)$$

przyjmuje się potencjał Morse'a

$$V_M(R) = D[1 - \exp(-\lambda R)]^2 \quad (18)$$

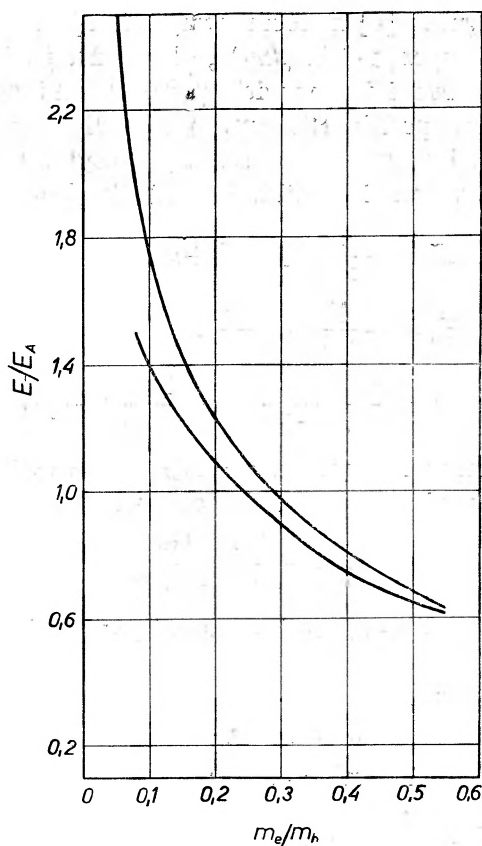
ze stałymi D i λ dobranymi tak, aby przybliżał on $h_{100}(R)$:

$$V_M(\infty) = D = h_{100}(\infty) - h_{100}(0), \quad (19)$$

$$(\partial^2 V_M(R) / \partial R^2)_{R=0} = (\partial^2 h_{100}(R) / \partial R^2)_{R=0}.$$

Za Φ przyjmuje się funkcję własną równania (17) odpowiadającą najniższej wartości własnej E_M . Energię kompleksu wylicza się jako sumę $E = W_0 + W_1$, gdzie $W_0 = E_1 + E_M + h_{100}(0)$,

$$W_1 = \langle \Phi | h_{100}(R) - h_{100}(0) - V_M(R) | \Phi \rangle. \quad (20)$$



Rys. 2. Stosunek E/E_A obliczonej energii wiązania ekscytonu na zjonizowanym akceptorze do energii wiązania neutralnego akceptoru jako funkcja stosunku mas m_e/m_h . Niższa krzywa otrzymana jest z rachunku wariacyjnego, wyższa zawiera poprawkę z rachunku zaburzeń drugiego rzędu [4]

Wreszcie minimalizuje się E względem parametru nieliniowego z . Wynik poprawia jeszcze uwzględnienie \hbar jako zaburzenia w drugim rzędzie rachunku zaburzeń:

$$E = W_0 + W_1 + W_2,$$

$$W_2 = \langle \Phi | h_{100}^{(2)}(R) | \Phi \rangle, \quad (21)$$

gdzie

$$h_{100}^{(2)}(R) = \sum_{nlm \neq 100} |\langle \psi_{nlm} | h | \psi_{100} \rangle|^2 / (E_1 - E_n). \quad (22)$$

Dla każdej wartości z , która minimalizuje W_0 , wyliczono poprawkę W_2 . Obie obliczone energie E/E_A podano na rys. 2 w funkcji stosunku mas m_e/m_h . Lokalizowanie ekscytonu na zjonizowanym akceptorze okazało się możliwe dla $m_e/m_h < 0,29$.

3. Kompleksy czterocząstkowe

a. Ekscytony związane na neutralnych donorach i akceptorach

Ekscytony związane na centrach neutralnych, donorach czy akceptorach stanowią przykłady kompleksów czterocząstkowych [10]. Napotyka się je nierównie częściej niż ekscytony związane na centrach zjonizowanych czyli kompleksy trójcząstkowe. Pierwsze obserwacje kompleksów ekscytonowych dokonane przez Haynesa [11] dotyczyły ekscytonów związanych na neutralnych donorach i akceptorach. Haynes ustalił regułę doświadczalną, iż energia wiązania ekscytonu na neutralnym donorze lub akceptorze wynosi 10% energii wiązania donoru lub akceptoru odpowiednio. Procent ten zależy od stosunku mas elektronu i dziury. W krzemie stosunek ten dla średnich wartości mas jest bliski jedności, tak że wodoropodobne energie wiązania akceptorów i donorów różnią się między sobą tylko o około 30%, i wartość 10% w regule Haynesa stosuje się i do donorów i do akceptorów. Stosunek m_e/m_h bliski 1 wyklucza wiązanie ekscytonu na zjonizowanych centrach i istotnie Haynes takich ekscytonów w krzemie nie obserwował.

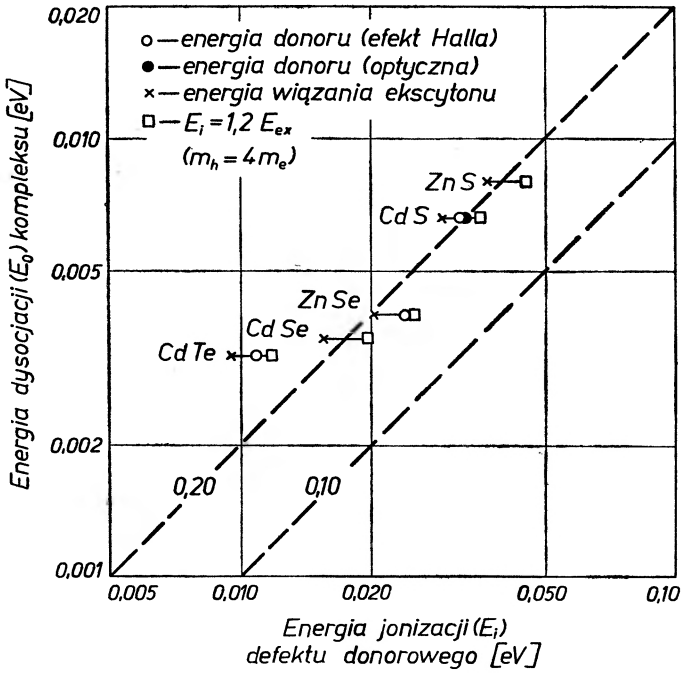
Kompleksy czterocząstkowe obserwowane były w bardzo wielu półprzewodnikach. Halsted i inni [12, 13] zebrali obszerne dane doświadczalne i zestawili stosunki energii wiązania ekscytonów na neutralnych centrach do energii wiązania albo jonizacji tych centrów. Stwierdzili, że w półprzewodnikach typu II—VI stosunek ten jest bliski 10% dla ekscytonów związanych na neutralnych akceptorach i 20% dla ekscytonów związanych na donorach (zob. rys. 3 i 4).

Teoretyczny opis kompleksu czterocząstkowego jest nieporównanie trudniejszy niż trójcząstkowego. Jest trudniejszy nawet dla związanych ekscytonów niż dla analogicznych w zasadzie molekuł dwuatomowych, takich jak H_2 , gdzie duża masa jąder warunkuje prawie stały odstęp między jądrami, które wykonują wokół położenia równowagi oscylacje o małej amplitudzie. W kompleksie ekscytonowym z uwagi na niewielki stosunek masy dziury do masy elektronu dziura utrzymywana jest wokół centrum domieszkowego w płytkim dole potencjalnym tak, iż jest słabo lokalizowana, co utrudnia dobór właściwej funkcji falowej.

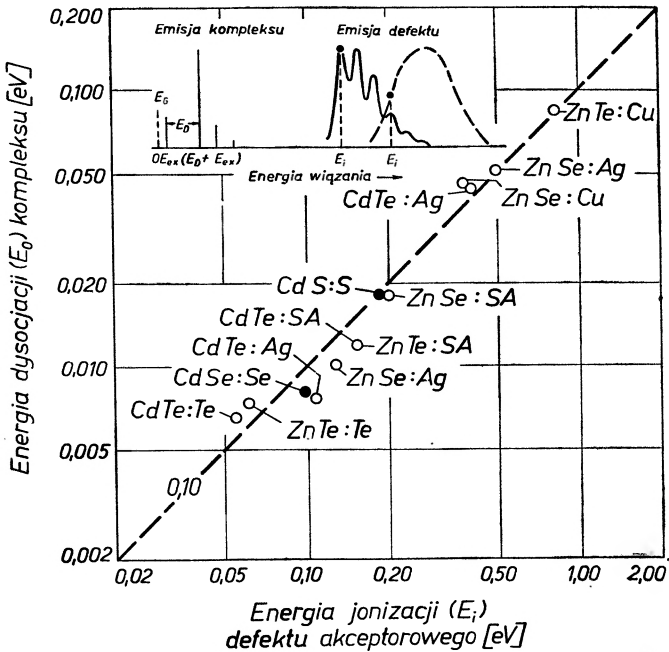
Najbardziej zaawansowane rachunki energii wiązania ekscytonu na neutralnym donorze wykonali Sharma i Rodriguez [14]. Zastosowali oni funkcję wariacyjną z jednym parametrem nieliniowym i czterema liniowymi. Obliczony stosunek energii dysocjacji

$$D = E - E_D - E_{ex} = E - \left(1 + \frac{1}{1 + m_e/m_h} \right) E_D \quad (23)$$

do energii wiązania donoru jako funkcja stosunku mas m_e/m_h wykazuje minimum około $D \approx 0,1E_D$ (zob. rys. 5). Tłumaczyłoby to dobrze regułę Haynesa,

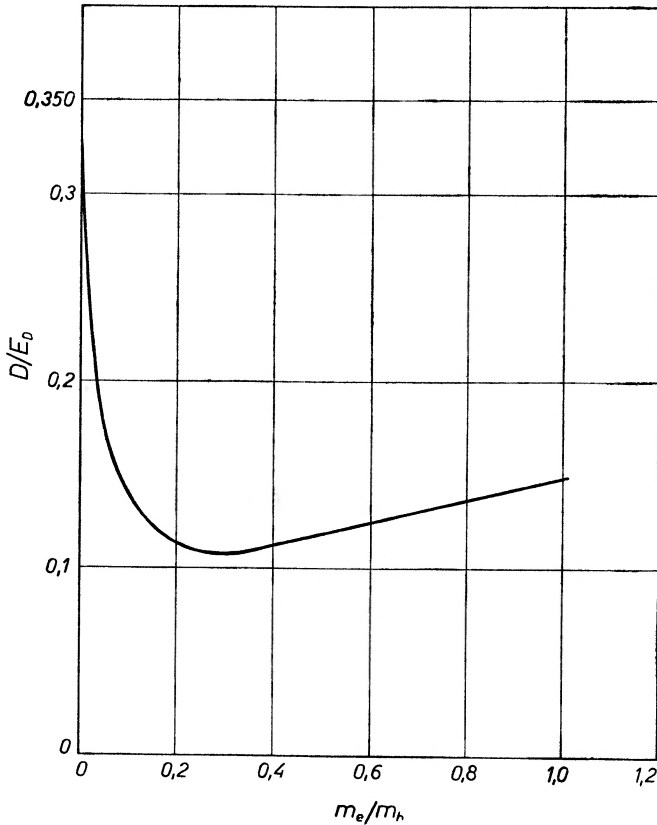


Rys. 3. Energie dysocjacji ekscytonów związanych na neutralnych donorach w półprzewodnikach typu II—VI. Energie wiązania donorów E_i wyznaczano z efektu Halla i danych optycznych [13]



Rys. 4. Energie dysocjacji ekscytonów związanych na neutralnych akceptorach w półprzewodnikach typu II—VI z zaznaczonymi domieszkami [13]

gdyby odnosiło się do ekscytonu związanego na neutralnym akceptorze. Prawdopodobnie lepsza, zawierająca więcej parametrów funkcja wariacyjna dałaby minimum stosunku D/E_D bliższe 20%.



Rys. 5. Stosunek D/E_D obliczonej energii dysocjacji ekscytonu związanego na neutralnym donorze do energii wiązania neutralnego donora jako funkcja stosunku mas m_e/m_h [4]

4. Ekscytony związane na atomach izoelektronowych

Ekscytony bywają także związane przez atomy izoelektronowe podstawione za jeden z atomów związku półprzewodnikowego. Thomas i Hopfield [15] stwierdzili, że azot podstawiający fosfor w fosorku galu GaP powoduje występowanie we fluorescencji ostrej linii podwójnej. Linia ta pochodzi z rekombinacji ekscytonu związanego na atomie azotu. Leżąca wyżej składowa linii A pochodzi z całkowitego momentu pędu dziury ($3/2$) i elektronu ($1/2$) $J = 1$, leżąca $0,8$ meV niżej składowa B pochodzi z $J = 2$.

Podstawienie azotu w miejsce fosforu nie zmienia wysycenia wiązań walencyjnych, nie tworzy dziur ani elektronów, ale stosunkowo bardziej odsłonięty ładunek jądrowy umożliwia wiązanie elektronu i lokalizowanie ekscytonu.

Liniami A i B towarzyszą repliki fononowe. Co więcej, występują równocześnie z nimi linie o natężeniu proporcjonalnym do kwadratu natężenia linii A . Pochodzą one z anihilacji ekscytonów związanych na parach atomów azotu. Obserwuje się linie pochodzące od par na najbliższych węzłach sieci, na sąsiadach drugiego i wyższych rzędów, aż do rzędu dziesiątego. Zastąpienie izotopu N^{14} przez N^{15} przesuwa linie bezfononowe o około 0,1 meV ku wyższym energiom. Linie odpowiadające drganiom zlokalizowanym siatki przesuwiają się przy tym o 2 meV, zgodnie z przewidywanym przesunięciem izotopowym.

5. Ekscytony związane na parach donor — akceptor

Ekscytony mogą być wreszcie wiązane przez parę donor — akceptor [16]— [19]. Taki układ elektron — dziura — donor — akceptor jest podobny do molekuly wodoru H_2 , ale jeszcze bardziej do atomu wodoru plus atom antywodoru. W kryształach donory i akceptory podstawieniowe mogą zajmować tylko położenia węzłowe sieci, tak że odległości między nimi są dyskretne. Ponieważ energia wiązania pary elektron — dziura na parze donor — akceptor jest wolno zmienną funkcją odległości R donoru od akceptora, linie promieniowania rekombinacyjnego są tak samo dyskretne. Energia wiązania dla dostatecznie dużych odległości R wyraża się przez sumę energii wiązania donoru i akceptora i energii elektrostatycznej

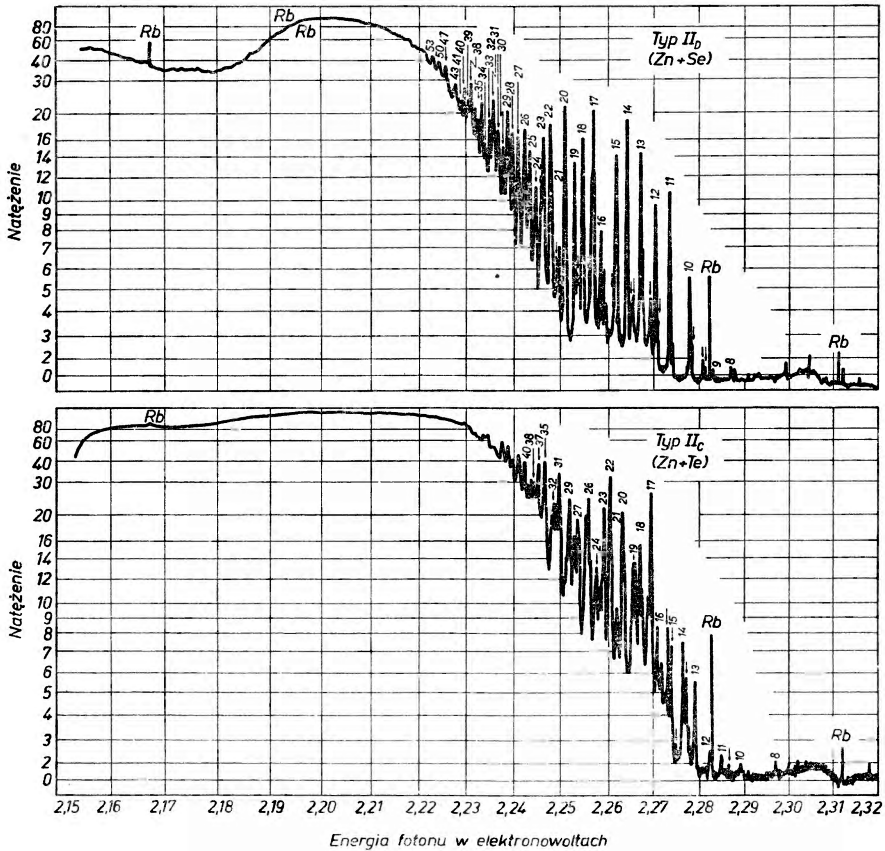
$$E(R) = E_D + E_A - \frac{e^2}{\epsilon R} + \frac{e^2 a^5}{\epsilon R^6}. \quad (24)$$

Tu a jest parametrem opisującym siły van der Waalsa. Energia promieniowania rekombinacyjnego $h\nu$ leży o $E(R)$ poniżej przerwy wzbronionej E_G

$$h\nu = E_G - E(R). \quad (25)$$

Ponieważ rozkład donorów i akceptorów w sieci jest przypadkowy, natężenie linii widmowych jest proporcjonalne do liczby par znajdujących się w odległości R odpowiadającej energii linii. Możliwa liczba par wyznaczona jest przez geometrię sieci i wzrasta w nieregularny sposób ze wzrostem rzędu sąsiadów. Obserwowane natężenie linii porównane ze znanymi liczbami sąsiadów w danym rzędzie potwierdza interpretację promieniowania rekombinacyjnego jako pochodzącego od ekscytonów związanych na dwóch podstawieniowych centrach domieszkowych. Zrozumienie promieniowania rekombinacyjnego ekscytonów związanych na parach donor — akceptor wyjaśniło fakt obserwowania przy dobrej sile rozdzielczej spektrografu setek dyskretnych linii w widmach fluorescencyjnych półprzewodników (zob. rys. 6). W najczystszych produkowanych obecnie materiałach półprzewodnikowych istnieje tylko bardzo znikoma ilość domieszek, jest ich zaledwie parę rodzajów. W fosforu galu są to: donory — siarka, selen, telur, akceptory — krzem, cynk, kadm, najczęściej. W widmie fotoluminescencji obserwuje się do 300 ostrych linii promieniowa-

nia rekombinacyjnego. Odpowiadają one odległościom R między 10 a 40 Å. Dla większych odległości linie zlewają się w szerokie pasmo rzędu 0,02 eV w długofalowej części widma. Pasma to trudniej jest opisać ilościowo. Pary o większych R wzajemnie nakładają się swoimi funkcjami falowymi i współdziałają z wieloma podobnymi parami. Ich dziury i elektrony są mocniej zwią-



Rys. 6. Widma fluorescencji GaP z domieszkami Zn+Se i Zn+Te, w temperaturze 1,6° K. Natężenie odłożone jest w skali nieliniowej, liczby oznaczają rzędy sąsiadów. Pary akceptor-donor rozłożone są na dwóch różnych rodzajach węzłów [19]

zane z centrami domieszkowymi, tak że ich energie orbitalne nośników są większe, okresy obiegu orbit mniejsze i sieć może się dostosować do stacjonarnego rozkładu elektronowego dając poszerzenie linii i przesunięcie ich ku niższym energiom. Kształt szerokiego pasma wyznaczony jest przez iloczyn funkcji rozkładu par i prawdopodobieństwa przejścia optycznego, które maleje dla dużych odległości R .

Promieniowanie rekombinacyjne ma większe prawdopodobieństwo w tych półprzewodnikach, w których ekstrema pasm przewodnictwa i walencyjnego wypadają w tym samym punkcie strefy Brillouina. W takim przypadku elektron i dziura mają tę samą wartość wektora falowego i ekscyton rekombinuje wprost,

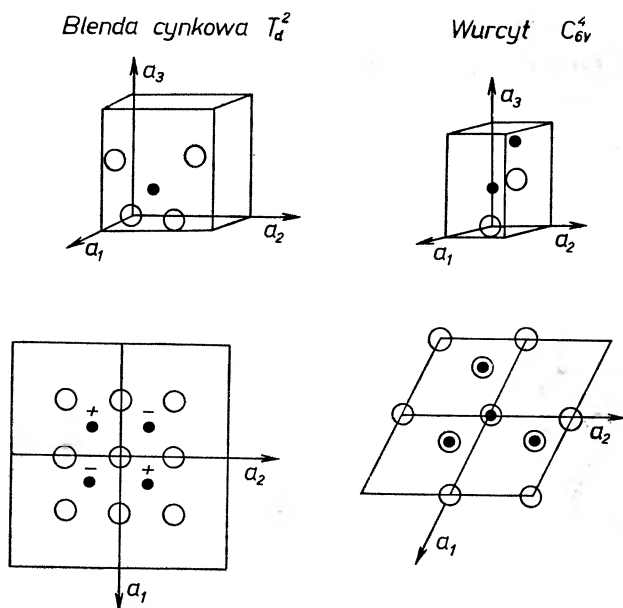
promieniując foton. Przykładem takiego półprzewodnika jest arsenek galu, GaAs, w którym ekstrema pasm znajdują się w centrum strefy. W półprzewodnikach, w których minimum pasma przewodnictwa wypada w innym punkcie strefy niż wierzchołek pasma walencyjnego, elektron i dziura mają różne wektory pędu i ekscyton rekombinuje skośnie, pęd zabiera fonon sieci krystalicznej i w rezultacie część energii zamienia się w ciepło. Prawdopodobieństwo emisji fotonu jest przy tym mniejsze. Przykładem tego rodzaju półprzewodnika jest fosforek galu, GaP, w którym minima pasma przewodnictwa leżą poza centrum strefy, gdzie znajduje się wierzchołek pasma walencyjnego.

Ogólnie domieszki i różne zaburzenia sieci umożliwiają wymianę pędu i energii nośników, a więc sprzyjają procesom bezpromienistym czyli gaszą promieniowanie rekombinacyjne. Rekombinacja promienista jest najbardziej prawdopodobna w takich kompleksach, w których cząstek mogących odbierać pęd i energię jest najmniej. Będą to proste kompleksy takie jak ekscytony związane na donorach zjonizowanych albo na parach donor — akceptor. Już ekscyton związany na neutralnym donorze może anihilować się bezpromieniście oddając w procesie Auger energię i pęd elektronowi pozostającemu w końcowym stanie kompleksu [20, 21].

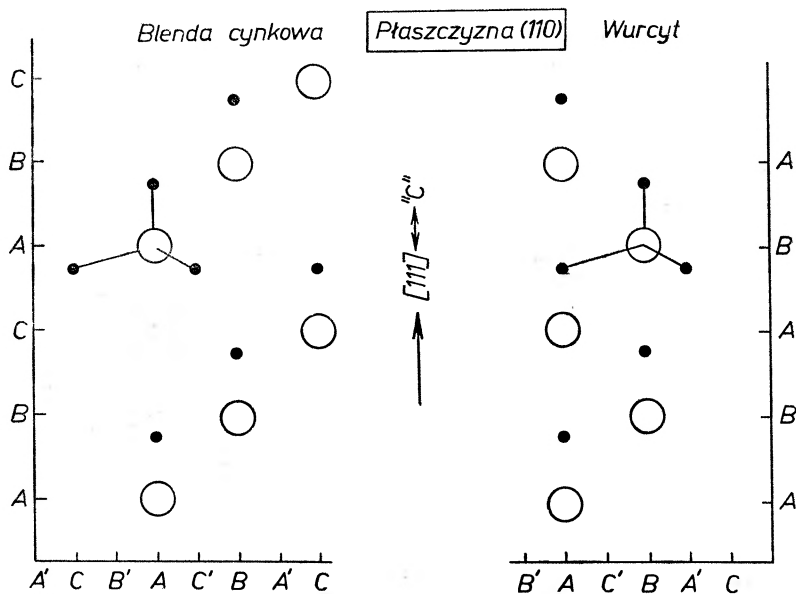
6. Ekscytony związane na pułapkach głębokich

Ekscytony związane zostały zaobserwowane i zinterpretowane w wielu związkach półprzewodnikowych z II i VI oraz III i V kolumny układu periodycznego. Obserwuje się także ekscytony związane w diamencie i węgliku krzemu, SiC. Stwierdzono tu bardzo głębokie poziomy ekscytonowe. W diamencie Dean [22] obserwował m. in. wąską linię emisyjną anihilacji ekscytonów skośnych związanych na zjonizowanych donorach azotowych. Energię wiązania takiego donoru oceniał na około 3 eV, czyli wyżej niż wynosi połowa przerwy wzbronionej $E_G = 5,48$ eV. Tak silnie wiążące centrum donorowe nie może być opisane w przybliżeniu masy efektywnej. Opis silnie zlokalizowanych stanów wymaga znacznie bardziej skomplikowanego aparatu teoretycznego. Funkcje Wanniera i metoda pseudopotencjału dały już w traktowaniu tego zagadnienia pewne wyniki [23, 24].

W kryształach węgliku krzemu obserwowano wąskie linie pochodzące od kompleksów cztero- i trójcząstkowych, przede wszystkim od ekscytonów związanych na atomach azotu zastępujących atomy węgla w sieci kryształu [25]—[28]. Węglik krzemu krystalizuje w różnych postaciach politopowych, od blendy cynkowej do wureytu, z licznymi typami pośrednimi. Politypy różnią się porządkiem wzduż osi c ciasno upakowanych płaszczyzn atomowych. Osi c wureytu odpowiada oś [111] kubicznej blendy cynkowej (zob. rys. 7). Płaszczyzna ciasno upakowana liczy się jako kubiczna albo heksagonalna w zależności od wzajemnej orientacji atomów w płaszczyznach bezpośrednio sąsiadujących z nią: orientacja ta może być taka jak w blendzie cynkowej albo taka jak w wureycie (zob. rys. 8 i 9). Polityp można scharakteryzować

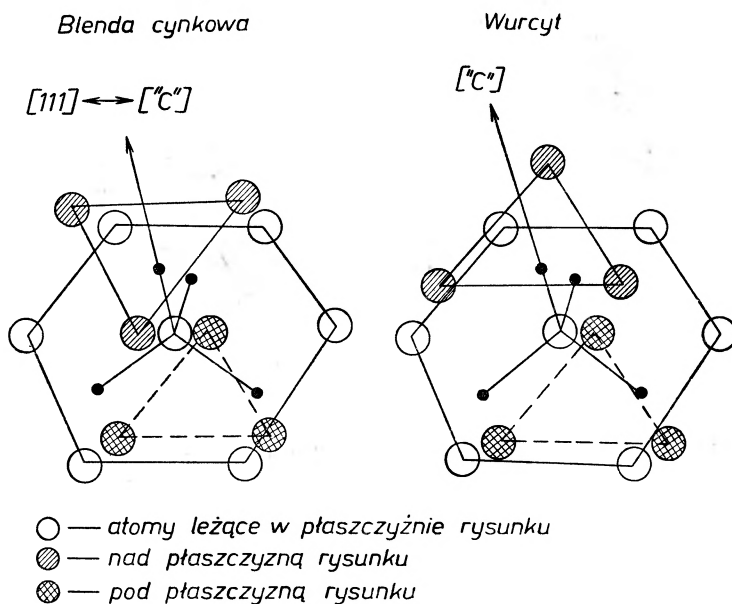


Rys. 7. Komórki jednostkowe blendy cynkowej i wurcytu, poniżej rzuty na płaszczyznę $z = 0$. Atomy siarki oznaczone są większymi pustymi kółkami, atomy cynku (kadmu w CdS) mniejszymi pełnymi kółkami



Rys. 8. Przekrój w płaszczyźnie (110) blendy cynkowej i wurcytu. W blendzie cynkowej powtarzają się trzy, w wurcycie dwie warstwy. Węzły primowane A' , B' , C' leżą w płaszczyznach (110) równoległych do płaszczyzny rysunku: dwóch sąsiadów Zn spośród czterech leży w tej samej płaszczyźnie (110) co zaznaczony atom S, z pozostałych dwóch jeden leży przed, drugi za płaszczyzną rysunku

stosunkiem procentowym liczby płaszczyzn heksagonalnych. Interesujące jest, że ekscytonowa przerwa wzbroniona SiC zwiększa się liniowo z procentem płaszczyzn heksagonalnych i wynosi dla odmiany kubicznej 2,39 eV, dla 50% heksagonalnej 3,263 eV [27].



Rys. 9. Najbliżsi i drudzy sąsiedzi w blendrze cynkowej i wurcycie. Puste kółka leżą w płaszczyźnie rysunku

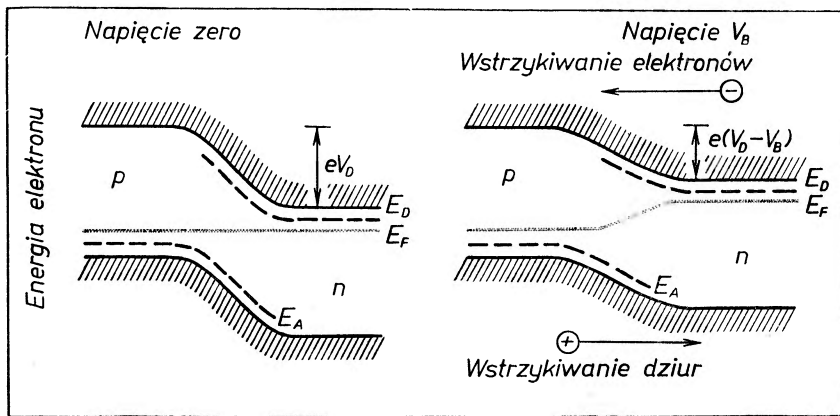
7. Lampy półprzewodnikowe

Badania ekscytonów związanych, zwłaszcza w półprzewodnikach o dużej przerwie, mają znaczenie praktyczne. Wyjaśniają przede wszystkim naturę linii pochodzących z różnorodnych kompleksów i prowadzą do zrozumienia chemii kompleksów ekscytonowych. Co więcej, promieniowanie rekombinacyjne pochodzące z anihilacji ekscytonów związanych odznacza się dzięki zlokalizowaniu funkcji falowej kompleksu bardzo dużą siłą oscylatora. Duże natężenie emisji daje w wielu kryształach świecenie, które jest na tyle silne, iż możliwe stało się zbudowanie lampy półprzewodnikowej.

W półprzewodniku z domieszkami donorowymi, które dostarczają do pasma przewodnictwa elektrony, prąd jest głównie elektronowy (półprzewodnik jest typu n). W półprzewodnikach z domieszkami akceptorowymi, które wyłapując elektrony dostarczają dziur do pasma walencyjnego, przeważa prąd dziurowy (półprzewodnik jest typu p). Na złączu półprzewodnika typu n i p pole elektryczne spowodowane ładunkami domieszek uniemożliwia przepływ nośników między obu typami materiału. Przyłożenie napięcia prostującego

pasma umożliwia przepływ elektronów do materiału typu p i dziur do materiału typu n (zob. rys. 10). Elektrony, które miną złącze, mogą spadać poprzez przerwę energetyczną rekombinując z dziurami i oddając energię w postaci fotonu. Przeważnie proces przebiega poprzez stosunkowo dłużej żyjące stany zlokalizowane na centrach domieszkowych.

Aby ten mechanizm dawał światło widzialne, przerwa energetyczna musi być większa niż 2 eV. Aby świecenie było wydajne, rekombinacja promienista musi konkurować skutecznie z procesami rozpraszającymi energię elektronu bezpromieniście. Procesy rozpraszające mogą być różnorodnej natury. Przede wszystkim mogą to być przejścia z udziałem fononów. Dlatego też świecenie rekombinacyjne jest bardziej wydajne w półprzewodnikach, w których istnieją ekscytyny proste, takich jak arsenek galu, którego przerwa wzbroniona jednak



Rys. 10. Schemat pasm przewodnictwa i walencyjnego na złączu półprzewodnikowym $n-p$. Różnica potencjałów na złączu jest V_D bez napięcia przyłożonego i $V_D - V_B$ pod napięciem V_B . E_D i E_A są poziomami donorów i akceptorów, E_F jest poziomem Fermiego

odpowiada tylko światłu podczerwonemu. Fosforek galu ma przerwę skośną, o znacznej zato wysokości: $E_G = 2,339$ eV w temperaturze $1,6^\circ$ K. Dlatego też fosforek galu jest szczególnie interesujący jako materiał do produkcji lamp półprzewodnikowych. Domieszkowany cynkiem do 0,05% atomów daje światło zielone, cynkiem i tlenem — czerwone [29], z wydajnością około 11% w fotoluminescencji w temperaturze pokojowej. Stopy GaAs i GaP stosowane są do produkcji lamp świecących czerwono. Kryształy węgliku krzemu, dzięki swej dużej przerwie energetycznej, mogą świecić niebiesko. Jednak produkcja tych kryształów jest trudna, opanowało ją dotychczas tylko niewiele laboratoriów na świecie. Ogólnie można powiedzieć, że im większa przerwa wzbroniona półprzewodnika, tym trudniejsza jest technologia jego kryształów.

Lampy półprzewodnikowe są bardzo małych rozmiarów, rzędu milimetra, pobierają moce rzędu miliwatów, i co bardzo ważne, wymagają napięcia rzędu dwóch, trzech woltów. Są bardzo odporne na wstrząsy. Największą trudność produkcji stanowi technologia dobrych kryształów. Wymagać ona będzie jeszcze bardzo znacznych ulepszeń.

Abstract: The bound exciton complexes in semiconductors are described with emphasis on the problem of calculation of their binding energies. Practical aspects of the bound exciton complexes are indicated.

Literatura

- [1] D. G. Thomas and J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **128**, 2135 (1962).
- [2] M. Suffczyński, *Postępy Fizyki*, **19**, 465 (1968).
- [3] J. J. Hopfield, *Physics of Semiconductors, Proceedings of the 7th International Conference, Paris 1964*, Dunod et Co., Paris 1964, p. 725.
- [4] R. R. Sharma and S. Rodriguez, *Phys. Rev.*, **153**, 823 (1967).
- [5] L. Wolniewicz i S. Dembinski, informacja prywatna.
- [6] J. L. Calais and P. O. Löwdin, *J. Molecular Spectr.*, **8**, 203 (1962).
- [7] M. Suffczyński, W. Gorzkowski and R. Kowalczyk, *Phys. Letters*, **24**, A 453 (1967).
- [8] M. Suffczyński and W. Gorzkowski, *II—VI Semiconducting Compounds*, W. A. Benjamin (1967), p. 384 oraz wyniki nie opublikowane (1968).
- [9] A. A. Frost, M. Inokuti and J. P. Lowe, *J. Chem. Phys.*, **41**, 482 (1964).
- [10] M. A. Lampert, *Phys. Rev. Letters*, **1**, 450 (1958).
- [11] J. R. Haynes, *Phys. Rev. Letters*, **4**, 361 (1960).
- [12] R. E. Halsted, M. Aven and H. D. Coghill, *General Electric Research Laboratory Report No. 64-RL-3793G* (1964); *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 177 (1965).
- [13] R. E. Halsted and M. Aven, *General Electric Research Laboratory Report No. 65-RL-3863* (1965); *Phys. Rev. Letters*, **14**, 64 (1965).
- [14] R. R. Sharma and S. Rodriguez, *Phys. Rev.*, **159**, 649 (1967).
- [15] D. G. Thomas and J. J. Hopfield, *Phys. Rev.*, **150**, 680 (1966).
- [16] J. J. Hopfield, D. G. Thomas and M. Gershenson, *Phys. Rev. Letters*, **10**, 162 (1963).
- [17] J. Shaffer and F. Williams, *Physics of Semiconductors, Proceedings of the 7th International Conference, Dunod et Co., Paris 1964*, p. 811.
- [18] D. G. Thomas, M. Gershenson and F. A. Trumbore, *Phys. Rev.*, **133**, A, 269 (1964).
- [19] F. A. Trumbore and D. G. Thomas, *Phys. Rev.*, **137**, A 1030 (1965).
- [20] D. F. Nelson, J. D. Cuthbert, P. J. Dean and D. G. Thomas, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 1262 (1966).
- [21] P. J. Dean, J. D. Cuthbert, D. G. Thomas and R. T. Lynch, *Phys. Rev. Letters*, **18**, 122 (1967).
- [22] P. J. Dean, *Phys. Rev.*, **139**, A 588 (1965).
- [23] J. Callaway and A. J. Hughes, *Phys. Rev.*, **156**, 860 (1967).
- [24] J. Callaway and A. J. Hughes, *Phys. Rev.*, **164**, 1043 (1967).
- [25] D. R. Hamilton, W. J. Choyke and L. Patrick, *Phys. Rev.*, **131**, 127 (1963).
- [26] L. Patrick, D. R. Hamilton and W. J. Choyke, *Phys. Rev.*, **132**, 2023 (1963).
- [27] W. J. Choyke, D. R. Hamilton and L. Patrick, *Phys. Rev.*, **133**, A 1163 (1964).
- [28] D. R. Hamilton, L. Patrick and W. J. Choyke, *Phys. Rev.*, **138**, A 1472 (1965).
- [29] J. Starkiewicz and J. W. Allen, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 881 (1962).

Włodzimierz Kusch

Instytut Badań Jądrowych

Badania jądrowe przy użyciu akceleratorów ciężkich jonów

Nuclear Research with Heavy Ion Accelerators

1. Wstęp

Mając do dyspozycji akcelerator ciężkich jonów, w szczególności cykliczny, pozwalający na uzyskiwanie prądów rzędu dziesiątków mikroamperów przy przyspieszaniu jonów węgla, azotu, neonu, możemy się zajmować licznymi problemami znajdującymi się aktualnie w centrum uwagi fizyki jądrowej.

Programy konferencji stanowią najlepsze źródło informacji o zagadnieniach, które uważa się za węzłowe. Ostatnie konferencje poświęcone zagadnieniom fizyki jądrowej, rozwiązywanym przy użyciu akceleratorów ciężkich jonów (w szczególności zorganizowana w Dubnej jesienią 1966 r.) obejmowały publikacje dające się zgrupować w następujące problemy:

1. Emisja opóźnionych protonów przez jądra cięższe niż jądra Zn.
2. Spektroskopia α krótkożyciowych elementów neutronowo-deficytowych.
3. Dzielenie jąder przy bombardowaniu ciężkimi jonami.
4. Reakcje z wymianą lekkich cząstek i wymianą wielu nukleonów.
5. Synteza i systematyka elementów transuranowych.
6. Wzbudzenie coulombowskie ciężkimi jonami.
7. Badania izomerów krótkożyciowych.
8. Dzielenie jąder ze stanu izomerycznego.
9. Metodyka wykorzystania wiązek ciężkich jonów.

Jak widać, wachlarz zagadnień jest bardzo szeroki. W obecnym przeglądzie z konieczności ograniczymy się do kilku wybranych zagadnień zaczynając od metod syntezy elementów transuranowych.

Wydaje się, że celowe będzie włączenie do tego przeglądu również wzmianki o syntezie jąder najcięższych w reaktorze, oraz na drodze reakcji jądrowych z jonami lekkimi.

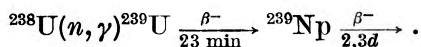
Może warto zrobić jeszcze jedną uwagę dotyczącą wykorzystania akceleratora ciężkich jonów. Liczba prac z problematyki „nie transuranowej“ z roku na rok rośnie przy utrzymywaniu się na tym samym poziomie liczby prac

związanych z problematyką jąder najcięższych. Ten stan rzeczy jest wynikiem rosnącego zainteresowania ogółu fizyków tym narzędziem i równocześnie rosnących trudności eksperymentalnych w dziedzinie elementów transuranowych w miarę jak posuwamy się w kierunku coraz wyższych Z . Nie znaczy to, że czas akceleratora przeznaczony na syntezę elementów transuranowych zostaje ograniczony.

2. Synteza elementów transuranowych

Badania w zakresie spektroskopii jądrowej wymagają na ogół znajomości techniki wytwarzania interesujących nas izotopów. Dla elementów transuranowych, ze względu na bardzo małe przekroje czynne, wybór drogi wytwarzania ma decydujące znaczenie dla planowanego eksperymentu. Można podać następujący przykład. Przejścia α do stanów wibracyjnych znane są dla niewielu izotopów elementów transuranowych. Trudności badania wynikają stąd, że prawdopodobieństwa tych przejść wynoszą 10^{-6} — 10^{-7} w stosunku do wszystkich możliwych. A więc należy dysponować co najmniej dziesięcioma miliardami jąder aktywnych, by przy „rozsądnych“ czasach życia liczyć na sukces. Prosty rachunek pokazuje, że przy przekrojach czynnych $\sim 10^{-31}$ cm² dla reakcji z ciężkimi jonami i prądach ~ 10 μ A nie będziemy w stanie uzyskać więcej niż 10^9 jąder aktywnych. Zatem badania tych poziomów kolektywnych elementów transuranowych na drodze rozpadu α są ograniczone aktualnymi intensywnościami wiązek akceleratorów i z konieczności trzeba wybierać te izotopy, które mogą być wytwarzane z większymi przekrojami czynnymi. A więc znajomość mechanizmów reakcji, wszystkich konkurujących kanałów reakcji, wielkości przekrojów czynnych jest niezbędna przy prowadzeniu prac z elementami najcięższymi.

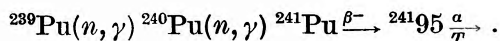
Idea wytwarzania elementów transuranowych pochodzi z lat trzydziestych. U jej podstawy leżało zrozumienie możliwości wykorzystania kolejnych przemian w łańcuchu wychwytu neutronowego i rozpadu β minus. Jednakże pierwsze próby uzyskania elementu 93 na tej drodze skończyły się niepowodzeniem, ponieważ aktywność wytwarzanego neptunu została zamaskowana nieoczekiwanie dużą aktywnością szeregu innych nieznanych izotopów. Dopiero odkrycie Hahna i Strassmanna pozwoliło zrozumieć, że były to produkty rozszczepienia powstające przy wychwycie neutronów przez uran 235. Ostatecznie neptun został zidentyfikowany w 1939 roku przez Mc Millana [1], który za tarczą z U_3O_8 naświetlaną neutronami umieścił plik bibulek papierosowych, w których jądra odrzutu zahamowane ujawniły swoją obecność radioaktywnością następnie mierzoną. Przebieg eksperymentu można zapisać:



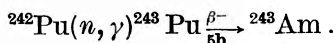
Dalsze ogniwo tego łańcucha stanowi pluton 239 odkryty również przez Mc Millana [2]. Badania własności tego izotopu wykazały, że jego przekrój czynny na

rozszczerzenie jest nawet nieco większy niż dla ^{235}U , co wzbudziło duże zainteresowanie jego produkcją. Tzw. Plutonium Projekt przewidywał uzyskiwanie Pu z rozpadu β ^{239}Np , a więc wychodząc z ^{238}U jako „surowca“. W tym czasie intensywnie rozwijano radiochemiczne metody oddzielania Np i Pu od produktów rozszczepienia. Obecnie ^{239}Pu jest wytwarzany nawet w kilogramowych ilościach i z kolei może stanowić element wyjściowy dla wytwarzania dalszych transuranowców.

Ameryk, dziewięćdziesiąty piąty element, został odkryty przez grupę Seaborga w 1945 roku [3]. Wydzielając pluton z wypalonych w reaktorze prętów uranowych stwierdzono występowanie aktywności α o długim połowicznym okresie zaniku. Po identyfikacyjnych eksperymentach ustalono schemat:



Obecnie najczęściej wytwarzamy ^{243}Am wychodząc ze starannie oczyszczonego ^{242}Pu :



Na tej zasadzie mogą być wytwarzane również niektóre izotopy elementów o wyższym Z , nawet do setnego włącznie, jednak w miarę jak łańcuch kolejnych wychwyty się wydłuża, metoda staje się coraz mniej efektywna.

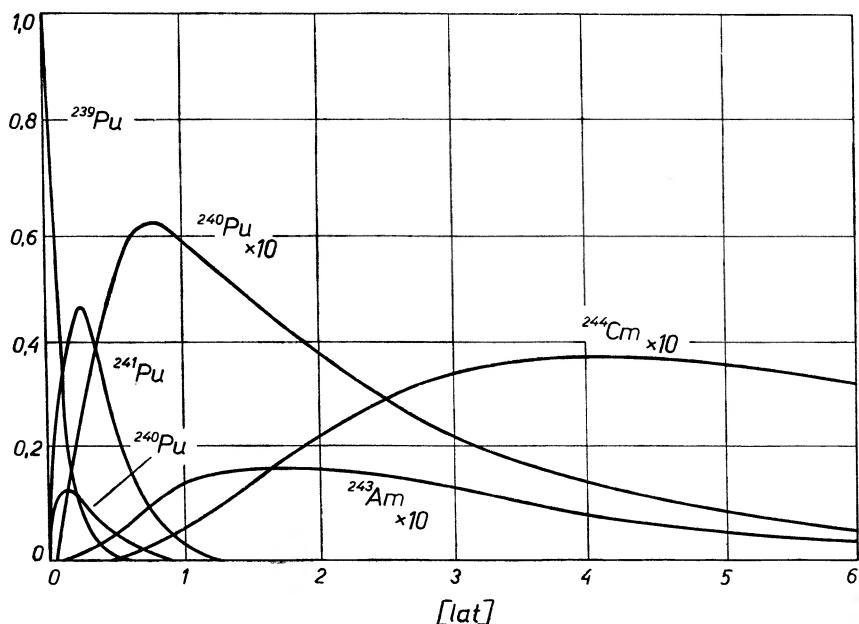
Nie warto może dalej cytować dalszej historii odkryć z zastosowaniem wychwyty radiacyjnego neutronów powolnych. O metodzie tej trzeba powiedzieć, że stale rozwijana stała się metodą produkcji przemysłowej pewnych izotopów elementów transuranowych i że wpłynęła pośrednio na rozwój reaktorów o bardzo dużych strumieniach neutronów, które były specjalnie budowane dla produkcji transuranowców. Rys. 1 przedstawia wynik obliczeń przewidywanych ilości izotopów plutonu, ameryku i kiuru w funkcji czasu przy zastosowaniu ^{239}Pu jako materiału wyjściowego naświetlanego strumieniem neutronów $\Phi = 3 \cdot 10^{14}$ n/cm²/s [4]. Dysponując reaktorem o dostatecznie dużym strumieniu neutronów możemy uzyskiwać następujące izotopy: ^{237}Np — kilogramy, 239 , 240 , ^{241}Pu — kilogramy, 241 , ^{243}Am — setki gramów, 242 , ^{244}Cm — gramy, ^{249}Bk — gramy, 249 , ^{254}Cf — miligramy, ^{253}Es — miligramy.

Konkurencyjnym sposobem wytwarzania elementów transuranowych okazały się reakcje jądrowe, początkowo stosowane przy użyciu lekkich cząstek. Już w 1940 r. w Stanach Zjednoczonych grupa Seaborga uzyskała ^{238}Np bombardując uran naturalny deuteronami o energii kilkunastu MeV: $^{238}\text{U}(d, 2n) \text{ } ^{238}\text{Np} \xrightarrow[2,1 d]{\beta^-} \text{ } ^{238}\text{Pu}$. Podwyższając stopniowo energię deuterionów można dojść do bardzo lekkich izotopów neptunu. Następnie, ze względu na większe przekroje czynne, zaczęto powszechnie stosować reakcję (α, xn) do syntezy np. $^{238}\text{U}(\alpha, 3n) \text{ } ^{234}\text{Pu} \xrightarrow{EC} \text{ } ^{234}\text{Np}$ itd.

Kiur i berkeley został po raz pierwszy wytworzony właśnie przy pomocy cząstek α przyspieszanych w 60-calowym cyklotronie w Berkeley [5, 6]. Identyfikacji chemicznej dokonano po naświetleniach: $\text{Pu}(\alpha, xn)\text{Cm}$ oraz

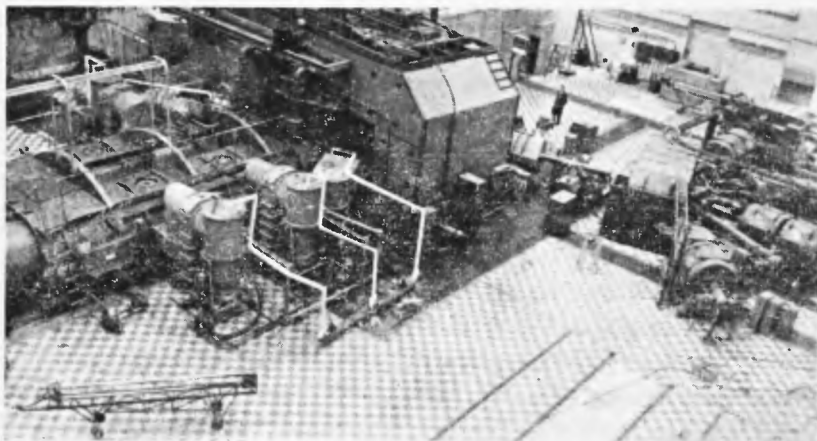
$^{241}\text{Am}(\alpha, 2n)^{243}\text{Bk}$. Również 98 element kaliforn daje się wytwarzać w reakcji z cząstkami α przez bombardowanie kiuru $^{244}\text{Cm}(\alpha, 4n)^{244}\text{Cf}$ lub $^{242}\text{Cm}(\alpha, 2n)^{244}\text{Cf}$.

Po tych kilku przykładach przejdźmy do możliwości, jakie daje akcelerator ciężkich jonów. Akceleratory przyśpieszające ciężkie jony do energii około 10 MeV na nukleon stanowią dzisiaj podstawowe narzędzie syntezy cięższych elementów transuranowych, jak również umożliwiają wytwarzanie wielu lżejszych „egzotycznych“ izotopów. Zaletą tego sposobu wytwarzania jest możliwość otrzymania elementów o wysokim Z przy bombardowaniu tarcz z materiałów łatwo dostępnych takich jak tor, uran, pluton. Naświetlając np. uran

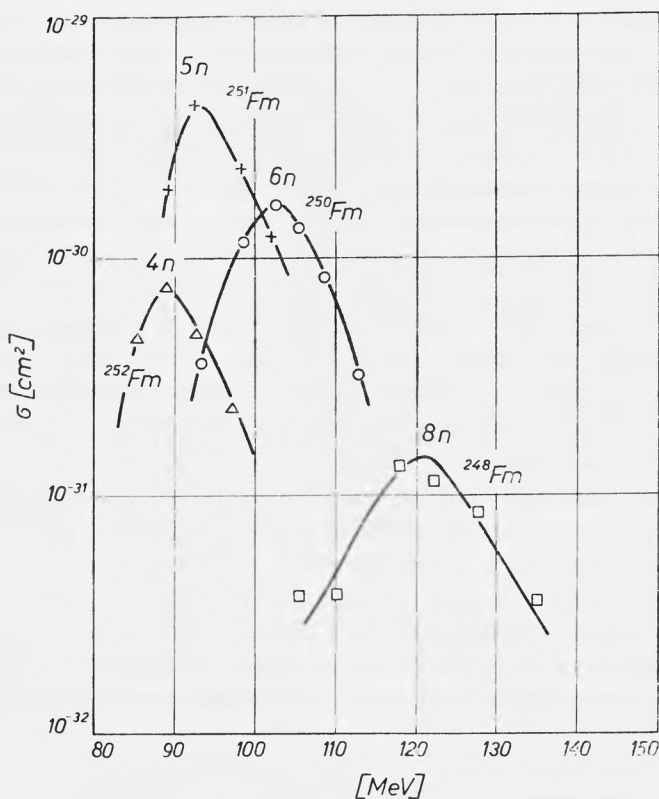


Rys. 1. Wytwarzanie izotopów Pu, Am, Cm w cyklu kolejnych wychwytów radiacyjnych i rozpadów β , w strumieniu neutronów z reaktora $\Phi = 3 \cdot 10^{14}$ n/cm²/s

jonami neonu, lub pluton jonami tlenu możemy uzyskać element 102. Większość wyników dotyczących syntezy i spektroskopii elementów transuranowych pochodzi z Dubnej oraz Berkeley. Laboratorium amerykańskie dysponuje akceleratorem liniowym HILAC (heavy ion linear accelerator), laboratorium dubieńskie cyklotronem o średnicy trzymetrowej, widocznym na fotografii (rys. 2). Najczęstszy typ reakcji przy bombardowaniu ciężkimi jonami, to utworzenie jądra złożonego, a następnie wyparowanie kilku neutronów, ewentualnie cząstki α i kilku neutronów. Energia jonów musi oczywiście przewyższać wysokość bariery coulombowskiej w układzie ciężkie jądro — ciężki jon, która dla jąder np. uranu 238 i jonów neonu 20 wynosi już 74 MeV. Dla ilustracji można przedstawić wyniki grupy dubieńskiej [7], która mierzyła przekroje czynne dla reakcji $^{238}\text{U}(^{18}\text{O}, xn)\text{Fm}$ (rys. 3). Jak widzimy, przekrój czynny dla



Rys. 2. Cyklotron Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych o trzymetrowej średnicy na-
biegunników, przyspieszający ciężkie jony do energii 10 MeV na nukleon. Z lewej strony fot.
widoczne falowody i pompy dyfuzyjne, z prawej jonów wyprowadzonej wiązki, magnes
rozdzielający wiązkę na poszczególne stanowiska pomiarowe, oraz soczewki kwadrupolowe



Rys. 3. Przekrój czynny na wytwarzanie izotopów Fm w reakcji $^{238}\text{U}(^{18}\text{O}, \alpha n)\text{Fm}$

najbardziej efektywnego kanału z emisją pięciu neutronów wynosi w maksimum zaledwie $4 \cdot 10^{-30}$ cm². Dla sto drugiego elementu oceniono przekrój czynny na 10^{-32} cm². Zmieniając energię jonów w zasadzie można produkować kolejne izotopy danego elementu.

Możliwości akceleratora ciężkich jonów znakomicie wzbogacają tzw. reakcje transfer, w których jądro i jon wymieniają się kilkoma nukleonami. Niektóre z nich bywają stosowane do wytwarzania izotopów trudnych do uzyskania na innej drodze, czy nawet do wytwarzania izotopów bardziej „popularnych”. Według danych amerykańskich przekrój czynny na reakcję $^{244}\text{Cm}(^{12}\text{C}, ^8\text{Be}2n)^{246}\text{Cf}$ wynosi kilka milibarów.

W syntezie dalszych elementów transuranowych akceleratory ciężkich jonów odegrały decydującą rolę. W 1956 r. w Moskwie zidentyfikowano ^{248}Fm w reakcji $^{238}\text{U} + ^{16}\text{O}$ [8], a w dwa lata później Amerykanie uzyskali większe ilości tego izotopu w reakcji $^{240}\text{Pu} + ^{12}\text{C}$. Sto pierwszy element mógł być wyjątkowo syntezowany przy pomocy cząstek α , ponieważ w Berkeley dysponowano tarczą z ^{253}Es , który, jak już wspominaliśmy, można uzyskać w dostatecznych ilościach z reaktora. Stosowano reakcję $^{253}\text{Es}(\alpha, n)^{256}\text{Md}$ [9]. Następny izotop tego elementu grupa Ghiorso otrzymała przez naświetlanie ^{252}Cf jonami ^{13}C .

Odkrycie 102 elementu, który do dnia dzisiejszego nie został jeszcze nazwany, posiada swoją długą historię, będącą wykładnikiem trudności eksperymentalnych, opisującą równocześnie współzawodnictwo między laboratoriami w Berkeley i w Dubnej. W 1957 r. fizycy z laboratoriów w Argonne, Harwell i Instytutu Nobla naświetlali na cyklotronie w Sztokholmie jonami ^{13}C wzbogacaną do 95% tarczę ^{244}Cm . Zbierane na folii jądra odrzutu wykazały aktywność α o okresie połowicznego zaniku około 10 min. i energii $8,5 \pm 0,1$ MeV. Aktywność tę przypisali autorzy elementowi sto drugiemu, który zaproponowali nazwać nobelium. W rok później eksperyment został powtórzony przez fizyków amerykańskich, którzy stosując precyzyjniejszą technikę rejestracji nie uzyskali potwierdzenia znalezionej w Sztokholmie aktywności, natomiast zidentyfikowali niewielką ilość emitujących cząstki α o energii 8,3 MeV. Czas życia można było oszacować na około 3 s. Prace te zostały przerwane w dość dramatycznych okolicznościach. Pęknięcie okienka w komorze targetowej spowodowało rozpylenie bardzo aktywnej tarczy z ^{244}Cm .

Prof. Flerov zakomunikował na II Konferencji Genewskiej w 1958 r. o naświetleniu przeprowadzonym w Instytucie Kurczatowa. W wyniku uzyskano aktywność α $8,9 \pm 0,4$ MeV z czasem życia w przedziale 2—40 s. W świetle dzisiejszych danych uzyskanych w obu laboratoriach można mieć zastrzeżenia do każdego z trzech eksperymentów. Tabela I przedstawia wyniki obu grup zebrane w ciągu ostatnich lat, przedstawione na konferencji w Dubnej w 1966 r. W obecnej chwili trwa dyskusja co do priorytetu i nazwy sto drugiego elementu.

Sto trzeci element, lawrencjum, został wytworzony przez grupę Ghiorso w 1961 r. [10]. Bombardowano tarczę kalifornu o przewodze składu izotopowego 250 i 252 jonami boru i zarejestrowano aktywność α 8.6 MeV i połowicz-

nym okresie zaniku 8 ± 2 s. Syntezy 104 elementu dokonano w Dubnej [11]. Bombardując neonem 22 tarczę ^{242}Pu można oczekiwać reakcji $^{242}\text{Pu}(^{22}\text{Ne}, 4n)^{260}104$. Przekrój czynny na tę reakcję wynosi $\sim 2,10^{-34}$ przy energii 114 MeV, a czas życia izotopu ze względu na spontaniczne rozszczepienie wg systematyki (ekstrapolacja) wynosi 0,3 s. Eksperyment jest już tak trudny (jedna rejestracja na 5 godzin), że wynik wymagał potwierdzenia na innej drodze niż tą, jaką wypracowano dotychczas do identyfikacji elementów transfermiowych. Metoda taka została opracowana przez grupę radiochemików pod kierunkiem Zwary [12]. Element 104 winien być analogiem hafnu i dlatego jego własności chemiczne odróżniają go znacznie od elementów o niższym Z . Schemat przedsta-

Tablica I

Wyniki radzieckich i amerykańskich zespołów pracujących w ciągu ostatnich lat nad syntezą sto drugiego elementu

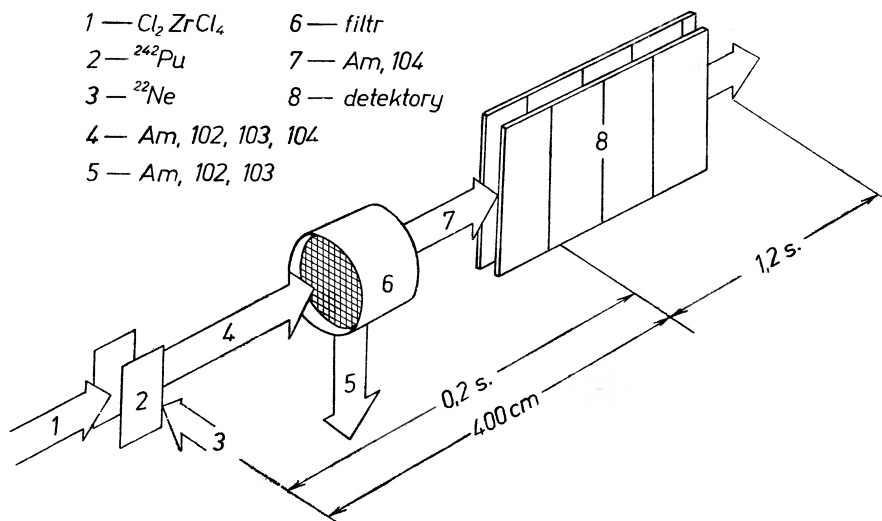
Izotop	USA				ZSRR		
	Reakcja	σ_{\max} 10 ⁻³⁰	$T_{1/2}$ sek	E_a MeV	Reakcja	$T_{1/2}$ sek	E_a MeV
251	$^{244}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 5n)$	0,09	$0,8 \pm 0,3$	8,60 80% 8,68 20%			
252	$^{244}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 4n)$	0,13	$2,3 \pm 0,3$	8,41	$^{239}\text{Pu}(^{18}\text{O}, 5n)$	$4,5 \pm 1,5$	
253	$^{244}\text{Cm}(^{13}\text{C}, 5n)$	0,096	$\sim 2,5$	8,01	$^{242}\text{Pu}(^{16}\text{O}, 5n)$ $^{239}\text{Pu}(^{18}\text{O}, 4n)$	95 ± 10	8,01
	$^{244}\text{Cm}(^{13}\text{C}, 4n)$	0,29	105 ± 20	8,01			
	$^{246}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 5n)$	0,25	~ 100	8,01			
254	$^{246}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 4n)$	0,89	55 ± 5	8,10	$^{243}\text{Am}(^{15}\text{N}, 4n)$ $^{238}\text{U}(^{22}\text{Ne}, 6n)$ $^{242}\text{Pu}(^{18}\text{O}, 5n)$	56 ± 10 75 ± 15	8,11
	$^{246}\text{Cm}(^{13}\text{C}, 5n)$	0,54	~ 50	8,10			
	$^{244}\text{Cm}(^{13}\text{C}, n5)$	0,096	~ 50	8,10			
255	$^{246}\text{Cm}(^{13}\text{C}, 4n)$	0,47	185 ± 20	8,11	$^{238}\text{U}(^{22}\text{Ne}, 5n)$ $^{242}\text{Pu}(^{18}\text{O}, 5n)$	~ 120 180 ± 10	8,08 8,09
	$^{248}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 5n)$	0,38	~ 180	8,11			
256	$^{248}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 4n)$	0,74	$2,9 \pm 0,5$	8,43	$^{238}\text{U}(^{22}\text{Ne}, 4n)$ $^{242}\text{Pu}(^{18}\text{O}, 4n)$	6 ± 2 9 ± 3	8,41 8,42
	$^{248}\text{Cm}(^{13}\text{C}, 5n)$	0,75	$3,2 \pm 0,4$	8,43			
257	$^{248}\text{Cm}(^{13}\text{C}, 4n)$	1,1	23 ± 2	8,23 50%			
	$^{248}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 3n)$	0,08	~ 20	8,27 50% 8,25			

wiony na rys. 4 wyjaśnia główną ideę eksperymentu. Jądra odrzutu unoszone strumieniem azotu, do którego doprowadza się gazowy NbCl_5 lub ZrCl_4 , przechodzą w chlorki (układ utrzymywany jest w temperaturze $220^\circ\text{--}250^\circ\text{C}$). Dalej chlorki III grupy wskutek adsorpcji zostają zatrzymane bądź na ściankach, bądź w filtrze ze specjalnym ekstrahentem, a chlorki IV grupy (element 104) przechodzą unoszone gazem i dostają się do komory detekcyjnej, w której ustawione wzdłuż traktu detektory mikowe rejestrują przypadki

rozszczeplenia. Zarejestrowano w tym eksperymencie 12 przypadków rozszczepienia, a ich rozkład na poszczególne detektory (wyznaczono prędkość przepływu gazu) wskazuje na czas życia około 0,3 s.

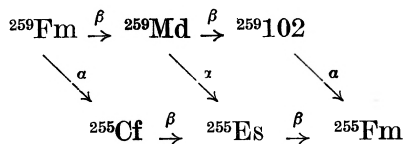
Na ostatniej konferencji w Tokio (wrzesień 1967) prof. Flerov podał pierwsze dane o syntezie 105 elementu.

Nasz przegląd byłby niepełny, gdyby nie wspomnieć o syntezie elementów transuranowych w jądrowych wybuchach podziemnych. Pierwszy eksperyment tego typu został wykonany w 1952 r. pod kierownictwem Laboratorium Los Alamos i nosił kryptonim „Mike“. Kilka zespołów radiochemików analizowało skutki naświetlenia uranu w silnym strumieniu neutronów. Zidentyfikowano



Rys. 4. Schemat eksperymentu syntezy i wydzielenia elementu 104 przy zastosowaniu chromatografii gazowej

wówczas po raz pierwszy ^{254}Cf , ^{258}Es i kilka innych izotopów trudnych do wytworzenia. Duże gęstości strumienia neutronów prowadzą do odmiennego przebiegu przemian niż ten, który obserwujemy w reaktorach. Kolejne wychwyty neutronów następują po sobie tak szybko, że rozpad β nie odgrywa roli aż do wytworzenia bardzo ciężkich izotopów uranu. Następujące wówczas rozpady prowadzą do bardzo interesujących ciężkich elementów aż do setnego włącznie. W eksplozji „Cyklamen“ oceniono, że zostało wytworzonych 10^{14} jąder ^{257}Fm . (Zaledwie $5 \cdot 10^6$ była „odzyskana“ do dalszych badań). Aktualny amerykański program eksperymentalny obejmuje izotopy występujące w cyklu:



3. Emisja protonów opóźnionych i rozpad α

Prace przedstawione na konferencji w Dubnej w 1966 r. określały stan badań nad emisją protonów opóźnionych. Pierwszą referowaną pracą była praca grupy Karnauchowa odkrywcy tego zjawiska [13]. Dotyczyła ona emiterów protonowych z obszaru $Z > 50$. Emisja protonu możliwa jest przy dużym zubożeniu neutronowym, zatem bombardowanie tarcz ciężkimi jonami prowadzące do wyparowania wielu neutronów stanowi efektywną metodę uzyskiwania jąder o tych własnościach. Autorzy [14] naświetlali izotopy ^{92}Mo i ^{94}Mo o silnym wzbogaceniu izotopowym jonami ^{20}Ne i ^{22}Ne , oraz ^{92}Mo jonami ^{28}Si .

Protony odróżniano od innych emitowanych cząstek przy pomocy dwóch liczników: proporcjonalnego dE/dx , oraz detektora półprzewodnikowego mierzącego całkowitą energię E . Jądra aktywne wybijane z tarczy bądź wyhamowywano w foliach aluminiowych ułożonych w szereg warstw, których aktywność następnie mierzono, bądź stosowano metodę MacFarlane'a, o której będzie dalej mowa. Identyfikację poszczególnych izotopów będących emiterami protonów przeprowadzano na podstawie analizy krzywej wzbudzenia.

Analiza opierała się na następującym rozumowaniu: położenie maksimum krzywej wzbudzenia E_m wiąże się z progiem reakcji Q_x , oraz średnią temperaturą jądra po emisji i -tego neutronu T_i i energią unoszoną przez kwanty γ , E_γ , w sposób następujący

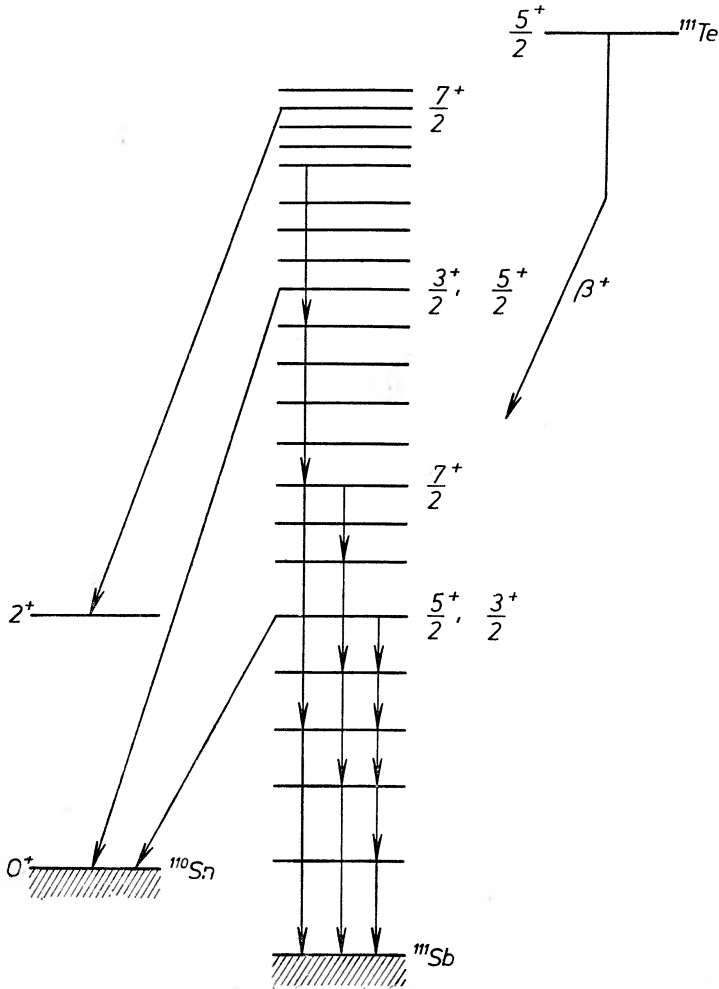
$$E_m = Q_x + \varepsilon_x, \quad \text{gdzie} \quad \varepsilon_x = 2 \sum_i^x T_i + E_\gamma$$

(E_m mierzone w układzie środka mas). Q_x można obliczyć dla $x = 1, 2, 3, \dots$ posługując się tablicami mas jąder.

Alexander i Simonow [15] pokazali, że jeśli nie uwzględniać przypadków tworzenia stanów izomerycznych, to dla jąder złożonych powstających w obszarze ziem rzadkich wielkość ε_x/x słabo zależy od x i wynosi około 5,5 MeV. Wykorzystując ten fakt autorzy tak dobierali wartość x , by pierwsze z równań było możliwie najlepiej spełnione.

Widma protonów przy zastosowaniu spektrometru o dobrej zdolności rozdzielczej okazały się bardzo złożone. Np. widmo protonów emitowanych z czasem połowicznego zaniku $T_{1/2} = 19$ s. przez ^{111}Te ujawnia 18 linii w zakresie energii 2—4 MeV, odpowiadających przejściom między poszczególnymi stanami. Można więc dane te przyjąć za podstawę analizy choćby jakościowej zachodzących procesów. Rys. 5 przedstawia hipotetyczny schemat rozpadu $^{111}\text{Te} \rightarrow ^{111}\text{Sb} \rightarrow ^{110}\text{Sn}$. Poziomy jądra pośredniego, odgrywające ważną rolę w procesie, nie są niestety znane na tyle w tym przypadku, by móc jednoznacznie interpretować poszczególne przejścia. Można stwierdzić ogólnie: rozpad $\beta +$ ze stanu (prawdopodobnie) $5/2 + ^{111}\text{Te}$ będzie następował głównie do stanów $3/2 +$, $5/2 +$ i $7/2 + ^{111}\text{Sb}$. Jeśli energia tych stanów będzie wyższa niż energia wiązania protonu w ^{111}Sb ($\sim 1,7$ MeV — wartość obliczona), to powstaje możliwość emisji protonowej, przy zazwyczaj dużej konkurencji przejść ra-

diacyjnych. Prawdopodobieństwo przejść protonowych będzie oczywiście uzależnione również od spinów stanów końcowych. Na przykład przejście ze stanu $7/2+$ do stanu podstawowego ^{110}Sn tj. $0+$ będzie mało prawdopodobne ze względu na działanie bariery centryfugalnej.

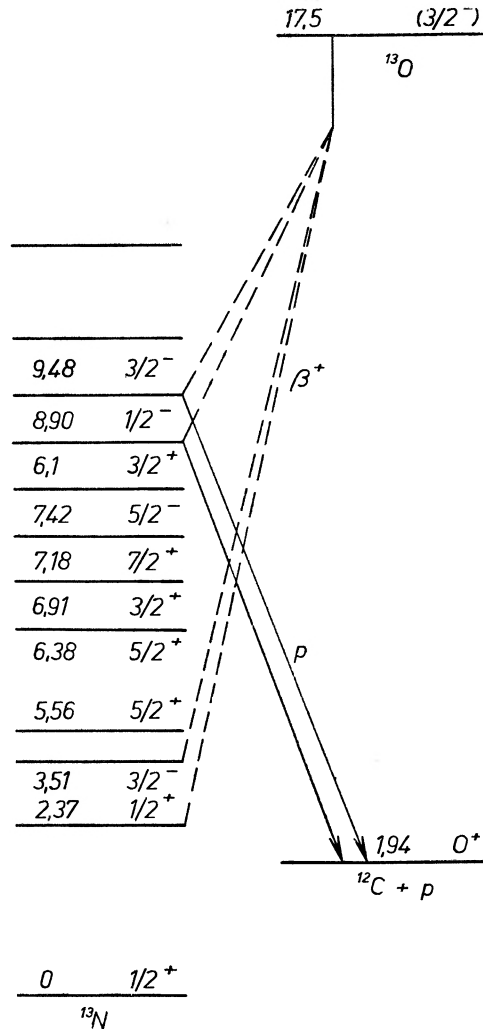


Rys. 5. Schemat rozpadu silnie neutronowo-deficytowego ^{111}Te do ^{110}Sn na drodze kolejnej emisji β plus i emisji protonu

Łatwo przewidzieć, że dla jąder lekkich analiza całego procesu jest znacznie łatwiejsza, ze względu na mniejszą gęstość poziomów jądra pośredniego i końcowego.

Mimo że praca wykonana w Brookhaven przez Phersona i in. w 1965 r. [16] nie odnosi się do cytowanej konferencji, ani nie była wykonywana na wiązce ciężkich jonów, warto o niej wspomnieć, ponieważ stanowi ona zapowiedź

narodzin spektroskopii protonowej, trudniejszej na pewno w realizacji eksperymentalnej, ale bardzo jednoznacznej w interpretacji. Autorzy bombardując protonami o energii 50 MeV azot uzyskali tlen-13: $^{14}\text{N}(p, 2n)^{13}\text{O}$, który z czasem życia $T_{1/2} = 8,7$ ms. rozpadał się do węgla-12. Analiza danych doświadczalnych doprowadziła do wniosków, które przedstawia rys. 6. Biorąc pod uwagę,



Rys. 6. Rozpad lekkiego izotopu tlenu na drodze przejścia β plus i emisji protonu

że spin stanu podstawowego tlenu-13 wynosi $3/2^-$, możemy oczekiwać przejść β dozwolonych do stanów o spinie $1/2^-$ i $3/2^-$, a więc do poziomów jądra wzbudzonego azotu-13 o energii 9,48 8,90 3,51 MeV, oraz do stanu podstawowego. Obliczona energia dysocjacji protonu $^{12}\text{C} + p$ wynosi 1,94 MeV, zatem w widmie protonów powinny pojawić się linie 7,54 MeV, oraz 6,97 MeV (dwa pozostałe

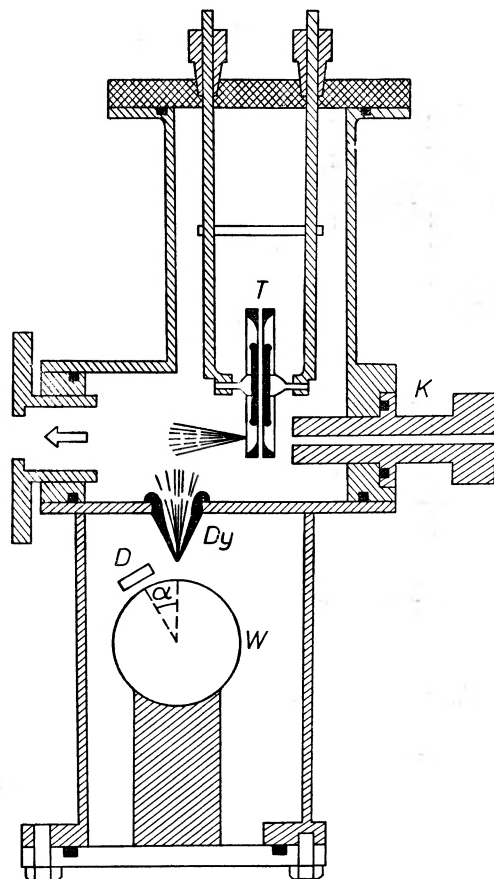
przejścia będą zahamowane przez barierę coulombowską). Grupa brookhaveńska zarejestrowała w widmie dwa wyraźne maksima zgodnie z przewidywaniami, na razie potwierdzając znane energie i spiny dwóch poziomów azotu-13.

Ronald D. MacFarlane znany z opracowania i ciągłego doskonalenia metod spektroskopii „na wiązce“ dla izotopów krótkożyciowych w ostatnim czasie zajmował się głównie spektroskopią α jąder w pobliżu powłoki $N = 82$. Systematyka α tego obszaru obejmuje 37 izotopów, z których większość została wytworzona przy pomocy akceleratorów ciężkich jonów. Tak bogaty materiał może stanowić podstawę uogólnień i sprawdzenia wyników prac teoretycznych. Teoria rozpadu α w ostatnim dziesięcioleciu dzięki postępowi w dziedzinie modeli jądrowych i dzięki nowym danym eksperymentalnym mogła być znacznie udoskonalona. Stała rozpadu $\lambda = \frac{\delta^2}{\hbar} P$ tak jak w pierwotnej teorii Gamowa

zależy od współczynnika transmisji bariery coulombowskiej P , jednak zredukowane prawdopodobieństwo przejścia δ^2 może być obecnie związane z parametrami modeli jądrowych. Mang [17] obliczył zredukowane prawdopodobieństwo przejść dla jąder sferycznych z uwzględnieniem efektów powłokowych. Zeh [18] badał wpływ sił pairing na rozpad jąder sferycznych, natomiast Mang i Rasmussen uogólnili te rachunki na jądra zdeformowane [19], wreszcie Sandulescu [20] badał wpływ sił dalekiego zasięgu typu kwadrupolowego i oktopolowego na prawdopodobieństwo przejść do stanów wibracyjnych.

MacFarlane w swojej pracy przedstawionej na konferencji w Dubnej [21] w formie bardzo skondensowanej podał wyniki dotyczące systematyki krótkożyciowych izotopów z obszaru ziem rzadkich $N = 82$, oraz z obszaru $Z = N = 50$. Autor stosował tę samą technikę, którą posługiwał się w swoich pierwszych pracach. Rys. 7 przedstawia schemat aparatury. Jądra odrzutu wybijane z tarczy były spowalniane w komorze wypełnionej helem, który przepompowywano przez wąski, specjalnie profilowany otwór do komory detektora. Porywane przez strumień gazu jądra aktywne osiadały na kolektorze umieszczonym naprzeciw otworu, a następnie były transportowane nad detektor. Warto może zwrócić uwagę na jeden szczegół eksperymentalny o dużym znaczeniu dla mierzonych czasów życia. Po czasie termalizacji około 10^{-8} s. jądra aktywne „dryingowały“ z gazem w kierunku dyszy z coraz to większą prędkością, by w momencie przelotu przez przewężenie osiągnąć prędkość 0,6 km/s. Staranne wyprofilowanie dyszy pozwoliło na zbieranie jąder odrzutu z wydajnością (zmierzoną) $95 \pm 5\%$ już po czasie 200 ms po impulsie jonów bombardujących tarczę. Wyniki uzyskane przez MacFarlane'a ilustruje rys. 8. Energia rozpadu α rośnie prawie liniowo zarówno z Z , jak i A , istnieje jednak nieciągłość dla $Z = 64$ świadcząca o zapełnieniu protonowej powłoki $d_{5/2}$. Z tą nieciągłością wiąże się istnienie małej wyspy izomerii, bowiem następny poziom protonowy wg modelu powłokowego posiada spin $h_{11/2}$. Jednym ze znanych z tego obszaru izomerów jest ^{149}Tb . Na podstawie znajomości czasów życia i współczynników określających jaki procent w rozpadzie danego izotopu stanowi rozpad α , można określić zredukowane prawdopodobieństwo przejścia,

które, jak mówiliśmy, wiąże się z parametrami modeli jądrowych. Okazało się, że obliczenia [22] z zastosowaniem funkcji falowej Bardeena-Coopera-Schrieffera dobrze zdają sprawę z wyników eksperymentalnych i dobrze odtwarzają zmianę δ^2 przy zapelnianiu protonowej powłoki $d_{5/2}$. Badania w obszarze $Z =$

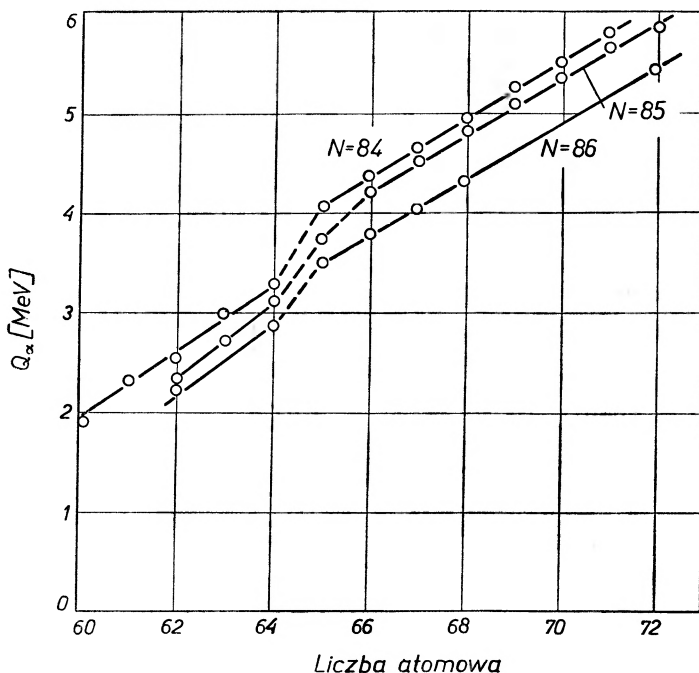


Rys. 7. Aparatura do badania krótkożyjących izotopów wytwarzanych w wiązce ciężkich jonów. K — kolimator wiązki, T — tarcza obrotowa, Dy — dysza, W — walec obracający się skokami o kąt α , D — detektor półprzewodnikowy

$= N = 50$ również przyniosły ciekawe rezultaty, pozwalające na porównani z analogicznym obszarem w okolicy ^{208}Pb .

W badaniach izotopów emitujących opóźnione protony Mac Farlane korzystał z materiału, jaki uzyskał z badania aktywności α . Nie będziemy wchodzić w szczegóły eksperymentów, które są podobne do przeprowadzanych przez grupę Karnachowa, natomiast warto zwrócić uwagę na niektóre wnioski wyciągane przez niego. Pomiar energii przejść α dostarcza dokładnych danych o masach jąder i energiach wiązania nukleonów. Q_α zmienia się liniowo w zakresie $65 \leq Z \leq 72$. Ponieważ zależność ta odzwierciedla wkład energii

wiązania neutronu i protonu, zatem świadczy ona również o liniowej zmianie energii wiązania protonu. Stosując eksperymentalne dane o masach i zależności energii wiązania protonu od Z , autor precyzuje przewidywania o istnieniu izotopów, jak je nazywa, ultra-neutronowo-deficytowych, które mogłyby emi-



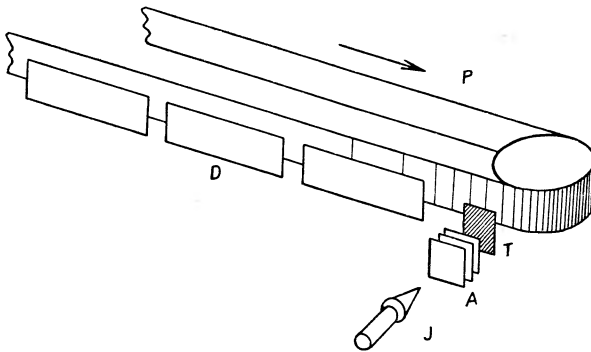
Rys. 8. Energia przejścia α w pobliżu powłoki zamkniętej $N = 82$

tować protony ze stanu podstawowego. Interesujące są również rozważania na temat wpływu spinów na konkurencję czystego rozpadu β^+ w stosunku do rozpadu β^+ , p .

Rozszczepienie ciężkich elementów ze stanu izomerycznego

Odkrycie na przestrzeni kilku lat dwóch nowych zjawisk tej miary co opóźniona emisja protonów i rozszczepienie ze stanu izomerycznego ugruntowało rangę Laboratorium Reakcji Jądrowych Instytutu Badań Jądrowych w Dubnej, znanego głównie z prac z dziedziny syntezy nowych elementów transuranowych. Możliwość emisji protonów jak i powstawanie izomerów przy bombardowaniu tarcz ciężkimi jonami była wielokrotnie dyskutowana w tym laboratorium dużo wcześniej. Uwaga fizyków koncentrowała się na skutkach silnego neutronowego zubożenia jąder końcowych, oraz na bardzo dużym momencie pędu wnoszonym do jądra przez ciężki jon w czasie reakcji i na sposobach powrotu do stanu podstawowego po wyparowaniu kilku neutronów i emisji pewnej liczby kwantów γ .

W 1961 r. w laboratorium prof. Flerowa przystąpiono szerokim frontem do badań izotopów elementów transuranowych z obszaru $Z = 100-102$. Spontaniczne rozszczepienie, jako istotny a nawet przeważający typ rozpadu tych jąder, miało stanowić alternatywną — w stosunku do rozpadu α — podstawę identyfikacji izotopów. Zapewne nie bez wpływu na program badań było pojawienie się nowej techniki rejestracji przy pomocy detektorów śladowych rejestrujących wydajnie fragmenty rozszczepienia, a niewrażliwych na cząstki lekkie. Plan prac grupy Polikanowa był następujący: *a* — należy wytworzyć badany izotop kolejno w kilku reakcjach, w różnych kombinacjach jonów bombardujących i tarcz, aby uzyskać pewne dane co do naboju i masy wytworzonego izotopu; *b* — rozszczepienie miało być rejestrowane przy pomocy detektorów śladowych; *c* — wyznaczenie czasu życia zapewniał układ przedstawiony na rys. 9. Analizując liczbę śladów na poszczególnych detektorach przy



Rys. 9. Aparatura do badania krótkożyjących izotopów rozszczepialnych wytwarzanych w strumieniu ciężkich jonów. *J* — wiązka jonów, *A* — absorbenty, *T* — tarcza, *D* — detektory mikrowe, *P* — pas ruchomy, stanowiący kolektor jąder odrzutu

danej prędkości taśmy-transportera jąder odrzutu można wyznaczyć czas życia izotopu. Jak mówiliśmy, badania były kompleksowe. Dane o rozpadzie α lub o rozpadzie na drodze wychwytu elektronowego danego izotopu zestawione z wynikami dotyczącymi rozszczepienia pozwalały na określenie parcjalnego czasu życia na rozszczepienie T_{sf} . Nieoczekiwanie okazało się, że w obszarze Z, A , w którym głównym typem rozpadu powinien być rozpad α i wychwyty elektronowy, a T_{sf} winno być bardzo duże, wykryto izotop o czasie życia na rozszczepienie T_{sf} 0,014 s. Wkrótce dokonano identyfikacji izotopu [23]. Ustalono, że jest to dobrze znany ^{242}Am , o którym wiadomo, że rozpada się ze stanu podstawowego przez wychwyty elektronowy, lub emisję β^- z czasem życia 16 godzin. Zaczęto rozważać możliwość rozszczepienia ze stanu wzbudzonego. Taka hipoteza nie wydawała się nienaturalna, ponieważ znany był również w ^{242}Am stan izomeryczny, z którego następuje rozszczepienie z czasem życia $(8 \pm 3) \cdot 10^{14}$ lat. Przeanalizowano także możliwość natychmiastowego rozszczepienia po rozpadzie α lub β ze stanu izomerycznego do stanu wzbudzonego o energii

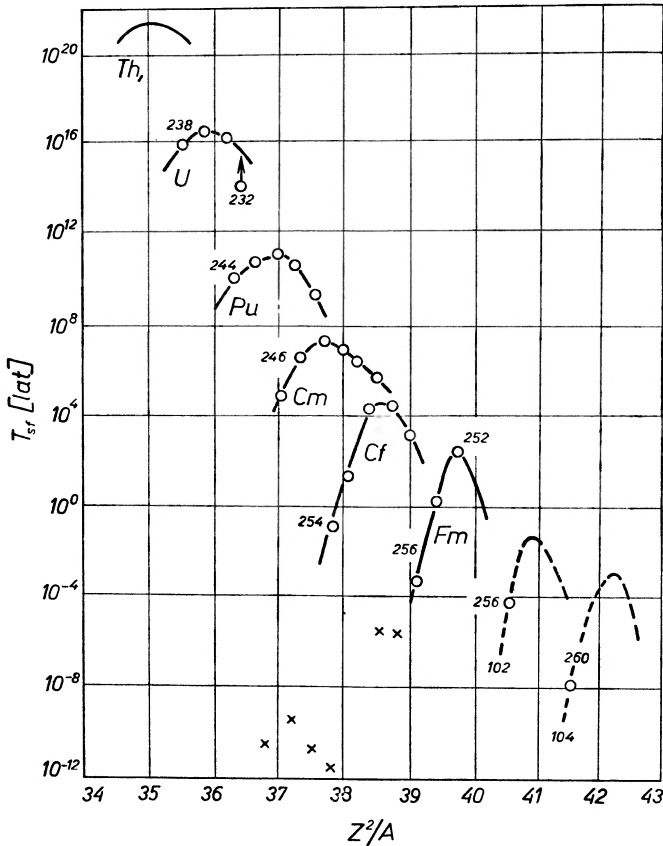
wzbudzenia bliskiej bariery dzielenia, ale taki mechanizm wykluczały rozważania ilościowe. Jest zrozumiałe, że próby interpretacji początkowo wiązano tylko z osobliwościami spinowymi, które są przecież decydujące przy formowaniu się stanów izomerycznych. Dla uzasadnienia takiej hipotezy należało w pierwszym rzędzie określić energię stanu i wielkość spinu. Najczęściej stosowana w spektroskopii metoda wyznaczania energii i spinu stanu poprzez pomiar energii i multipolowości przejścia γ w tym wypadku okazała się niemożliwa do wykorzystania, nie udało się bowiem wykryć konkurencyjnego do rozszczepienia przejścia γ . Pozostawała zatem metoda pomiaru stosunku izomerycznego w funkcji energii i rodzaju cząstek. Można policzyć, że średni moment pędu wnoszony do ciężkiego jądra przez bombardowanie protonami o energii 7—11 MeV wynosi 1—2 (w jednostkach \hbar), deutronami o energii 10—14 MeV wynosi 3—5, neutronami o energii 14 MeV około 7, natomiast dla jonów ^{11}B o energii 65 MeV około 15. Jeśliby zatem spin stanu izomerycznego był wysoki, to prawdopodobieństwo wzbudzenia tego stanu winno bardzo silnie zależeć od energii i od rodzaju cząstek. Wyniki szeregu kolejnych prac wykonanych w Dubnej i Bukareszcie [24, 25], przy zastosowaniu wyżej wymienionych cząstek, były zaskakujące. Wykazywały, że zależność ta jest słaba. Stosunek izomeryczny rośnie tylko od $1,5 \cdot 10^{-4}$ do $5,0 \cdot 10^{-4}$, gdy przechodzić od protonów o energii 7 MeV do jonów ^{11}B o energii 65 MeV. A więc różnica spinów stanu izomerycznego i stanu podstawowego nie może być duża, co niezmiernie komplikuje interpretację, ponieważ trudno było zrozumieć dlaczego nie następuje szybka deekscytacja jądra przez przejście γ . Trudności te stymulowały dalsze prace eksperymentalne i teoretyczne próby interpretacji. Dzięki detektorom śladowym udało się odkryć kilka dalszych przypadków rozszczepienia ze stanu izomerycznego. Tablica II przedstawia aktualnie znane przypadki izomerii tego typu.

Tablica II

Izotopy ulegające rozszczepieniu przyśpieszonemu ze stanu izomerycznego

Izomer	T_{sf} ze stanu izomer.	T_{sf} ze stanu podst. (lat)	Czynnik przyspiesz.
^{228}Np	1 min	$> 10^8$	
^{232}Am	1,4 min	$> 10^2$	
^{234}Am	2,5 min	$> 10^4$	
^{238}Am	$6 \cdot 10^{-5}$ sek		
^{240}Am	$8 \cdot 10^{-4}$ sek	$\sim 10^{14}$	10^{22}
^{242}Am	$1,4 \cdot 10^{-2}$ sek	$\sim 10^{14}$	10^{21}
^{244}Am	$1 \cdot 10^{-3}$ sek	$\sim 10^{14}$	10^{22}
^{246}Cf	10^{-7} sek	$2 \cdot 10^8$	10^{17}
Z < 100, M < 251	3,5 sek		
^{244}Cm	> 130 lat	$1,3 \cdot 10^7$	$> 10^6$

Niedawno w Instytucie N. Bohra grupa duńskich fizyków z udziałem Kar-nauchowa z ZIBJ [26], posługując się akceleratorem typu Tandem wyznaczyła precyzyjnie próg reakcji $^{241}\text{Pu}(p, 2n)^{240\text{m}}\text{Am}$ i obliczyła, że energia stanu izomerycznego wynosi $3,05 \pm 0,25$ MeV, przyjmując za podstawę różnicę energii progów na wytwarzanie ameryku w stanie podstawowym i izomerycznym. W podobny sposób wyznaczono w Bukareszcie [27] energię stanu izomerycznego $^{242\text{m}}\text{Am}$ z reakcji $^{233}\text{Am}(n, 2n)^{242\text{m}}\text{Am}$. Wynosi ona $2,9 \pm 0,4$ MeV. Wyniki



Rys. 10. Zależność okresu połowicznego zaniku przez rozszczepienie T_{sf} od parametru modelu kropkowego Z^2/A dla izotopów pierwiastków najcięższych. Krzyżykami oznaczono izotopy Am ulegające rozszczepieniu ze stanu izomerycznego

pomiarów czasów życia na rozszczepienie umieszczone na dobrze znanym wykresie obrazującym zależność T_{sf} od parametru modelu kropkowego Z^2/A (rys. 10) znacznie odbiegają od „normalnych“ wartości dla elementów transuranych. Czynniki przyspieszenia rozpadu dla izomerów ameryku wynoszą aż 10^{21} — 10^{22} .

Zestawmy teraz informacje doświadczalne zebrane w ciągu kilku ostatnich lat, które mogą stanowić podstawę interpretacji teoretycznej. 1. Zjawisko

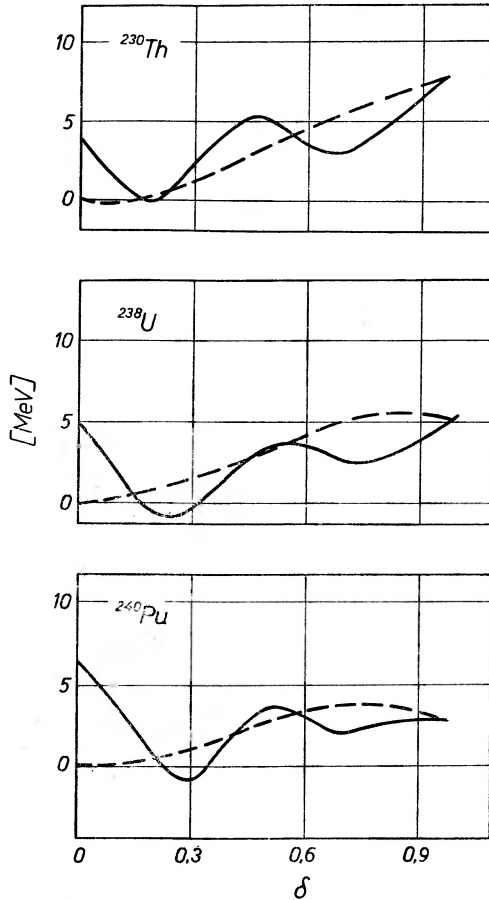
przyśpieszonego rozszczepienia obserwuje się w obszarze ciężkich elementów zdeformowanych, w szczególności wśród izotopów ameryku. 2. Rozszczepienie następuje ze stanu wzbudzonego o energii 2,5—3,5 MeV. 3. Spin stanu wzbudzonego różni się od spinu stanu podstawowego co najwyżej o kilka jednostek. 4. Rozszczepienie jest przeważającym typem rozpadu — nie zaobserwowano dotychczas konkurencyjnych typów rozpadu przez emisję cząstki α , β , czy emisję kwantu γ . 5. Czasy życia w stanie wzbudzonym układają się w zakresie 10^{-7} s. (^{246}Cf) do 2,5 min. (^{234}Am). Pierwsze próby interpretacji, jak mówiliśmy, poszły w kierunku związania zjawiska z dużym spinem stanu wzbudzonego. Peker [28] zwrócił uwagę na możliwość formowania się stanów sześćo-quasi-cząstkowych przy energii około 2 MeV w jądrach nieparzysto-nieparzystych. Konkretnie dane o stanach dwu-quasi-cząstkowych przedstawili Małow, Polikanow, Sołowiow [29], wskazując, że stany te, o energii w przedziale 1—2,5 MeV, wiążą się ze zwiększoną o około 30% deformacją jądra. W obu pracach liczba kwantowa K (rzut całkowitego spinu na oś symetrii jądra) stanu wzbudzonego byłaby bardzo duża, co utrudniałoby przejście γ .

Próbowano wykazać, że zależność energii wzbudzenia jądra od spinu winna posiadać minimum przy określonej wartości spinu, jeśli uwzględnić oddziaływania szczałkowe $n-p$ [30], bądź jeśli traktować materię jądrową jako nadciętkłą ciecz kwantową w stanie rotacji [31]. Największą rolę w wyjaśnieniu rozszczepienia ze stanu izomerycznego odegrały prace Strutińskiego, który w ostatnim czasie dużo uwagi udzielał efektom wnoszonym przez stany jedno-cząstkowe do „kropłowej“ energii jąder w szczególności ciężkich, zdeformowanych [32, 33]. W pracy tej pokazano, że poprawkę do całkowitej energii ciężkich jąder można zapisać jako różnicę między sumą energii stanów jedno-cząstkowych dla konkretnego jądra policzoną w oparciu o schemat Nilssona, a energią ze statystycznym rozkładem poziomów wg modelu Tomasa—Fermi:

$$\delta U = 2 \sum E_\nu n_\nu - 2 \int_{-\infty}^{\lambda} E \tilde{g}(E) dE$$

E_ν i n_ν oznaczają energię i liczbę cząstek w stanie ν określonym przez schemat Nilssona, λ oznacza energię odpowiadającą powierzchni Fermiego, $\tilde{g}(E)$ — gęstość poziomów dla rozkładu statystycznego. Poprawka na siły typu pairing okazała się mało istotna przy większych deformacjach. Obliczenia wykazały, że przyjęte na ogół przekonanie o zanikaniu efektów powłokowych w jądrach zdeformowanych nie odpowiada rzeczywistości nawet w obszarze jąder najcięższych. Poprawka δU , co do wielkości istotna dla całkowitej energii jądra, na ogół stanowi funkcję oscylującą z deformacją, odwzorowując wahania gęstości poziomów jednocząstkowych w pobliżu poziomu Fermiego. Amplituda oscylacji wynosi około 5 MeV dla protonów jak i neutronów, a z uwzględnieniem korelacji par 5—7 MeV. Dla jąder ciężkich ($Z \simeq 100$) bariera dzielenia obliczona wg modelu kropłowego jest znikoma, lub w ogóle zanika, zatem stabilność ze względu na dzielenie jest uwarunkowana efektami powłokowymi.

Rys. 11 przedstawia zależność energii deformacji jąder ^{240}Pu i ^{250}Cf w funkcji parametru deformacji β . Obliczenia wykonano z uwzględnieniem parametrów modelu Nilssona. Krzywą przerywaną podano zależność wg modelu kropłowego. Po uzyskaniu dostatecznej informacji doświadczalnej wykluczającej wysoki spin stanów izomerycznych, z których następuje przyspieszone rozszczepienie pojawiły się hipotezy o możliwości izomerii związanej z kształtem jąder. Np. w prepryncie Flerowa i Druina [34] sformułowano przypuszczenie,



Rys. 11. Energia deformacji (MeV) w zależności od parametru deformacji S dla ^{230}Th , ^{238}U i ^{240}Pu , na podstawie obliczeń Strutińskiego z uwzględnieniem efektów powłokowych

że kształt jądra w stanie izomerycznym znacznie się różni od kształtu w stanie podstawowym, co stanowi czynnik hamujący dla przejść γ , a z drugiej strony kształt ten jest odpowiedzialny za znaczne obniżenie bariery na dzielenie. Określenie „izomeria formy“ stosowane jest obecnie powszechnie, choć sama hipoteza wyjaśniająca zjawisko nie znalazła jeszcze pełnego potwierdzenia eksperymentalnego. Wróćmy do rys. 10. Widzimy dwa minima, z których

pierwsze w tych jądrach pojawia się dla $\beta \simeq 0,25$, natomiast drugie dla $0,6 < \beta < 0,8$. Pierwsze minimum odpowiada stabilnej deformacji i co do tego nie ma wątpliwości, ponieważ było ono znane z prac innych autorów. Położenie tego minimum jest na ogół zgodne z danymi o deformacji jąder i znika ono dla jąder w obszarze powłok zamkniętych. Drugie minimum przypisujemy natomiast stanowi izomerycznemu. Jądro silnie wzbudzone, z prawdopodobieństwem 10^{-4} (jak wskazują dane o stosunku izomerycznym), deekscytując do stanu podstawowego natrafia na stan o energii około 3 MeV, o silnej deformacji, który zatrzymuje proces emisji kwantów γ . Deformacja, obniżając barierę na rozszczepienie, faworyzuje rozpad jądra na tej drodze.

Mamy więc do czynienia z nieznanym dotychczas rodzajem izomerii. Oczekuje się, że uzyskamy w niedalekiej przyszłości dalsze dane, które pozwolą określić charakter stanów izomerycznych. Zapewne są to stany o złożonej konfiguracji, łatwiej realizujące się w jądrach nieparzysto-nieparzystych. Jednakże autorzy prac z tej dziedziny zgodnie podkreślają, że trzeba być ostrożnym w stawianiu hipotez.

Abstract: Actual results of transuranium elements synthesis with heavy ion accelerators has been reviewed, as well as investigations of delayed proton emission and transuranium elements fission from isomeric states.

Literatura

- [1] E. Mc Millan, *Phys. Rev.*, **55**, 510 (1939).
- [2] E. Mc Millan, P. H. Abelson, *Phys. Rev.*, **57**, 1185 (1940).
- [3] A. Ghiorso, R. A. James, L. O. Morgan, G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, **78**, 442 (1950).
- [4] *The nuclear properties of the heavy elements*, E. K. Hyde, I. Perlman, and G. T. Seaborg. Edit. Prentice-Hall, 1964.
- [5] G. T. Seaborg, R. A. James, A. Ghiorso, *Nat. Nucl. Energ. Ser. N22* (1949).
- [6] S. G. Thompson, A. Ghiorso, G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, **80**, 781 (1950).
- [7] E. D. Doniec, W. A. Szczegolow, W. A. Jermakow, *Jad. Fiz.*, **2**, 1015 (1965).
- [8] L. I. Gusewa, K. W. Filipowa, J. B. Gerlet, W. A. Druin, B. F. Miasojedow, N. I. Tarantin, *Atomnaya Energiya (USSR)*, **1**, 193 (1956).
- [9] A. Ghiorso, B. G. Harvey, G. R. Choppin, S. G. Thompson, G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, **98**, 1518 (1955).
- [10] A. Ghiorso, T. Sikkeland, A. E. Larsh, R. M. Latimer, *Phys. Rev. Letters*, **6**, 474 (1961).
- [11] G. N. Flerow, J. C. Oganessian, J. W. Łabanow, W. A. Druin, W. P. Perełygin, K. A. Gawryłow, S. P. Tretiakow, W. M. Płotko, *Atomnaya Energiya USSR*, **17**, 310 (1964).
- [12] I. Zwara, J. T. Czuburkow, P. Caletka, M. P. Szalajewski, T. S. Zwarowa, B. W. Szilow, *Konf. Fizyki Ciężkich Jonów*, Dubna 1966.
- [13] W. A. Karnauchow, G. M. Ter-Akopian, *Phys. Letters*, **12**, 339 (1964).
- [14] I. Baczko, D. D. Bogdanow, Sz. Daroci, W. A. Karnauchow, L. A. Pietrow, G. M. Ter-Akopian, *Konf. Fizyki Ciężkich Jonów*, Dubna 1966.
- [15] F. M. Alexander, G. N. Simonow, *Phys. Rev.*, **133**, B 104 (1964).
- [16] R. Mc Pherson, R. A. Esterlund, A. M. Poskancer, R. L. Reeder, *Phys. Rev.*, **140**, B 1513 (1965).

pierwsze w tych jądrach pojawia się dla $\beta \simeq 0,25$, natomiast drugie dla $0,6 < \beta < 0,8$. Pierwsze minimum odpowiada stabilnej deformacji i co do tego nie ma wątpliwości, ponieważ było ono znane z prac innych autorów. Położenie tego minimum jest na ogół zgodne z danymi o deformacji jąder i znika ono dla jąder w obszarze powłok zamkniętych. Drugie minimum przypisujemy natomiast stanowi izomerycznemu. Jądro silnie wzbudzone, z prawdopodobieństwem 10^{-4} (jak wskazują dane o stosunku izomerycznym), deekscytując do stanu podstawowego natrafia na stan o energii około 3 MeV, o silnej deformacji, który zatrzymuje proces emisji kwantów γ . Deformacja, obniżając barierę na rozszczepienie, faworyzuje rozpad jądra na tej drodze.

Mamy więc do czynienia z nieznanym dotychczas rodzajem izomerii. Oczekuje się, że uzyskamy w niedalekiej przyszłości dalsze dane, które pozwolą określić charakter stanów izomerycznych. Zapewne są to stany o złożonej konfiguracji, łatwiej realizujące się w jądrach nieparzysto-nieparzystych. Jednakże autorzy prac z tej dziedziny zgodnie podkreślają, że trzeba być ostrożnym w stawianiu hipotez.

Abstract: Actual results of transuranium elements synthesis with heavy ion accelerators has been reviewed, as well as investigations of delayed proton emission and transuranium elements fission from isomeric states.

Literatura

- [1] E. Mc Millan, *Phys. Rev.*, **55**, 510 (1939).
- [2] E. Mc Millan, P. H. Abelson, *Phys. Rev.*, **57**, 1185 (1940).
- [3] A. Ghiorso, R. A. James, L. O. Morgan, G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, **78**, 442 (1950).
- [4] *The nuclear properties of the heavy elements*, E. K. Hyde, I. Perlman, and G. T. Seaborg. Edit. Prentice-Hall, 1964.
- [5] G. T. Seaborg, R. A. James, A. Ghiorso, *Nat. Nucl. Energ. Ser. N22* (1949).
- [6] S. G. Thompson, A. Ghiorso, G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, **80**, 781 (1950).
- [7] E. D. Doniec, W. A. Szczegolow, W. A. Jermakow, *Jad. Fiz.*, **2**, 1015 (1965).
- [8] L. I. Gusewa, K. W. Filipowa, J. B. Gerlet, W. A. Druin, B. F. Miasojedow, N. I. Tarantin, *Atomnaya Energiya (USSR)*, **1**, 193 (1956).
- [9] A. Ghiorso, B. G. Harvey, G. R. Choppin, S. G. Thompson, G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, **98**, 1518 (1955).
- [10] A. Ghiorso, T. Sikkeland, A. E. Larsh, R. M. Latimer, *Phys. Rev. Letters*, **6**, 474 (1961).
- [11] G. N. Flerow, J. C. Oganessian, J. W. Łabanow, W. A. Druin, W. P. Perełygin, K. A. Gawryłow, S. P. Tretiakow, W. M. Płotko, *Atomnaya Energiya USSR*, **17**, 310 (1964).
- [12] I. Zwara, J. T. Czuburkow, P. Caletka, M. P. Szalajewski, T. S. Zwarowa, B. W. Szilow, *Konf. Fizyki Ciężkich Jonów*, Dubna 1966.
- [13] W. A. Karlauchow, G. M. Ter-Akopian, *Phys. Letters*, **12**, 339 (1964).
- [14] I. Baczo, D. D. Bogdanow, Sz. Daroci, W. A. Karlauchow, L. A. Pietrow, G. M. Ter-Akopian, *Konf. Fizyki Ciężkich Jonów*, Dubna 1966.
- [15] F. M. Alexander, G. N. Simonow, *Phys. Rev.*, **133**, B 104 (1964).
- [16] R. Mc Pherson, R. A. Esterlund, A. M. Poskancer, R. L. Reeder, *Phys. Rev.*, **140**, B 1513 (1965).

- [17] H. J. Mang, *Phys. Rev.*, **119**, 1069 (1960).
- [18] H. D. Zeh, *Thesis*, Uniwersytet Heidelberg 1962.
- [19] H. J. Mang, J. O. Rasmussen, *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk.*, **2**, N3 (1962).
- [20] A. Sandulescu, M. Dumitrescu, *Phys. Letters*, **19**, 404 (1965).
- [21] R. D. MacFarlane, *Konf. Fizyki Ciężkich Jonów*, Dubna 1966.
- [22] R. D. MacFarlane, J. O. Rasmussen, M. Rho, *Phys. Rev.*, **134**, B 1196 (1964).
- [23] S. M. Polikanow, Wan-Tun-Sen, H. Kek, W. L. Michiejew, J. C. Oganessian, A. A. Plewe, B. W. Fefiłow, *Zh. Eksper. Teor. Fiz. (USSR)*, **44**, 804 (1963).
- [24] G. N. Flerow, S. M. Polikanow, K. A. Gawryłow, W. L. Michiejew, W. P. Pereiygin, A. A. Plewe, *Zh. Eksper. Teor. Fiz. (USSR)*, **45**, 1396 (1963).
- [25] A. F. Liniew, B. N. Markow, A. A. Plewe, S. M. Polikanow, *Nuclear Phys.*, **63**, 173 (1965).
- [26] S. Bjornholm, J. Borggreen, L. Westgaard, W. A. Karnauchow, *Nuclear Phys.*, **A 95**, 513 (1967).
- [27] G. N. Flerow, A. A. Plewe, S. M. Polikanow, E. Iwanow, N. Martalogu, D. Poenaru, N. Vilcow, *Nuclear Phys.*, **A 97**, 444 (1967).
- [28] L. K. Peker, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, **28**, 298 (1964).
- [29] A. L. Małow, S. M. Polikanow, W. G. Solowiiow, *preprint ZIBJ*, E-2555, Dubna 1965.
- [30] L. A. Sliw, J. I. Haritonow, *Zh. Eksper. Teor. Fiz. (USSR)*, **44**, 804 (1963).
- [31] J. B. Zeldowicz, *Zh. Eksper. Teor. Fiz. (USSR)*, **78**, 132 (1966).
- [32] W. M. Strutiński, *Jad. Fiz.*, **3**, 614 (1966).
- [33] W. M. Strutiński, J. Muzyczka, *Konf. Fizyki Ciężkich Jonów*, Dubna 1966.
- [34] G. N. Flerow, W. A. Druin, *preprint ZIBJ*, P-2359, Dubna 1966.

Józef Szpilecki

Katedra Fizyki B
Politechnika Śląska

Mionium i jego związki chemiczne

Mionium and Mionium Chemical Compounds

1. Wstęp

W ostatnich latach spotykamy w literaturze naukowej wiele prac poświęconych mionium. Badania doświadczalne wymagają intensywnych wiązek mezonów. W [1] znajdujemy krótką notatkę o uruchomieniu w końcu 1963 roku w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej silnie ogniskującego kanału dla otrzymania intensywnych wiązek dodatnich mionów z małym dodatkiem dodatnich pionów (w maksimum mionów mniej niż 0,4%). Kanał o średnicy apertury 20 cm składa się z 28 kwadrupolowych magnetycznych soczewek i analizującego 3-sektorowego magnesu. Z wewnętrznej tarczy synchrocyclotronu otrzymano strumień dodatnich mionów $3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ na polu 80 cm^2 impulsem 130 MeV s^{-1} i o polaryzacji $(70 \pm 20\%)$. W przypadku ujemnych mionów otrzymano $3,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ impulsem 280 MeV s^{-1} . Dzięki temu zaistniała możliwość dokładniejszego badania własności mezonów μ^+ .

Jedną ze skutecznych metod jest pomiar depolaryzacji mezonów przy spowalnianiu przez przepuszczenie mezonów przez ciała materialne: gazowe, ciekłe i stałe.

Dla wyznaczenia depolaryzacji bardzo istotne są pomiary zachowania się pozytonów, otrzymanych w reakcji rozpadu mezonu

$$\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu + \bar{\nu}. \quad (1)$$

Mianowicie, wprowadzając współczynnik asymetrii

$$c = (N_A - N_B)(N_A + N_B)^{-1}, \quad (2)$$

gdzie N_A , N_B — ilości pozytonów wylatujących odpowiednio w tył i przód, równy według teorii dwuskładnikowego neutrina $1/3$, rozkład kątowy pozyto-

nów w obrębie kąta przestrzennego $d\Omega$ można przedstawić przy pomocy wyrażenia

$$N = [1 - (1/3)P \cos \vartheta] d\Omega, \quad (3)$$

gdzie: ϑ — kąt między pędem pozytonu i kierunkiem przeciwnym do wektora polaryzacji mezonu μ^+ ,

P — bezwzględna wartość polaryzacji.

Ponieważ jednak mezon μ^+ jest produktem rozpadu mezonu π^+

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+, \quad (4)$$

wobec tego mezony μ są w pełni spolaryzowane w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu. Przy pełnej polaryzacji $P = 1$ rozkład powinien być następujący

$$1 - (1/3) \cos \vartheta, \quad (5)$$

przy czym kąt ϑ liczony jest od kierunku wylotu mezonu μ^+ .

W doświadczeniach z wielu substancjami obserwuje się znacznie mniejszą anizotropię rozkładu wskutek oddziaływań z ośrodkiem, w którym zachodzi depolaryzacja. Wyjaśnieniu tego zjawiska poświęcono szereg prac. W artykule oparę się na trzech teoretycznych pracach radzieckich [2, 3, 4].

Zasadnicze myśli, dotyczące wytłumaczenia mechanizmu oddziaływań w ciele materialnym, podano w pracy [4], opierając się na mechanice kwantowej. Omówię jedynie wnioski z tej pracy, dyskutowane dalej w pracach [2, 3].

2. Procesy tłumaczące depolaryzację μ^+ przy przejściu przez materię

Obecnie [2] przyjmuje się, że najbardziej efektywnym czynnikiem wywołującym depolaryzację mezonów μ^+ w materii, przez którą przechodzą, jest

1. tworzenie się mionium i wpływ zewnętrznych pól magnetycznych. Mionium jest to atom wodoropodobny, w którym dokoła mezonu μ^+ krąży elektron. Przyjmuje się istnienie dwojakiemu rodzaju mionium, mianowicie takiego, w którym spin mezonu i elektronu są równoległe do siebie (mionium tripletowe Mu^T) i gdzie są one do siebie antyrównoległe (mionium singuletowe Mu^S). Prócz tworzenia mionium można również przyjąć inne procesy, w których bierze udział mezon μ^+ . Mianowicie

2. konwersja triplet-singulet, polegająca na tym, że spin elektronu ulega obrotowi o 180° , jak np. rezonansie jądrowym;

3. wielokrotną wymianę z elektronami przynależnymi do molekuł ośrodka itd. Wszystkie te procesy w porównaniu z doświadczeniem okazują się nie wystarczające do wyjaśnienia depolaryzacji;

4. ważnym postępowaniem w tej mierze jest założenie, że mionium może wchodzić w reakcje chemiczne z materią ośrodka z zachowaniem orientacji spinu me-

zону μ^+ i założeniem, że mionium jako atom o jednym elektronie zachowuje się podobnie jak atom wodoru. Założenie to wyjaśnia szereg faktów doświadczalnych.

Mionium powstaje w czasie procesu spowalniania mezonu μ^+ przy przejściu przez materię, gdy prędkość jego (mezonu) stanie się porównywalna z prędkościami elektronów walencyjnych w atomach ciała. W tych warunkach mezon μ przyciąga jeden z elektronów zewnętrznych i powstaje mionium. Może ono ulec również jonizacji przez utratę elektronu. Taki akt chwytania i odrywania elektronu może powtarzać się szereg razy, aż prędkość mezonu stanie się termiczna. Potencjał jonizacji mionium wynosi około 13,5 eV, więc jest duży, stąd duże prawdopodobieństwo powstawania mionium. Najmniejsza energia E_{\min} , przy której możliwe jest utworzenie mionium, jest równa

$$E_{\min} = I_{\text{ośr}} - I_{\text{Mu}} \quad (6)$$

gdzie: $I_{\text{ośr}}$ — potencjał jonizacyjny molekuł ośrodka,

I_{Mu} — analogiczna wielkość dla mionium.

Przy $E < E_{\min}$ energia mezonu μ^+ nie wystarcza do oderwania elektronu przy $I_{\text{ośr}} \leq I_{\text{Mu}}$, jest $E_{\min} = 0$.

Efektywna górna granica E_{\max} jest wyższa od $I_{\text{ośr}}$ lub od energii E^* pierwszego poziomu elektronowego wzbudzenia molekuł ośrodka (powyżej E^* z większym prawdopodobieństwem może zachodzić przekazywanie energii na wzbudzenie wyższych poziomów oscylacyjnych, elektronowych itd.). Dlatego prawdopodobieństwo tworzenia się mionium mieści się między

$$I_{\text{Mu}}/I_{\text{ośr}} > P > (E^* - \Delta I)/E^* \quad \text{dla} \quad I_{\text{ośr}} > I_{\text{Mu}}$$

i

$$P = 1 \quad \text{dla} \quad I_{\text{ośr}} \leq I_{\text{Mu}} \quad (7)$$

Przewaga substancji spełnia ten warunek i dlatego wszystkie mezony μ^+ powinny przejść przez stadium mionium.

Dla spolaryzowania mezonów μ^+ powstałych przy rozpadzie mezonu π^+ stosunek prawdopodobieństw utworzenia obu odmian Mu^T i Mu^S jest równy 1 : 1. Bez zewnętrznego pola magnetycznego (w szczególności ziemskiego) i orto-para konwersji Mu^T zachowuje kierunek spinu przez cały czas życia mezonu ($\tau = 2,21 \cdot 10^{-6}$ s.), po czym następuje rozpad według równania (1), gdzie ν i $\bar{\nu}$ oznaczają neutrino i antineutrino. Natomiast Mu^S będzie wykonywał periodyczne przejścia między stanem 3S_1 ($m = 0$) i 3S_0 ($m = 0$) z częstością

$$\omega = \Delta W/\hbar = 2,8 \cdot 10^{10} \text{ rad/s.}, \quad (8)$$

gdzie: ΔW — energia oddziaływania nadsubtelnej struktury, równa przybliżenie $1,85 \cdot 10^{-5}$ eV. Proces ten prowadzi do szybkiej (w czasie około 10^{-10} s.) depolaryzacji i wartości doświadczalnie obserwowanego współczynnika asymetrii $c' = (1/2)c$. Czas termalizacji mezonów μ^+ równa się około 10^{-12} — 10^{-13} s. dla gazów przy ciśnieniach większych od 50 atm. i dla ośrodków skondensowanych.

Według [5] w argonie o ciśnieniu 50 atm. istnieje spolaryzowane Mu^T . $I_{Ar} = I_{Mu} = 2,2$ eV, $E^* = 11,55$ eV, więc prawdopodobnie wszystkie mezony μ^+ tworzą mionium (małą modulację wywołuje precesja spinu mezonu μ^+ w polu magnetycznym). Prawdopodobieństwo utworzenia Mu mieści się w granicach

$$0,86 > P > 0,81$$

Doświadczenie z He byłoby odpowiedniejsze. $E_{max} \sim I_{He} = 24,58$ eV, $P \sim 0,5$, jeżeli zaś $E_{max} \gg I_{He}$, to $P \approx 1$. Dla Xe ($I_{Xe} = 12,13$ eV) zawsze jest $P = 1$. W tym przypadku nie są możliwe inne procesy konkurencyjne.

Mionium może brać udział w reakcjach chemicznych z molekułami ośrodka, tworząc dostatecznie silne wiązania, jak to wiadomo z badań reakcji atomowego wodoru [6, 7, 8].

Jak wiąże się to z badaniami depolaryzacji? Z wyjątkiem substancji o magnetycznej strukturze i paramagnetyków w substancjach, wszystkie elektrony tworzą przy zwykłym chemicznym wiązaniu zamknięte diamagnetyczne powłoki (ich spiny są parami skompensowane), więc magnetyczne pole utworzone przez elektrony w punkcie, w którym znajduje się mezon μ^+ , jest równe zeru.

W tych warunkach wiązanie elektronu mionium z mezonem jakby rozrywa się i dalsza depolaryzacja ostatniego może zachodzić tylko wskutek wzajemnego oddziaływania magnetycznego momentu mezonu i magnetycznych momentów otaczających jąder. Częstość larmorowskiej precesji spinu w poprzecznym polu magnetycznym wytwarzanym w miejscu, gdzie znajduje się mezon, przez sąsiednie jądra, jest równa

$$\omega = 10^5 m/r^3 \text{ rad/s} \quad (9)$$

gdzie: m — magnetyczny moment jądra w magnetonach jądrowych,
 r — odległość w Å.

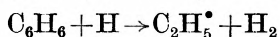
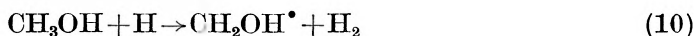
Przy $r > 1$ Å także w ciałach stałych depolaryzacja jest mała. W gazach i cieczach należy ponadto uwzględnić stany obrotowe molekuł, co bez zewnętrznych pól może prowadzić do praktycznie pełnego braku depolaryzacji w czasie życia mezonu μ^+ przy tworzeniu wiązań chemicznych. Dla substancji, w skład których wchodzi Mu i które mają nieskompensowane elektrony, nie wykluczone jest depolaryzujące działanie ostatnich.

Trzeba również uwzględnić możliwość migracji elektronów nieskompensowanych na duże odległości.

Jeżeli chodzi o reakcje chemiczne mionium, struktura paramagnetycznych substancji musi być indywidualnie rozpatrywana.

Wymienimy najważniejsze reakcje chemiczne mionium.

1. Przy chemicznym oddziaływaniu mogą zachodzić reakcje *odrywania* z tworzeniem stabilnych molekuł z uporządkowanymi parami elektronami typu



kropką oznaczono rodniki.

produktów, odchylenia od tego prawa mają charakter losowy i zwiększenie statystyki zmniejsza błędy do požądanej założonej granicy.

Rekombinacja mionium z tworzeniem molekuł Mu_2 nie jest możliwa.

W ogólnej postaci w schemacie oddziaływania mionium z substancją można ją zapisać w postaci RH . Prócz H może być inny atom lub grupa, która z Mu tworzy stabilną molekułę ze skompensowanymi spinami elektronów.

Można wyróżnić 5 reakcji:

1. $Mu^T (Mu^S) + RH \rightarrow R^* + MuH$
2. $Mu^T (Mu^S) + RH \rightarrow RMuH^*$
3. $Mu^T (Mu^S) + RH \rightarrow Mu^S (Mu^T) + RH$
4. $Mu^S \rightarrow (Mu^D)$
5. $Mu^T (Mu^S, MuH, RMuH^*, Mu^D) \rightarrow e^+ + \nu + \bar{\nu}$.

Dowolne chemiczne reakcje zdepolaryzowanego mionium (Mu^D) dają produkty z izotropowym rozkładem kierunków spinu μ^+ .

Reakcja 4. opisuje „obrót“ spinu z stałą depolaryzacji $k_4 = 1,78 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Reakcja 5. opisuje rozpad mezonu μ^+ ze stałą $k_5 = 4,52 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. W reakcji 2. nie uwzględniono depolaryzacji mezonów. W razie konieczności można to jednak uczynić.

Przyjmując stacjonarny stan równości prędkości tworzenia i ubytku $[MuH]$ $[RMuH^*]$ (nawias oznacza koncentrację), otrzymuje się

$$k_1[RH](1 + [Mu^T]/[Mu^S]) = k_5[MuH]/[Mu^S] \quad (15)$$

$$k_2[RH](1 + [Mu^T]/[Mu^S]) = k_5[RMuH^*]/[Mu^S] \quad (16)$$

Jeżeli ubytek $[Mu^T]$ i $[Mu^S]$ jest jednakowy

$$[Mu^T]/[Mu^S] = 1 + k_4 / \{k_1[RH] + k_2[RH] + 2k_3[RH] + k_5\} \quad (17)$$

przy równości prędkości ubytku i tworzenia $[Mu^D]$

$$[Mu^S]/[Mu^D] = k_5/k_4 \quad (18)$$

wreszcie stosunek doświadczalnie wyznaczonego współczynnika asymetrii c' do maksymalnie możliwej wartości c bez zewnętrznych pól dla w zupełności spolaryzowanych mezonów ($c = 1/3$) równa się stosunkowi spolaryzowanych produktów

$$c'/c = \{[Mu^S] + [Mu^T] + [MuH] + [RMuH^*]\} / \{[Mu^S] + [Mu^T] + [MuH] + [RMuH^*] + [Mu^D]\} \quad (19)$$

lub po przekształceniach

$$[Mu^S]/[Mu^D] + [Mu^T]/[Mu^D] + [MuH]/[Mu^D] + [RMuH^*]/[Mu^D] = c'/(c - c') \quad (20)$$

Jeżeli w wiązce wskutek kinetycznej depolaryzacji lub innych przyczyn część mezonów jest zdepolaryzowana, zamiast c należy napisać fc , gdzie f stopień spolaryzowania wiązki. Wielkość f można wyznaczyć przyjmując jako substancję odniesienia bromoform (CHBr_3), dla którego z dobrą dokładnością znaleziono $c' = (32,5 \pm 1,5\%)$ [9].

Proste przekształcenia dają

$$\begin{aligned} \{2k_5 + 2(k_1 + k_2)[RH]\}/k_4 + (1 + 2k_3[RH])/\{(k_1 + k_2)[RH] + k_5\}^{-1} = \\ = c'/(c - c'). \end{aligned} \quad (21)$$

W formule tej nieznane są $k_1 + k_2$ i k_3 , pozostałe niewiadome wyznaczają się z doświadczenia. Ponieważ w szeregu przypadków z dostateczną dokładnością $k_2 = 0$, więc zmieniając $[RH]$ bez zewnętrznych pól można znaleźć bezwzględną wartość k_1 i k_3 . Jeżeli $k_2 \neq 0$, to wartości k_1 , k_2 i k_3 wyznacza się na podstawie pomiarów c' przy różnych wartościach pola magnetycznego.

Ze wzoru (9) stosowanego dla różnych substancji ze znanymi k_1 i k_2 można wyznaczyć $k_3 \sim 10^4 - 10^5$ l/mol s. Współczynnik k_3 w wielu przypadkach jest zależny tylko od gęstości elektronów. Więc dla dużych grup substancji będzie on przybliżenie stały. Wyznaczenie c' przy dowolnej koncentracji substancji daje możliwość znalezienia k_1 lub k_2 . W ogólnym przypadku potrzebne są pomiary przy różnych koncentracjach. Ponieważ przy wyprowadzeniu teorii nie założono niczego o stanie skupienia substancji i temperaturze, możliwe jest wyznaczenie stałych prędkości reakcji w cieczech, gazach i prawdopodobnie w ciałach stałych, dla których jednak trzeba uwzględnić istnienie dostatecznie silnych pól magnetycznych. Pozwala to z zadowalającą dokładnością otrzymać za pomocą jednej metody również wartości energii procesów odpowiadających różnym stanom skupienia.

3. Metodyka identyfikacji produktów oddziaływania mionium z materią

Metodykę identyfikacji produktów oddziaływania mionium z materią omówiono w pracy [3]. Jako wyjściowy obrano wzór (21).

Stałe k_1 , k_2 , k_3 mogą zależeć od energii atomu mionium. Ponieważ jednak spowolnienie nadciepłego (3—10 eV) mionium zużywa czas znacznie mniejszy niż czas życia mezonu μ^+ i charakterystyczny czas reakcji, można przyjąć, że przeważający wkład wnoszą reakcje mionium posiadającego energię cieplną.

Przy wyprowadzeniu wzoru (21) przyjęto, że Mu , MuH i rodniki $RMuH^*$ są spolaryzowane, co jest słuszne bez zewnętrznych pól magnetycznych. W doświadczeniach stosuje się zwykle obserwacje precesji spinu w stałym polu magnetycznym, więc celowe jest rozpatrzenie produktów reakcji w tym przypadku.

Należy stosować zewnętrzne pole magnetyczne, przewyższające wartość krytyczną $H_{kr} = 1580$ Gs [10], aby energia elektronu przewyższała energię oddziaływania między momentem magnetycznym elektronu i mezonu w mio-

nium. Przy słabszych polach zachodzi precesja układu spinów mezonu i elektronu w Mu^T z częstością około 103 razy większą od częstości precesji swobodnego mezonu (częstość mioniowa). W diamagnetycznej molekułce mającej zamknięte powłoki elektronowe, z spinami parami skompensowanymi pole potrzebne do rozerwania więzów między magnetycznym momentem mezonu i jądra powinno przewyższać $H''_{kr} = 20$ Gs.

Zależy ono od magnetycznego momentu jądra m_j i mezonowo-jądrowej odległości r , ponieważ wytwarzane przez jądro w punkcie gdzie znajduje się mezon μ^+ pole jest proporcjonalne do m_j/r^3 . Przy $H < H''_{kr}$ precesja będzie zachodziła z częstością odpowiadającą częstości swobodnego mezonu. Przy $H < H''_{kr}$ częstość wyznacza się sumarycznym momentem i spinem układu. Wskutek tego, że H''_{kr} jest bardzo czułe na r , w przewodzie przypadków można uwzględnić tylko najbliższe mezonu jądro (przy $r > 3$ Å mamy $H''_{kr} < 0,2-0,5$ Gs).

Dla rodników przy uwzględnieniu oddziaływania magnetycznych momentów mezonu i nieparzystego elektronu, znajdującego się w sąsiednim atomie (w organicznych rodnikach $r \cong 1-1,5$ Å, jeżeli nie zachodzi migracja elektronu w sieci atomów węgla) analogiczne oceny dają $H'''_{kr} \approx 60-200$ Gs. W silniejszych polach zachodzi precesja z mezonową częstością, dla $H''_{kr} < H < H'''_{kr}$ z mioniową.

W ten sposób wyznaczenie częstości i amplitudy precesji w różnych polach pozwala zidentyfikować produkty reakcji chemicznej. Przy spełnieniu $H''_{kr} < H < H'''_{kr}$ molekularne produkty dają precesję z częstością mezonową, rodniki zaś i Mu z mioniową. Równoczesna obserwacja obu tych częstości jest trudna do realizacji. Najwięcej danych doświadczalnych otrzymano na podstawie wyznaczenia amplitudy częstości mezonowej w odpowiednich zakresach pola magnetycznego.

Grupy produktów reakcji można podzielić na składową elektronową i mezonową, przy czym skład zależy od wielkości zewnętrznego pola magnetycznego. Elektronową składową stanowią Mu i $RMuH^*$, mezonową MuH lub MuH i $RMuH^*$. Naturalnie suma składowych równa się ogólnej sumie produktów.

Przy uwzględnieniu wpływu reakcji tworzenia rodników na prędkość tworzenia produktów molekularnych otrzymujemy dla składowej mezonowej

$$k_1[RH]/\{k_2[RH] + k_4/A + k_5\} = c'/(c-c') \quad (22)$$

i analogicznie dla elektronowej

$$\{k_2[RH] + k_5\}/\{k_1[RH] + k_4/A\} = c'/(c-c'), \quad (23)$$

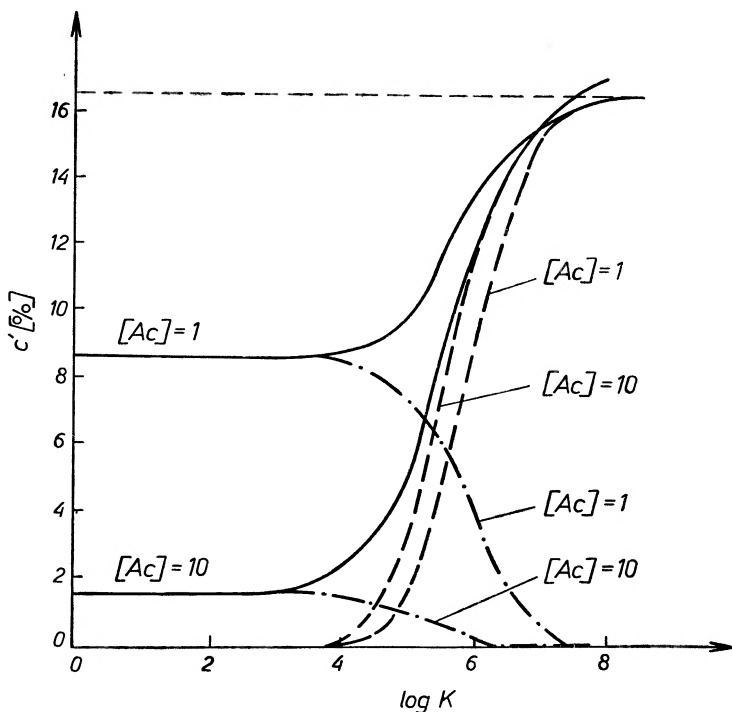
przy czym

$$A = 2k_4/\{(k_1 + k_2)[RH] + 2k_3[RH] + k_5\}. \quad (24)$$

Po sprowadzeniu prawych stron do postaci c'/c i dodaniu (przy czym c' w formułach (22) i (23) jest różne) otrzymujemy (21). Odpowiednie krzywe

zależności c' od stałej prędkości reakcji chemicznej K przedstawia rysunek 1. Ciągłymi liniami pokazano dla różnych koncentracji substancji-akceptora mionium-sumaryczne wartości współczynników asymetrii bez uwzględnienia pól magnetycznych (spolaryzowane produkty Mu , MuH , $RMuH^*$), punktowane — elektronowe składowe. Przy $k_1 \geq 10^6$ l/mol s, $[Ac] = 10$ amplituda częstości mionowej jest znikomo mała, jeżeli k_3 jest małe.

Badanie amplitudy i częstości precesji przy $H < H''_{kr}$ może prowadzić do ciekawych wniosków. Rozpatrzmy molekułę MuH . Dla spolaryzowanych me-



Rys. 1. Zależność c' od $\log K$ przy różnych stężeniach akceptora $[Ac]$

zonów prawdopodobieństwo utworzenia molekuły z równoległe i antyrównoległe zorientowanymi spinami mezonu i protonu (*orto*- i *para*- MuH) jest równe 1 : 1. Magnetyczny moment mezonu w magnetonach jądrowych jest równy 8,8903 [11], protonu $m_p = 2,79275$ [12]. Sumaryczny moment *orto*- MuH jest równy 6,0976 (magnetyczne momenty elektronów skompensowane). Ponieważ spin układu równa się $S = 1$, częstość precesji *orto*- MuH w ułamkach częstości mezonu μ^+ wynosi $\omega = 0,343$ przy amplitudzie równej początkowej dla swobodnego mezonu przy $H > H''_{kr}$ (odpowiada to wydajności $\rho = 1/2$). Dla molekuły *para*- MuH spin $S = 0$ i precesji nie ma ($\rho = 1/2$). Sumaryczny współczynnik asymetrii dla rozpadu molekuł MuH maleje dwukrotnie.

W tabelicy I podano odpowiednie wartości dla szeregu innych molekuł.

Tablica I

Związek	Spin	Magnet. moment w mezonie	Częst. precesji w jednostkach	ϱ
1	2	3	4	5
μ^+	1/2	1	1	1
Mu^T	1	206	103	0,5
Mu^S	0	208	—	0,5
$o-MuH$	1	0,686	0,343	0,5
$p-MuH$	0	1,314	—	0,5
$o-MuD$	1,5	0,904	0,301	0,5
$p-MuD$	0,5	1,096	1,096	0,5
$o-MuF$	1	0,704	0,352	0,5
$p-MuF$	0	1,296	—	0,5
$o-MuCl^{35}$	2	0,908	0,227	0,377
$p-MuCl^{35}$	1	1,092	0,546	0,377
$o-MuCl^{37}$	2	0,923	0,231	0,123
$p-MuCl^{37}$	1	1,077	0,538	0,123
$o-MuBr^{79}$	2	0,763	0,191	0,253
$p-MuBr^{79}$	1	1,237	0,618	0,253
$o-MuBr^{81}$	2	0,745	0,186	0,247
$p-MuBr^{81}$	1	1,255	0,628	0,247
$o-MuJ$	3	0,648	0,114	0,5
$p-MuJ$	2	1,316	0,329	0,5

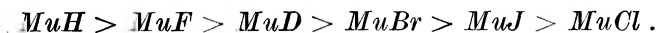
Jak widać z tablicy, dla molekuł różniących się tylko składem izotopowym ($o-MuCl^{35}$ i $o-MuCl^{37}$) częstość precesji posiada wartości zbliżone, dla molekuł o różnym stanie spinowym częstości różnią się 2—3-krotnie i mogą być łatwo rozdzielone przy pomocy analizy harmonicznej.

Identyfikacja produktów oddziaływania mionium z materią według danej metody w pewnej mierze jest przeciwstawna z nadsubtelnym rozszczepieniem w magnetycznym rezonansie jądrowym. Istnienie odpowiednich częstości jednoznacznie wskazuje na postać molekuly, zawierającej mionium. Pewne oceny mogą być otrzymane na podstawie wartości H''_{kr} dla różnych molekuł, jak podano w tablicy II.

Tablica II

Związek	MuH	MuD	MuF	$MuCl^{35}$	$MuCl^{37}$	$MuBr^{79}$	$MuBr^{81}$	MuJ
K''_{kr} umow. jedn.	10,0	3,07	4,97	0,58	0,48	1,10	1,19	0,99

Jeżeli więc chodzi o wielkość natężenia pola magnetycznego potrzebnego do rozerwania mezon-jądro, to można uporządkować powyższe molekuly w szereg



$MuCl$ wypada z ogólnej prawidłowości wskutek małego magnetycznego momentu chloru.

Omówieniu szczegółów doświadczalnych prac wykonanych w Związku Radzieckim będzie poświęcony inny artykuł.

Abstract: To solve the problem of μ^+ mesons depolarization in interaction with material bodies is the concept of mionium hydrogen-like atom ($\mu^+ e^-$) and its possible chemical reactions and compounds with acceptor discussed.

Literatura

- [1] Ju. M. Graszin *i in.*, *Atomnaya Energiya* (USSR) **18**, 384 (1965).
- [2] W. G. Firsow, W. M. Briakow, *Žur. Eksp. Teor. Fiz.*, **47**, 1074 (1964).
- [3] W. G. Firsow, *Žur. Eksp. Teor. Fiz.*, **48**, 1179, (1965).
- [4] W. G. Nosow, J. W. Jakowlewa, *Žur. Eksp. Teor. Fiz.*, **43**, 1750 (1962).
- [5] V. W. Hughes, D. W. Mc Cohn, K. Ziock, R. Prepost, *Phys. Rev. Letters* **5**, 63 (1960).
- [6] N. M. Emanuel, B. G. Knorre, *Kurs Chimičeskoj Kinetyki*, Izd. Wyssšaja Škola 1962.
- [7] W. W. Kondratiew, *Kinetyka Chimičeskich Fazowych Reakeji*, Izd. Wyssšaja Škola 1962.
- [8] E. W. R. Steacie, *Atomic and Free Radical Reactions*, New York 1954.
- [9] M. Bardon, D. Barley, L. M. Lederman, *Phys. Rev. Letters*, **2**, 56 (1959).
- [10] R. O. Wajsenberg, *Mi-mezon*, Wyd. Nauka 1964.
- [11] D. P. Hutchinson, J. Menes, G. Shapiro, A. M. Petlach, S. Penman, *Phys. Rev. Letters*, **7**, 129 (1961).
- [12] Cohen *et al.*, *Fundamental Constants of Physics*, New York 1957.

Polska Akademia Nauk, Komitet Fizyki i Komitet Nauk Chemicznych:
Cząstki elementarne. Jądro atomowe. Promieniotwórczość. W hołdzie Marii Skłodowskiej-Curie,
praca zbiorowa pod redakcją Józefa Hurwica. PWN Warszawa 1967, str. 434, cena zł 82.—

Nieuniknionym procesem towarzyszącym współczesnemu bujnemu rozwojowi nauki jest postępująca specjalizacja poszczególnych dyscyplin badawczych. Ujemną stroną tego zjawiska jest wzrastająca trudność we wzajemnym zrozumieniu się naukowców specjalistów z różnych dziedzin nauki wynikająca najczęściej z różnic w teoretycznym opisie badanych zjawisk oraz z wzajemnej nieznajomości stosowanych specjalistycznych terminologii. I tak z nauki o promieniotwórczości, której podwaliny położyła Maria Skłodowska-Curie, zrodziła się fizyka jądra atomowego, fizyka cząstek elementarnych, radiochemia i chemia radiacyjna. Powstały liczne działy wykorzystujące promieniowanie jądrowe do celów badawczych, jak np. badanie struktury ciał stałych i cieczy za pomocą zjawiska rozpraszania neutronów termicznych lub też przez wykorzystanie efektu Mössbauera. Rozwinęła się ogromny dział techniki energetyka jądrowa, a także powstały liczne zastosowania praktyczne promieniowania jądrowego i wskaźników izotopowych.

W celu przeciwdziałania ujemnym skutkom specjalizacji niezbędny jest odwrotny proces integracji nauki, proces łączenia i powiązania rozwoju różnych działów badawczych. W dziedzinie fizyki niepoślednią rolę w procesie integracji odgrywają zbiory artykułów monograficznych z różnych dyscyplin badawczych wydawane w postaci książkowej, najczęściej z okazji jubileuszów wybitnych fizyków lub też z okazji szczególnie uroczystych rocznic. Do takich zbiorów monograficznych opracowań popularnych wśród większości fizyków należą tak wybitne pozycje, jak np. *Niels Bohr and The Development of Physics* lub *Preludes in Theoretical Physics*.

Książką, która z powodzeniem może stanąć w rzędzie najlepszych dzieł z tego rodzaju, jest praca zbiorowa pt. *Cząstki elementarne. Jądra atomowe. Promieniotwórczość*, wydana w roku 1967 pod patronatem Komitetu Fizyki i Komitetu Nauk Chemicznych Polskiej Akademii Nauk z okazji 100-lecia urodzin Marii Skłodowskiej-Curie pod redakcją Józefa Hurwica. Na zbiór ten składa się 17 artykułów obrazujących najnowsze osiągnięcia z dziedziny fizyki jądrowej, fizyki cząstek elementarnych, radiochemii i chemii radiacyjnej, opracowanych przez wybitnych współczesnych uczonych polskich, mających twórczy dorobek naukowy w odnośnych dziedzinach nauki.

Książkę otwiera artykuł J. Werlego pt. *Macierz gęstości w fizyce cząstek elementarnych*. W sposób jasny i precyzyjny autor podaje definicję macierzy gęstości i przypomina jej najważniejsze własności. Formalizm macierzy gęstości jest niezwykle pożyteczny w teorii zderzeń, ponieważ pozwala w sposób jednolity opisać zarówno stany czyste jak i mieszaniny stanów. Dotyczy to w szczególności procesów, w których interesuje nas polaryzacja spinowa cząstek. Posługując się formalizmem macierzy gęstości autor pokazuje jak można wykorzystywać pomiary polaryzacyjne do wyznaczenia spinu i parzystości nietrwałych cząstek i rezonansów w fizyce cząstek elementarnych.

Oryginalną metodę konstrukcji amplitudy rozpraszania nukleon-jądro w zakresie wysokich energii rzędu GeV przedstawił w artykule pt. *Rozpraszanie cząstek wysokich energii na jądrach atomowych* W. Czyż. W oparciu o założenie, że dopóki mamy do czynienia z małymi odrzutami, dopóty tarcza może być opisywana w sposób nierelatywistyczny, autor przyjmując za punkt wyjścia model Glaubera znajduje amplitudę rozproszenia elastycznego lub nieelastycznego

nukleon-jądro jako funkcję amplitudy rozpraszania nukleon-nukleon i funkcji falowych nukleonów w jądrze. Teoria ta pozostająca w dobrej zgodności z doświadczeniem wskazuje na nowe możliwości wykorzystania rozprożeń wysokoenergetycznych cząstek elementarnych na jądrach przy małych przekazywanych pędach do badania struktury jądrowej (np. krótkozasięgowych korelacji dwunukleonowych w jądrach).

W świat zderzeń najwyższych energii rzędu 10^{13} eV dostępnych tylko w promieniowaniu kosmicznym i przewyższających o kilka rzędów wielkości energie osiągalne przy pomocy akceleratorów wprowadzają nas J. Gierula i M. Mięśowicz w artykule pt. *Wielorodna produkcja cząstek przy skrajnie wysokich energiach*. Autorzy omawiają tutaj wysunięty przez grupę fizyków krakowskich pracującą pod ich kierunkiem, tak zwany model *fire-ballowy* uznany dziś na świecie za najlepszy opis zjawisk wielorodnej produkcji mezonów przy skrajnie wysokich energiach. Zgodnie z tym modelem, większość mezonów wytworzonych w zderzeniu dwóch nukleonów pochodzi z rozpadu pewnych wysoko pobudzonych stanów materii nazwanych przez autorów kulami ognistymi (*fire-ball*). Badanie fizycznych własności tych tworów stanowi dziś jeden z najbardziej pasjonujących problemów fizyki współczesnej.

Aktualny stan badań nad hiperjądrami omawiają twórcy tej nowej dziedziny fizyki jądrowej M. Danysz i J. Pniewski w artykule pt. *Hiperjądra*. Odkrycie w roku 1952 w Warszawie pierwszej struktury złożonej z nukleonów i hiperonu Λ^0 otworzyło całkowicie nowe możliwości badania oddziaływań nukleon-hiperon Λ^0 . Rozwijająca się od tego czasu niezwykle bujnie fizyka hiperjader pozostaje w dalszym ciągu specjalnością polską w skali światowej. I tak np. odkrycie w Warszawie w roku 1963 hiperjądra ${}_{11}^{10}\text{Be}$ pozwoliło po raz pierwszy w świecie uzyskać informację o oddziaływaniu $\Lambda^0 - \Lambda^0$.

W skomplikowane zagadnienia diagramów drabinkowych i słynnej macierzy *K* Bruecknera wprowadza nas J. Dąbrowski w artykule pt. *Teoria materii jądrowej*. Autor w sposób obrazowy tłumaczy, dlaczego możemy opisać ruch nukleonów w materii jądrowej funkcją falową ruchu niezaburzonego.

Na szerokie możliwości zastosowania reakcji jądrowych bezpośredniego oddziaływania do badania struktury stanów jądrowych zwracają uwagę H. Niewodniczański i A. Strzałkowski w artykule pt. *Reakcje jądrowe bezpośredniego oddziaływania*. Autorzy w sposób jasny i przystępny omawiają najnowsze przybliżenia teoretyczne opisujące reakcje bezpośredniego oddziaływania jak aproksymacje Borna z falami zniekształconymi i przybliżenie kanałów sprzężonych. Artykuł ilustrowany jest licznymi przykładami wziętymi z oryginalnych prac badawczych prowadzonych przy użyciu dużego cyklotronu Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie. Szczególne zainteresowanie wzbudza tutaj model rdzenia wzbudzonego zastosowany przez autorów do analizy niesprężystego rozpraszania deuteronów.

W artykule pt. *O mechanizmie reakcji (n, p) i (n, α) wywołanych przez prędkie neutrony* Z. Wilhelmi omawia zagadnienie rozróżniania reakcji jądrowych idących przez jądro złożone od reakcji bezpośredniego oddziaływania. W szczególności zgodnie z pracami szkoły warszawskiej reakcje typu (n, α) na jądrach o średnich wartościach liczb masowych $24 < A < 90$ zachodzą poprzez jądro złożone, natomiast dla jąder ciężkich przeważają procesy bezpośredniego oddziaływania. Autor wskazuje również na poważne znaczenie pomiarów stosunków izometrycznych przekrojów czynnych dla badania mechanizmu reakcji.

Kolejne artykuły poświęcone są zastosowaniu promieniowania jądrowego do badań struktury ciał stałych. B. Buras w artykule pt. *Nowa metoda neutronograficznych badań strukturalnych* przedstawił oryginalną metodę badania struktury kryształów z wykorzystaniem polichromatycznej wiązki neutronów i spektrometru typu czasu przelotu. Badania nad mikrodyamiką kryształów zawierających grupy molekularne metodą niesprężystego rozpraszania neutronów termicznych omawia J. A. Janik w artykule pt. *Neutronowa metoda badania pewnych aspektów mikrodyamiky ciała stałego*. Zastosowanie zjawiska bezodrutowej emisji promieniowania γ do badań wewnętrznych pól magnetycznych i atomów domieszkowych w kryształach przedstawił A. Hrynkiwicz w artykule pt. *Efekt Mössbauera i jego zastosowanie w fizyce ciała stałego*. Niezwykła zdolność rozdzielcza w energii rzędu 10^{-12} osiągnięta dzięki zastosowaniu

efektu Mössbauera otworzyła zupełnie nowe możliwości w dziedzinie bezpośredniego badania wiązań chemicznych.

W obszernym artykule pt. *Spektrometria mas i jej zastosowanie w fizyce atomu i jądra atomowego* W. Żuk omawia historię spektrometrii masowej począwszy od metody parabol Thomsona i spektrografu Astona, a skończywszy na współczesnych spektrometrach, np. spektrometrze typu Niera. Autor uwzględnił też nieklasyczne metody spektrometrii mas, jak np. omegatron lub synchronometr. Przy końcu artykułu został przedstawiony magnetyczny separator izotopów skonstruowany pod kierunkiem autora w UMCS w Lublinie.

Pasjonującym zagadnieniem syntezy transuranów, chemii pojedynczych atomów i zastosowaniu transuranów jako paliwa jądrowego poświęcony jest artykuł M. Taubego pt. *Transurany*. A. Dorabalska, uczennica Marii Skłodowskiej-Curie, w artykule pt. *Z zagadnień polskiej radiochemii* omawia problemy wymiany izotopowej, dyfuzji i kinetyki reagentów promieniotwórczych badane przy zastosowaniu izotopów promieniotwórczych. Nowy dział chemii zajmujący się badaniem i stosowaniem procesów chemicznych inicjowanych promieniowaniem jądrowym omawiają S. Mine i L. Stolarczyk w artykule pt. *Chemia radiacyjna*. Skomplikowane zagadnienia struktury powłok elektronowych uranu przedstawia B. Jeżowska-Trzebiatowska w artykule pt. *Struktura elektronowa uranu*, opartym w znacznej mierze na badaniach własnych. Książkę zamykają interesujące artykuły W. Trzebiatowskiego o *Problemach chemicznych energetyki jądrowej* i K. Akermana o *Zastosowaniu metody atomów znaczących w technice*.

Książka *Cząstki Elementarne. Jądro Atomowe. Promieniotwórczość* obrazuje nam bogaty dorobek polskiej atomistyki w latach powojennych. Większość artykułów stanowią obszerne opracowania monograficzne odnośniej dziedziny badawczej, stojące na najwyższym światowym poziomie. Dużą zaletą tych opracowań jest fakt, że są one zrozumiałe dla niespecjalisty. Książkę można gorąco polecić wykładowcom różnych działów fizyki współczesnej. Mogą z niej również z dużym pożytkiem korzystać bardziej zaawansowani studenci fizyki, chemii, studenci wyższych uczelni technicznych na kierunkach związanych z fizyką jądrową oraz doktoranci. Na szczególne uznanie zasługuje piękna szata graficzna tej książki oraz bardzo staranne opracowanie redakcyjne. Dostrzeżone przeze mnie drobne usterki nie mają praktycznie żadnego wpływu na wysoką wartość tej pracy zbiorowej, którą nauka polska godnie uczciła setną rocznicę urodzin Marii Skłodowskiej-Curie.

Andrzej Budzanowski

Włodzimierz Kusch: *Eksperyment w fizyce jądrowej*. PWN, Warszawa 1967 r., 176 stron, 69 rysunków.

Wśród literatury popularyzującej osiągnięcia fizyki jądrowej w języku polskim brak było książki poświęconej metodom doświadczalnym stosowanym w tej dziedzinie fizyki. Rozwój fizyki, a w szczególności fizyki jądrowej, jakże często związany jest z odkryciami w technice eksperymentu. Odkrycia te stanowią często kamienie milowe w rozwoju badań jądrowych, by wspomnieć tylko wpływ rozwoju akceleratorów na badania oddziaływań jądrowych, a ostatnio np. detektora germanowego na spektroskopię promieni γ . Książka Włodzimierza Kuscha przynajmniej częściowo wypełnia istniejącą lukę.

Pierwszy rozdział omawianej książki poświęcony jest metodom przyspieszania cząstek naładowanych. Przedstawione zostały zasady działania wszystkich podstawowych akceleratorów od elektrostatycznych do największych synchrotronów protonowych. Drugi rozdział zawiera opis wielu podstawowych urządzeń używanych do wykrywania promieniowania jądrowego. Na wstępie tego rozdziału omówione zostały podstawowe procesy oddziaływania promieniowania jonizującego oraz promieniowania γ z materią. Następny rozdział zatytułowany

Metody wyznaczania podstawowych wielkości fizycznych poświęcony jest metodom pomiaru takich wielkości jak energia i pęd cząstek naładowanych, energia promieniowania γ oraz czasów życia stanów wzbudzonych jąder atomowych. Rozdział ten umożliwia autorowi przedstawienie wielu bardziej zaawansowanych technik pomiarowych, jak metody koincydencji, metody pomiaru rozkładów kątowych oraz selektorów prędkości neutronów. Ostatni, czwarty rozdział omawia cztery doświadczenia, które przyczyniły się w istotny sposób do rozwoju naszych poglądów na budowę materii jądrowej. Są to doświadczenia, które doprowadziły Rutherforda do wykrycia jądra atomowego, do odkrycia neutronu, sztucznej promieniotwórczości oraz antyprotonu.

Książka W. Kuscha napisana jest w przystępny i prosty sposób. Jednakże przy jej czytaniu nasuwają się pewne uwagi i spostrzeżenia. Przede wszystkim wydaje się, że w książce popularyzującej metody doświadczalne powinno znaleźć się znacznie więcej zdjęć omawianych urządzeń. Czytelnik sięgający do tego rodzaju książki na ogół nie jest zorientowany w charakterze, wielkości i stopniu zaawansowania technicznego stosowanych w fizyce jądrowej urządzeń i przyrządów. Poza tym wydaje się, że należałoby więcej miejsca poświęcić na omówienie zasad działania takich detektorów jak komora pęcherzykowa, komora Wilsona oraz coraz częściej stosowanych detektorów półprzewodnikowych. Przecież ich znaczenie w rozwoju fizyki jest co najmniej równie duże, co dość szeroko omówionego licznika Czerenkowa. W omawianej książce nie ustrzeżono się pewnych niedopatrzeń. Dla przykładu na stronie 11 niezrozumiałe jest rozumowanie prowadzące do określenia bariery potencjału kulombowskiego. Z kolei na rysunku 38 skala widma impulsów z licznika scyntylacyjnego jest niewłaściwa (1000 V!). Wydaje się również, że zamiast słowa atenuacja można by stosować pojęcie osłabienia i związanego z nim współczynnika osłabienia.

Lucjan Jarczyk

Robert M. Page: **Powstanie radaru**. Tłumaczył z angielskiego J. Auerbach. PWN, Warszawa 1967, Współczesna Biblioteka Naukowa Omega, tom 90, str. 151, cena 10 zł.

Na temat historii powstania radaru napisano już wiele i mogłoby się wydawać, że nowe publikacje nie wniosą niczego nowego. Tymczasem książka R. M. Page'a, wydana w r. 1962, wnosi nowe światło do historii powstania radaru. Większość ludzi wie, że radar powstał w czasie II wojny światowej. Pogląd ten oparty jest na literaturze opisującej rywalizację wywiadów wojskowych, natomiast historia powstania radaru widziana przez pracowników-wynalazców bodajże nie była dotychczas publikowana. Z tego powodu recenzowana książka jest „...pewnego rodzaju wydarzeniem wydawniczym“, „nie było bowiem dotąd autora, który przedstawiłby poszczególne etapy opanowywania samej idei wynalazku i rozwiązywania trudności, jakie napotymano przy jego realizacji“ (cytuje autora i tłumacza).

Autor, opisując kolejne etapy prac nad radarem, zaczynając się od przypadkowych odkryć zjawisk, które wykorzystano do tworzenia coraz to doskonalszych koncepcji urządzeń radarowych, podaje dokładne daty raportów sporządzanych przez pracowników *US Naval Research Laboratory*. I tak np. dowiadujemy się, że pierwsze prace w Stanach Zjednoczonych nad wykrywaniem obiektów za pomocą radia prowadzone były w roku 1922. Pierwszy pomiar odległości jonosfery metodą impulsową miał miejsce w 1925 r., ale rozwój radaru impulsowego rozpoczął się dopiero w r. 1934. W chwili wybuchu wojny z Japonią, w r. 1941, na 19 okrętach marynarki wojennej pracowały już urządzenia radarowe.

Zaletą książki jest nie tylko obszerna relacja historyczna. Autor przeplata opisy tworzenia się koncepcji, opisy działania urządzeń elektronicznych i doświadczeń prowadzonych z ich pomocą ogólnymi rozważaniami na temat charakteru pracy twórczej i koncepcyjnej w badaniach naukowo-technicznych. Zauważa on, że „schemat dziejów każdego nowego wy-

jednostki miary i dlatego winien mieć podane w jednostkach europejskich. Notka na str. 59, że Redakcja świadomie zachowuje jednostki amerykańskie, nie stanowi usprawiedliwienia, tym bardziej, że w innych miejscach użyte zostały jednostki Hz, km, które na pewno w oryginalnie wyrażone były w c/s i milach. Dowodem tego jest rys. 4, na którym nie zmieniono mil na km. Brak konsekwencji Redakcji drażni np. na str. 103, gdzie podane są wymiary anteny w stopach kwadratowych, żądania dla długości fali w metrach, a zastosowana długość fali w calach! Podpisy pod rysunkami winny być zrozumiałe bez czytania tekstu i dlatego używanie skrótu *NRL* w podpisach np. rys. 31, 32, 33 drażni. W polskim wydaniu winno być zamiast „NRL” — „USA” lub „w laboratorium marynarki amerykańskiej”. W podpisie rys. 14 czytamy „Impuls sygnału o częstotliwości 5 μ sec”. (Winno być chyba: Impuls sygnału o czasie trwania 5 μ sec.) Na str. 93: „...oporności o nieskończenie wielkiej częstotliwości” (winno być „...o nieskończenie wielkiej wartości”). Str. 100 — „...moc przełączania” (moc przełączana), str. 104 — „...o mocy 7,5 kv” (!) — (7,5 kW). Angielski zwrot „Interrogation, Friend or Foe” (str. 136) recenzent przetłumaczyłby nie jako „przesłuchanie, przyjaciel czy wróg”, lecz, biorąc ze słownika drugie znaczenie, „pytanie: przyjaciel czy wróg”. Jest to bardziej naturalne dla języka polskiego i lepiej oddające nazwę systemu, bowiem nikt po polsku nie powie, że ktoś kogoś przesłuchuje — przyjaciel czy wróg — lecz zapytuje.

Krzysztof Melzacki

Nagrody Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego

Komitet nagród Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego zwrócił się do swoich członków, aby zaproponowali kandydatów do nagród, które zostaną wręczone na Ogólnym Zebraniu Towarzystwa w 1969 r. Przyznane będzie pięć nagród: Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego za wybitne osiągnięcia w fizyce wyższych polimerów (1000 dol.), nagroda Toma W. Bonnera za doświadczalne względnie metodyczne osiągnięcia w fizyce jądrowej (1000 dol.), nagroda Olivera E. Buckleya za doświadczalne i teoretyczne osiągnięcia z fizyki ciała stałego (1000 dol.), nagroda Dannie Heinemana za prace z fizyki matematycznej (2500 dol.) i nagroda Irvinga Langmuira za wybitne osiągnięcia w dziedzinie chemii fizycznej (5000 dol.).

Prof. Aleksander Jabłoński odznaczony medalem im. M. Smoluchowskiego

W dniu 28 września 1968 r. na posiedzeniu plenarnym Zarządu Głównego PTF wręczono uroczystie prof. dr Aleksandrowi Jabłońskiemu medal im. M. Smoluchowskiego za całokształt działalności naukowej, a w szczególności za osiągnięcia w badaniach nad luminescencją.

Pierwszy medal im. M. Smoluchowskiego otrzymał prof. dr W. Rubinowicz w ub. roku.

Anomalny moment magnetyczny w niezgodności z teorią

Nowa wartość $g-2$ — anomalnego momentu magnetycznego dla mionu — pokazuje nieznaczące odchylenia od teoretycznej wartości. Francis Farley na spotkaniu APS w Waszyngtonie przedstawił rezultaty pomiarów $g-2$ dla mionu grupy naukowców z CERN-u. Otrzymali oni wartość $(g-2)/2 = (11666 \pm 3,1) \times 10^{-7}$, podczas gdy teoretyczne obliczenia dają $(g-2)/2 = (11656 \pm 1) \times 10^{-7}$. Niezgodność, jak zaznaczył Farley, może być spowodowana systematycznymi błędami. $g-2$ mierzy oddziaływanie momentu magnetycznego z jego własnym polem elektromagnetycznym. Mion jest otoczony chmurą wirtualnych fotonów, co modyfikuje jego własności.

tycznej wartości. Francis Farley na spotkaniu APS w Waszyngtonie przedstawił rezultaty pomiarów $g-2$ dla mionu grupy naukowców z CERN-u. Otrzymali oni wartość $(g-2)/2 = (11666 \pm 3,1) \times 10^{-7}$, podczas gdy teoretyczne obliczenia dają $(g-2)/2 = (11656 \pm 1) \times 10^{-7}$. Niezgodność, jak zaznaczył Farley, może być spowodowana systematycznymi błędami. $g-2$ mierzy oddziaływanie momentu magnetycznego z jego własnym polem elektromagnetycznym. Mion jest otoczony chmurą wirtualnych fotonów, co modyfikuje jego własności.

Sekunda określona na nowo

Na ostatniej 13. Ogólnej Konferencji Miar i Wąg zdefiniowano sekundę jako czas odpowiadający 9 192 631 770 okresom promieniowania przejścia między dwoma nadsubtelnymi poziomami stanu podstawowego atomu Cs¹³³.

Akceleratory cząstek elementarnych

Komisji Energii Atomowej Stanów Zjednoczonych przedstawiono projekt budżetu na rok 1969. Przewiduje on przeznaczenie 280 mln dolarów na badania fizyczne, tj. o 15 mln dolarów więcej niż w 1968 r. Mniej więcej połowę proponowanego zwiększenia budżetu przeznaczają się na realizację programów w fizyce wysokich energii. W projekcie przewiduje się, że fundusze dla synchrofazotronów w Princeton w Pensylwanii, Brookhaven i Argonne, bewatronu i elektronowego synchrocyclotronu w Cambridge zostaną mniej więcej na poziomie 1968 r. Około 4,5 mln dolarów z proponowanego zwiększenia, przeznaczy się na rozwój liniowego akceleratora w Stanford i na rozwój programu związanego

z przyspieszaniem na 200 GeV. 26,2 mln dolarów przeznaczono na finansowanie budowy fabryki mezonowej w Los Alamos. W projekcie przewiduje się ostateczne zatwierdzenie budowy laboratorium akceleratora na 200 GeV. Ogólny koszt tego przedsięwzięcia wynosi 250 mln dolarów. Na 1969 r. proponuje się wydzielenie 25 mln dolarów na rozpracowanie projektu i początek budowy. Zgodnie z umową, budowa akceleratora powinna się zacząć w końcu 1968 r.

Fundusze na fizykę niskich energii, matematykę, technikę obliczeniową, chemię, metalurgię i produkcję materiałów zwiększają się średnio o 4,3%. Fundusze na badania kierowanych reakcji termojądrowych zwiększa się o 2,5 mln dolarów. Przeznacza się je na rozszerzenie teoretycznych i doświadczalnych badań, a także wykonanie nowych urządzeń.

Akcelerator elektronów na 400 MeV

W MIT buduje się liniowy akcelerator elektronów na 400 MeV, który przy maksymalnej energii powinien dawać prąd 100—200 μ A. Przy energii 100 MeV przewiduje się prąd trzykrotnie większy. Długość impulsów elektronowych może być zmieniana od kilku nanosekund do 15 μ sek. Maksymalna częstotliwość impulsów 5000 Hz. Średnia moc klustronów będzie rzędu 75kW.

Przyczyna awarii reaktora „Enrico Fermi“

Przyczyną awarii szybkiego reaktora „Enrico Fermi“ w październiku 1966 r. była jedna z sześciu cyrkonowych blach, która zamknęła dopływ nośnika ciepła do jednej z kaset, co oczywiście doprowadziło do jej przepalenia. Blachy z cyrkonu, nie przewidziane w konstrukcji reaktora, były zamontowane w ostatniej chwili jako dodatkowe osłony zabezpieczające w wypadku awarii korpus reaktora od roztopionego paliwa. Obecnie usunięto blachy cyrkonu. Reaktor wprowadzi się do eksploatacji dopiero w dwa lata po awarii.

Produkcja izotopów

W kwietniu br. w Berlinie odbyło się posiedzenie specjalistów z krajów członkowskich Rady Wzajemnej Pomocy Gospodarczej poświęcone techniczno-ekonomicznym badaniom w dziedzinie rozwoju produkcji izotopów, znaczonych związków i źródeł promieniowania. Uczestnicy spotkania przygotowali program, który pomoże określić państwom listę produkcji izotopów na własnej bazie i listę izotopów, które wygodnie będzie zakupić w krajach członkowskich RWPG. Oczekuje się propozycji specjalizacji produkcji izotopów i podpisania długoterminowych umów.

Polskie lasery molekularne

W Wojskowej Akademii Technicznej wykonano 5 sztuk gazowego lasera molekularnego. Laser ten wytwarza ciągłą wiązkę świetlną o mocy około 200 W. Sprawność energetyczna nowego urządzenia wynosi około 10%. W laserze molekularnym posłużono się, jako materiałem roboczym, mieszkanką dwutlenku węgla, azotu i helu, przy czym za akcję laserową odpowiedzialny jest dwutlenek węgla. Duża moc lasera molekularnego pozwala uzyskać odpowiednio silne efekty termiczne. Dotyczy to w szczególności operacji cięcia, zgrzewania ciągłego, których wykonanie laserową metodą impulsową jest nieracjonalne pod względem ekonomicznym.

„Mechaniczna pamięć“

Stop Ni-Ti będący związkiem intermetalicznym posiada trzy przejścia alotropowe, z których jedno leżące nieznacznie powyżej temperatury pokojowej jest martenzystyczne. Jeżeli zdeformować go w temperaturze poniżej przejścia martenzystycznego i następnie ogrzać do temperatury wyższej niż punkt przejścia, wówczas materiał wraca do swojej pierwotnej formy. Proponuje się zbudowanie z drutów Ni-Ti anteny satelitów. Zwinięta w kulę

po ogrzaniu przyjmie żądany kształt. Mechanizm „mechanicznej pamięci“ nie jest zupełnie dobrze znany.

Skład chemiczny gleby księżycowej

Turkiewicz, Patterson i Franzgrote przeprowadzili pierwszą analizę gleby księżycowej, analizując sygnały wysłane przez sondy Surveyor V i VI. Na satelitach był zamontowany spektrometr mierzący widmo energetyczne cząstek emitowanych przez źródło radioaktywne i rozproszone przez jądra analizowanej gleby. Widmo energetyczne informuje o składzie wzorca, wyższy najbliższe pierwiastki: wodór, hel i lit. Metoda jest dokładniejsza dla lekkich jąder, a bardziej przybliżona dla cięższych. W ten sposób dotychczas zidentyfikowano osiem pierwiastków C (<3 , <2), O (58 ± 5 , 57 ± 5), Na (<2 , <2), Mg (3 ± 3 , 3 ± 3), Al ($6,5 \pm 2$, $6,5 \pm 2$), Si ($18,5 \pm 3$, 22 ± 4), „Ca“ (? , 6 , ± 2), „Fe“ (? , 5 ± 2). Dwa ostatnie „Ca“ i „Fe“ przedstawiają grupę pierwiastków o średniej liczbie atomowej zbliżonej do liczby atomowej danego pierwiastka. Pierwsza cyfra w nawiasach oznacza skład procentowy otrzymany z danych przesłanych przez Surveyora V, druga — Surveyora VI. Skład skał księżycowych nie różni się więc istotnie od składu skorupy ziemskiej. Występuje jednak większa ilość pierwiastków cięższych od krzemu.

Konferencja o izospinie jądrowym

Druga Konferencja poświęcona problemom izospinu jądrowego odbędzie się w Asilomar w Kalifornii w dniach od 13 do 15 marca 1969 r. Konferencję organizuje Amerykańskie Towarzystwo Fizyczne. Tematem konferencji będą: teoria rezonansów analogowych, rezonanse analogowe w lekkich i ciężkich jądrach, reakcje bezpośrednie, izospin a stany związane.

Plenarne posiedzenie ZG PTF

W Warszawie odbyło się 27 września 1968 r. plenarne posiedzenie Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Fizycznego.

Na posiedzeniu wręczono prof. dr Aleksandrowi Jabłońskiemu medal im. Mariana Smoluchowskiego, za zasługi w badaniu nad luminescencją. Złożono sprawozdanie z wymiany zagranicznej, Olimpiady Fizycznej, z działalności Komisji Podręcznikowej oraz sprawozdanie z działalności Redakcji Acta Physica Polonica i Postępów Fizyki, a także sprawozdanie z pracy Oddziałów PTF.

Jesienna Szkoła Fizyki w Modlnicy

W dniach 18—28 września 1968 r. w Modlnicy pod Krakowem odbyła się Jesienna Szkoła Fizyki organizowana przez Katedrę Badań Strukturalnych Uniwersytetu Jagiellońskiego i Zakład Badań Strukturalnych Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie.

W wykładach uwzględniono ostatnie osiągnięcia. A oto spis wykładów: A. Kowalska (Kat. Fizyki Teoret. UJ, Kraków) — *Fale spinowe w ziemiach rzadkich*; A. Wanic (Zakład Badań Strukturalnych IFJ, Kraków) — *Badania widm magnonowych*; L. Kowalewski (Kat. Fizyki Teoret. Uniwersytetu A. Mickiewicza, Poznań) — *Wprowadzenie do teorii magnonów*; H. Stachowiak (Inst. Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław) — *Argumenty doświadczalne przemawiające za modelem zlokalizowanych momentów magnetycznych w metalach przejściowych*; J. Przystawa (Inst. Fizyki Teoret. UW, Wrocław) — *Magnetyczne grupy przestrzenne*; F. Maniawski (Zakład Badań Strukturalnych IFJ, Kraków) i L. Dobrzyński (Zakład II IBJ, Świerk) — *Struktura elektronowa niektórych metali grupy 3d badanych techniką spolaryzowanych neutronów*; A. Zagórski (Inst. Fizyki UW, Warszawa) — *Elementy teorii dystrybucji w zastosowaniu do termodynamicznych funkcji Greena*; A. Czachor (Zakład II IBJ, Świerk) — *Teoria widm fononowych w metalach i Teorio-grupowa klasyfikacja drgań sieci w kryształach*; A. Holas (Zakład II IBJ, Świerk) — *Elektronowa teoria dynamiki metali nieprzejściowych*; K. Parlinski (Zakład Badań Strukt. IFJ, Kraków) — *Przybliżenie pseudoharmoniczne i dynamika atomów domieszkowych w kry-*

sztalach; J. Janik (Zakład Badań Strukt. IFJ, Kraków) — *Dynamika molekularna, czyli fonony w substancjach chemicznych*; I. Natkaniec (Zakład Badań Strukt. IFJ, Kraków) — *Badanie dynamiki kryształów z defektami punktowymi metodą niesprężystego rozpraszania neutronów*; J. Morkowski (Inst. Fizyki PAN, Poznań) — *Zjawiska nieliniowe i relaksacyjne w FMR*; W. Nazarewicz (Inst. Fizyki UW, Warszawa) — *Badanie drgań lokalnych i rezonansowych metodą absorpcji w podczerwieni*. Szczegółowe materiały Szkoły zostaną wydane w postaci dwu tomów Raportu Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie.

Letnia Szkoła dyfrakcji elektronów, 1969

Instytut Chemii Fizycznej PAN organizuje w okresie 14—29 lipca 1969 r. w Jabłonie koło Warszawy Szkołę na temat dyfrakcji elektronów. Program wykładów i seminariów będzie obejmował teorię i zastosowanie dyfrakcji elektronów wysokiej i niskiej energii.

Zginął Jerzy Sawicki

Dnia 11 września 1968 r. zginął tragiczną śmiercią w wypadku samolotowym jeden z najwybitniejszych fizyków-teoretyków polskich lat powojennych dr Jerzy Sawicki.

Jerzy Sawicki był absolwentem Uniwersytetu Warszawskiego. Krąg jego zainteresowań był bardzo szeroki. Zajmował się między innymi teorią struktury jądra atomowego, w szczególności mikroskopowymi teoriami kolektywnych procesów jądrowych, teorią reakcji jądrowych, fotoreakcjami i zjawiskami polaryzacyjnymi w reakcjach jądrowych. W ostatnich latach kierował działem fizyki jądrowej w Międzynarodowym Centrum Fizyki Teoretycznej w Trieście.

Tragicznego dnia leciał z Korsyki do Nicei samolotem Francuskich Linii Lotniczych. Po zapaleniu się jednego z silników odrzutowych samolotu pilot usiłował wodować,

ale w chwili zetknięcia się z wodą samolot eksplodował. Wszyscy zginęli.

Wspomnienia o życiu i działalności dr Jerzego Sawickiego ukażą się w jednym z następnych zeszytów „Postępów Fizyki“.

Zmarł S. W. Tjablikow

17 marca 1968 r. w 47 roku życia zmarł Sergiej Władymirowicz Tjablikow — znakomity fizyk radziecki, specjalista w dziedzinie mechaniki statystycznej i teorii fizyki ciała stałego.

S. W. Tjablikow urodził się 7 września 1921 r. w Klinie. W 1944 r. ukończył fizykę na Uniwersytecie Moskiewskim i został aspirantem w Katedrze Fizyki Teoretycznej u A. A. Własowa. Szybko jednak zaczął pracować pod kierownictwem N. N. Bogolubowa, który w tym czasie przyjechał do Moskwy. Od 1947 r. do końca życia pracował w Instytucie Matematycznym Akademii Nauk ZSRR i od 1962 r. był kierownikiem Zakładu Mechaniki Statystycznej.

Zakres zainteresowań Tjablikowa był bardzo szeroki. Prace jego dotyczą teorii krystalizacji, teorii polaronów, metod obliczeniowych, kwantowej teorii ferro- i antyferromagnetyzmu. Tjablikow przeanalizował problemy związane z oddziaływaniem cząstek z kwantowym polem. Rozwinięto z jego udziałem metodę operatorowej formy teorii zaburzeń, metodę przybliżonej druciej kwantyzacji i przybliżenie adiabatyczne w problemach z translacyjną niezmienniczością. Wspólnie z Bogolubowem rozwinięli metodę temperaturowych funkcji Greena. Z ich pomocą Tjablikow otrzymał, w ramach jednolitej teorii, podatność magnetyczną ferromagnetyka w szerokim zakresie temperatur. Wiele rezultatów włączył do swojej monografii *Metody kwantowej teorii magnetyzmu* — książki, bez której nie może się obejść żaden teoretyk pracujący w tej dziedzinie.

W osobie Sergieja Władimirowicza Tjablikowa nauka traci wielkiego człowieka i uczonego.

ZARZĄD

Przewodniczący
Prof. dr WOJCIECH RUBINOWICZ
czł. rzecz. PAN

Wiceprzewodniczący
Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI
czł. rzecz. PAN

Sekretarz
Doc. dr HALINA CHĘCIŃSKA

Skarbnik
Doc. dr KAZIMIERZ ROSIŃSKI

Członkowie Zarządu
Prof. dr JULIAN AULEYTNER
Dr MIROSŁAWA JASTRZĘBSKA
Prof. dr KAROLINA LEIBLER
Dr JAN PETYKIEWICZ
Prof. dr JAN WEYSSENHOFF

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

M. Danysz, J. Pniewski — Hiperjądra	581
J. S. Kwiatkowski — Oddziaływania międzdrobinowe w stanach wzbudzonych drobin organicznych	591
H. Męczyńska, H. L. Oczkowski — Optyczne i elektryczne własności halogenków srebra	609
H. I. Lizurej — Metody eksperymentalne wyznaczania współczynników konwersji wewnętrznej	643
M. Suffczyński — Ekscytony związane w półprzewodnikach	651
W. Kusch — Badania jądrowe przy użyciu akceleratorów ciężkich jonów	667
J. Szpilecki — Mionium i jego związki chemiczne	689

RECENZJE

PAN, Komitet Fizyki i Komitet Nauk Chemicznych — Cząstki elementarne. Jądro atomowe. Promieniotwórczość (<i>A. Budzanowski</i>)	701
W. Kusch — Eksperyment w fizyce jądrowej (<i>L. Jarczyk</i>)	703
R. M. Page — Powstanie radaru (<i>K. Melzacki</i>)	704

KRONIKA

CONTENTS

M. Danysz, J. Pniewski — Hypernuclei	581
J. S. Kwiatkowski — Intermolecular Interactions in Excited States of Organic Molecules	591
H. Męczyńska, H. L. Oczkowski — Optical and Electrical Properties of Silver Halides	609
H. I. Lizurej — Experimental Methods for the Determination of Internal Conversion Coefficients	643
M. Suffczyński — Bound Excitons in Semiconductors	651
W. Kusch — Nuclear Research with Heavy Ion Accelerators	667
J. Szpilecki — Mionium and Mionium Chemical Compounds	689

REVIEWS OF BOOK

CHRONICLE

Warunki prenumeraty czasopisma
„POSTĘPY FIZYKI“ — dwumiesięcznik

Prenumeratę na kraj przyjmują urzędy pocztowe, listonosze oraz Oddziały i Delegatury „Ruch“.

Można również dokonywać wpłat na konto PKO nr 4-6-77, Przedsiębiorstwo Upowszechnienia Prasy i Książki „Ruch“ w Krakowie, ul. Worcella 6.

Prenumeraty przyjmowane są do 15 dnia miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

Cena prenumeraty:

półrocznie zł 45.—, rocznie zł 90.—

Prenumeratę na zagranicę, która jest o 40% droższa, przyjmuje Biuro Kolportażu Wydawnictw Zagranicznych „Ruch“, Warszawa, ul. Wronia 23, tel. 20-46-88, konto PKO nr 1-6-100024.

Exemplarze numerów zdezaktualizowanych można nabywać w Przedsiębiorstwie Upowszechnienia Prasy i Książki „Ruch“ w Krakowie, ul. Worcella 6, konto PKO nr 4-6-777.

Bieżące numery można nabywać lub zamówić w księgarniach „Domu Książki“ oraz w Ośrodku Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych Polskiej Akademii Nauk — Wzorcownia Wydawnictw Naukowych PAN — Ossolineum — PWN, Warszawa, Pałac Kultury i Nauki (wysoki parter).

Tylko prenumerata zapewnia regularne otrzymywanie czasopisma.