

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

PTF

TOM XXIII

ZESZYT 2

1972

ZARZĄD

Przewodniczący

Prof. dr WOJCIECH RUBINOWICZ
czł. rzecz. PAN

Wiceprzewodniczący

Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI
czł. rzecz. PAN

Prof. dr ANDRZEJ TRAUTMAN
czł. koresp. PAN

Sekretarz

Doc. dr HALINA CHEĆCIŃSKA

Skarbnik

Doc. dr KAZIMIERZ ROSIŃSKI

Członkowie Zarządu

Prof. dr JULIAN AULEYTNER

Prof. dr KAROLINA LEIBLER

Prof. dr MACIEJ SUFFCZYŃSKI

Doc. dr JAN PETYKIEWICZ

Prof. dr JAN WEYSSENHOFF

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Doc. dr EMANUEL TREMBACZOWSKI (*Białystok*)

Doc. dr JERZY DERA (*Gdańsk*)

Prof. dr WŁODZIMIERZ MOŚCICKI (*Głiwice*)

Doc. dr ANDRZEJ PAWLIKOWSKI (*Katowice*)

Doc. dr JERZY JATCZAK (*Koszalin*)

Prof. dr JERZY RAYSKI (*Kraków*)

Doc. dr MAKSYMILIAN PIŁAT (*Lublin*)

Doc. dr HENRYK MAŁECKI (*Łódź*)

Dr MIECZYSLAW PIRÓG (*Opole*)

Doc. dr JERZY MAŁECKI (*Poznań*)

Doc. dr CZESŁAW JANKIEWICZ (*Rzeszów*)

Doc. dr WIKTOR NOWAK (*Szczecin*)

Doc. dr STANISŁAW ŁĘGOWSKI (*Toruń*)

Doc. dr EDMUND IGRAS (*Warszawa*)

Doc. dr ZBIGNIEW SIDORSKI (*Wrocław*)

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

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM XXIII, ZESZYT 2

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
1972

RADA REDAKCYJNA

Przewodniczący — Szczepan Szczęniowski, czł. koresp. PAN (Warszawa),
Członkowie — Władysław Kapuściński (Warszawa), Ludwik Natanson (Warszawa), Wojciech Rubinowicz, czł. rzecz. PAN (Warszawa), Leonard Sosnowski, czł. rzecz. 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

Państwo we Wydawnictwo Naukowe — Oddział w Krakowie, ul. Smoleńsk 14

Nakład 2594 + 101 egz. Ark. wyd. 9,0. Ark. druk. 7¹⁴/₁₆ + 2 wkł.
Papier rotograw. kl. III. 70 × 100, 90 g.
Oddano do składania w styczniu 1972
Podpisano do druku w kwietniu 1972
Druk ukończono w kwietniu 1972
Zam. 51/72. O-12. Cena zł 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Czapskich 4



Docent dr Adam Wanic

Andrzej Szytuła

Instytut Fizyki UJ
Kraków

Docent dr Adam Wanic (1931—1971)

Adam Wanic urodził się 11 października 1931 r. w Sanoku. W Sanoku także uczęszczał do szkoły podstawowej i liceum, które ukończył w 1950 r.

W tym samym roku rozpoczął studia fizyczne na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Jagiellońskiego, które zakończył uzyskaniem stopnia magistra fizyki w czerwcu 1955 r.

Jeszcze w czasie studiów rozpoczął pracę zawodową jako asystent na Politechnice Krakowskiej. Po ukończeniu studiów zrezygnował z tej asystentury na rzecz aspirantury przy zespole Katedr Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierownictwem prof. dr Henryka Niewodniczańskiego. W czasie studiów aspiranckich specjalizował się w badaniach strukturalnych prowadzonych przy pomocy rozpraszania neutronów. W grudniu 1958 r. uzyskał stopień doktora nauk fizycznych na podstawie pracy „Rozpraszanie neutronów powolnych na drobinach cieczy“, ale już w październiku 1958 r. rozpoczął pracę w ośrodku, który obecnie nosi nazwę Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie.

Wkrótce po obronie pracy doktorskiej, jako stypendysta Biura Pełnomocnika Rządu do Spraw Wykorzystania Energii Jądrowej, dr Adam Wanic wyjechał do Institutt for Atomenergi w Kjeller k. Oslo (Norwegia), gdzie odbył roczny staż naukowy u dr T. Riste, wybitnego specjalisty w dziedzinie neutronowych badań magnetycznych. Wynikiem tego pobytu są dwie publikacje ogłoszone wspólnie z dr T. Riste, z których szczególnie cenna jest praca dotycząca obserwacji antyferromagnonów metodą neutronową w hematycie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Po powrocie do kraju dr A. Wanic podejmuje ponownie pracę w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie iniejując w ramach Pracowni Neutronowej (obecnie Zakład Badań Strukturalnych IFJ) kierowanej przez prof. dr Jerzego Janika, systematyczne badania magnetyków metodą neutronową. Przy pomocy wiązki neutronów z reaktora EWA w Świerku przeprowadził on wraz ze współpracownikami badania widma magnonów w monokryształe franklinitu, a następnie badanie rozpraszania krytycznego neutronów w Cr_2O_3 .

W roku 1961 zostaje zawarta umowa między Instytutem Fizyki Jądrowej w Krakowie a Instytutem „Boris Kidrič“ w Vinča k. Belgradu (Jugosławia), w wyniku której powstaje polsko-jugosłowiańska grupa badawcza (grupa VIKRA), a kierownictwo grupy zostaje powierzone dr Adamowi Wanicowi. Grupa ta posługując się polską aparaturą pomiarową i wiązką neutronów z reaktora RA prowadziła badania z zakresu dynamiki i struktury sieci magnetycznej.

Dr Adam Wanic dzięki dużej samodzielności i talentowi organizacyjnemu potrafił zorganizować tę międzynarodową współpracę, polegającą na wspólnym wykonywaniu konkretnych wspólnie publikowanych prac naukowych.

Najcenniejsze rezultaty grupy VIKRA w zakresie badań nad dynamiką sieci, to doświadczalne odkrycie anizotropii dyspersji magnonów akustycznych w pirotynie Fe_7S_8 , a później w hematycie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, wyznaczenie całek nadwymiany w tlenku chromu Cr_2O_3 oraz pomiar relacji dyspersji magnonów w heksagonalnej odmianie kobaltu. W dziedzinie badań struktury magnetyków interesującą grupę prac stanowi badanie związków typu alfa, beta, gamma i delta FeOOH .

Oprócz najściślejszej współpracy z Instytutem za Nuklearne Nauke w Vinča dr Adam Wanic prowadził wspólne badania z fizykami z Instituttt for Atomenergii w Kjeller (Norwegia) i ze Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych w Dubnej (ZSRR).

W roku 1963 dr Adam Wanic został powołany na stanowisko samodzielnego pracownika naukowo-badawczego w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie, a w roku 1965 Rada Wydziału Matematyczno-Fizyczno-Chemicznego Uniwersytetu Jagiellońskiego nadała mu tytuł docenta na podstawie rozprawy habilitacyjnej „Magnon Scattering of Slow Neutrons on a Pyrrhotite Single Crystal“.

Jednocześnie dr A. Wanic powołany zostaje na stanowisko kierownika Laboratorium Badań Magnetyków.

Oprócz prowadzonych w kraju i za granicą prac naukowo-badawczych doc. dr A. Wanic brał czynny udział w konferencjach i szkołach organizowanych przez instytucje krajowe i zagraniczne. Z tej racji wielokrotnie wyjeżdżał za granicę; do ZSRR, Jugosławii, Norwegii, Węgier, Francji, Austrii i Holandii. W roku 1970 Międzynarodowa Agencja Atomowa zaproponowała Mu wyjazd do Chile w charakterze eksperta; niestety z powodu znacznego obciążenia pracą odmówił.

Doc. dr Adam Wanic prowadził od szeregu lat wykłady oraz seminaria specjalistyczne dla studentów IV i V roku na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Jagiellońskiego. W trosce o rozwój młodej kadry naukowej opiekował się także kilkoma pracami doktorskimi.

Zmarł nagle w Krakowie 13 października 1971 r.

Sumaryczny dorobek naukowy docenta Adama Wanica zamyka się w 30 opublikowanych pracach badawczych i 8 artykułach przeglądowych.

Uznanie władz dla sukcesów badawczych doc. dr Adama Wanica znalazło

wyraz w przyznaniu Mu dwukrotnie nagrody zespołowej Państwowej Rady d/s Wykorzystania Energii Jądrowej, a mianowicie w roku 1958 III stopnia za pracę nad zastosowaniem neutronów z reaktora EWA do badań strukturalnych, a w roku 1965 II stopnia za badania dynamiki spinów w materiałach magnetycznych. W roku 1969 został odznaczony Złotym Krzyżem Zasługi.

Podsumowując całokształt działalności naukowo-badawczej należy stwierdzić, że dzięki Jego inicjatywie i staraniom powstałe Laboratorium Badań Magnetyków potrafiło wytworzyć interesującą i ogólnie uznaną na świecie szkołę badań własnych magnetycznych materii metodami neutronowymi, a sam docent Adam Wanic był wybitnym specjalistą w tej dziedzinie.

Adam Wanic wzbudzał szacunek nie tylko jako naukowiec o wielkiej wiedzy i doświadczeniu, ale także i przede wszystkim jako niezmiernie uczciwy i prawy człowiek, surowy dla siebie i wymagający od innych, ale najwięcej od siebie. Na całym świecie miał przyjaciół, którzy cenili w Nim wielką wiedzę, pasję pracy, prawość charakteru i oddanie nauce.

Oddając hołd pamięci Docenta Adama Wanica żegnamy w Nim wybitnego naukowca i szlachetnego człowieka

Spis publikacji doc. dr hab. Adama Wanica

A. Prace badawcze

1. Estimation of the Potential Barrier Height of Torsional Rotation in CH_3SH Molecules by Means of Slow-Neutron Scattering, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **5**, 295 (1957), (wspólnie z A. Budzanowskim, K. Grotowskim, J. A. Janikiem, F. Maniawskim, H. Rżanym i A. Szkatułą).

2. Estimation of the Height of the Potential Barrier of Hindered Rotation in the CH_3SH Molecule by Means of Thermal Neutron Scattering, *Acta Phys. Polon.*, **16**, 335 (1957), (wspólnie z A. Budzanowskim, K. Grotowskim, J. A. Janikiem, K. Kołosem, F. Maniawskim, H. Rżanym i A. Szkatułą).

3. Scattering of Slow Neutrons by Molecules of Liquid Water, Ammonia and Hydrogen Sulphide, *Acta Phys. Polon.*, **18**, 255 (1959).

4. Scattering of Slow Neutrons by NH_3 -Molecules, Report No 117/IFJ, Warszawa 1959, *Physica*, **26**, 449 (1960), (wspólnie z J. A. Janikiem i J. M. Janikową).

5. A Neutron Diffraction Study of Spin Fluctuation in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Kjeller Internal Report 30, IFA 1959, *J. Phys. Chem. Solids*, **17**, 318 (1961), (wspólnie z T. Riste).

6. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a Crystal Monochromator, *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 214 (1960), (wspólnie z T. Riste).

7. Über die Streuung der termischen Neutronen in den wasserstoffhaltenden Molekülen, *Nukleonika*, **5**, 495 (1960), (wspólnie z J. A. Janikiem, J. M. Janikową, S. Kraśnickim, F. Maniawskim, A. Murasikiem, H. Rżanym, A. Szkatułą i J. Ściesińskim).

8. Total Neutron Scattering Cross-Sections of Some Hydrogenous Molecules: Experiments and Interpretation, *Proc. Conf. Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, IAEA, Vienna 1961, 297 (wspólnie z J. A. Janikiem, J. M. Janikową, F. Maniawskim, H. Rżanym, A. Szkatułą i J. Ściesińskim).

9. An Investigation of Magnons in Franklinite by the Neutron Scattering Method, *J. Phys. Soc. Japan*, Suppl. **17**, B-III, 69 (1962); Materiały Pracowniczego Towarzystwa Fizyki Międzynarodowego, str. 153 (1962), (wspólnie z A. Murasikiem, K. Ruta-Walą).

10. Magnon Scattering of Slow Neutrons on a Pyrrhotite Single Crystal, Report No 279 IFJ, Kraków 1963, *J. Phys.*, **25**, 627 (1964).

11. Temperature Dependence of Spin Fluctuation Scattering of Neutrons on Pyrrhotite, *Report No 280 IFJ*, Kraków 1963, *J. Phys.*, **25**, 634 (1964), (wspólnie z S. Kraśnickim, Ž. Dimitrijević, R. Maglič, V. Marković i J. Todorović).

12. Neutron-Diffraction Experiments on Magnetic Inelastic Scattering of Neutrons, *Pile Neutron Research in Physics*, Vienna 1962, str. 415, (wspólnie z T. Riste, K. Blinowskim, J. Janikiem).

13. Some Investigations of Neutron Inelastic Scattering on Magnetics, *Proc. Symp. Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, IAEA, vol. II, Vienna 1963, str. 327, (wspólnie z S. Kraśnickim, A. Murasikiem, T. Riste, K. Wałą).

14. Some Remarks on the Investigation of Neutron Magnon Scattering, *Nukleonika*, **9**, 839 (1964).

15. Neutron Investigation of Magnon Spectrum in Haematite, *Proc. Conf. Inelastic Scattering of Neutrons*, IAEA, vol. I, Vienna 1965, str. 443, (wspólnie z Ž. Dimitrijević, H. Rżanym i J. Todorović).

16. The Range of the Critical Fluctuations of the Sublattice Magnetization in Cr_2O_3 and Alpha- Fe_2O_3 and its Temperature Variation, *Phys. Letters*, **16**, 231 (1965), (wspólnie z T. Riste).

17. Susceptibility Measurements of the Antiferromagnetic α -Geothite, *Report No 468/PS*, Kraków 1966, *Phys. Status Solidi*, **17**, K 195 (1966), (wspólnie z A. Szytułą, A. Burewiczem, K. Dyrek, A. Hryniewiczem, D. Kulgawczukiem, Z. Obuszką i H. Rżanym).

18. Neutron Investigation of Temperature Effect in the Magnon Spectrum of Magnetite, *Report No 456/PS IFJ*, Kraków 1966; *Phys. Status Solidi*, **15**, 119 (1966), (wspólnie z Ž. Dimitrijević, S. Kraśnickim, H. Rżanym i J. Todorović).

19. Anisotropy of Magnon Dispersion Relation in Haematite, *Phys. Status Solidi*, **21**, K 163 (1967), (wspólnie z Ž. Dimitrijević, S. Kraśnickim, H. Rżanym, J. Todorović, H. Curien i A. Milojević).

20. Neutronograficzne badania struktury getytu α - FeOOH , *Wiadomości Chemiczne*, **21**, 393 (1967), (wspólnie z Ž. Dimitrijević, S. Kraśnickim, H. Rżanym, A. Szytułą, J. Todorović i W. Wolskim).

21. Investigation of Magnons in Hexagonal Cobalt, *Report No 568/PS IFJ*, Kraków 1967; *Physica*, **37**, 501 (1968), (wspólnie z Ž. Dimitrijević, S. Kraśnickim i J. Todorović).

22. Neutron Investigation of the Spin Wave Dispersion Relation in Alpha-Co, *Report No 610/PS IFJ*, Kraków 1968, (wspólnie z Ž. Dimitrijević, S. Kraśnickim i J. Todorović).

34. Neutron Diffraction Studies of Alpha- FeOOH , *Report No 578/PS IFJ*, Kraków 1967; *Phys. Status Solidi*, **26**, 429 (1968), (wspólnie z A. Szytułą, A. Burewiczem, Ž. Dimitrijević, S. Kraśnickim, H. Rżanym, J. Todorović i W. Wolskim).

24. Neutron Investigation of the Spin System Dynamics in Alpha- Cr_2O_3 , *Phys. Status Solidi*, **32**, 41 (1969), (wspólnie z R. A. Alihanov, Ž. Dimitrijević, A. Kowalską, S. Kraśnickim, H. Rżanym i J. Todorović).

25. Search for an Anisotropy of the Magnon Dispersion Relation in Alpha-Co, *Physica*, **43**, 481 (1969), (wspólnie z Ž. Dimitrijević, S. Kraśnickim i J. Todorović).

26. Neutron Diffraction Study of γ - FeOOH , *Report IFJ, No 696/PS*, Kraków 1970; *Phys. Status Solidi*, **41**, 173 (1970), (wspólnie z A. Olesiem i A. Szytułą).

27. Investigation of Magnon Dispersion Relation in Alpha- Fe_2O_3 — Additional Data, *Phys. Status Solidi*, **41**, K 103 (1970), (wspólnie z R. A. Alihanov, Ž. Dimitrijević, S. Kraśnickim, H. Rżanym i J. Todorović).

28. Neutron Diffractometer with Multiple Detector System, *Nukleonika*, **15**, 771 (1970), (wspólnie z S. Kraśnickim i J. Pawelczykiem).

29. Trial Experiments on the Magnon Scattering of Neutrons At the IBR Beam No 1A, *Report JINR No E14-5987*, Dubna 1971 (wspólnie z S. Kraśnickim, A. Bajorkiem, M. Bałądą, J. Domoślawskim i I. Natkańcem).

30. Atomic and Magnetic Structure of the Heusler Alloys NiMnSb and CoMnSb, *Phys. Status Solidi* (przyjęta do druku), (wspólnie z A. Szytułą, Ž. Dimitrijević, J. Todorović, A. Kłodziejczyk i J. Szeląg).

B. Artykuły i wykłady

1. Krytyczne rozpraszanie neutronów, *Postępy Fizyki*, **11**, 257 (1960).
2. Nieuprugije efekty pri rassiejanii nejtronow w żidkostjach i twierdych tielach, Cz. II. Magnitnyje wieszczestwa, *Materialy Raboczego Sowieszczanija po Fizykie Miedlennyh Nejtronow*, str. 117 (1961).
3. Przebieg realizacji projektu „Vikra“, *Postępy Techniki Jądrowej*, **8**, 57 (1964).
4. Neutronowe badania widm magnonowych, *Postępy Fizyki*, **16**, 85 (1968).
5. Niektóre metody i wyniki badań fal spinowych, *Report IFJ No 598/PS*, Kraków 1968.
6. Badanie widm magnonowych, *Report IFJ No 669/PS*, Kraków 1968.
7. Badanie magnonów, rozdz. II w *Metody jądrowe fizyki ciała stałego*. Seria: Fizyka Jądrowa Nr 68 (444), Warszawa 1969.
8. Some Methods of Investigation of Magnons and thier Results, *Proceedings of Herceg-Novi Summer Meeting 1969*.

Marian Mięslowicz

Instytut Techniki Jądrowej
Akademii Górniczo-Hutniczej
Kraków

Rola badań podstawowych w fizyce i ich znaczenie * dla innych nauk i nowej techniki

The Role of Pure Physical Research in Other Sciences and in New Technology

Abstract: A review of physical research in Poland is presented. The implication of the achievements of pure research on other sciences and modern technology is discussed.

W ciągu ostatnich kilku dziesiątków lat, kiedy to odbudowywaliśmy fizykę w naszym kraju po wojnie oraz budowaliśmy nową fizykę, obserwowaliśmy w świecie wielki wzrost badań naukowych w tej dziedzinie nauki. Wzrosło znaczenie fizyki dla innych dyscyplin naukowych i olbrzymi stał się jej udział w rozwoju nowej techniki. Tym samym wzrósł jej udział w życiu społeczeństw.

Zadanie fizyków polskich było trudne, bo musieli oni i odbudować to, co istniało przed wojną i stworzyć zupełnie nowe działy fizyki, które dotąd nie istniały, stworzyć zupełnie nową naukę o nowej metodyce, wychować kadre o nowej mentalności, przy zupełnie zmienionych warunkach i metodach pracy. O światowym poziomie fizyki decydowały wielkie i bogate kraje o dobrze rozwiniętym nowoczesnym przemyśle. Było więc trudne, a czasem wydawało się niemożliwe, w naszych warunkach, np. w czasie jednego pokolenia, dogonić tzw. poziom światowy.

Nie mam zamiaru mówić tutaj o osiągnięciach polskiej fizyki w 25-leciu. Takie analizy przeprowadzane są w Komitecie Fizyki PAN i dziękuję prof. Szczeniowskiemu za udostępnienie mi ich wyników. Podobne analizy były robione w odniesieniu do fizyki jądrowej w Komitecie do Spraw Wykorzystania Energii Jądrowej PAN. Ogólnie i najprościej można powiedzieć, że fizyka polska osiągnęła w ciągu 25-lecia poziom odpowiadający pozycji Polski w nauce i kulturze światowej.

Największym jednak osiągnięciem polskich fizyków jest niewątpliwie wy-

* Referat wygłoszony na Zjeździe Fizyków Polskich w Łodzi, 14. IX. 1971 r.

chowanie licznej, zdolnej i dobrze wykszcolonej kadry naukowej. Mamy obecnie ok. 200 docentów i profesorów i ok. 500 doktorów fizyki.

Czy zatem, jeżeli osiągnęliśmy właściwy poziom odpowiadający ogólnemu poziomowi naszego kraju i wykszcoliliśmy liczną kadre naukową, czy możemy powiedzieć, że spełniliśmy swoje dotychczasowe zadanie i pracę należy po prostu kontynuować?

Chyba dla żadnej z nauk nie moglibyśmy tego problemu tak stawiać. Z licznych i nawet spopularyzowanych studiów dotyczących rozwoju nauki wiemy, że jakaś prosta „liniowa“ ekstrapolacja różnych parametrów charakteryzujących stan i rozwój nauki (np. liczby osób zajmujących się nauką) prowadzi do absurdu. Także ekstrapolacja wielkości nakładów na naukę nie ma wielkiego sensu.

Ale oczywiście inna jest problematyka rozwoju nauki w krajach, które tę naukę już wykorzystywały dla podniesienia potrzeb intelektualnych i materialnych społeczeństw, a inna będzie w krajach takich jak nasz, gdzie nauka nie została jeszcze w sposób dostateczny wyzyskana.

Rola fizyki jest szczególna. Będąc źródłem nowej techniki przeniknęła ona do społeczeństwa silniej niż inne nauki podstawowe. Z drugiej strony jest ona (szczególnie w niektórych działach, np. w fizyce jądrowej) nauką kosztowną, a finansowanie narzuca pewne ograniczenia. Limit do pewnego rozsądnego procentu budżetu państwowego stanowi to ograniczenie. Rozwiązanie bowiem problemu „rentowności“ nauki, przy szeroko rozumianym znaczeniu tego pojęcia, nie jest łatwe.

A zatem jak ta sprawa przedstawia się w świecie, a jak u nas?

Uważamy fizykę za najbardziej podstawową naukę przyrodniczą. Stanowi przecież ona model ścisłej nauki przyrodniczej, zajmującej się najszerzej pojętymi badaniami struktury i dynamiki materii. Stąd fizyka jest niezwykle atrakcyjna sama dla siebie. Ale dzięki wielkim odkryciom stała się fizyka podstawą wielu innych dyscyplin, które zmieniły pod jej wpływem swoje oblicze, jak na przykład chemia czy biologia. Dzięki swym odkryciom fizyka stała się źródłem wielu dziedzin nowej techniki. Przez to fizyka przeniknęła niezwykle szybko do społeczeństw i stworzyła to co się nazywa rewolucją naukowo-techniczną.

Toteż fizyka opłaciła się krajom już uprzemysłowionym, które mogły przeznaczyć poważniejsze nakłady na badania fizyczne. W krajach tych, jak dobrze wiemy, istnieje korelacja między poziomem fizyki i poziomem produkcji przemysłowej. Inaczej mówiąc, istnieje sprzężenie między fizyką i przemysłem. W krajach tych istnieje też sprzężenie między fizyką i innymi naukami.

Jeżeli zatem dziś dyskutujemy zadania jakiejś dyscypliny naukowej i jej rozwoju, to musimy wziąć pod uwagę nie tylko jej stan „w jej własnym układzie odniesienia“, ale też i jej znaczenie dla innych nauk oraz dla bezpośrednich korzyści, jakie z danej nauki ma społeczeństwo. Kiedy zatem mówimy o stanie i rozwoju fizyki, to nie możemy pominąć problemu „Fizyka a społeczeństwo“, które to hasło mogłoby zastąpić tytuł tego artykułu.

Nowa technika powstała z odkryć w fizyce. Tak było i dawniej, tylko w sytuacji obecnej czas przejścia od odkrycia do techniki bywa wyjątkowo krótki. Nowe odkrycia fizyki dają szerokie bogactwo technik doświadczalnych. Fizyka ciała stałego, półprzewodników, dielektryków, magnetyków czy fizyka metali, czy fizyka jądra atomowego, czy optyka i spektroskopia w całym widmie elektromagnetycznym, ogólnie fizyka atomowa i molekularna, fizyka stanów ekstremalnych, np. wysokich ciśnień i próżni, wysokich temperatur (plazmy) i niskich temperatur, zawierają właśnie nową technikę, którą fizyk doświadczalny opracował dla celów swoich badań naukowych. Te formy metodyczne fizyki doświadczalnej możemy objąć ogólnym mianem fizyki technicznej.

Fizyka techniczna może przejść w fizykę stosowaną, jeżeli daną technikę eksperymentalną czy metodę wprowadzimy do zastosowania praktycznego. Fizyka stosowana może też mieć swe źródło i w metodach teoretycznych.

A zatem, kiedy będziemy mieli na myśli zastosowania fizyki czy to doświadczalnej, czy to teoretycznej w praktyce, będziemy mówili o „fizyce stosowanej“.

Fizyka stosowana nie jest zatem działem fizyki, lecz dyscypliną zajmującą się stosowaniem metod fizycznych w praktyce. Prowadząc badania z zakresu fizyki stosowanej, szukamy nie nowych praw fizyki, lecz pola zastosowań.

Badania naukowe z zakresu fizyki mogą się różnić stopniem zbliżenia do zastosowania. Unowocześnianie przemysłu w obecnie rozgrywającej się rewolucji naukowo-technicznej jest m. in. oparte na szybkiej adaptacji osiągnięć nauk podstawowych, a w szczególności fizyki w przemyśle.

W ten sposób fizyka stosowana rodzi się z fizyki podstawowej za pośrednictwem fizyki technicznej.

Wejście osiągnięć fizyki do nowoczesnego przemysłu stworzyło wielkie możliwości rozwojowe dla samej fizyki. W rezultacie tego współzależnego rozwoju fizyki i przemysłu mogły powstać wielkie urządzenia w skali dawniej nie znanej, dokoła których skupiają się całe wielkie instytuty. Chodzi tu na przykład o wielkie urządzenia fizyki jądrowej i cząstek elementarnych. Wielkie akceleratory cząstek w Dubnej, w CERN-ie czy w Sierpuchowie skupiły dokoła siebie wielkie instytuty. Instytuty te stały się centrami międzynarodowymi, w których i polscy fizycy mogli wykonać poważne prace. W instytutach tych pracują fizycy i inżynierowie różnych dyscyplin z geodetami włącznie. Wspominamy tych ostatnich, bo przecież średnica pierścienia akceleratora Sierpuchowskiego wynosi ok. 500 m, a w Batavii to są już kilometry.

Współczesne prace, np. z fizyki wysokich energii, wykonywane są przez międzynarodowe zespoły, gdzie liczba 50 autorów nie należy do rzadkości.

Międzynarodowość jest charakterystyczną cechą współczesnej fizyki. Wielkie międzynarodowe konferencje są terenem najszybszego komunikowania i wymiany rezultatów.

Coraz więcej fizyków pracuje w placówkach naukowych nie-fizycznych, a więc w instytutach chemii czy biologii, czy w instytutach różnych dyscyplin technicz-

nych. Fizycy pracują w zespołach mieszanych i odgrywają w nich często wiodącą rolę.

Taka jest sytuacja w świecie.

Przejdźmy teraz do zagadnień polskich. Czasem stawia się pytanie czy polska fizyka rozwinęła się we właściwych kierunkach. Pytanie takie stawia się oczywiście także i w stosunku do innych dyscyplin naukowych.

Jest już tak, że w rozwoju nauki istnieje pewien rodzaj automatyzmu, pewne samoogniskowanie polegające na tym, że rozwijają się kierunki ważne, bo te pociągają najaktywniejszych i najlepszych uczonych, podczas gdy kierunki mniej ważne wymierają same. Może było i tak z kierunkami, w których rozwinęła się fizyka w Polsce. Rozwinęła się ona istotnie w najważniejszych działach zgodnie z ogólnym kierunkiem rozwojowym w świecie.

Ale dzisiaj kiedy nauka stała się kosztowna, dyskutuje się w całym świecie problem „rentowności nauki“. I my też zastanówmy się czy do automatyzmu, o którym wspomnieliśmy, nie trzeba wprowadzić pewnego sterowania i w jakim stopniu — z punktu widzenia naszego tematu, tj. znaczenia fizyki — nie tylko dla niej samej, ale i dla innych nauk i nowej techniki.

Przyjrzyjmy się więc trochę bardziej szczegółowo kierunkom badań fizycznych w Polsce. Oczywiście zrobienie jakiegoś przeglądu kierunków choćby tylko tych, w których fizycy polscy doszli do „normalnej“ produkcji naukowej, wykracza poza możliwości autora.

Oto spis najważniejszych kierunków badań uprawianych w Polsce.

Fizyka ciała stałego: dielektryki, magnetyki, ferroelektryki, półprzewodniki, niskie temperatury, czyste materiały i monokryształy.

Badanie struktury i dynamiki w fazie skondensowanej: radio-spektroskopia, elektronowy rezonans paramagnetyczny, jądrowy rezonans paramagnetyczny, rentgenografia, badania struktury i dynamiki sieci przez dyfrakcję neutronów powolnych, efekt Mössbauera, spektroskopia ramanowska i podczerwieni, cienkie warstwy i polimery.

Optyka fizyczna: spektroskopia atomowa, spektroskopia molekularna, optyka promieniowania spójnego.

Optyka instrumentalna.

Akustyka.

Fizyka jądrowa: fizyka promieniowania kosmicznego, oddziaływania wysokich energii i cząstek elementarnych, fizyka jądrowa niskich energii, fizyka reaktorowa.

Fizyka plazmy.

Powyższy przegląd zestawiony jest z punktu widzenia fizyki doświadczalnej. Gdy mówimy o fizyce teoretycznej, to trzeba stwierdzić, że coraz częściej fizycy teoretyczni i doświadczalni pracują wspólnie i cała metodyka pracy w fizyce współczesnej coraz więcej zbliża fizykę doświadczalną do teoretycznej, tak że podział na fizykę doświadczalną i teoretyczną zaciera się w wielu działach. Toteż nie będziemy tutaj zestawiać działów fizyki teoretycznej, w których

u nas pracuje się. W większości działów fizyki, które wymienialiśmy dla fizyki doświadczalnej, pracuje się też w fizyce teoretycznej.

Cenimy bardzo prace teoretyczne o charakterze modeli fenomenologicznych. Wiele prac teoretycznych jest sugerowanych przez fizyków doświadczalnych. Bywa też odwrotnie. Najbardziej znanym mi przykładem takiej bliskiej współpracy niech będą wspólne prace teoretyków i doświadczalników w dziedzinie fizyki cząstek elementarnych w Krakowie.

Istnieją też u nas prace teoretyczne z fizyki stosowanej. Mam na myśli tutaj na przykład prace z fizyki reaktorowej czy prace z zagadnień transportu promieniowania jądrowego dla potrzeb geofizyki jądrowej.

Uważamy jednak, że w tak wielkim zespole fizyków, jakim rozporządzamy w Polsce, winni się też znajdować, i istotnie znajdują się, reprezentanci abstrakcji fizycznej pracujący nad teorią pola czy grawitacją.

Prace polskich fizyków teoretyków nie raz pokazały, że słuszne jest powiedzenie chyba Helmholtza, że „najbardziej praktyczną rzeczą jest mieć dobrą teorię“.

Jeżeli chodzi o rozmieszczenie geograficzne ośrodków badań z zakresu fizyki w Polsce, to można powiedzieć, że rozmieszczenie to ma charakter raczej policentryczny z tym, że Warszawa i Kraków obejmują bardzo szeroką tematykę badawczą. Każdy z tych ośrodków obejmuje większość wszystkich głównych dziedzin fizyki. Istnieje cały szereg innych ośrodków fizyki, które są na bardzo wysokim poziomie w różnych, już bardziej wyspecjalizowanych kierunkach. Można tutaj wymienić tak silne ośrodki jak Wrocław i Poznań.

A teraz po tym przeglądzie jeszcze raz pytanie czy prace w wymienionych tutaj dziedzinach są na poziomie światowym.

Może u nas za często mówi się, że jakaś praca jest na światowym poziomie, ponieważ raz czy dwa była zacytowana w jakimś artykule. W moim przekonaniu nie fakt zacytowania pojedynczych prac, ale fakt zdobycia sobie przez dany ośrodek czy daną grupę badaczy dobrego imienia w świecie i w pewnej dziedzinie autorytetu, jest miarą poziomu naukowego. Takich grup czy placówek, które sobie te autorytety zdobyły, jest w polskiej fizyce stosunkowo wiele. Tematyka tych grup, czy należących do nich fizyków, stała się w niektórych przypadkach podstawą szeroko prowadzonych w różnych krajach badań. Reprezentanci tych grup są zapraszani na reporterów na wielkich międzynarodowych konferencjach oraz przez redakcje specjalistycznych pism czy zbiorowych wydawnictw monograficznych do napisania artykułów.

Ale dla oceny poziomu polskich fizyków nie konieczne jest dla nas uciekanie się do oceny zagranicznej. Przecież potrafimy po prostu sami tej oceny dokonać. Podam tutaj dla oceny czytelników przykład osiągnięć polskich fizyków, uzyskanych w roku 1971. Przykład dotyczy fizyki hiperjader. Nie potrzebuję przypominać tego wielkiego polskiego osiągnięcia. To, o czym chcę wspomnieć tutaj, dotyczy nowego odkrycia w tej dziedzinie. Już kilka lat temu profesorowie Pniewski i Danysz zauważyli, że w niektórych przypadkach energia wiązania hiperonu w hiperjadrze odbiega znacznie od ogólnego rozkładu energii wiązania.

Znacznie mniejsze wartości energii wiązania zaobserwowane w ten sposób, autorzy interpretowali izomerią hiperjądrową. Jeżeli hiperjądro może się wzbudzać, to może też emitować promieniowanie γ . Grupa: Jerzy Pniewski, Henryk i Jadwiga Piekarczowie pracowała nad tym problemem początkowo w Dubnej, a ostatnio w CERN-ie, używając dla wykrycia owego promieniowania γ aparatury elektronicznej. Wynik uzyskany w CERN-ie przez grupę polską, wspólnie z grupą niemiecką, jest uwieńczeniem tych badań. Przy schwytaniu mezonu K^- przez tarcze ${}^6\text{Li}$ i ${}^7\text{Li}$ zaobserwowano linię γ o energii 1,09 MeV, poszerzoną przez efekt Dopplera lecącego hiperfragmentu. Linia ta nie jest znana w konwencjonalnej spektroskopii jądrowej, natomiast dobrze zgadza się z interpretacją wzbudzenia hiperjąder ${}^4\text{H}$ i ${}^4\text{He}$. Odkrycie to jest otwarciem nowego działu fizyki jądrowej, tj. spektroskopii hiperjądrowej.

Opisany tutaj przykład świadczy o poziomie środowiska naukowego, gdzie odnośne prace zostały zainicjowane. Poziom środowiska wynikał z długoletniej, prawie dwudziestoletniej pracy. Takich środowisk jest w Polsce więcej. Przypadek tu opisany jest tylko przykładem.

Z poprzednio podanego zestawienia kierunków badań fizycznych uprawianych w Polsce a także i z podanych przykładów można wnioskować, że główne kierunki badań w Polsce dotyczą zasadniczych i istotnie dla fizyki najważniejszych działów.

Niektórymi z nich zajmują się u nas inżynierowie, którzy po prostu stali się fizykami. Może przy tej okazji wyrażę swój pogląd, że za fizyka uważam nie koniecznie absolwenta wydziału fizycznego na uniwersytecie, lecz też każdego, kto pracuje naukowo w dziedzinie fizyki podstawowej czy stosowanej. W wielu badaniach ma miejsce „zachodzenie“ na siebie inżynierii i fizyki. W takich badaniach praca inżynierów różnych specjalności, zamiłowanych w fizyce, jest pożądana i często bardzo efektywna. W przedstawionym poprzednio wykazie w działach fizyki reaktorowej i fizyki plazmy pracują u nas inżynierowie i fizycy. Są to typowo stykowe dyscypliny, gdzie fizyka podstawowa łączy się z fizyką stosowaną i inżynierią. Energetyka jądrowa, chociaż tak niedawno z fizyki powstała, nie została umieszczona w wykazie jako już dyscyplina inżynierii.

Wiemy, że dużo fizyki ciała stałego i optyki laserowej uprawiają u nas inżynierowie z wykształcenia.

Powstały też problemy, które można włączyć raczej do fizyki klasycznej, którą są ciekawe fizycznie a ważne dla praktyki, które u nas uprawiane są przez inżynierów. Mam na myśli tutaj na przykład zagadnienia dynamiki przepływów, teorię statystyczną turbulencji, zagadnienie plastyczności, a w ogólności zagadnienia reologii są nowymi działami fizyki stosowanej. Tymi zagadnieniami zajmują się u nas głównie inżynierowie.

Skoro mowa o reologii, to ostatnio szeroko w świecie bada się zagadnienie przepływu cieczy nie-newtonowskich i anizotropowych ze względu na zagadnienia stosowane i podstawowe dla studiów nad stanem ciekłym materii, a także przepływów cieczy biologicznych. Odżyło ostatnio w świecie w sposób niezwykle żywy i rozwinęło się szeroko zagadnienie ciekłych kryształów.

Istnieje w świecie kilka instytutów zajmujących się wyłącznie ciekłymi kryształami. W tej dziedzinie piękne tradycje polskiej fizyki przedwojennej kontynuuje u nas prof. Janik, który ostatnio odkrył zjawisko anizotropii współczynnika dyfuzji ciekłych kryształów.

Przejdźmy do zagadnień współpracy fizyków w zespołach mieszanych z innymi dyscyplinami podstawowymi. Tutaj chyba od razu trzeba stwierdzić, że u nas ta współpraca jest stosunkowo słaba. W świecie wielu fizyków zarówno jądrowych, jak i atomowych pracuje w geofizyce i astrofizyce. O ile mi wiadomo, nasi fizycy stosunkowo mało współpracują z biologami. A jak decydującą rolę mogą tutaj odegrać fizycy, to trudno jest o lepszy przykład niż porywająca historia odkrycia podwójnie spiralnej struktury DNA (dezoksyrybonukleinowego kwasu) przez Cricka, Watsona i Wilkinsa. To odkrycie wykazało, jaką rolę odegrać mogą fizycy w mieszanych zespołach, rozporządzając tak potężną bronią, jaką jest pomiar fizyczny.

Istnieje jeszcze jedna dziedzina o ogromnym znaczeniu społecznym, dziedzina, którą u nas określa się skrótowym hasłem „ochrony środowiska człowieka“, która — aż dziwne — uwidoczniła się jaskrawo dopiero w ostatnim dziesięcioleciu. W rozwiązaniu licznych problemów związanych z tą dziedziną pracują za granicą liczni fizycy. Jest to tym uzasadnione, że dziedzina ta odznacza się wielką różnorodnością zagadnień „międzydyscyplinarnych“, w których właśnie fizycy odegrać mogą poważną rolę.

Wydaje się zatem, że polscy fizycy stosunkowo mało współpracują z innymi naukami podstawowymi. Wyjątek stanowi chyba współpraca fizyków z chemikami (np. Warszawa, Wrocław, Kraków).

Wracając do tematyki badań polskich fizyków, to ich metodyka przedstawia wielkie bogactwo fizyki technicznej w sensie podanym poprzednio. W laboratoriach fizyków polskich dla rozwoju podstawowej problematyki rozwinięto szeroko wielką rozmaitość współczesnych technik doświadczalnych, które mogą i powinny być zastosowane w praktyce przemysłowej. Fizycy reprezentują, w szeregu najbardziej ważnych dziedzin, wysoki poziom techniki laboratoryjnej. Zdecydowana większość wyżej przedstawionych kierunków badań podstawowych prowadzonych w Polsce przez doświadczone grupy fizyków ciała stałego, jądrowych, optyków czy innych to właśnie te, z których wywodzi się nowa technika. Powstaje ona z transferu badań podstawowych i ich metodyki do zagadnień stosowanych. I chyba nie trzeba namawiać fizyków by uprawiali fizykę techniczną, ale trzeba stworzyć warunki przejścia tej „fizyki technicznej“ w „fizykę stosowaną“ w przemyśle. Wiemy dobrze z doświadczenia, że proces ten jest trudny. I chyba inicjatywa winna wychodzić głównie ze strony przemysłu — inicjatywa wchłaniania tego, co jest stworzone w laboratoriach naukowych, w tym wypadku fizycznych.

Wziąwszy to wszystko pod uwagę wydaje się, że można sformułować dwa zasadnicze problemy organizacyjne dotyczące fizyki w Polsce w chwili obecnej. Należy:

1. utrzymać wysoki poziom badań podstawowych z fizyki i zapewnić im warunki rozwoju;

2. wprowadzić możliwie szeroko osiągnięcia polskiej fizyki do innych nauk, a przede wszystkim do zastosowań przemysłowych.

Zajmiemy się teraz każdym z tych problemów po kolei.

Ad 1. Jeżeli stwierdziliśmy, że poziom badań z fizyki w naszym kraju jest odpowiedni i kierunki badań są właściwe, to przypomnijmy jakie okoliczności do tego doprowadziły.

Trzeba stwierdzić, że nieliczni doświadczeni fizycy polscy, którzy rozpoczęli prace w 1945 roku, przystąpili do niej z olbrzymim zapalem i trafnie wybrali właściwe kierunki rozwoju. Później działało już owo samoogniskowanie, o którym wspominałem przedtem. I już w pierwszym dziesięcioleciu fizyka polska mogła się poszczycić poważnymi sukcesami w dziedzinach, w których dało się to zrobić w niezwykle prymitywnych warunkach aparaturowych. Już też w owym czasie fizycy rozpoczęli pracę z zastosowań fizyki.

W połowie lat pięćdziesiątych zaszły dwa bardzo poważne wydarzenia organizacyjne o niezwykle pozytywnych dla polskiej fizyki konsekwencjach. Tymi wydarzeniami było powstanie Instytutu Fizyki PAN i Instytutu Badań Jądrowych — resortu Pełnomocnika Rządu do Spraw Wykorzystania Energii Jądrowej. Fizyka polska rozwinęła się dzięki nawiązaniu żywych kontaktów z fizyką światową oraz poważnego, jak na owe czasy, zaopatrzenia w aparaturę. W szczególności trzeba wspomnieć, że można było wówczas rozpocząć na szerszą skalę badania jądrowe dzięki zakupieniu w Związku Radzieckim reaktora o mocy 2 MW dla Warszawy (Świerk) i cyklotronu o średnicy 120 cm dla Krakowa.

Ostatni okres kilkunastu lat był okresem rozwoju polskiej fizyki i doprowadził do poziomu, na jakim teraz się znajduje.

Ale niestety w chwili obecnej istnieją poważne przesłanki, by niepokoić się o utrzymanie i dalszy rozwój fizyki w Polsce. Aparatura uzyskana kilkanaście lat temu jest przestarzała, a obecnie zaopatrzenie pozostało w tyle w porównaniu nawet z krajami o porównywalnych warunkach ekonomicznych. Mimo stałego zaopatrywania polskich placówek fizycznych w pewną ilość aparatury, nakłady na polską fizykę nie stoją we właściwym stosunku do nakładów, jakie poczyniono w innych krajach. Zupełnie już zła stała się sytuacja z zaopatrzeniem (nie tylko zresztą fizyki) w maszyny cyfrowe. Dużą część tego artykułu można by poświęcić potrzebom fizyki w zakresie maszyn matematycznych. Robimy to gdzie indziej.

Jeżeli zatem na obecnym etapie nie wzmocni się polskiej fizyki poważniejszymi dotacjami — także i dewizowymi — to zaistnieje obawa utraty tej pozycji, jaką obecnie mamy w fizyce światowej oraz niewyzyskania istniejącej kadry naukowej. A w związku z tym wygaśnie i możliwość transferu zdobyczy fizyki do zastosowań przemysłowych.

Ad 2. Istotna i trudna jest sprawa transferu istniejących i opanowanych przez fizyków technik doświadczalnych i ogólnie osiągnięć współczesnej fizyki do przemysłu. I chyba jesteśmy w tej chwili na tym etapie, że trzeba pilnie stworzyć warunki, by przemysł mógł wchłaniać osiągnięcia wypracowane

w laboratoriach fizyków. Ze względu na szerszą organizację odpowiednich administracyjnych komórek „postępu technicznego“ w przemyśle w porównaniu z komórkami administracyjnymi placówek naukowych, przemysł powinien przejąć na siebie stronę formalną zagadnienia.

Istnieje w Polsce szereg instytutów (np. w PAN), gdzie inżynierowie i fizycy uprawiają fizykę stosowaną. Transfer ich osiągnięć do przemysłu nie jest jeszcze wystarczający.

Jeżeli natomiast chodzi o podejmowanie przez placówki czysto fizyczne zagadnień z fizyki stosowanej, sformułowanych już konkretnie w pewnym określonym kierunku, to chyba na obecnym etapie poważniejszą rolę mogą tutaj spełniać instytuty fizyki szkół technicznych. Jestem przekonany, że aktywne środowisko techniczne danej szkoły wpływa zawsze na fizyka w kierunku rozwinięcia, obok jego podstawowych zainteresowań, których nie powinien tracić, bo przestanie być fizykiem, zainteresowań problematyką techniczną, przede wszystkim związaną z uczelnią czy wydziałem. Istnieją w Polsce instytuty fizyki w szkołach technicznych, gdzie dobrze rozwija się współpraca z przemysłem. Jako przykłady mogę podać, w zakresie zasięgu moich informacji, Instytut Fizyki Technicznej Politechniki Wrocławskiej (optyka instrumentalna, mechanika precyzyjna), Instytut Fizyki Politechniki Poznańskiej (fizyka molekularna, fizyka ciała stałego) i Instytut Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutniczej, który jest instytutem fizyki (zastosowania fizyki jądrowej w geofizyce, górnictwie, metalurgii, jądrowe metody analityczne i strukturalne).

Trzeba jednak stwierdzić, że instytuty fizyki w szkołach technicznych są na ogół w gorszym położeniu niż instytuty uniwersyteckie. Większe z reguły obciążenie, a nawet przeciążenie dydaktyczne i pewne zawężenie możliwości badawczych na rzecz usługowości, obserwowane dawniej na niektórych politechnikach, odbiło się też i na personalnej obsadzie. Byłoby bardzo wskazane, by instytuty te uzyskały w najbliższym czasie silniejsze poparcie władz. Za warunek jednak rozwoju tych instytutów uważam zapewnienie im możliwości badań podstawowych.

Nie uważam jednak, by przykład jednego czy kilku instytutów fizyki współpracujących z przemysłem rozwiązywał sprawę wprowadzenia osiągnięć fizyki do przemysłu. Ten trudny i ważny problem musi zostać rozwiązany szerzej.

Pozwolę sobie przedstawić tezę: fizykę wprowadzimy do przemysłu przez zatrudnienie fizyków w przemyśle.

Kształcimy w Polsce fizyków. Bynajmniej nie jest jednak jasna sprawa ich zatrudnienia. Niejasność zatrudnienia fizyków po studiach w oczywisty sposób wpływa na rzecz niezwykle kłopotliwą, jaką jest słabość rekrutacji na studia fizyki, która jest zjawiskiem raczej powszechnym. Zdaje mi się, że stoimy w chwili obecnej przed zasadniczym dla polskiej fizyki problemem. Problemem tym jest zatrudnienie fizyków w przemyśle. Winniśmy ich zatrudnić przede wszystkim w przemysłowych instytutach resortowych i ogólnie w zapleczu naukowo-badawczym przemysłu.

Fizycy polscy nie mają wielkiej tradycji pracy w przemyśle i na odwrót przemysł polski nie ma doświadczenia w zatrudnianiu fizyków. Ostatnio zainicjowano silniejszą akcję w tym kierunku. Most między fizyką a przemysłem buduje się z obydwu stron. I od strony fizyki i od strony zainteresowanych działów przemysłu.

Na Zjeździe Polskiego Towarzystwa Fizycznego w Poznaniu, dwa lata temu, zainicjowano dyskusję na ten temat. Fizycy poznańscy i oddział Poznański NOT zorganizowali rok temu dwudniową konferencję poświęconą fizyce w przemyśle, połączoną ze Zjazdem Fizyków Przemysłowych, tj. pracujących w przemyśle. Na tej konferencji okazało się, że obok fizyków pracujących w instytutach resortowych, już około (czy zaledwie) 500 fizyków pracuje obecnie w przemyśle. Sprawa zatem przygotowania kadr nowego, powstałego już zawodu fizyka przemysłowego stała się problemem bardzo ważnym i bardzo pilnym. Zagadnieniem tym zajmuje się już Komitet Fizyki PAN pod kierunkiem prof. Szczeniowskiego. Zagadnieniem zatrudnienia fizyków w przemyśle zajmowała się też Komisja powołana przez PAN dla analizy sytuacji kadrowej fizyki, która pracowała pod kierunkiem prof. Werlego.

Istotną zatem jest sprawa kształcenia w zakresie fizyki stosowanej. Szkolenie takie może się odbywać w niektórych politechnikach i w Akademii Górniczo-Hutniczej (już się odbywa), ale także i w uniwersytetach. Uniwersytet Jagielloński uruchomił w bieżącym roku akademickim specjalność „Fizyka stosowana”. W dyskusji na ten temat powstaje problem czy „fizyków stosowanych” należy specjalizować w jakimś określonym kierunku techniki, czy przemysłu, czy też należy dać im możliwie ogólne wykształcenie fizyka z nastawieniem „stosowanym”. Ogólnie przeważa ten drugi pogląd. Fizyk nie powinien dublować czy zastępować inżyniera, lecz reprezentować bardzo ogólną skalę problemów technicznych. Praca magisterska w pewnym sensie definiowałaby już ciaśniejszą specjalizację.

W Krakowie w AGH rozpoczęto w bieżącym roku studia doktoranckie z fizyki technicznej. Ale przecież prawie w każdym dziale fizyki na istniejących studiach doktoranckich można prowadzić prace z fizyki technicznej. Teraz inicjatywa musi wyjść od przemysłu, tj. szerszego zatrudnienia fizyków oraz prawdziwej oceny potrzeb w tym kierunku.

Wreszcie ostatnia rzecz lecz o dużym znaczeniu, tj. sprawa zawodu fizyka przemysłowego czy inżyniera fizyka. Należy wprowadzić fizyka do spisu zawodów, itd.

Reasumacja

1. Fizyka w Polsce rozwinęła się w najważniejszych kierunkach podstawowych i osiągnęła wysoki poziom odpowiadający pozycji naszego Kraju w nauce i kulturze światowej. Należy tym badaniom zapewnić warunki właściwego rozwoju.

2. Fizycy polscy osiągnęli w swych podstawowych pracach badawczych wysoki poziom techniki. Ta technika może i winna być zastosowana we współpracy z innymi naukami oraz w szeregu najważniejszych dla współczesnego przemysłu dziedzinach.

3. Transfer do przemysłu technik opracowanych przez polskich fizyków można będzie zrealizować, jeżeli zrealizujemy szerokie zatrudnienie fizyków w przemyśle.

4. Należy zintensyfikować kształcenie fizyków w kierunkach stosowanych. Stworzywszy możliwość zatrudnienia, poprawimy rekrutację. Ściągniemy w ten sposób na studia fizyki prawdziwie utalentowaną młodzież.

Adam Wanic

Instytut Fizyki Jądrowej
Kraków

Magnetyki a neutronowe metody badawcze *

Application of the Neutron Methods to the Investigation of Magnetics

Abstract: This is one of the lectures of the IX Polish Winter School of Physics held at Zakopane between 5th and 15th of February 1971. It gives a brief account of the range of applications of the neutron methods to the investigation of magnetics. It covers neutron diffraction techniques and the inelastic neutron scattering. The main topics are: determination of magnetic structures, magnon dispersion relations and crystal field splittings.

„Neutrons are super X-rays“

Prof. Meier Leibnitz

Dubna, październik 1970

Chciałbym opowiedzieć trochę o tym, jakie metody i badania neutronowe są obecnie rozwijane, ciekawe lub modne. Postaram się przy tym zbytnio nie odbiegać od tematu. Na początek przedstawiam tabelkę (nr I) charakteryzującą poszczególne „grafie“, a więc rentgenografię — RG, elektronografię — EG, neutronografię — NG i jonografię — IG. Osobom z wyobraźnią „fizyczną“ powie ona prawie wszystko o przydatności poszczególnych metod. Szczególna przydatność neutronu w badaniach magnetyków wynika z posiadania momentu magnetycznego przy braku ładunku elektrycznego, co zapewnia mu wyjątkową łatwość wnikania w materię. Moment magnetyczny neutronu $\mu_n = 5,969 \times 10^{-9}$ meV/gaus wobec wartości magnetonu Bohra $\mu_B = 5,788 \times 10^{-6}$ meV/gaus. Energia magnetyczna neutronu o spinie \vec{S}_n w polu indukcji \vec{B} wynosi

$$E = 2\mu_n \vec{B} \cdot \vec{S}_n .$$

* Wykład wygłoszony na IX Zimowej Szkole Fizyki w Zakopanem, na temat *Efekty strukturalne fazy skondensowanej a procesy jądrowe*, trwającej od 5 do 15 lutego 1971 r.

Artykuł jest ostatnią publikacją przygotowaną przez A. Wanicę, zmarłego w dniu 13 października 1971 r.

Parametry określające specyfikę poszczególnych grafii. Dla jonografii parametry oznaczone gwiazdką odpowiadają jonom Me^{100} . Dla cząstek nierelatywistycznych $\lambda = \frac{9,06}{\sqrt{m_0} \sqrt{E}}$ (j. m. at.)¹²

(meV)^{1/2} Å, dla fotonów $\lambda = \frac{12,34}{E}$ keV Å

grafii \ własność	masa spoczynkowa m_0 [j. m. at.]	typ relacji dyspersji	energia odpowiadająca $\lambda = 1\text{Å}$ [meV]	$ dE/d\lambda $ [meV] przy $\lambda = 1\text{Å}$ odpowiadające $\Delta k = 0,01 \text{Å}^{-1}$	rzęd głębokości wnikania przy $\lambda = 1\text{Å}$ [cm]
RG	0	k	$1,23 \times 10^7$	$1,2 \times 10^5$	$10^{-2} - 10^{-1}$
EG	$5,486 \times 10^{-4}$	k^2	$1,5 \times 10^5$	3×10^3	10^{-7}
NG	1,0087	k^2	$0,818 \times 10^2$	1,6	1-10
IG	$\geq 1,0073$	k^2	0,82 *	$1,6 \times 10^{-2}$ *	$10^{-8} - 10^{-7}$

Wynikające z tego oddziaływania amplitudy magnetycznego rozpraszania neutronów na atomowych momentach magnetycznych są tego samego rzędu co amplitudy rozpraszania jądrowego, tj. $10^{-13} - 10^{-12}$ cm.

1. Dyfrakcja neutronów

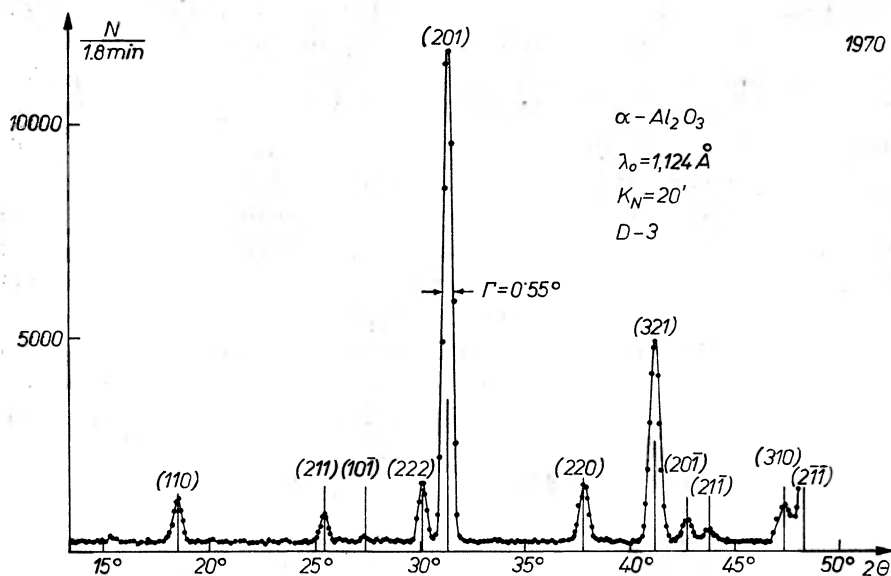
Jest najpowszechniej stosowaną metodą neutronową zarówno dla próbek proszkowych, jak i monokrystalicznych. Próbkki proszkowe mają zwykle masę rzędu 10 g, próbkki monokrystaliczne rzędu 0,1 g. Fragment dobrego neutronogramu proszkowego pokazany jest na rys. 1. W rentgenografii strukturalnej refleksy są węższe, gdyż wiązki fotonów X mają większe natężenia.

a) Nowości aparaturowe

Obecnie wysiłki konstruktorów idą w kierunku zwiększenia świetlności i zdolności rozdzielczej dyfraktometrów neutronowych. W Grenoble buduje się dyfraktometr proszkowy z czterystu detektorami na ramieniu i dyfraktometr do monokryształów, z 1000 wędrujących dwuwymiarowo detektorów, przewany jeżem.

Metoda czasu przelotu w neutronografii [1] ma perspektywy rozwoju przy reaktorach, względnie źródłach impulsowych. Technika korelacyjna [2] raczej się nie przyjęła, gdyż ma przewagę nad zwykłą tylko w warunkach bardzo silnego tła nie pochodzącego od próbki. Nie przyjęła się również tzw. elastyczna dyfrakcja neutronów, też daje wątpliwy zysk. Interesujące nowum, to budowa monochromatorów z magnetyczną modulacją natężenia wiązki. Taki modulator, oparty na wykorzystaniu magnetycznego refleksu (111) od monokryształu

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ budowany jest przy HFIR w Oak Ridge [3]. Czynnikiem strukturalny tego refleksu $F_{111} = 8f_A - 4\sqrt{2}f_B + \Delta_0$, gdzie f_A i f_B są średnimi amplitudami rozpraszania atomów w węzłach A i B struktury spinelowej, a Δ_0 jest przy-czynkiem pochodzącym od atomów tlenu. Dobierając odpowiednią kompozycję kationów można zredukować do zera jądrową składową czynnika strukturalnego.



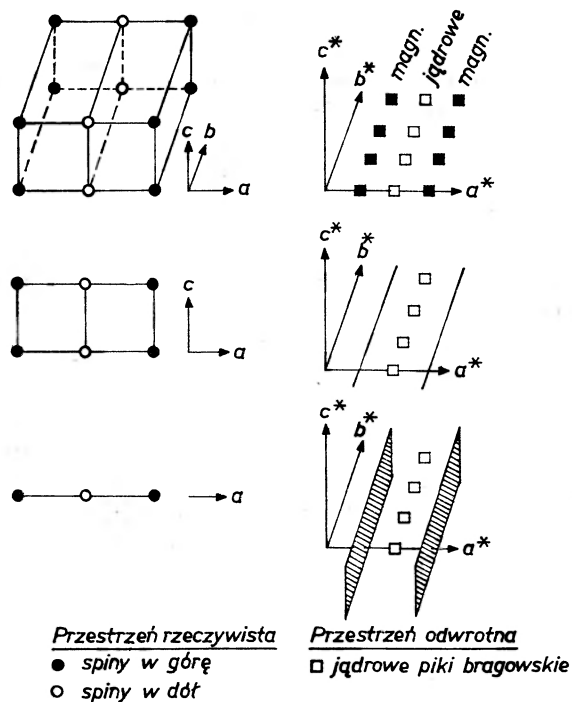
Rys. 1. Fragment neutronogramu proszkowego (debyeogramu) dobrze wykrystalizowanego tlenku glinu (korundu) zdjęty przy pomocy potrójnego detektora krakowskiego spektrometru neutronowego. Długość fali neutronów wynosiła 1,124Å

Przekształcony izotopowo ferryt litowy ma optymalne własności: niską absorpcję, duże albedo, małą anizotropię krystalomagnetyczną i wysoką $T_c = 958^\circ\text{K}$. Modulację neutronowego albedo monochromatora uzyskuje się przez sterowanie obrotem wektora namagnesowania \vec{M} ferrytu litowego. Inne rozwiązanie, dające wiązkę o modulowanym natężeniu i polaryzacji neutronów, oparte jest na wykorzystaniu flippera neutronów spolaryzowanych [4]. W rozwiązaniach tych będzie można uzyskać monochromatyczną wiązkę neutronów, o dowolnie programowanych modulacjach, bez stosowania ruchomych układów mechanicznych (chopperów czy wirujących kryształów).

b) Tematyka

Jest bardzo rozległa. Wynika to z tablicy II, na której podane są odpowiednie przekroje czynne. Perspektywną nowością (w krajach bogatszych) jest używanie podstawników izotopowych. Dotyczy to przede wszystkim związków boru i ziem rzadkich. Od dawna stosuje się podstawianie deuteru. Wiele związków ziem rzadkich i boru ma interesujące własności magnetyczne.

Ostatnio uwagę skupiają badania dwu- i jednowymiarowych magnetyków. Okazało się, że w naturze realizowane są kryształy, w których uporządkowanie momentów atomowych jest tylko dwuwymiarowe, przykład: K_2NiF_4 , Rb_2MnF_4 ($T_N = 38,5^\circ K$), Rb_2FeF_4 , K_2CoF_4 ($T_N = 107^\circ K$), $RbCoF_4$ ($a = 4,172 \text{ \AA}$, $c = 13,276 \text{ \AA}$, $T_N = 101^\circ K$). (Dwa ostatnie są antyferromagnetykami (AFM) isingowskimi [5], gdyż $S_{Co} = \frac{1}{2}$; oraz nawet tylko jednowymiarowe, jak w $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ [6]). Są to magnetodielektryki, w których oddziaływanie nadwymienne między jonami paramagnetycznymi zachodzi praktycznie tylko wzdłuż pewnych płaszczyzn czy osi krystalograficznych. W $CsMnCl_3 \cdot 2H_2O$ wyróżnić można łańcuchy $Mn^{++}-Cl-Mn^{++}-Cl-\dots$, wzdłuż których odległość wzajemna najbliższych jonów Mn^{++} wynosi $4,56 \text{ \AA}$, podczas gdy najkrótsza odległość między jonami Mn^{++} należącymi do dwóch różnych łańcuchów wynosi $7,29 \text{ \AA}$. Odpowiednio, cała nadwymiany wzdłuż łańcucha $J_1 = -3,0^\circ K$, a między łańcuchami $J_2 \approx 0,01^\circ K$. Uporządkowanie trójwymiarowe realizuje się poniżej $T_N = 4,89^\circ K$, ale szerokie maksima podatności i ciepła właściwego występują znacznie powyżej T_N . Ciekawe są warunki na występowanie rozproszenia braggowskiego w takich niżej wymiarowych sieciach. W każdym przypadku jest to warunek pokrywania się odpowiednich elementów sieci odwrotnej ze sferą Ewalda. W przypadku sieci rzeczywistej uporządkowanej



Rys. 2. Uporządkowania w sieciach rzeczywistych (po lewej) i ich obrazy w przestrzeni odwrotnej (po prawej). Idąc od góry ku dołowi mamy: uporządkowanie trójwymiarowe spinów, uporządkowanie dwuwymiarowe spinów i uporządkowanie jednowymiarowe spinów. W każdym z tych trzech przypadków sieć jąder jest oczywiście uporządkowana trójwymiarowo i dlatego obraz sieci krystalochemicznej jest zawsze siecią punktową, której węzły oznaczone są przez □

Table 11: Periodic table of elements with neutron cross-sections and other data.

<p>b σ_{coh}</p> <p>σ_a σ_s</p> <p>temp. wrzenia °K</p> <p>temp. topnienia °K</p>		<table border="1"> <tr> <td>.83 8,7</td> <td>.48 2,7</td> <td>.44 2,4</td> <td>.72 6,5</td> <td></td> <td>.63 5,0</td> <td>1,5 28</td> <td>.76 7,3</td> <td>1,69 36</td> <td>.85 9,1</td> <td>.79 7,8</td> <td>.55 3,8</td> <td>1,26 19,9</td> <td>.73 6,7</td> <td></td> </tr> <tr> <td>La</td> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>8,9 9,3</td> <td>.73 2,7</td> <td>11,3 4,0</td> <td>4,6 1,6</td> <td>150</td> <td>5600</td> <td>4300</td> <td>46000</td> <td>4,6</td> <td>950</td> <td>65 13</td> <td>173 15</td> <td>127</td> <td>37</td> <td>112</td> </tr> <tr> <td>3643</td> <td>3743</td> <td>3290</td> <td>3384</td> <td>3473</td> <td>1943</td> <td>1703</td> <td>3073</td> <td>2743</td> <td>2603</td> <td>2763</td> <td>2693</td> <td>1993</td> <td>1593</td> <td>3273</td> </tr> <tr> <td>1193</td> <td>1077</td> <td>1208</td> <td>1297</td> <td>1300</td> <td>1345</td> <td>1100</td> <td>1585</td> <td>1629</td> <td>1680</td> <td>1734</td> <td>1770</td> <td>1818</td> <td>1097</td> <td>1928</td> </tr> <tr> <td></td> <td>.98 12,3</td> <td></td> <td>.85 9,0</td> <td></td> <td>.75 7,1</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ac</td> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lw</td> </tr> <tr> <td></td> <td>7,56 12,6</td> <td></td> <td>2,71</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>3327</td> <td>4500</td> <td></td> <td>4135</td> <td></td> <td>3508</td> <td>2880</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>1470</td> <td>4968</td> <td>1500</td> <td>1406</td> <td>913</td> <td>912,7</td> <td>1103</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table>														.83 8,7	.48 2,7	.44 2,4	.72 6,5		.63 5,0	1,5 28	.76 7,3	1,69 36	.85 9,1	.79 7,8	.55 3,8	1,26 19,9	.73 6,7		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	8,9 9,3	.73 2,7	11,3 4,0	4,6 1,6	150	5600	4300	46000	4,6	950	65 13	173 15	127	37	112	3643	3743	3290	3384	3473	1943	1703	3073	2743	2603	2763	2693	1993	1593	3273	1193	1077	1208	1297	1300	1345	1100	1585	1629	1680	1734	1770	1818	1097	1928		.98 12,3		.85 9,0		.75 7,1										Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		7,56 12,6		2,71												3327	4500		4135		3508	2880									1470	4968	1500	1406	913	912,7	1103								
.83 8,7	.48 2,7	.44 2,4	.72 6,5		.63 5,0	1,5 28	.76 7,3	1,69 36	.85 9,1	.79 7,8	.55 3,8	1,26 19,9	.73 6,7																																																																																																																																																								
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																																																																																																																							
8,9 9,3	.73 2,7	11,3 4,0	4,6 1,6	150	5600	4300	46000	4,6	950	65 13	173 15	127	37	112																																																																																																																																																							
3643	3743	3290	3384	3473	1943	1703	3073	2743	2603	2763	2693	1993	1593	3273																																																																																																																																																							
1193	1077	1208	1297	1300	1345	1100	1585	1629	1680	1734	1770	1818	1097	1928																																																																																																																																																							
	.98 12,3		.85 9,0		.75 7,1																																																																																																																																																																
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																																																																																																																																																							
	7,56 12,6		2,71																																																																																																																																																																		
3327	4500		4135		3508	2880																																																																																																																																																															
1470	4968	1500	1406	913	912,7	1103																																																																																																																																																															

.35 1,5	.45 3,0	1,18 17,5	-.30 1,8	-.051 0,33	.352 1,56	-.36 1,6	.96 11,4	.25 1,78	1,03 13,4	.79 7,8	.59 4,3	.72 6,5	.84 8,8	.63 5,0	.78 7,65	.67 5,7	.76 7,2
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
2,07 2,2	.44 3,2	24,0 24	34,4 2	35,65 5,1	28,40 4,1	13,2 2,0	2,62 11,8	38,0 6	4,6 18,0	3,85 8,5	1,10 4,2	2,80 7,5	2,45 9,0	4,3 8	12,3	6,7 5,1	31 7,7
1049	1762	2900	3442	3565	2840	3292	3160	3150	3110	3150	1231	2516	3125	subl	930	331	119,7
337,4	1123	1811	1938	2190	2176	1517	1812	1768	1728	1356	692,7	303	1210	1090	490	266	116
.85 9,1	.57 4,1	.80 8,0	.70 6,2	.691 6,0	.661 5,5	.68 5,8	.73 6,68	.60 4,5	.59 4,4	.61 4,6	.38	.39 1,91	.61 4,6	.54 3,7	.56 4,0	.52 3,4	4,8 2,9
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
.73 5,5	1,21 10	1,31	.185 6,3	1,16 6,6	2,70 6,1	22	2,56 6,81	14,9 5,6	8,0 4,8	.63 6,5	2,450	191	.625 4,9	5,7 4,2	4,7 4,5	7,0 38	
978	1630	2903	4598	5115	5100	4200	4500	3940	3385	2436	1043	2323	2995	1898	1285	456	185
312	1043	1773	2128	2770	2890	2473	2700	2239	1823	1234	594	1173	505	903	723	387	181
.75 7,1	.52 3,4		.78 7,59	.70 6,1	.466 2,74	.92 10,6	1,12 14,7	1,06 14,1	.95 11,2	.76 7,3	1,27 20,3	.89 10,0	.96 11,5	.864 9,35			
Cs	Ba	Ht	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
28 7	1,2 6	105	21 6	19,2 5,7	86	15,3 14,9	4,40	8,8 12	96,8 9	380 26,5	3,4 10,1	.170 11,4	.034 9,37				
959	1907	>3473	5565	5645	5915	5573	4450	3980	3120	630	1745	2024	1700	1235	607	211	
302	983	2250	3270	3550	3308	3500	2727	2043	1336	234	576	601	545	527	575	202	

64	11	
B		
10		
B		
3837	4,0	

3,0 1,1
He
0 1,1
4,22
1,773

.677 5,8
D
.00046 7,6
.18 .4
Li
6

376 1,78
H
326 1,5
20,39
13,96

1,74 7,53
Be
0,10 7,54

1,44 25,9
Ni
4,4 24,4

.54 3,66	.661 5,50	.94 11,0	.577 4,2	.55 3,8
B	C	N	O	F
759 4,4	.00373 5,51	1,83 11,4	.00024 2,4	.010 4,0
4200		77'36	90'19	85'02
2300		63'18	54'36	53'54
.35 1,5	.42 2,16	.51 3,3	.28 1,0	.99 12,2
Al	Si	P	S	Cl
2,41 1,5	.16 2,2	.20 3,6	.52 1,2	33,8 .15
2621	2890	696	718	239'1
832	1683	317,4	~ 392	172'2
.35 2,9	.35 2,9	.35 2,9	.35 2,9	.35 2,9
Ne	Ne	Ne	Ne	Ne
.35 2,9	.35 2,9	.35 2,9	.35 2,9	.35 2,9

Neutronowe przekroje czynne jąder pierwiastków, niekiedy poszczególnych izotopów. Prostokąt w lewym dolnym rogu tablicy podaje znaczenie liczb umieszczonych dokola symbolu każdego z pierwiastków: b — amplituda rozpraszania koherentnego, σ_a — przekrój czynny na absorpcję przy energii neutronów równej 25 meV (2200 m/sec), σ_s — całkowity przekrój czynny na rozpraszanie, σ_{coh} — przekrój czynny na rozpraszanie koherentne. Ponadto podane są punkt topnienia i wrzenia pierwiastków w °K

trójwymiarowo sieć odwrotna jest siecią punktową, dla sieci rzeczywistej uporządkowanej dwuwymiarowo sieć odwrotna składa się z rodziny równoległych prostych, dla sieci uporządkowanej jednowymiarowo jest to rodzina równoległych płaszczyzn, a dla sieci uporządkowanej zero wymiarowo (tj. nie-uporządkowanej) jest to zbiór wszystkich punktów przestrzeni pędów. W tym ostatnim przypadku, jak wiadomo, rozpraszanie zachodzi zawsze we wszystkich kierunkach. W przypadku $\text{CsMnCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rozpraszanie neutronów wg prawa płaszczyzn w przestrzeni odwrotnej zachodzi nawet w temperaturze $10 T_N$, co jest niezbitym dowodem na istnienie liniowego AFM. Magnetyki dwu- i jednowymiarowe są interesujące także dlatego, że opisują je prostsze modele teoretyczne niż w przypadku magnetyków trójwymiarowych. W szczególności dla K_2CoF_4 można stosować model Isinga.

Ostatnio modne stają się badania magnetyków o strukturze spineli ale beztlenowych. Są to sulfo-, seleno- i tellurospinele, tj. spinele, w których tlen został zastąpiony przez S, Se lub Te, kryształy te łączą własności silnomagnetyczne z półprzewodnikowymi.

Trwają poszukiwania FM-ów bezpostaciowych, takimi są np. cienkie warstwy ($\approx 3000 \text{ \AA}$) naparowywanego w niskiej temperaturze niklu [7]. Doniesiono nawet o odkryciu ferromagnetyzmu w ciekłym stopie $\text{Au}_{0,73}\text{Co}_{0,27}$ [8], nie spotkałem jednak badań neutronograficznych. Możliwe jest również współistnienie uporządkowań momentów magnetycznych i elektrycznych. Takie współistnienie występuje np. w kryształe $\text{PbMn}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, który jest jednocześnie antyferromagnetykiem (AFM) i antyferroelektrykiem (AFE) [9]. Jego temperatura krytyczna magnetyczna $T_{CM} = 200^\circ\text{K}$, a temperatura krytyczna elektryczna $T_{CE} = 470^\circ\text{K}$. Kryształ $\text{PbMn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ jest zaś jednocześnie ferromagnetykiem (FM) i ferroelektrykiem [9].

Ze względu na wyjątkową przenikalność neutronów przez materię neutrony powinny okazać się niezastąpione przy wyznaczaniu wielowymiarowych diagramów fazowych substancji magnetycznych w obszarze wysokich pól i ciśnień. Najwyższe pola uzyskuje się metodą impulsową. Aktualny pułap osiągalny techniką implozji [10], powodującą niestety zniszczenie próbki, leży około 10 MGs. Pola niższe, w przedziale 0,1-1 MGs można stosunkowo łatwo wytwarzać impulsowo bez zniszczenia próbki. Czas trwania impulsu jest rzędu 10^{-5} sec, a czas repetycji impulsów rzędu 1-10 sec. W odpowiednio silnych polach wiele AFM-ów przechodzi w stan FM-ny. Jeżeli są to pola znacznie mniejsze od pól wymiennych, takie AFM-ki nazywamy metamagnetykami. Do badania magnetyków w impulsowych polach magnetycznych najlepiej nadają się wiązki neutronów ze źródeł (reaktorów) impulsowych [11]. Ze względu na krótkotrwałość pojedynczego cyklu zbierania informacji detekcja sygnału neutronowego będzie raczej prądowa, a nie impulsowa. Silne pola będą zapewne użyte do badania rozkładów momentów magnetycznych indukowanych w para- i diamagnetykach. Technika spolaryzowanych neutronów udało się [12] zmierzyć lokalny moment magnetyczny indukowany w paramagnetycznym stopie $\text{Cu}_{0,999}\text{Fe}_{0,001}$ polem 15 kGs w temperaturach 2-25°K.

Jeszcze bardziej interesująco zapowiadają się badania prądów orbitalnych indukowanych w diamagnetykach [22]. Gęstość prądu indukowanego wyraża się wzorem:

$$J(\vec{r}) = -n(\vec{r}) \frac{e^2}{2mc} \vec{B} \times \vec{r},$$

gdzie $n(\vec{r})$ jest gęstością elektronów w atomie. W wyrażeniu na amplitudę rozpraszania neutronów pojawi się diamagnetyczny form-factor $f_d(\theta)$, który powinien ubywać przy wzroście kąta rozpraszania θ szybciej niż form-factor atomowy, ściślej ładunkowy, bowiem najsilniejsze prądy diamagnetyczne indukują się na peryferiach atomu. Dla $B \approx 20$ kOe oczekuje się amplitud rzędu 10^{-15} - 10^{-17} cm/atom. Ponieważ prądy i amplitudy są proporcjonalne do wartości pola, można się spodziewać amplitud 10^{-13} - 10^{-15} cm przy polach ≈ 2 MGs. Stosując pola impulsowe można też będzie badać niektóre procesy relaksacyjne polegające na zmianie uporządkowania magnetycznego w miarę upływu czasu, raczej krótkiego. Żadna znana metoda nie jest w stanie współzawodniczyć z metodami neutronografii magnetyków, której znaczenie dla nauki o magnetyzmie ciał stałych trudno przecenić.

Istnieje dowód eksperymentalny [13], na przykładzie NiO, który jest AFM, że techniką LEED (dyfrakcji powolnych elektronów) można także obserwować uporządkowania momentów elektronowych, gdyż pojawiają się refleksy nadstrukturalne znikające powyżej T_N .

2. Spektroskopia neutronowa (INS)

Spektroskopia neutronowa wykorzystuje fakt, że zarówno pędy, jak i energie neutronów termicznych porównywalne są z energiami i pędami kwazicząstek fizyki ciała stałego: fononów, magnonów, ekscytonów itd. Nieelastyczne, koherentne rozpraszanie neutronów pozwala na wyznaczanie pełnych relacji dyspersji w całej strefie Brillouina. Dla wzbudzeń układu momentów w kryształach najistotniejsze jest to, że w rozpraszaniu zachowuje się

$$\text{energia: } \Delta E = \varepsilon E_m = \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k^2)$$

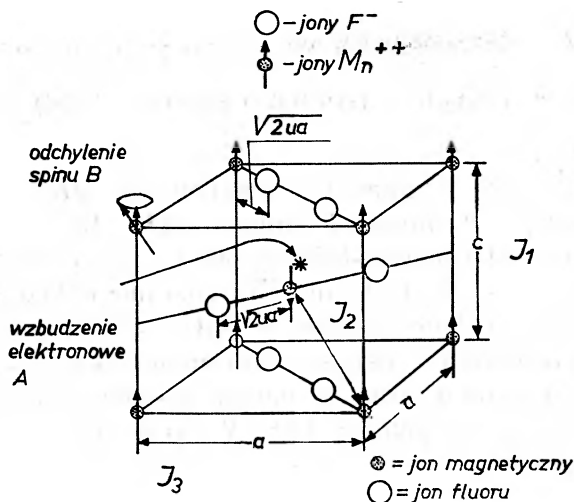
$$\text{pęd: } \vec{\kappa} \equiv \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{\tau}_{hkl} + \varepsilon \vec{q}$$

$$\text{i kręt } \vec{S}_n + \vec{S}_s = \text{const.}, \quad \varepsilon = \pm 1.$$

Technika neutronowego wyznaczania relacji dyspersji powinna być znana, była wielokrotnie opisywana [14]. Tutaj chcę zatrzymać się raczej na aktualnej tematyce.

2a) Antyferro- i ferrodielektryki

Względnie systematycznie mierzone są, ze wzrastającą dokładnością, relacje dyspersji magnonów we fluorkach i tlenkach żelazowców. Celem tych pomiarów jest wyznaczenie wielkości sprzężeń wymiennych (całek wymiany) układów

Rys. 3. Krystalochemiczna i krystalomagnetyczna komórka podstawowa MnF_2

„magnetycznych“ elektronów jonów żelazowców. Najlepiej zbadana jest rodzina fluorków typu MF_2 [15] (zob. rys. 3), a wyniki wyglądają następująco:

Tablica III

Kryształ	T_N [°K]	Struktura magn.	Spin	$g\mu_B H_a$	J_1 [cm^{-1}]	J_2	J_3
VF_2	7	śrubowa	3/2	—	$J_1 > 10J_2$	—	—
MnF_2	67,4	$\uparrow\downarrow \vec{c}$	5/2	0,74	+ 0,44	- 2,45	- 0,06
FeF_2	78,4	$\uparrow\downarrow \vec{c}$	2	20,1	+ 0,05	- 3,64	- 0,19
CoF_2	37,7	$\uparrow\downarrow \vec{c}$	3/2	—	+ 0,83	- 4,54	—
NiF_2	73,2	$\nearrow\downarrow \vec{a}, \vec{b}$	1	—	+ 0,22	- 13,87	- 0,79

FeF_2 odznacza się, w obrębie tej rodziny, wyjątkowo dużą energią anizotropii krystalomagnetycznej i dlatego $E_g = 6,5$ meV, gdyż $E_g = \sqrt{H_{\text{exch}} H_a}$ dla AFM-ów. Duńscy stosując dokładniejszą od poprzedników technikę pomiarową (TAS) odkryli (w 4,2°K) przejaw oddziaływania magnon-fonon transwersalny dla kierunków [001] i [010]. Rozszczepienie gałęzi w miejscu nominalnego przecięcia wynosi 0,8 meV dla kierunku [001] i jest miarą wielkości tego oddziaływania. Hamiltonian Heisenberga-Diraca z dwoma lub trzema całkami nadwymiany znakomicie opisuje dynamikę momentów w tych kryształach przy $T \leq 1/2 T_N$. Relacje dyspersji mierzy się na monokryształach o objętości około 1 cm^3 , przeważnie przy pomocy TAS — trójosiowych spektrometrów krystalicznych. Neutronowe metody badawcze są tu coraz skuteczniej wspierane metodami fotonowymi. Są to:

I. FMRA — ferromagnetyczna absorpcja rezonansowa, zachodzi, gdy energia fotonu $E_f = E_m(q=0) \equiv E_g$ energii magnonu o zerowym pędzie;

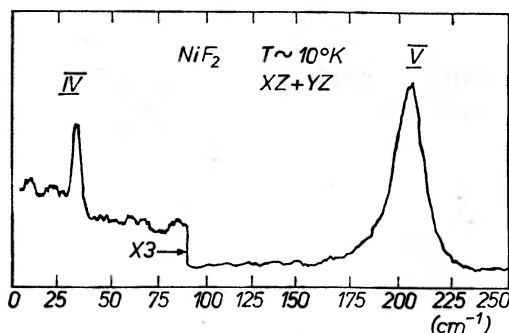
II. AFMRA — antyferromagnetyczna absorpcja rezonansowa $E_f = E_m(q=0) \equiv E_g$;

III. FMSWRA — ferromagnetyczna absorpcja rezonansowa na falach spinowych, zachodzi w cienkich warstwach o grubości L , gdy $E_f = E_m\left(q = \frac{\pi}{2L}\right)$, n — liczba całkowita;

IV. Jednomagnonowe rozpraszanie ramanowskie $|\Delta E_f| = E_m(q = 0) \equiv E_g$;

V. Dwumagnonowe rozpraszanie ramanowskie $|\Delta E_f| = E_m(\vec{q}) + E_m(-\vec{q})$.

Metody fotonowe odznaczają się dużą precyzją i fotonowy pomiar energii magnonu w punkcie Γ strefy Brillouina jest znacznie dokładniejszy od neutronowego. W pracy [15] badano magnony w NiF_2 , w temperaturze 10°K , jednocześnie metodą neutronową i rozpraszania ramanowskiego, linii 4880 \AA lasera argonowego, dochodząc do wniosku, że metoda fotonowa daje wyniki całkowicie zgodne z uzyskanymi przy pomocy INS. W szczególności daje się dokładnie wyznaczyć przerwa energetyczna E_g pasma magnonowego z p. IV i jego pulap,



Rys. 4. Widmo nieelastycznie rozproszonej na NiF_2 wiązki fotonów lasera argonowego. Skala na osi odciętych podaje stratę energii ΔE_f fotonów. Pierwsze maksimum związane jest z procesem IV, a drugie z procesem V

tzn. energia maksymalna, z p. V (zob. rys. 4). Kształt widma promieniowania rozproszonego dwumagnonowo jest określony głównie przez widmo gęstości stanów magnonowych. Uwzględniając polaryzacje fotonów biorących udział w rozpraszaniu możemy wybierać kierunki w strefie Brillouina, wzdłuż których zbierana jest informacja o magnonach. Dwumagnonowe rozpraszanie neutronów jest czułe na charakter oddziaływania magnon-magnon, ponieważ foton kreuje (w procesie stokesowskim) dwie dewiacje spinowe (dwa magnony) w bezpośredniej wzajemnej bliskości — na dwu sąsiednich węzłach należących do przeciwnych podsieci. Metody fotonowe, w badaniach dielektryków, mogą więc konkurować z metodą neutronową (INS), a nawet ją z niektórymi zagadnień wyprzeć.

Metale grupy $3d$ — żelazowce

Tutaj obecność morza elektronów przewodnictwa prawie uniemożliwia stosowanie metod fotonowych i metoda neutronowa jest bezkonkurencyjna.

Wg teorii pasmowej w metalach tych występują dwa typy wzbudzeń

elektronowych: wzbudzenia jednoelektronowe zwane wzbudzeniami Stonera i magnony [16]. Pojedyncze wzbudzenia magnonowe w metalu FM tworzymy biorąc kombinacje liniowe wzbudzeń Stonera. Stan zawierający jeden magnon o wektorze falowym \vec{q}

$$|\Psi_{\vec{q}}\rangle_{\text{metal}} = \left\{ \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}+\vec{q},\vec{k}} a_{\vec{k}+\vec{q}}^{\dagger} a_{\vec{k}} \right\} |\Psi_0\rangle_{\text{metal}},$$

gdzie a i a^{\dagger} są odpowiednio operatorami anihilacji i kreacji elektronów blochowских o danych wektorach falowych i zwrotach spinów.

Analogicznie w dielektrykach tworzymy stany magnonowe przy pomocy kombinacji liniowych operatorów dewiacji spinowych S_i^- działających w poszczególnych węzłach i sieci kryształu FM:

$$|\Psi_{\vec{q}}\rangle_{\text{dielektryk}} = \left\{ \sum_i b_{\vec{q}i} S_i^- \right\} |\Psi_0\rangle_{\text{dielektryk}}.$$

Wzbudzenia stonerowskie grupują się w pewne pasmo (kontinuum) zlokalizowane w przestrzeni energo-pędu danego kryształu, ale nie wypełniają jej całkowicie. Dla silnych FM-ów metalicznych pasmo to nie styka się z osią pędów, gdyż rozszczepienie Δ podpasm, o przeciwnych zwrotach spinów elektronowych, większe jest od szerokości W tych pasm. Magnony występują w obszarze energii i pędów, w którym wzbudzenia stonerowskie są niemożliwe. Magnony te mają dobrze określoną relację dyspersji. Dla FM-ów jest ona kwadratowa, Dq^2 , w granicy małych q , o ile oczywiście zaniedbamy energię anizotropii krystalomagnetycznej. Teoria pasmowa metali przewiduje, że relacja dyspersji magnonów urywa się dla pewnej wartości q_{gr} i E_{gr} , przy której pograża się w pasmie wzbudzeń stonerowskich. Od dobrych kilku lat trwał wyścig między spektroskopistami neutronowymi pod hasłem: kto pierwszy dotrze, posuwając się po krzywej dyspersji magnonów, do pasma Stonera. Niedawno udało się to Amerykanom, dzięki posiadaniu potężnego reaktora HFIR w Oak Ridge, dla żelaza i niklu. W monoizotopowym kryształe ^{60}Ni zmierzono [17] relację dyspersji w kierunkach [111], [110] i [100]. Okazało się, że dla kierunku [100] $E_{\text{gr}} \approx 100$ meV, zaś dla [111] $E_{\text{gr}} \approx 75$ meV. Krzywa teoretyczna dla kierunku [100] została dopasowana przy założeniu rozszczepienia pasm $\Delta = 570$ meV. W żelazie dla kierunku [100] $E_{\text{gr}} \approx 90$ meV przy $q_{\text{gr}} = 0,65 \text{ \AA}^{-1}$ [18]. Ciekawe, że przy pułapie pasma magnonowego wykryto odstępstwo od prawa D_q^2 w kierunku szybszego wzrostu energii z q a nie odwrotnie, jak poprzednio oczekiwano. Dokładniejsze rachunki teoretyczne powinny uwzględniać wielopasmowość struktury elektronowej metali.

Ziemie rzadkie

Duńczycy i Amerykanie systematycznie eksplorują magnony w ziemiach rzadkich. Ci ostatni stosują monokryształy-próbki o zmienionym składzie izotopowym, np. ^{160}Gd czy ^{153}Dy , aby uniknąć nadmiernej absorpcji neutronów. Magnony w ziemiach rzadkich (lantanowcach) badają przy użyciu dwóch identycznych trójosiowych spektrometrów krystalicznych na reaktorze HFIR

elektronowych: wzbudzenia jednoelektronowe zwane wzbudzeniami Stonera i magnony [16]. Pojedyncze wzbudzenia magnonowe w metalu FM tworzymy biorąc kombinacje liniowe wzbudzeń Stonera. Stan zawierający jeden magnon o wektorze falowym \vec{q}

$$|\Psi_{\vec{q}}\rangle_{\text{metal}} = \left\{ \sum_{\vec{k}} b_{\vec{k}+\vec{q},\vec{k}} a_{\vec{k}+\vec{q}}^{\dagger} a_{\vec{k}} \right\} |\Psi_0\rangle_{\text{metal}},$$

gdzie a i a^{\dagger} są odpowiednio operatorami anihilacji i kreacji elektronów blochowских o danych wektorach falowych i zwrotach spinów.

Analogicznie w dielektrykach tworzymy stany magnonowe przy pomocy kombinacji liniowych operatorów dewiacji spinowych S_i^- działających w poszczególnych węzłach i sieci kryształu FM:

$$|\Psi_{\vec{q}}\rangle_{\text{dielektryk}} = \left\{ \sum_i b_{\vec{q}i} S_i^- \right\} |\Psi_0\rangle_{\text{dielektryk}}.$$

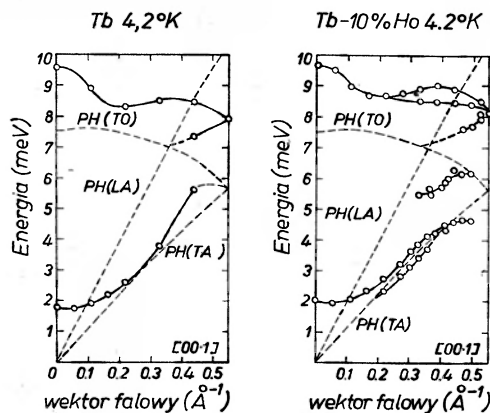
Wzbudzenia stonerowskie grupują się w pewne pasmo (kontinuum) zlokalizowane w przestrzeni energo-pędu danego kryształu, ale nie wypełniają jej całkowicie. Dla silnych FM-ów metalicznych pasmo to nie styka się z osią pędów, gdyż rozszczepienie Δ podpasm, o przeciwnych zwrotach spinów elektronowych, większe jest od szerokości W tych pasm. Magnony występują w obszarze energii i pędów, w którym wzbudzenia stonerowskie są niemożliwe. Magnony te mają dobrze określoną relację dyspersji. Dla FM-ów jest ona kwadratowa, Dq^2 , w granicy małych q , o ile oczywiście zaniedbamy energię anizotropii krystalomagnetycznej. Teoria pasmowa metali przewiduje, że relacja dyspersji magnonów urywa się dla pewnej wartości q_{gr} i E_{gr} , przy której pograża się w pasmie wzbudzeń stonerowskich. Od dobrych kilku lat trwał wyścig między spektroskopistami neutronowymi pod hasłem: kto pierwszy dotrze, posuwając się po krzywej dyspersji magnonów, do pasma Stonera. Niedawno udało się to Amerykanom, dzięki posiadaniu potężnego reaktora HFIR w Oak Ridge, dla żelaza i niklu. W monoizotopowym kryształach ^{60}Ni zmierzono [17] relację dyspersji w kierunkach [111], [110] i [100]. Okazało się, że dla kierunku [100] $E_{\text{gr}} \approx 100$ meV, zaś dla [111] $E_{\text{gr}} \approx 75$ meV. Krzywa teoretyczna dla kierunku [100] została dopasowana przy założeniu rozszczepienia pasm $\Delta = 570$ meV. W żelazie dla kierunku [100] $E_{\text{gr}} \approx 90$ meV przy $q_{\text{gr}} = 0,65 \text{ \AA}^{-1}$ [18]. Ciekawe, że przy pułapie pasma magnonowego wykryto odstępstwo od prawa D_q^2 w kierunku szybszego wzrostu energii z q a nie odwrotnie, jak poprzednio oczekiwano. Dokładniejsze rachunki teoretyczne powinny uwzględnić wielopasmowość struktury elektronowej metali.

Ziemie rzadkie

Duńcy i Amerykanie systematycznie eksplorują magnony w ziemiach rzadkich. Ci ostatni stosują monokryształy-próbki o zmienionym składzie izotopowym, np. ^{160}Gd czy ^{153}Dy , aby uniknąć nadmiernej absorpcji neutronów. Magnony w ziemiach rzadkich (lantanowcach) badają przy użyciu dwóch identycznych trójosiowych spektrometrów krystalicznych na reaktorze HFIR

zbudowanym dla produkcji transuranowców (strumień: $\approx 10^{15}$ neutr./cm²sek). Pomiary te odznaczają się rekordową precyzją, $\pm 0,02$ meV, w określaniu energii sąsiednich punktów relacji dyspersji.

Mechanizm sprzężenia momentów powłok 4f w kryształach lantanowców polega na pośrednictwie elektronów przewodnictwa, które przenoszą od węzła do węzła informacje o kierunku polaryzacji zlokalizowanych momentów poszczególnych atomów [19]. Z tego względu jest to oddziaływanie stosunkowo długi zasięgowe i w hamiltonianie Heisenberga-Diraca występuje wiele całek wymiany, często o różnych znakach. Prowadzi to do osobliwych struktur uporządkowań spinowych i osobliwych przebiegów krzywych dyspersji magno-



Rys. 5. Krzywe dyspersji w kryształach terbu i stopu terbu z holmem. Linie przerywane odpowiadają wzbudzeniom fononowym, linie ciągłe wzbudzeniom magnonowym mierzonym metodą rozpraszania neutronów

nów (zob. rys. 5). Wyraźnie, zwłaszcza w stopach ziem rzadkich, ujawnia się oddziaływanie magnonów z fononami transwersalnymi [25]. Ziemie rzadkie odznaczają się niezwykle dużymi energiami anizotropii krystalomagnetycznej. Związane to jest z wkładem momentu orbitalnego do całkowitego momentu atomów w kryształach. Momenty orbitalne nie są tu wygaszane przez pole krystaliczne.

Neutrony znajdują także zastosowanie do badania rozszczepień podstawowych termów powłoki 4f w paramagnetycznych związkach ziem rzadkich. Rozszczepienia te wymusza pole krystaliczne o symetrii właściwej dla danych węzłów sieci. Jest to jedyna metoda wyznaczania tych rozszczepień, a co za tym idzie i parametrów pola krystalicznego, w związkach metalicznych, gdzie elektrony przewodnictwa nader skutecznie tłumią fotony najczęściej do tego celu stosowane w przypadku dielektryków. Neutrony monoenergetyczne rozpraszane są nieelastycznie i niekoherentnie (z zyskiem lub stratą energii) na pojedynczych atomach lantanowców, czemu towarzyszą przejścia elektronowe między stanami powłoki 4f. Np. [20] w PrBi, o strukturze typu NaCl, dziewięciokrotnie zdegenerowany stan 3H_4 powłoki 4f² prazeodymu rozszczepia się na cztery stany o energiach (względem stanu najniższego): $\Gamma_1 - 0$ meV,

Γ_4 — 5,8 meV, Γ_3 — 9,9 meV i Γ_5 — 17,5 meV. Ostatnie badania siedmiu metalicznych związków prazeodymu wykazały [21], że widmo rozszczepień w polu krystalicznym jest takie, jakie wynika z modelu punktowych ładunków, o wartości — $2e$, umiejscowionych na najbliższych sąsiadach atomu prazeodymu. Jest to fakt zadziwiający, gdyż model ten nie pasuje do sytuacji w nieprzewodnikach, np. w $CeCl_3$, a wydawało się, że powinno być odwrotnie.

Można wyrazić opinię, że metody neutronowe powinny być najbardziej perspektywiczne dla badań wzbudzeń w metalach i stopach, gdzie zawiodą metody fotonowe. Interesujące są badania metali FM-yh domieszkowanych innymi atomami. Domieszkowanie zmienia populacje pasm i wywołuje lokalne zaburzenia rozkładu ładunku i momentu w kryształach. Teoria magnetyzmu metali będzie musiała zdać sprawę z ilościowych zmian, jakie przy tym zachodzą i mogą służyć jako jej sprawdziany. Zmiany te, w skali mikro, są uchwytne jedynie przy użyciu metod neutronowych.

Ciekawostka

Ciekawostką ostatniego okresu jest łowienie ultrazimnych neutronów [23]. Są to neutrony, które mają tak małe prędkości, że nie są w stanie wniknąć do określonych ciał stałych. Dla litego berylu są to prędkości poniżej 6,8 m/sek, zaś dla litej miedzi poniżej 5,7 m/sek. Takie neutrony mogą więc być przechowywane w opróżnionych pojemnikach tak długo, jak na to pozwala ich czas życia ze względu na rozpad $T_{1/2} \approx 12$ minut. Oczywiście ścianki pojemnika muszą mieć mniejszy od jedności współczynnik załamania wiązek neutronowych, czyli dodatnią amplitudę rozpraszania. Spektrometr do wyznaczania czy selekcji energii takich neutronów może być oparty na zasadzie grawitacji. Neutrony o tych prędkościach nie są w stanie wznieść się wyżej niż na parę metrów. Wynika to z równania opisującego zachowanie energii neutronu w polu grawitacji ziemskiej:

$$\frac{1}{2} m_n v_n^2 + m_n g h = \text{const.}$$

Czy te neutrony przydadzą się do badania ciał stałych? nie wiadomo! Można spekulować, że będą oddziaływały ze wzbudzeniami powierzchniowymi kryształów. Przypuszczenie to można oprzeć na analogii do sytuacji w spektrometrii powolnych elektronów. Ostatnio otrzymano [24] energie stanów powierzchniowych kryształu ZnO badając widmo energetyczne elektronów o energii pierwotnej 7500 meV po odbiciu od powierzchni tego kryształu. Głębokość wnikania do kryształu elektronów o tak niskiej energii powinna być tego samego rzędu co w przypadku ultrazimnych neutronów.

Neutronowe metody w Polsce

Ciekawe i pożyteczne jest podanie, jakie badania neutrono-magnetyczne uprawiane są przez ośrodki krajowe. Otóż:

Instytut Badań Jądrowych w Świerku (wraz z kooperantami) zajmuje się

neutronograficznymi badaniami związków uranu i ferrytów, neutronograficznymi badaniami rozkładu momentów magnetycznych w stopach przy użyciu neutronów spolaryzowanych, rozpoczyna neutronowe badania magnonów.

Instytut Fizyki UW rozwija neutronografię z wykorzystaniem techniki pomiaru czasu przelotu neutronów.

Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie (wraz z kooperantami) uprawia neutronowe badania magnonów w kryształach nieprzewodników i metali oraz neutronografię związków międzymetalicznych i wodorotlenków.

Instytut Techniki Jądrowej AGH zajmuje się neutronografią materiałów magnetycznych, głównie tlenków metali przejściowych.

Zainteresowani mogą tam zawsze zasięgnąć bliższych informacji.

Literatura

- [1] B. Buras, *Report IBJ No 1108/II/PS* (1969) i rozdział w *Theory of Condensed Matter*, Vienna 1968.
- [2] K. Sköld, *Nuclear Instrum. Methods*, **63**, 347 (1968).
- [3] H. Mook, *J. Appl. Phys.*, **39**, 447 (1968).
- [4] O. Steinsvoll, *Phys. Letters*, **26A**, 469 (1968); H. Rauch, J. Harms, H. Moldaschl, *Nuclear Instrum. Methods*, **58**, 261 (1968).
- [5] D. J. Breed, *Physica*, **45**, 205 (1969).
- [6] J. Skaylo, G. Shirane, S. A. Friedberg, H. Kobayski, *Phys. Rev.*, **B 2**, 1310 (1970).
- [7] K. Tamura, H. Endo, *Phys. Letters*, **29A**, 52 (1969).
- [8] G. Busch, H. J. Guentherodt, *Phys. Letters*, **27A**, 110 (1968).
- [9] Ju. E. Roginska, Ju. N. Wieniewujew, H. S. Żdanow, *ZETF*, **48**, 1224 (1965).
- [10] F. Bitter, *Sci. Amer.*, **213**, Nr 1, 64 (1965); J. Szpilecki, *Postępy Fizyki*, **19**, 411 (1968).
- [11] P. S. Ancipow, R. A. Woskanian, R. Z. Lewitin, S. Nizieł, W. W. Nitz, R. P. Ozielow, Pak Hwan, O. S. Szafran, *Preprint ZIBJ, No P14-4548*, Dubna 1969.
- [12] C. Stassis, C. G. Shull, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1146 (1970).
- [13] P. W. Palmberg, R. E. De Wames, L. A. Vredevoe, *Phys. Rev. Letters*, **21**, 682 (1968).
- [14] A. Wanic, *Postępy Fizyki*, **16**, 85 (1965), *Report IFJ No 598/PS*.
- [15] M. T. Hutchings, M. F. Thorpe, R. J. Birgenau, P. A. Fleury, H. J. Guggenheim, *Phys. Rev.*, **B 2**, 1362 (1970).
- [16] J. Morkowski, Wykład na VI Szkole Zimowej Fizyki Teoretycznej w Karpaczu opublikowany w zbiorze pt. *Lectures*, Wrocław 1969.
- [17] H. A. Mook, *J. Appl. Phys.*, **40**, 1450 (1969).
- [18] E. D. Thompson, H. A. Mook, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1227 (1970).
- [19] A. Kowalska, *Materiały Jesiennej Szkoły Fizyki Ciała Stałego*, Modlnica 1968, Zeszyt I, *Report IFJ No 669/PS*.
- [20] R. J. Birgenau, E. Bucher, L. Passel, *J. Appl. Phys.*, **41**, 900 (1970).
- [21] K. C. Turberfield, L. Passel, R. J. Birgenau, E. Buckner, *Phys. Rev. Letters*, **25**, 752 (1970).
- [22] C. Stassis, *Phys. Rev. Letters*, **24**, 1415 (1970).
- [23] L. W. Troszew, B. N. Dworieckij, A. M. Demidow, W. I. Łuszczikow, Ju. A. Panin, Ju. N. Pokotilowski, A. W. Strielkow, F. L. Szapiro, *Preprint ZIBJ, No P3-5392*, Dubna 1970.
- [24] H. Ibach, *Phys. Rev. Letters*, **24**, 1416 (1970).
- [25] M. Nielsen, H. Bjerrum Møller, A. R. Mackintosh, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1174 (1970).

Stanisław K. Hoffmann

Instytut Fizyki PAN
Zakład Radiospektroskopii
Poznań

Spektroskopia jądrowego rezonansu kwadrupolowego — NQR II. Zastosowanie jądrowego rezonansu kwadrupolowego do badań ciała stałego *

Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. II. Application to Solid State Study

Abstract: This paper is a review article. Physical and chemical applications of nuclear quadrupole resonance is described.

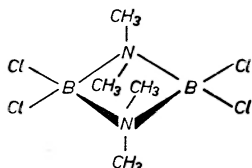
Od czasu odkrycia NQR przez Dehmelta i Krügera [1] w 1950 r., jądrowy rezonans kwadrupolowy stał się samodzielną dziedziną badawczą i jest obecnie stosowany w badaniach ciała stałego. Poniżej podany zostanie przegląd możliwości badawczych i zakres zastosowań jądrowego rezonansu kwadrupolowego.

1. Badanie struktury krystalicznej

Fakt, że efekty krystaliczne mogą wywoływać przesunięcia częstości NQR komplikuje analizę widma pod względem chemicznym, lecz jednocześnie pozwala na zastosowanie NQR jako metody pomocniczej do strukturalnych metod dyfrakcyjnych, pozwalającej na wykrycie subtelności budowy strukturalnej i molekularnej. W sprzyjających wypadkach na podstawie widma NQR można wyznaczyć orientację molekuł i grupę przestrzenną kryształu. Np. z badań rentgenowskich kryształu $[\text{BCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ wynika, że komórka elementarna zawiera dwie molekuly i należy do grupy przestrzennej C 2/m, tzn. molekuly mają osie podwójne prostopadłe do płaszczyzny zwierciadlanej. Jeżeli przyjmiemy, że molekuly zawierają czteroczłonowe pierścienie B N B N (rys. 1), to możliwe są trzy położenia płaszczyzny zwierciadlanej i osi podwójnych

* Część I powyższego artykułu ukazała się w *Postęпах Fizyki*, **23,7** (1972).

prostopadłych do niej. Płaszczyzna ta może być utworzona przez pierścień B N B N, przez dwie grupy $N(CH_3)_2$ lub przez dwie grupy BCl_2 . Z pierwszych dwu możliwości wynika jednoskładnikowe widmo NQR jądra ^{35}Cl , a z ostatniej widmo dwuskładnikowe. Ponieważ obserwuje się dwa sygnały NQR, przy 21,478 MHz i przy 21,634 MHz w 77°K, więc wynika stąd jednoznacznie, że oś dwukrotna jest prostopadła do płaszczyzny dwu grup BCl_2 i równoległa do osi b tego jednoskośnego kryształu.



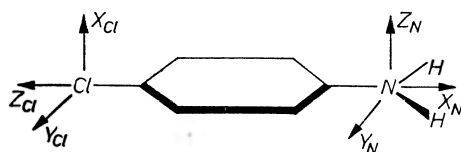
Rys. 1. Molekuła $[BCl_2N(CH_3)_2]_2$

Szeregu cennych informacji dostarcza również badanie NQR w kryształach, których parametry strukturalne nie są znane z innych badań. Na podstawie widma NQR monokryształów i anizotropii tego widma w polu w. cz. można wyznaczyć:

- ilość nierównoważnych molekuł w komórce elementarnej,
- orientację tych molekuł względem siebie,
- symetrię molekuły w kryształach.

Ilość nierównoważnych molekuł w kryształach wynika bezpośrednio z multipletowości widma NQR. Np. w kryształach C_2HOCl_3 widmo NQR jądra ^{35}Cl składa się z sześciu linii o częstościach 32.1, 32.9 MHz oraz 38.3, 38.5, 39.1, 39.4 MHz, z czego wynika, że w komórce elementarnej istnieją dwie nierównoważne molekuły. Podczas badania anizotropii widma NQR w polu w. cz., przy obrocie kryształu w cewce obwodu rezonansowego superregeneratory zmianom ulega intensywność widma. Z teorii wynika, że maksymalną intensywność ma linia NQR, gdy pole w. cz. jest prostopadłe do kierunku kwantowania z , tzn. do kierunku symetrii pola krystalicznego, a minimalną, gdy pole w. cz. jest do tego kierunku równoległe [2]. Jednakże badanie anizotropii intensywności widma jest w praktyce dość trudne i dlatego na ogół dla dokładnych badań stosuje się obserwację NQR monokryształu w słabym polu magnetycznym rzędu 10 mT wytworzonym przez cewki Helmholtza. W wyniku działania tego pola magnetycznego następuje rozszczepienie dwukrotnie zdegenerowanych poziomów energetycznych na dublety, przy czym wielkość rozszczepienia tych dubletów zależy od kąta między polem magnetycznym a kierunkiem osi symetrii gradientu pola q_{zz} . Teorię tego zeemanowskiego rozszczepienia można znaleźć w monografii Dasa i Hahna [2]. Ponadto zwiększona ilość przejść rezonansowych w efekcie Zeemana pozwala na obliczenie parametru asymetrii η oraz na określenie w przypadku $\eta \neq 0$ kierunków głównych q_{xx} i q_{yy} ($q_{yy} > q_{xx}$).

Przykładem kryształu o nie znanej strukturze, dla którego wykonano strukturalne badania NQR, może być parachloroanilina $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cl}$. Budowę molekuly tego związku przedstawia rys. 2. Można oczekiwać, że gradient pola



Rys. 2. Molekuła *p*-chloroaniliny. Zaznaczono kierunki główne tensorów gradientu pola krystalicznego przy jądrach ^{35}Cl i ^{14}N

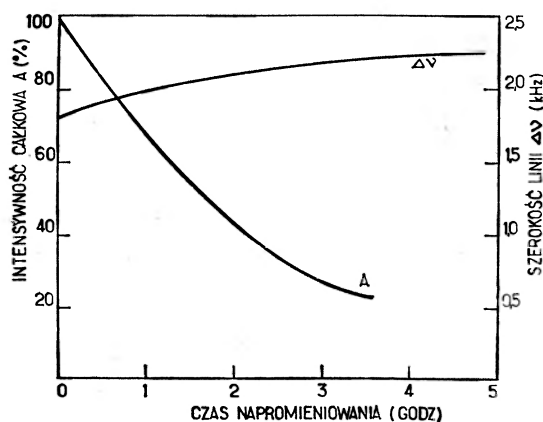
w miejscu jądra ^{35}Cl nie będzie miał symetrii osiowej, co związane jest ze strukturą elektronową pierścienia benzenowego, a osie głównego tensora tego gradientu można przewidzieć następująco: oś z (q_{zz}) wzdłuż wiązania C-Cl, oś x prostopadła do pierścienia benzenowego, a oś y prostopadła do tych dwu osi. Stąd doświadczalne wyznaczenie kierunków osi z i x pozwala na wyznaczenie położenia molekuly w kryształach. NQR ^{35}Cl w słabym polu magnetycznym badał w tym związku Meal [3]. Widmo NQR proszku składa się tutaj z jednej linii o częstości 34,146 MHz (77°K), co oznacza, że wszystkie molekuly w komórce elementarnej są równoważne chemicznie. Widmo monokryształu w polu magnetycznym zawiera dwa dublety o równej intensywności, co oznacza, że w komórce elementarnej mamy dwie grupy molekuly zajmujących miejsca fizycznie nierównoważne (różnie zorientowane), przy czym miejsca te są równo obsadzone. Z analizy anizotropii rozszczepień wynika, że osie z tych molekuly tworzą z sobą kąt 79° , a parametr asymetrii wynosi $\eta = 0,05$. Wyznaczone, względne kierunki osi z i y pozwalają na jednoznaczne wyznaczenie położenia molekuly *p*-chloroaniliny względem siebie. W molekule takiej atomy chloru i azotu leżą w płaszczyźnie pierścienia benzenowego. Położenie atomów wodoru w grupie NH_2 nie jest znane; mogą one leżeć w innej płaszczyźnie. Rozstrzygnęły to badania widm zeemanowskich N R jądra ^{14}N w powyższym związku [4]. Widmo NQR ^{14}N składa się z dwu linii $\nu_+ = 3,338$ MHz i $\nu_- = 2,837$ MHz, co wynika stąd, że spin jądra azotu wynosi $I = 1$, przy czym parametr asymetrii wynosił $\eta = 0,24$ (77°K). Badanie anizotropii rozszczepienia zeemanowskiego dubletów pozwoliło na wyznaczenie osi głównych tensora gradientu pola elektrycznego przy jądrze azotu. Znalezione osie główne zaznaczono na rys. 2. Jak widać, takie ustalenie położenia osi względem pierścienia benzenowego wskazuje, że atomy wodoru grupy NH_2 leżą w płaszczyźnie tego pierścienia.

Inną metodą pozwalającą na dość dobre przybliżenie budowy kryształu na podstawie analizy widma NQR jest metoda polegająca na obliczeniu wartości głównych i wyznaczeniu kierunków głównych tensora gradientu pola krystalicznego na podstawie przyjętego modelu budowy kryształu. Tak obliczone wartości porównuje się z wielkościami uzyskanymi z pomiaru częstości rezonansowej widma NQR, a zgodność między tymi wielkościami świadczy o po-

prawności przyjętego modelu. Postępowanie takie jest możliwe tylko w przypadku prostych kryształów jonowych. Analizę taką przeprowadzono np. dla NaClO_3 i NaBrO_3 [5].

2. Badanie defektów struktury krystalicznej

Wszelkiego rodzaju niedoskonałości budowy krystalicznej jak dyslokacje, defekty punktowe itp. wywierają wpływ na widmo NQR. Wpływ ten wynika z zaburzenia pola elektrycznego kryształu w otoczeniu defektu, w wyniku czego badane jądro, położone w pobliżu tego defektu, znajduje się w polu elektrycznym o innym gradiencie niż jądra pozostałe. Ponieważ zmiany gradientu pola wywołane defektami są duże, więc dla jąder położonych najbliżej defektu przesunięcie częstości rezonansowej jest znaczne i przekracza szerokość linii rezonansowej NQR. Z tego powodu jądra te nie dają wkładu w obserwowaną linię rezonansową. Dla jąder położonych nieco dalej od defektu, przesunięcia częstości rezonansowej są mniejsze, co przejawia się poszerzeniem linii rezonansowej. Tak więc wynikiem istnienia defektów struktury krystalicznej jest obniżenie intensywności sygnału NQR i poszerzenie linii rezonansowej. W celu zbadania tej zależności przeprowadzono szereg badań NQR kryształów napromieniowanych promieniowaniem β i γ lub strumieniem neutronów. Przykładem wpływu napromieniowania na kryształ KClO_3 jest wynik badań przedstawiony na rys. 3, gdzie podano zmiany intensywności i szerokości

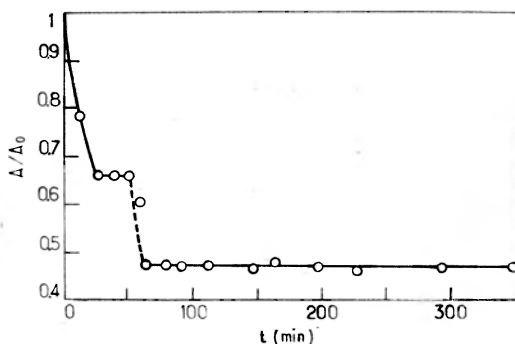


Rys. 3. Zależność intensywności i szerokości linii NQR ^{35}Cl w KClO_3 od czasu napromieniowania promieniowaniem rentgenowskim

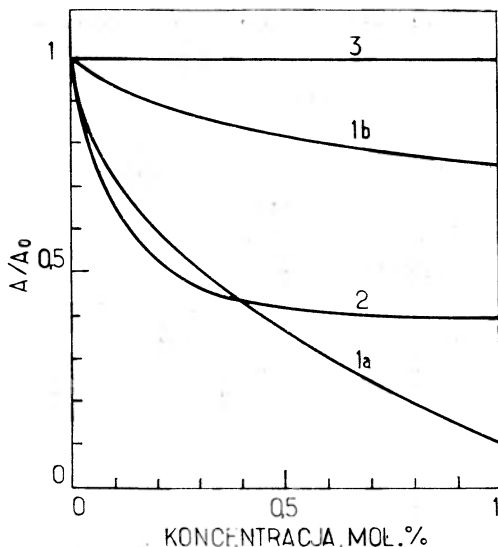
linii NQR po napromieniowaniu promieniowaniem rentgenowskim (50 kV) [6]. Z kryształu krzywych zmian intensywności i szerokości linii NQR w funkcji czasu napromieniowania można wnioskować o mechanizmie destrukcyjnego działania promieniowania na strukturę krystaliczną, a w przypadku kryszta-

łów np. molekularnych, o jego wpływie na strukturę molekuł i układ wiązań chemicznych.

Nie zawsze intensywność linii NQR maleje monotonicznie w wyniku napromieniowania. Interesującym przykładem wpływu promieniowania rentgenowskiego na widmo NQR są badania chloropikryny — Cl_3CNO_2 , wyniki których przedstawiono na rys. 4 [7]. Jak widać, proces radiolizy w tym związku



Rys. 4. Zmiana amplitudy sygnału NQR ^{35}Cl w chloropikrynie w zależności od czasu napromieniowania



Rys. 5. Zależność amplitudy sygnału NQR od koncentracji domieszek w *p*-dwbromobenzenie. 1 — rozpuszczalność całkowita: a) molekula domieszkowa większa od macierzystej, b) molekula domieszkowa mniejsza od macierzystej; 2 — rozpuszczalność ograniczona, 3 — brak rozpuszczalności

przebiega etapami, co związane jest z mechanizmem procesu i strukturą krystaliczną zawierającą określoną liczbę wolnych miejsc, gdzie mogą gromadzić się produkty radiolizy. Na podstawie powyższego przebiegu dokonano oceny

rozmiarów bloków krystalicznych i określono procentową zawartość wolnych miejsc w kryształach chloropikryny.

Również tworzenie stałych roztworów ma wpływ na widmo NQR. Jednakże tutaj w przeciwieństwie do defektów krystalicznych molekuly domieszki są izomorficzne z molekułami macierzystego kryształu (lub prawie izomorficzne) i stąd zaburzenia gradientu pola krystalicznego nie są zbyt duże. Dlatego dla stałego roztworu obserwuje się spadek amplitudy i wzrost szerokości linii NQR, najczęściej z zachowaniem stałej wartości intensywności całkowitej linii. Obserwuje się trzy typy zależności amplitudy A sygnału od koncentracji domieszki [8], przedstawione na rys. 5.

NQR pozwala również na badanie kryształów zawierających pewien stopień nieuporządkowania. Są to np. kryształy typu $C_6Cl_nBr_{6-n}$ itp. wykazujące nieuporządkowanie struktury typu polimerowego, co przejawia się w widmach NQR jako poszerzenie linii rezonansowej, niekiedy związane z pojawieniem się asymetrii tej linii [9]. Wielkość poszerzenia linii świadczy o stopniu nieuporządkowania, a kształt linii o charakterze tego nieuporządkowania.

Wpływ na widmo NQR ma również obróbka termiczna i mechaniczna próbki [8, 10]. Wywołują one naprężenia w próbce i lokalne zmiany gradientu pola krystalicznego rozszerzając linię rezonansową NQR.

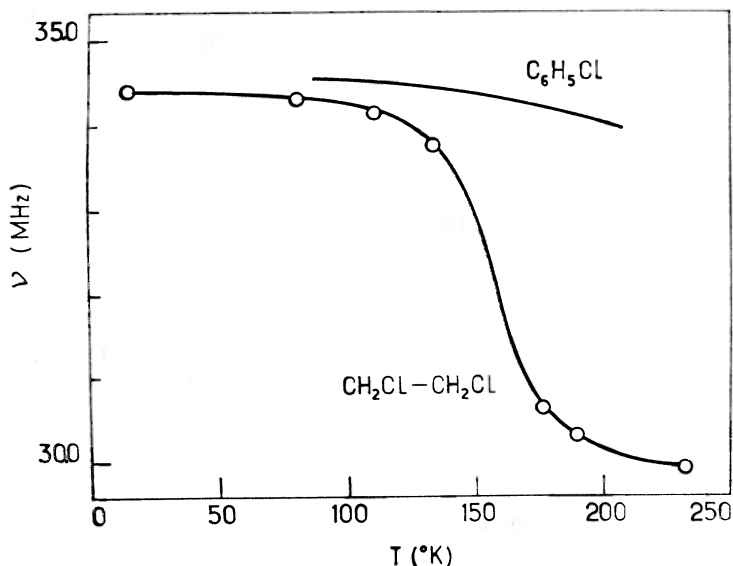
3. Badanie dynamiki sieci krystalicznej

Ruchy termiczne molekuł lub grup molekularnych w bardzo poważny sposób wpływają na obraz i położenie widma NQR. Ich wpływ przejawia się w zmianach szerokości oraz częstości linii rezonansowej NQR. Drgania cieplne ograniczają czas życia jądra na wzbudzonym poziomie energii kwadrupolowej, a więc określają naturalną szerokość linii NQR. Ponadto wywołują one, analogicznie jak defekty i naprężenia, dodatkowy rozrzut wartości gradientu pola krystalicznego, co powoduje poszerzenie linii rezonansowej.

Niektóre, specyficzne ruchy grup molekularnych zawierających rezonujące jądra, np. „rotacja hamowana“ grup OC_2 , również silnie wpływają na szerokość linii NQR. Wpływ rotacji hamowanej na widma NQR zależy od częstości rotacji grupy molekularnej $\nu_{rot} = 1/\tau$, gdzie τ jest czasem przeskoku atomu między położeniami równowagi. Gdy częstość rotacji hamowanej $1/\tau$ jest dużo mniejsza niż częstość rezonansu kwadrupolowego, tzn. $\nu_{rot} \ll \nu_Q$, wówczas przeskoki atomów między położeniami równowagi odbywają się rzadko i przejścia rezonansowe NQR mogą zachodzić, gdy układ znajduje się w stanie równowagi stałej. Jednakże w wyniku tych rzadkich przeskoków następuje poszerzenie linii rezonansowej o wielkość rzędu $1/\tau$ [11]. Gdy częstość rotacji hamowanej jest dużo większa od częstości rezonansu kwadrupolowego: $\nu_{rot} \gg \nu_Q$, wówczas na skutek szybkich przeskoków atomów następuje uśrednienie gradientu pola elektrycznego przy jądrze. Jądro „czuje“ wówczas średnią wartość gradientu pola z wszystkich położen, w których znajdował się atom.

Wartość ta zależy ponadto od kąta rotacji, tzn. kąta, jaki tworzy np. kierunek wiązania C-Cl przy rotacji grupy CCl_3 z osią rotacji. W tym przypadku występuje obniżenie częstości rezonansowej. W obszarze pośrednim $\nu_{\text{rot}} \approx \nu_Q$ i wówczas w wyniku uruchomienia szybkiej rotacji linia rezonansowa ulega znacznemu poszerzeniu i na ogół nie jest obserwowana.

Przykładem wpływu rotacji na widmo NQR mogą być wyniki badania NQR jądra ^{35}Cl w dwuchloroetanie [12], przedstawione na rys. 6. Na rysunku tym widać charakterystyczną zmianę częstości rezonansowej w wyniku uruchomienia szybkiej rotacji grup CH_2Cl .



Rys. 6. Zmiana częstości NQR jądra ^{35}Cl w $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ wywołana rotacją hamowaną. Dla porównania pokazano zmianę częstości rezonansowej w chloroetanie, gdzie to zjawisko nie zachodzi

Interesujący przypadek wpływu drgań molekuł na kształt linii NQR odkrył Livingston [13] w BCl_3 . Okazało się, że linia NQR ^{35}Cl jest w tym związku słabo rozszczepionym dubletem ($\Delta\nu = 2,8$ kHz). Dane o strukturze krystalicznej BCl_3 wykluczają pochodzenie tego rozszczepienia od nierównoważnych położenia molekuł w komórce elementarnej, jak również od oddziaływania dipol-dipol. Rozszczepienie to wyjaśniono wewnętrznymi drganiami w molekułach. Ruchy atomu boru okazują się różne w molekułach $^{10}\text{BCl}_3$ i $^{11}\text{BCl}_3$, a obliczenia potwierdzają wielkość obserwowanego rozszczepienia [14]. Potwierdza to również obserwowany stosunek intensywności składowych dubletu. Atom ^{10}B wykonuje szybsze ruchy, stąd częstość rezonansowa $^{10}\text{BCl}_3$ winna być niższa, a linia rezonansowa winna być słabsza ze względu na niższą abudancję ^{10}B .

Oprócz rotacji hamowanej na częstość rezonansową NQR wpływają inne ruchy molekuł w sieci krystalicznej takie, jak: drgania torsyjne, drgania

wewnątrzcząsteczkowe w molekułach wieloatomowych, ruchy translacyjne molekuł czy ciepłe fale akustyczne. Powyższe ruchy termiczne powodują, że częstość NQR zależy od temperatury, przy czym okazało się, że większość ciał charakteryzuje się zależnością częstości rezonansowej od temperatury mającą w przybliżeniu ten sam rząd wielkości wynoszący:

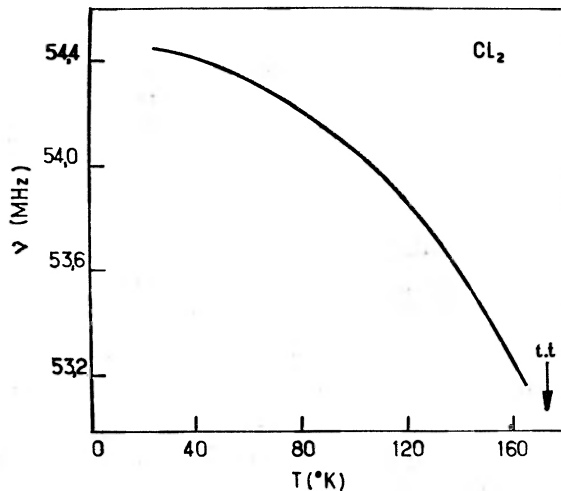
$$1/\nu(d\nu/dT) \approx 10^{-4} \text{ deg}^{-1},$$

tzn. podwyższenie temperatury próbki o 1°C odpowiada zwykle zmniejszeniu częstości o około 0,01%.

Teorię tej zależności, przy uwzględnieniu tylko drgań torsyjnych molekuł, podał Bayer [15]. Potraktował on molekuły jako kwantowe oscylatory harmoniczne, których drgania torsyjne prowadzą do uśrednienia gradientu pola elektrycznego widzianego przez rezonujące jądra. Uśrednienie to ma miejsce, ponieważ częstość drgań torsyjnych znacznie przekracza wartości częstości rezonansowych NQR i jest rzędu 10^{12} Hz, co wynika, np. z badań rozpraszania ramanowskiego. Teoria Bayera prowadzi do zależności

$$\nu(T) = \nu_0 \left\{ 1 - \frac{3}{2} \sum_i \frac{\hbar}{\omega_i B_i} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right) - 1} \right] \right\}, \quad (1)$$

gdzie ν_0 jest częstością rezonansową dla siatki sztywnej, ω_i — częstością i -tego rodzaju drgań, a B_i odpowiednim momentem bezwładności molekuły. Porównanie tej teorii z doświadczeniem wskazuje na wyraźną rozbieżność wyników



Rys. 7. Zależność częstości rezonansowej NQR jądra ^{35}Cl w Cl_2 od temperatury

doświadczalnych i przewidywań teoretycznych. Poprawę zgodności uzyskano przez uwzględnienie innych rodzajów drgań [16, 17]. Ponieważ teoria daje zależność częstości rezonansowej od częstości drgań molekuł i ich momentów

bezwładności, więc badanie zależności częstości rezonansowej od temperatury pozwala na wyznaczenie tych wielkości i stanowi dobrą metodę badania dynamiki sieci krystalicznej. Klasyczny przebieg zależności częstości NQR od temperatury pokazuje rys. 7. Okazało się jednakże, że dla niektórych ciał stałych obserwuje się wzrost częstości rezonansowej NQR przy wzroście temperatury. Wykazano, że może to być związane z istnieniem silnych oddziaływań wymiennych w badanej próbce lub może być wynikiem zrywania wiązań π wywołanego drganiem wiązań, co ma miejsce np. w związkach koordynacyjnych typu K_2XCl , gdzie $X = W, Re, Ir$ lub Pt [18].

Z powodu silnej zależności częstości NQR od temperatury istnienie nawet niewielkiego gradientu temperatury w próbce prowadzi do poszerzenia linii rezonansowej. O wielkości tego efektu może świadczyć fakt, że przy obserwacji NQR w monokryształach $NaClO_3$ i $KClO_3$, gdzie linie rezonansowe są bardzo wąskie, zauważono poszerzenie linii po chwilowym potrzymaniu monokryształu w ręce.

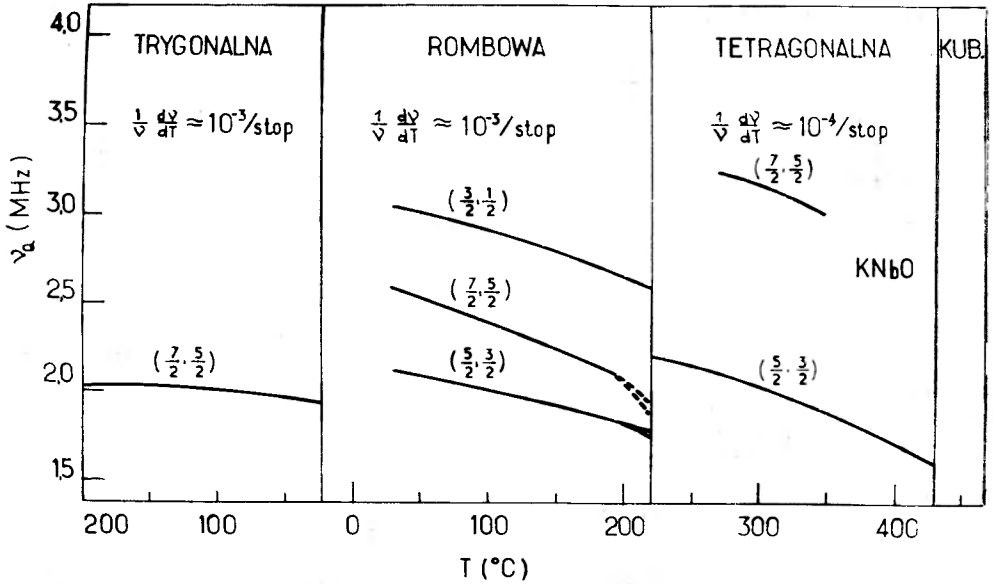
4. Badanie przejść fazowych

NQR jest bardzo czuły nawet na niewielkie zmiany otoczenia rezonujących jąder i dlatego jest cenną metodą przy badaniu przejść fazowych w ciałach stałych. Wpływ przejścia fazowego na widmo NQR zależy od rodzaju przejścia i związanej z tym wielkości zmian struktury krystalicznej. W ogólności wpływ ten może przejawiać się w:

- skokowej zmianie częstości rezonansowej w punkcie przejścia,
- zmianie współczynnika temperaturowego częstości,
- zmianie multipletowości widma.

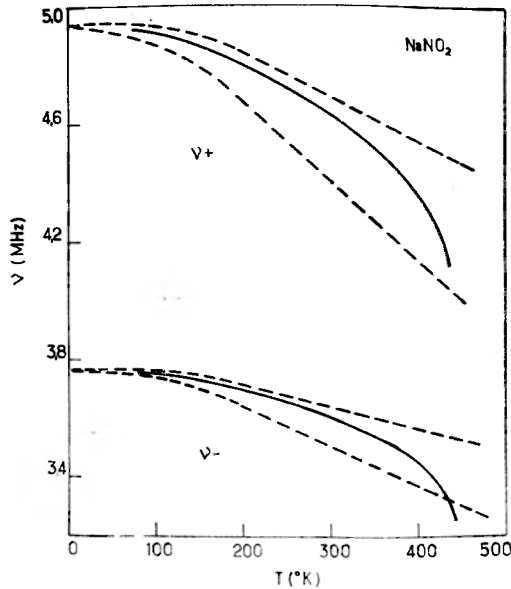
Jeżeli mamy przejście fazowe I rodzaju, wówczas w wyniku znacznych zmian struktury krystalicznej następuje skok częstości rezonansowej. Przykładem takich zmian może być kryształ $KNbO_3$ doznający przejść fazowych, połączonych ze zmianami wymiarów i kształtu komórki elementarnej, w trzech temperaturach. Badanie NQR jądra ^{93}Nb , o spinie $I = 9/2$, w tym związku wykazało istnienie skoków częstości rezonansowej w punktach przejść (rys. 8) [19]. Jak widać z rysunku, przy wzroście symetrii komórki elementarnej maleje symetria otoczenia atomów niobu, gdyż rośnie gradient pola krystalicznego, a z nim częstość rezonansowa. Jednakże na ogół obserwuje się zjawisko przeciwne, tzn. wzrostowi symetrii komórki elementarnej towarzyszy wzrost symetrii pola krystalicznego, a stąd spadek częstości rezonansowej (np. przejście fazowe w KIO_3 w $T = 212^\circ C$; rys. 11).

Jeżeli w punkcie przejścia fazowego następuje zmiana charakteru lub częstości drgań termicznych molekuł, wówczas zmienia się również zależność częstości rezonansowej od temperatury, co przejawia się w zmianie wartości współczynnika temperaturowego częstości. Widać to również z rys. 8, gdzie podano wartości współczynników temperaturowych częstości dla różnych faz



Rys. 8. Zmiany częstotliwości rezonansowej NQR ^{93}Nb w KNbO_3 w funkcji temperatury. Przy przejściach fazowych mają miejsce skoki częstotliwości rezonansowych oraz zmiany współczynnika $1/\nu(d\nu/dT)$, którego wartości zaznaczono na rysunku

krystalicznych oraz z rys. 11. W pobliżu punktu przejścia fazowego obserwuje się niekiedy odchylenie przebiegu zmian ν_Q z temperaturą od przewidywań teoretycznych. Np. w szeregu ferroelektryków przy zbliżaniu się do punktu

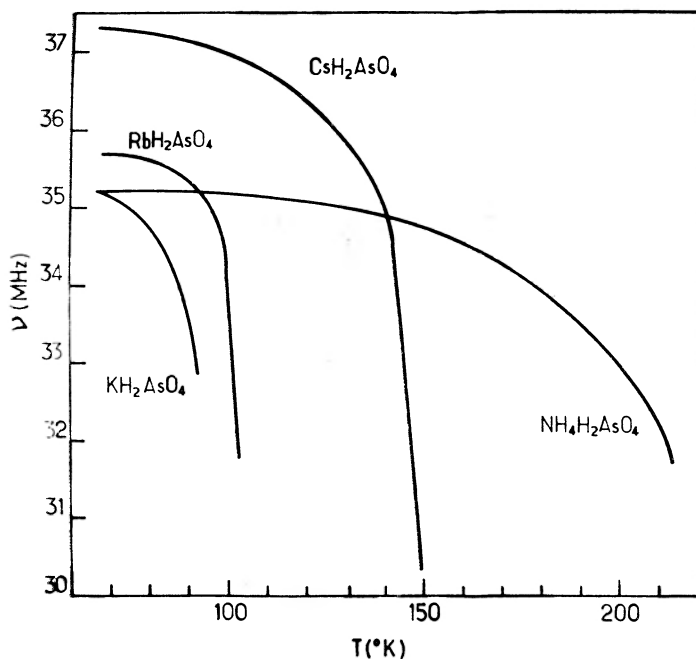


Rys. 9. Zależność częstotliwości NQR ^{14}N w NaNO_2 od temperatury. Liniami przerywanymi przedstawiono przebiegi zgodne z teorią Bayera

Curie następuje odchylenie przebiegu funkcji $\nu(T)$ od klasycznej zależności [16]:

$$\nu_Q = \nu_0 \left(1 - bT + \frac{c}{T} \right). \quad (2)$$

Odchylenie takie ma miejsce np. dla NQR ^{14}N w NaNO_2 [20] (rys. 9) oraz dla NQR ^{75}As w ferroelektrykach typu KH_2PO_4 [21] (rys. 10). Na rysunkach tych liniami przerywanymi przedstawiono klasyczne zależności $\nu(T)$ wg teorii Bayera. Okazuje się, że w tym przypadku odchylenie od prawidłowego przebiegu można powiązać z deformacją otoczenia rezonującego jądra wynikającą z pojawiania się polaryzacji spontanicznej komórki elementarnej [17].



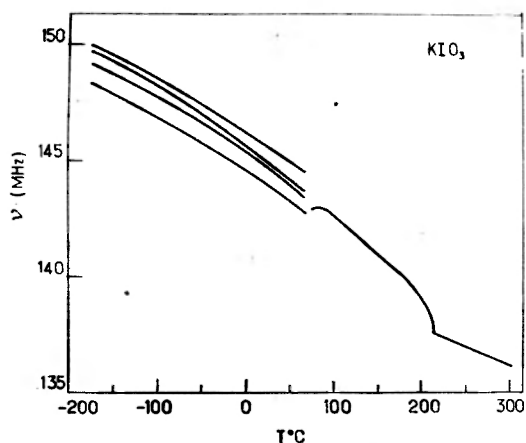
Rys. 10. Zależność częstości NQR ^{75}As od temperatury w ferroelektrykach typu KH_2AsO_4 .

Podczas przejścia fazowego może również nastąpić zmiana multipletowości widma. Zmianę taką obserwuje się np. dla NQR ^{127}I w KIO_3 [22], gdzie przy przejściu fazowym w $T = 70^\circ\text{C}$ cztery linie rezonansowe zlewają się w jedną (rys. 11), co oznacza, że cztery nierównoważne położenia atomów jodu stają się równoważnymi w temperaturach wyższych od 70°C .

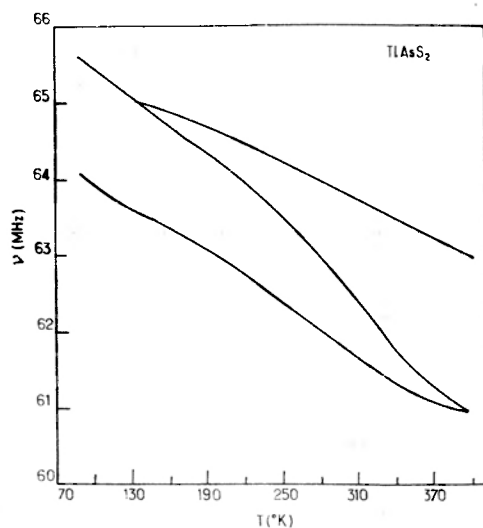
Bardzo ciekawą zmianę multipletowości widma zaobserwowano przy badaniu NQR ^{75}As w TlAsSe_2 [23] (rys. 12). Z rysunku 12 widać, że multipletowość widma jest inna w temperaturze ciekłego azotu niż w temperaturze pokojowej. Poniżej $T = 153^\circ\text{K}$ widmo wskazuje na istnienie dwóch nierównoważnych położenia atomów arsenu w kryształach. W obszarze 153°K występuje przejście fazowe z pojawieniem się trzeciego nierównoważnego położenia As. Ponadto

w zakresie temperatur $T = 393\text{--}410^\circ\text{K}$ występuje zlanie się dwu linii o niższej częstotliwości związane z drugim przejściem fazowym.

NQR pozwala również na obserwację stanów przedprzejściowych, tj. tworzenia się zarodków następnej fazy w fazie istniejącej. Grieczyskin



Rys. 11. Zależność częstotliwości rezonansowej NQR ^{127}I w KIO_3 od temperatury



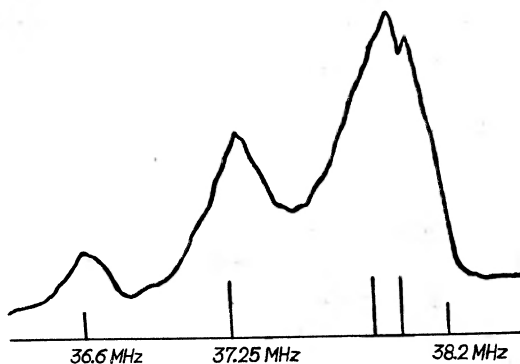
Rys. 12. Zależność częstotliwości NQR jądra ^{75}As w TIAsSe_2 od temperatury

w swojej pracy [24] dokładniej rozwinął teorię zależności intensywności linii NQR od temperatury przy zbliżaniu się do punktu przejścia, gdy mają miejsce fluktuacje „heterofazowe”. Na podstawie otrzymanych rezultatów można ocenić wielkość barier potencjalnych dla danego przejścia fazowego.

Należy podkreślić, że w otoczeniu wszystkich przejść fazowych linie rezonansowe NQR ulegają poszerzeniu ze względu na zmianę warunków, w których zachodzą ruchy molekuł. Spowodowany tym spadek intensywności linii niejednokrotnie nie pozwala obserwować NQR w tym obszarze.

5. Badanie polimerów, metali i stopów

Jądrowy rezonans kwadrupolowy znalazł również zastosowanie do badania polimerów. Cechą charakterystyczną NQR w tych związkach są znaczne szerokości linii związane ze statystycznym rozkładem elementów łańcucha polimerowego. Znając częstości NQR jąder monomerów tworzących łańcuch, można obserwować zmiany częstości w miarę wzrostu długości łańcucha. Okazuje się przy tym, że wzrost stopnia polimeryzacji prowadzi do wzrostu częstości NQR, przy czym relacja między tymi wielkościami okazała się funkcją liniową [25]. Przy obserwacji NQR jądra ^{35}Cl w polichloroku winylidenu [25] otrzymano widmo absorpcyjne przedstawione na rys. 13. Jak widać z tego



Rys. 13. Widmo NQR jądra ^{35}Cl w polichloroku winylidenu

rysunku, multipletowość widma wynosi sześć, przy czym ze stosunku intensywności składowych wynika, że pojedynczy fragment łańcucha zawiera osiem atomów chloru. Powiązanie tej informacji z wielkościami obserwowanych rozszczepień między składowymi widma pozwala na określenie budowy takiego łańcucha. Informacja uzyskana z widm NQR polimerów o ich strukturze może być znacznie bogatsza, jeżeli przeprowadzi się analizę zmiany kształtu linii i czasów relaksacji w funkcji temperatury. Pozwala to wyciągnąć wnioski o charakterze i stopniu uporządkowania kryształów polimerowych oraz o typie drgań cieplnych molekuł polimeru.

Badanie jądrowego oddziaływania kwadrupolowego w metalach i stopach jest doskonałym narzędziem do badania stanu metalicznej materii. Pozwala praktycznie na rozróżnienie między „zupełnie“ uporządkowanymi metalami i stopami (związkami metalicznymi) a nieuporządkowanymi metalami i sto-

pami z zanieczyszczeniami, naprężeniami i dyslokacjami. Przeglądu badań NQR w tych związkach dokonał Rowland [26]. Cechą charakterystyczną NQR w metalach i stopach jest duża szerokość linii rezonansowej i niskie częstotliwości rezonansowe, tzn. najniższe częstotliwości z zakresu częstotliwości rezonansowych danego jądra. Stan metaliczny warunkuje również sposób przygotowywania próbek do badań. Np. badając NQR jąder $^{69,71}\text{Ga}$ próbkę spreparowano przez zmieszanie stopionego galu z olejem mineralnym, po czym mieszaninę zamrożono. Ze względu na trudności doświadczalne, badania metali i stopów metodą NQR zaczynają się dopiero rozwijać. Wyniki tych badań dadzą niewątpliwie szereg informacji o krystalicznych polach elektrycznych i roli elektronów przewodnictwa w strukturach metalicznych.

6. Jądrowy rezonans kwadrupolowy a wiązanie chemiczne

Wielkość gradientu pola krystalicznego przy danym jądrze zależy od rozkładu ładunków w jego pobliżu. Nie ma dotąd ścisłej teorii, która wiązałaby wielkość gradientu pola q z rozkładem gęstości elektronowej wokół badanego jądra. Dlatego przy interpretacji danych doświadczalnych otrzymanych metodą NQR stosowane są półempiryczne zależności wyprowadzone przez Gordy [27], Townesa i Dailey [28].

Gradient pola elektrycznego przy sferycznym rozkładzie ładunków równy jest zeru. Z tego powodu zamknięte powłoki elektronowe jonów i walencyjne elektrony s nie wpływają na widmo NQR, o ile nie występują efekty polaryzacyjne, zaburzające ich sferyczną symetrię. Elektrony niesferycznych powłok d i f mają małą gęstość ładunku w pobliżu jądra i dlatego ich wpływ jest znacznie mniejszy niż elektronów z powłoki p . Można zatem powiedzieć, że główny wkład w oddziaływanie kwadrupolowe dają walencyjne elektrony p [28]. Dlatego stałe oddziaływania kwadrupolowego eQq i częstotliwości rezonansowe NQR można interpretować w powiązaniu z rozkładem gęstości elektronów p i stosować je do wyznaczania tej gęstości.

Jeżeli i oznacza stopień jonowości wiązania chemicznego, jakim związany jest atom rezonujący w molekule, to:

$$(eQq) = -(1-i)(eQq)_0, \quad (3)$$

gdzie $(eQq)_0$ jest stałą sprzężenia kwadrupolowego swobodnego atomu. Widać stąd, że wzrost jonowości wiązania powoduje zmniejszenie się stałej sprzężenia kwadrupolowego, a więc obniżenie częstotliwości rezonansowej. Z tego powodu nie obserwuje się NQR w kryształach jonowych typu NaCl.

Hybrydyzacja sp wiązania, w którym bierze udział atom rezonujący, również powoduje obniżenie częstotliwości rezonansowej. Jeżeli stopień hybrydyzacji sp wiązania wynosi s , wówczas ma miejsce zależność:

$$(eQq) = -(1-i)(1-s)(eQq)_0. \quad (4)$$

Powyższe zależności uzyskano przy założeniu, że gradient pola elektrycznego ma symetrię osiową. Ma to miejsce wówczas, gdy rezonujący atom bierze udział tylko w czystym wiązaniu σ , którego kierunek jest osią symetrii gradientu. Gdy w wiązaniu tym biorą udział również elektrony π , wówczas niezerową wartość ma współczynnik asymetrii gradientu pola η i częstość NQR ulega zmniejszeniu. Bersohn [29] wykazał, że parametr dwuwiazania ϱ , zdefiniowany jako deficyt π -elektronów w atomie rezonującym wynosi

$$\varrho = \frac{2}{3} \frac{(eQq)}{(eQq)_0} \eta. \quad (5)$$

Bardzo interesująca z punktu widzenia chemicznych zastosowań NQR jest odkryta przez Meala [30] liniowa zależność między częstościami NQR w niektórych substancjach a wartościami stałej Hammetta σ . Stała σ jest parametrem charakteryzującym wpływ podstawnika na reaktywność danego związku chemicznego. Np. dla szeregu chlorobenzenów znaleziono zależność [31]:

$$\nu = (34,826 + 1,024\sigma) \text{ MHz}. \quad (6)$$

Tak więc pomiary NQR mogą dać wartość stałej σ i przyczynić się do głębszego zrozumienia związku między rozkładem ładunków w molekuale a reaktywnością.

Efekty sferyczne i indukcyjne powodują niekiedy odstępstwo od liniowej zależności między częstością rezonansową a σ . Np. w molekułach typu $X(\text{CH}_2)_n Y$ przy zwiększaniu n obserwuje się zanikające oscylacje częstości NQR, co wskazuje na częściową delokalizację wiązań σ C-C [32]. Jeżeli rezonujący atom bierze udział w wiązaniu wodorowym, wówczas częstość rezonansowa ulega podwyższeniu. Badanie NQR takiego atomu pozwala na wyznaczenie położenia atomu wodoru w takim wiązaniu [34].

Rezonans kwadrupolowy pozwala na badanie związków kompleksowych. Tworzenie się kompleksu prowadzi do dużych przesunięć częstości rezonansowych oraz powoduje zmiany multipletowości widma [33]. Również zjawisko asocjacji wpływa na widma NQR zmniejszając częstość linii rezonansowych [35]. W tym przypadku badania NQR mogą pozwolić na wyjaśnienie charakteru tego zjawiska.

7. Praktyczne zastosowania jądrowego rezonansu kwadrupolowego

NQR może być wykorzystany do badania stopnia czystości i jakości substancji. Sam fakt zaobserwowania NQR w danej substancji świadczy o jej wysokiej czystości chemicznej i regularności jej struktury krystalicznej. Dane doświadczalne pozwalają na stwierdzenie, że zawartość w badanej substancji domieszek w ilości powyżej 1-2% powoduje, że sygnał NQR ginie w szumach spektrometru. Ponadto okazuje się, że przy zawartości zanieczyszczeń w granicach 0-0,5% istnieje liniowa zależność między intensywnością sygnału NQR a ilością domieszek. Relacja taka istnieje np. przy zanieczyszczeniu $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

domieszkami C_6H_5Br , C_6H_5I , C_6H_6 itp. [36]. Z tego powodu NQR jest bardzo cenną metodą wyznaczania małych ilości domieszek, co jest np. bardzo istotne przy produkcji środków farmakologicznych i innych substancji, których czystość jest bardzo istotnym czynnikiem.

Zależność częstości rezonansowej NQR od temperatury została wykorzystana do skonstruowania bardzo czułego układu do bezwzględnego pomiaru temperatury. Wykorzystując dobrze znaną zależność częstości NQR ^{35}Cl w $KClO_3$ od temperatury zbudowano układ [37] pozwalający określać temperaturę z dokładnością do $0,001^\circ K$. Układ ten cechuje się dużą prostotą, nie wykazuje histerezy temperaturowej i pozwala mierzyć temperaturę w zakresie około $200^\circ K$.

Widma NQR występują w pasmie decymetrowym, gdzie stabilizacja częstości przedstawia duże trudności, co pozwala na wykorzystanie linii rezonansowej do stabilizacji tej częstości. Prostota tej metody okupiona jest jednakże niezbyt wysoką dokładnością stabilizacji ze względu na znaczną szerokość linii rezonansowej NQR oraz zależność częstości NQR od temperatury, która jest większa niż u kwarcu.

8. Zakończenie

Przedstawione powyżej wyniki zastosowań jądrowego rezonansu kwadrupolowego świadczą o tym, że jest to unikalna metoda badania elektrycznych pól krystalicznych i struktury elektronowej molekuł w kryształach. Rezonansu kwadrupolowego nie można obserwować w cieczach, natomiast pełną informację o badanej substancji można otrzymać z widma proszku, co jest bardzo istotną zaletą tej metody.

Ze względu na zbyt niską czułość spektrometrów NQR wymagana jest jednakże do badań dość duża ilość substancji, zawierająca znaczną liczbę rezonujących jąder. Ograniczone możliwości metody NQR wynikają również stąd, że nie wszystkie jądra posiadają momenty kwadrupolowe lub wielkość tych momentów nie pozwala na obserwację NQR w zakresie częstości pracy spektrometrów.

Mimo tych ograniczeń spektroskopia jądrowego rezonansu kwadrupolowego intensywnie się rozwija, przy czym oprócz zastosowań czysto chemicznych wydaje się ona szczególnie pożyteczna i obiecująca w badaniach dynamiki sieci krystalicznej.

Literatura

- [1] H. G. Dehmelt, H. Krüger, *Naturwiss.*, **37**, 111 (1950); **38**, 921 (1951).
- [2] T. P. Das, E. L. Hahn, *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Solid State Physics*, New York 1958.
- [3] H. C. Meal, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1011 (1956).

- [4] M. Minematsu, *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 1030 (1959).
- [5] R. A. Bernheim, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1072 (1960).
- [6] J. L. Randall, W. S. Moulton, W. A. Ard, *J. Chem. Phys.* **31**, 730 (1959).
- [7] E. I. Fiedin, W. I. Chausłowe, *Radiospektroskopija Twierdого Tiela*, Moskwa 1967.
- [8] E. I. Fiedin, P. I. Kitajgorodski, *Kristallografija*, **6**, 3 (1961).
- [9] T. L. Chocjanowa, W. I. Robas, G. K. Siemin, *Radiospektroskopija Twierdого Tiela*, Moskwa 1967.
- [10] T. Wang, *Phys. Rev.*, **99**, 566 (1955).
- [11] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford 1961.
- [12] H. W. Dodgen, J. L. Ragle, *J. Chem. Phys.*, **25**, 376 (1956).
- [13] R. Livingston, *J. Phys. Chem.*, **57**, 496 (1953).
- [14] D. C. Douglass, *J. Chem. Phys.*, **28**, 504 (1959).
- [15] H. Bayer, *Z. Phys.*, **130**, 227 (1951).
- [16] T. Kushida, G. Benedek, N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, **104**, 1364 (1956).
- [17] J. Stankowski, *Phys. Status Solidi*, **34**, K173 (1969).
- [18] T. E. Haas, E. P. Marram, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3985 (1965).
- [19] R. R. Hewitt, *Phys. Rev.*, **121**, 45 (1961).
- [20] T. Oja, R. A. Marino, J. P. Bray, *Phys. Rev. Letters*, **26A**, 11 (1967).
- [21] A. P. Żukow, I. S. Riez, W. I. Pachomow, G. K. Siemin, *Izw. Akad. Nauk SSSR*, **33**, 305 (1969).
- [22] F. Herlach, *Helv. Phys. Acta*, **34**, 305 (1961).
- [23] E. A. Krawczenko, S. A. Dembowski, A. P. Czernow, G. K. Siemin, *Izw. Akad. Nauk SSSR*, **33**, 279 (1969).
- [24] W. S. Grieczyszkin, *Dissertacja*, Uniw. Leningrad 1959.
- [25] G. K. Siemin, W. I. Robas, T. A. Babuszkina, *Radiospektroskopija Twierdого Tiela*, Moskwa 1969.
- [26] T. J. Rowland, *Progress in Material Science* **9**, 1 (1961).
- [27] W. Gordy, *Disc. Faraday Soc.*, **19**, 14 (1955).
- [28] C. Townes, B. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **17**, 782 (1949).
- [29] R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **22**, 2078 (1954).
- [30] H. Meal, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 6121 (1952).
- [31] P. J. Bray, R. G. Barnes, *J. Chem. Phys.*, **27**, 551 (1957).
- [32] G. K. Siemin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **158**, 1169 (1964).
- [33] W. S. Grieczyszkin, N. E. Ajnbinder, *Uspiechi Fiziczeskich Nauk*, **91**, 645 (1968).
- [34] J. Pietrzak, w: *Wiązanie wodorowe*, Warszawa 1969.
- [35] T. A. Babuszkina, E. W. Briuchowa, F. K. Wieliczko, W. I. Pachomow, G. K. Siemin, *Ż. Strukturalnej Chirii*, **9**, 207 (1968).
- [36] R. E. Michel, R. D. Spence, *J. Chem. Phys.*, **26**, 954 (1957).
- [37] P. Kesselring, *Acta Phys. Helv.*, **33**, 612 (1960).

domieszkami C_6H_5Br , C_6H_5I , C_6H_6 itp. [36]. Z tego powodu NQR jest bardzo cenną metodą wyznaczania małych ilości domieszek, co jest np. bardzo istotne przy produkcji środków farmakologicznych i innych substancji, których czystość jest bardzo istotnym czynnikiem.

Zależność częstości rezonansowej NQR od temperatury została wykorzystana do skonstruowania bardzo czułego układu do bezwzględnego pomiaru temperatury. Wykorzystując dobrze znaną zależność częstości NQR ^{35}Cl w $KClO_3$ od temperatury zbudowano układ [37] pozwalający określać temperaturę z dokładnością do $0,001^\circ K$. Układ ten cechuje się dużą prostotą, nie wykazuje histerezy temperaturowej i pozwala mierzyć temperaturę w zakresie około $200^\circ K$.

Widma NQR występują w pasmie decymetrowym, gdzie stabilizacja częstości przedstawia duże trudności, co pozwala na wykorzystanie linii rezonansowej do stabilizacji tej częstości. Prostota tej metody okupiona jest jednakże niezbyt wysoką dokładnością stabilizacji ze względu na znaczną szerokość linii rezonansowej NQR oraz zależność częstości NQR od temperatury, która jest większa niż u kwarcu.

8. Zakończenie

Przedstawione powyżej wyniki zastosowań jądrowego rezonansu kwadrupolowego świadczą o tym, że jest to unikalna metoda badania elektrycznych pól krystalicznych i struktury elektronowej molekuł w kryształach. Rezonansu kwadrupolowego nie można obserwować w cieczach, natomiast pełną informację o badanej substancji można otrzymać z widma proszku, co jest bardzo istotną zaletą tej metody.

Ze względu na zbyt niską czułość spektrometrów NQR wymagana jest jednakże do badań dość duża ilość substancji, zawierająca znaczną liczbę rezonujących jąder. Ograniczone możliwości metody NQR wynikają również stąd, że nie wszystkie jądra posiadają momenty kwadrupolowe lub wielkość tych momentów nie pozwala na obserwację NQR w zakresie częstości pracy spektrometrów.

Mimo tych ograniczeń spektroskopia jądrowego rezonansu kwadrupolowego intensywnie się rozwija, przy czym oprócz zastosowań czysto chemicznych wydaje się ona szczególnie pożyteczna i obiecująca w badaniach dynamiki sieci krystalicznej.

Literatura

- [1] H. G. Dehmelt, H. Krüger, *Naturwiss.*, **37**, 111 (1950); **38**, 921 (1951).
- [2] T. P. Das, E. L. Hahn, *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Solid State Physics*, New York 1958.
- [3] H. C. Meal, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1011 (1956).

- [4] M. Minematsu, *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 1030 (1959).
- [5] R. A. Bernheim, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1072 (1960).
- [6] J. L. Randall, W. S. Moulton, W. A. Ard, *J. Chem. Phys.* **31**, 730 (1959).
- [7] E. I. Fiedin, W. I. Chausłowe, *Radiospektroskopija Twierdogo Tiela*, Moskwa 1967.
- [8] E. I. Fiedin, P. I. Kitajgorodski, *Kristallografija*, **6**, 3 (1961).
- [9] T. L. Chocjanowa, W. I. Robas, G. K. Siemin, *Radiospektroskopija Twierdogo Tiela*, Moskwa 1967.
- [10] T. Wang, *Phys. Rev.*, **99**, 566 (1955).
- [11] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford 1961.
- [12] H. W. Dodgen, J. L. Ragle, *J. Chem. Phys.*, **25**, 376 (1956).
- [13] R. Livingston, *J. Phys. Chem.*, **57**, 496 (1953).
- [14] D. C. Douglass, *J. Chem. Phys.*, **28**, 504 (1959).
- [15] H. Bayer, *Z. Phys.*, **130**, 227 (1951).
- [16] T. Kushida, G. Benedek, N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, **104**, 1364 (1956).
- [17] J. Stankowski, *Phys. Status Solidi*, **34**, K173 (1969).
- [18] T. E. Haas, E. P. Marram, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3985 (1965).
- [19] R. R. Hewitt, *Phys. Rev.*, **121**, 45 (1961).
- [20] T. Oja, R. A. Marino, J. P. Bray, *Phys. Rev. Letters*, **26A**, 11 (1967).
- [21] A. P. Żukow, I. S. Riez, W. I. Pachomow, G. K. Siemin, *Izw. Akad. Nauk SSSR*, **33**, 305 (1969).
- [22] F. Herlach, *Helv. Phys. Acta*, **34**, 305 (1961).
- [23] E. A. Krawczenko, S. A. Dembowskij, A. P. Czernow, G. K. Siemin, *Izw. Akad. Nauk SSSR*, **33**, 279 (1969).
- [24] W. S. Grieczyszkin, *Dysertacja*, Uniw. Leningrad 1959.
- [25] G. K. Siemin, W. I. Robas, T. A. Babuszkina, *Radiospektroskopija Twierdogo Tiela*, Moskwa 1969.
- [26] T. J. Rowland, *Progress in Material Science* **9**, 1 (1961).
- [27] W. Gordy, *Disc. Faraday Soc.*, **19**, 14 (1955).
- [28] C. Townes, B. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **17**, 782 (1949).
- [29] R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **22**, 2078 (1954).
- [30] H. Meal, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 6121 (1952).
- [31] P. J. Bray, R. G. Barnes, *J. Chem. Phys.*, **27**, 551 (1957).
- [32] G. K. Siemin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **158**, 1169 (1964).
- [33] W. S. Grieczyszkin, N. E. Ajnbinder, *Uspiechi Fizycznych Nauk*, **91**, 645 (1968).
- [34] J. Pietrzak, w: *Wiązanie wodorowe*, Warszawa 1969.
- [35] T. A. Babuszkina, E. W. Briuchowa, F. K. Wieliczko, W. I. Pachomow, G. K. Siemin, *Ż. Strukturalnej Chemii*, **9**, 207 (1968).
- [36] R. E. Michel, R. D. Spence, *J. Chem. Phys.*, **26**, 954 (1957).
- [37] P. Kesselring, *Acta Phys. Helv.*, **33**, 612 (1960).

Czesław Bobrowski
 Krzysztof Drozdowicz
 Ewa Krynicka-Flasza

Instytut Techniki Jądrowej
 Kraków

Efekt Zeemana w jądrowym rezonansie kwadrupolowym

Zeeman Effect in Nuclear Quadrupole Resonance

Abstract: A short introduction on the nuclear quadrupole resonance (NQR) is given. Next, the Zeeman effect in NQR is described. The Hamiltonian of a quadrupole system interaction with a magnetic field is presented. Resonance lines splitting, as a function of the θ angle between the direction of a constant magnetic H_0 field and the direction of the electrostatic field gradient symmetry z -axis is discussed. A more detailed analysis for mixed ψ_+ and ψ_- states case is given.

1. Wstęp

Jądrowy rezonans kwadrupolowy jest jedną z dziedzin radiospektroskopii, której szybki rozwój rozpoczął się w ostatnim dwudziestoleciu. Początkowo był on obserwowany poprzez mały sygnał towarzyszący sygnałowi magnetycznego rezonansu jądrowego. Dopiero w roku 1950 Dehmeltowi i Krügerowi udało się wykryć przejścia pomiędzy czysto kwadrupolowymi poziomami energetycznymi dla chloru w dichloroetylenie [1], [2]. Od tego czasu metoda jądrowego rezonansu kwadrupolowego znalazła szereg zastosowań w badaniach zarówno budowy jądra atomowego (a w szczególności rozkładu ładunku elektrycznego), jak i pewnych wielkości związanych z budową sieci krystalicznej ciał stałych [3].

W *Postęпах Fizyki* był publikowany artykuł na temat jądrowego rezonansu kwadrupolowego [4], traktujący w sposób przeglądowy całość zagadnienia. W naszym artykule zajmiemy się bliżej jednym z ważniejszych problemów jądrowego rezonansu kwadrupolowego, tj. wpływem zewnętrznego pola magnetycznego na częstotliwość rezonansową. W pierwszej części artykułu podane zostaną w skrócie podstawy teoretyczne jądrowego rezonansu kwadrupolowego,

a w drugiej rozpatrzone zostanie zjawisko zeemanowskiego rozszczepienia linii rezonansowych pod wpływem stałego pola magnetycznego w zależności od jego orientacji.

2. Zjawisko jądrowego rezonansu kwadrupolowego

Analiza [4] oddziaływania ładunku jądrowego z polem elektrostatycznym pochodzącym od wszystkich otaczających ładunków doprowadza do wyrażenia na energię W_Q oddziaływania kwadrupolowego:

$$W_Q = \frac{1}{2} \sum_{j,k} eQ_{jk} V_{jk}, \quad (1)$$

gdzie

$$j, k = 1, 2, 3,$$

$$V_{jk} = \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 \quad \text{— składowe gradientu natężenia pola elektrostatycznego,} \quad (2)$$

$V(\mathbf{r})$ — potencjał elektrostatyczny w punkcie \mathbf{r} jądra (pochodzący od wszystkich ładunków otaczających dane jądro),

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= x \\ x_2 &= y \\ x_3 &= z \end{aligned} \right\} \text{ są współrzędnymi kartezjańskimi względem środka masy jądra} \quad (3)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(x_1, x_2, x_3),$$

indeks „0“ oznacza wartość braną w początku układu współrzędnych,

$$eQ_{jk} = \int_{\tau} \rho(\mathbf{r}) x_j x_k d\tau \quad \text{— składowe tensora kwadrupolowego momentu elektrycznego jądra,} \quad (4)$$

$\rho(\mathbf{r})$ — gęstość objętościowa ładunku jądrowego,

$d\tau$ — element objętości jądra.

Z zależności (1) widać, że występuje oddziaływanie momentu kwadrupolowego jądra eQ_{jk} z gradientem V_{jk} pola elektrostatycznego otaczającego jądro.

W ogólnym przypadku gradient pola elektrycznego jest anizotropowy. Bezpośrednie rozpatrywanie energii oddziaływania kwadrupolowego jest wówczas dość skomplikowane i uciążliwe. Przyjmuje się więc zwykle inną drogę postępowania. Rozpatruje się początkowo przypadek szczególny zakładając, że gradient pola elektrycznego posiada symetrię osiową. Następnie wprowadzając coraz większe zaburzenia do przyjętej symetrii gradientu rozważa się przypadki bardziej ogólne.

Zgodnie z powyższym założymy istnienie osiowej symetrii gradientu pola elektrostatycznego względem osi z . Wówczas zachodzi równość składowych tego gradientu

$$V_{xx} = V_{yy}, \quad (5)$$

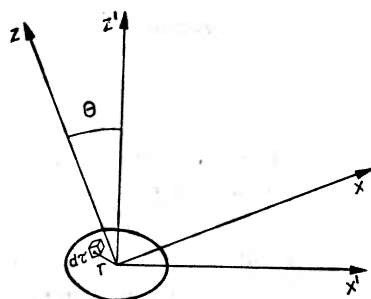
co w połączeniu z równaniem Laplace'a pozwala wyrazić energię oddziaływania kwadrupolowego w zależności od jednej tylko składowej gradientu pola elektrostatycznego (V_{zz}).

Przyjmujemy następujące układy współrzędnych kartezjańskich:

1) xyz o osi z skierowanej wzdłuż molekularnej osi symetrii gradientu pola elektrostatycznego oraz

2) $x'y'z'$ o osi z' skierowanej wzdłuż osi jądrowej.

Przyjęte układy współrzędnych ilustruje rys. 1.



Rys. 1. Wzajemne usytuowanie układów współrzędnych xyz i $x'y'z'$

Kąt między osią z a z' oznaczamy przez θ . Dla uproszczenia obliczeń osie y i y' kierujemy tak, aby się pokrywały. Zauważmy, że $r' = r$, co wynika ze wspólnego początku obu układów współrzędnych.

Jeżeli teraz wyrażenie (1) zapiszemy w przyjętym układzie współrzędnych $x'y'z'$, to człony mieszane $Q_{x'y'}$, $Q_{y'z'}$, $Q_{z'x'}$ staną się równe zero, a $Q_{x'x'} = Q_{y'y'}$. Wówczas otrzymamy:

$$W_Q = \frac{1}{2} e [Q_{x'x'} (V_{x'x'} + V_{y'y'}) + Q_{z'z'} V_{z'z'}].$$

Po uwzględnieniu równania Laplace'a $V_{x'x'} + V_{y'y'} + V_{z'z'} = 0$ wyrażenie powyższe przybiera postać następującą:

$$W_Q = \frac{1}{2} e V_{z'z'} (Q_{z'z'} - Q_{x'x'}). \quad (6)$$

Przekształcając dalej zależność (6) otrzymamy:

$$W_Q = \frac{1}{4} e V_{z'z'} [2Q_{z'z'} - (Q_{x'x'} + Q_{y'y'})] = \frac{1}{4} V_{z'z'} \int_{\tau} \rho(r) [2(z')^2 - (y')^2 - (x')^2] d\tau'.$$

Ostatecznie więc:

$$W_Q = \frac{1}{4} V_{z'z'} \int_{\tau} \rho(r) [3(z')^2 - r^2] d\tau', \quad (7)$$

gdzie $r^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

Wprowadzamy oznaczenie $\int_{\tau} \rho(r) (3z'^2 - r^2) d\tau = eQ$. Całka ta określa charakterystyczną wielkość jądra — skalarny jądrowy moment kwadrupolowy eQ i daje informację o sferyczności jądra.

Zależność (7) można teraz podać w nowej postaci:

$$W_Q = \frac{1}{4} V_{z'z'} eQ'. \quad (8)$$

Wielkość $V_{z'z'}$ w równaniu (8) można zapisać następująco:

$$V_{z'z'} = V_{xx} \sin^2 \theta + V_{zz} \cos^2 \theta. \quad (9)$$

Wykorzystując równość (5) i uwzględniając równanie Laplace'a $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ uzyskuje się w końcu wzór klasyczny na energię oddziaływania kwadrupolowego:

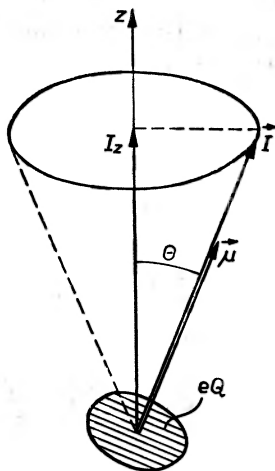
$$W_Q = \frac{1}{4} eQ' q \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right), \quad (10)$$

gdzie

$$q = V_{zz}. \quad (11)$$

Dzięki osiowej symetrii gradientu pola elektrostatycznego składowa q reprezentuje wielkość, która całkowicie wystarcza do opisanego tego pola w miejscu jądra.

Ponieważ energia W_Q zależy od kąta θ , występuje więc moment dążący do pokrycia osi jądrowej z' z osią molekularną z , co w kwantowomechanicznym obrazie zjawiska znajduje odzwierciedlenie w precesji momentów jądrowych wokół osi molekularnej. Przedstawiono to na rys. 2.



Rys. 2. Precesja momentów jądrowych: spinu I , momentu magnetycznego μ i kwadrupolowego eQ wokół molekularnej osi symetrii gradientu pola elektrostatycznego [5]

Zauważmy, że składowa I_z spinu jest stała przy danym kącie θ i dlatego jej wartości własne m mogą być użyte do określenia wartości własnych energii układu kwadrupolowego.

Przy kwantowomechanicznym potraktowaniu problemu w wyrażeniu kla-

sycznym (10) w miejsce $\cos^2\theta$ (rys. 2) wprowadza się wielkość operatorową $\frac{\hat{I}_z^2}{\hat{I}^2}$, przy czym \hat{I}^2 jest operatorem kwadratu spinu I , a \hat{I}_z jest operatorem składowej I_z spinu. W ten sposób otrzymujemy hamiltonian oddziaływania kwadrupolowego:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{8} eQ'q \frac{3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2}{\hat{I}^2}, \quad (12)$$

skąd wartości własne energii:

$$E_m = \frac{1}{8} eQ'q \frac{3m^2 - I(I+1)}{I(I+1)}, \quad (13)$$

gdzie: I — liczba kwantowa spinu I , m — magnetyczna liczba kwantowa.

W równaniu (13) jedyną wielkością określoną jeszcze w układzie $x'y'z'$ jest Q' . W celu całkowitego przeniesienia zapisu do układu xyz dokonujemy obliczenia skalarnego momentu kwadrupolowego eQ w tym układzie dla $m = I$ ($\theta = 0$). Wykorzystując równanie (7) otrzymuje się wówczas wyrażenie na wartości własne energii:

$$E_{m=I} = \frac{1}{4} q \int \rho_{m=I}(3z^2 - r^2) d\tau \quad (14)$$

lub inaczej

$$E_{m=I} = \frac{1}{4} eQq. \quad (15)$$

Porównując otrzymany wzór (15) z równaniem (13) dla $m = I$, znajdziemy:

$$Q' = 2Q \frac{I+1}{2I-1}. \quad (16)$$

Ponieważ kwadrat spinu jądrowego jest stałą układu, można za operator \hat{I}^2 w mianowniku równania (12) wprowadzić jego wartość własną $I(I+1)$. Wykorzystując następnie równanie (16) otrzymamy zależności (12) i (13) w nowej postaci¹:

$$\mathcal{H}_Q = eQq \frac{3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2}{4I(2I-1)}, \quad (17)$$

$$E_m = eQq \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)}. \quad (18)$$

¹ Zależności (17) i (18) można też zapisać w notacji Diraca jako:

$$\langle \psi_m | \mathcal{H}_Q | \psi_{m'} \rangle = eQq \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \delta_{mm'},$$

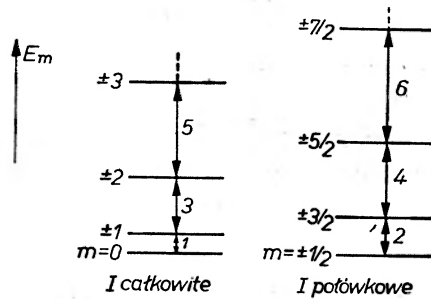
gdzie:

$$\delta_{mm'} = \begin{cases} 1, & \text{gdy } m = m' \\ 0, & \text{gdy } m \neq m' \end{cases}$$

ψ_m i $\psi_{m'}$ — funkcje stanów określonych przez wartości magnetycznych liczb kwantowych m i m' .

Poziomy energetyczne wynikające z równania (18) pokazane są na rys. 3 dla całkowitych i połówkowych wartości I .

Zauważmy, że dla jąder posiadających spiny $I = 0$ lub $I = \frac{1}{2}$ energia oddziaływania kwadrupolowego (18) nie występuje, gdyż jądra te charakteryzują się momentem kwadrupolowym $eQ = 0$. Natomiast istnienie momentu kwadrupolowego różnego od zera można wykazać, umieszczając jądro w niejednorodnym polu elektrycznym (pole takie jest wytwarzane przez ładunki otaczające dane jądro w sieci krystalicznej), pod wpływem którego powstaje energia wzajemnego oddziaływania E_m proporcjonalna do $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} Q$.



Rys. 3. Poziomy energetyczne oddziaływania jądrowego momentu kwadrupolowego z osiowo-symetrycznym polem elektrostatycznym. Wykres wykonany jest dla $eQq > 0$, jednostką energii E_m jest $\frac{3eQq}{4I(2I-1)}$

Odległości kolejnych poziomów energetycznych odpowiadających temu oddziaływaniu nie są jednakowe, gdyż istnieje (18) kwadratowa zależność od m . Zależność ta powoduje także dwukrotną degenerację poziomów energetycznych (dla ψ_m i ψ_{-m} zachodzi $E_m = E_{-m}$). I tak dla spinów połówkowych występuje $I + \frac{1}{2}$ poziomów energetycznych dwukrotnie zdegenerowanych, zaś dla spinów całkowitych, przy ogólnej liczbie poziomów energetycznych $I+1$, jedynie I poziomów ulega dwukrotnej degeneracji, podczas gdy jeden poziom (dla $m = 0$) jest niezdegenerowany.

Dotychczasowe rozważania odnosiły się do przypadku, gdy gradient pola elektrycznego wewnątrz molekuly ma symetrię osiową; tak jest na ogół w molekułach swobodnych. W kryształach natomiast wiązania chemiczne powodują często zakłócenia symetrii.

W przypadku ogólnym, tj. bez wprowadzenia założeń o symetrii gradientu pola elektrycznego, hamiltonian oddziaływania kwadrupolowego ma [5] postać:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} [V_{xx}\hat{I}_x^2 + V_{yy}\hat{I}_y^2 + V_{zz}\hat{I}_z^2], \quad (19)$$

gdzie:

V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} — odpowiednie składowe gradientu pola elektrostatycznego,
 $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ — składowe operatora spinu \hat{I} .

Wprowadzając parametr asymetrii tensora gradientu pola elektrostatycznego, który definiuje się następująco:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (20)$$

i korzystając z równania Laplace'a otrzymujemy:

$$\begin{aligned} V_{xx} &= \left(-\frac{1}{2} + \frac{\eta}{2} \right) V_{zz}, \\ V_{yy} &= \left(-\frac{1}{2} - \frac{\eta}{2} \right) V_{zz}. \end{aligned} \quad (21)$$

Po podstawieniu związków (21) do równania (19) otrzymamy wyrażenie:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQq}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \eta \frac{eQq}{4I(2I-1)} (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2). \quad (22)$$

Pierwszy człon wyrażenia (22) jest analogiczny jak w przypadku istnienia symetrii osiowej, która według zależności (20), przy spełnieniu związku (5), odpowiada parametrowi asymetrii $\eta = 0$ (patrz równanie (17)).

W przyjętym układzie współrzędnych zachodzi $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ [6] i wobec tego $0 \leq \eta \leq 1$, więc drugi człon hamiltonianu (22) przy obliczaniu poziomów energetycznych E_m [6], [7] traktuje się jako zaburzenie.

W celu wywołania przejść pomiędzy kwadrupolowymi poziomami energetycznymi drogą oddziaływania gradientu pola elektrycznego z elektrycznym momentem kwadrupolowym jądra należałoby użyć zmiennego, silnie niejednorodnego pola elektrycznego.

Ponieważ gradient natężenia pola elektrycznego wytwarzanego przez powłoki elektronowe i inne ładunki otaczające dane jądro osiąga wartości rzędu 10^{20} do 10^{22} V/m² [7], więc gradient zewnętrznego pola elektrycznego, jakie należałoby zastosować do wywołania przejść, musiałby być co najmniej tego rzędu. Ze względów technicznych w praktyce laboratoryjnej jest to nieosiągalne.

Jednak zmiana stanu $\psi_m \leftrightarrow \psi_{m'}$, a tym samym przejście pomiędzy poziomami kwadrupolowymi, może nastąpić również w wyniku oddziaływania zmiennego pola magnetycznego z dipolem magnetycznym. Aby to osiągnąć, stosuje się więc liniowo spolaryzowane pole magnetyczne H_r postaci $2H_r \cos \omega t$ o częstotliwości radiowej.

Hamiltonian reprezentujący oddziaływanie jądra z przyłożonym polem magnetycznym:

$$\mathcal{H}_M = -\gamma \hbar H \cdot \hat{I}, \quad (23)$$

gdzie γ jest współczynnikiem giromagnetycznym.

W przypadku zmiennego pola magnetycznego H_r uzyskujemy hamiltonian zależny od czasu:

$$\mathcal{H}_{Mr} = -\gamma \hbar [H_{rx}(t) \hat{I}_x + H_{ry}(t) \hat{I}_y + H_{rz}(t) \hat{I}_z], \quad (24)$$

gdzie H_{rx} , H_{ry} , H_{rz} są odpowiednimi składowymi pola H_r .

Elementy macierzowe operatorów spinu jądra [6] mają postać:

$$\langle \psi_m | \hat{I}_z | \psi_{m'} \rangle = m \delta_{mm'} \langle \psi_m | \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y | \psi_{m'} \rangle = \sqrt{(I \pm m)(I \mp m + 1)} \delta_{m \mp 1, m'}. \quad (25)$$

Na podstawie powyższych wzorów wnioskujemy, że składowa z -owa pola magnetycznego o częstotliwości radiowej powoduje przejścia bez zmiany magnetycznej liczby kwantowej, czyli z $\Delta m = 0$. Nie interesują nas one tutaj, ponieważ nie pociągają za sobą zmiany energii układu (18).

Składowe x i y zmiennego pola magnetycznego powodują przejścia z $\Delta m = \pm 1$.

Maksimum prawdopodobieństwa przejścia pomiędzy dwoma poziomami E_m i E_{m+1} występuje wówczas, gdy częstotliwość ω pola magnetycznego spełnia warunek rezonansowy:

$$\omega = \omega_m, \quad (26)$$

gdzie:

$$\omega_m = \frac{E_{m+1} - E_m}{\hbar}. \quad (27)$$

Częstotliwości tych przejść leżą w zakresie od kilku do 1000 MHz.

W przypadku istnienia symetrii osiowej gradientu pola elektrostatycznego, łącząc wzory (27) i (18), otrzymujemy:

$$\omega_m = \frac{3A}{\hbar} (2|m| + 1), \quad (28)$$

gdzie A (zawierające stałą sprzężenia kwadrupolowego eQq) wyraża się wzorem:

$$A = \frac{eQq}{4I(2I-1)}. \quad (29)$$

W oparciu o zależność (28) możemy stwierdzić, że dla jednej wartości spinu I istnieje kilka różnych częstotliwości przejść, gdyż magnetyczna liczba kwantowa m przyjmuje wartości od $-I$ do $+I$. I tak dla spinów połówkowych istnieje $I - 1/2$ różnych możliwych częstotliwości przejść, zaś dla spinów całkowitych występuje I takich możliwości.

3. Zeemanowskie rozszczepienie linii rezonansowych

Jeżeli badane jądro znajdujące się w polu elektrycznym otaczających ładunków zostanie dodatkowo umieszczone w stałym polu magnetycznym H_0 przyłożonym pod kątem ϑ do osi z układu współrzędnych, to hamiltonian oddziaływania przyjmie postać:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{M_0} \quad (30)$$

gdzie \mathcal{H}_Q określa wyrażenie (22), a \mathcal{H}_{M_0} na podstawie wyrażenia (23) jest określone:

$$\mathcal{H}_{M_0} = -\gamma \hbar H_0 [\hat{I}_z \cos \vartheta + \hat{I}_x \sin \vartheta \cos \varphi + \hat{I}_y \sin \vartheta \sin \varphi], \quad (31)$$

gdzie: $H_0 = |H_0|$, φ — kąt azymutalny w płaszczyźnie xy .

Nateżenie pola magnetycznego H_0 powinno być na tyle małe, aby spełniony był [9], [10], [11] warunek:

$$\gamma \hbar H_0 \ll e Q q, \quad (32)$$

tnz. aby oddziaływanie magnetyczne spowodowane obecnością pola magnetycznego H_0 było zaburzeniem do oddziaływania kwadrupolowego, a nie odwrotnie.

Wprowadzone stałe pole magnetyczne H_0 usuwa degenerację (patrz wyrażenie (18)) istniejącą przedtem ze względu na wartość magnetycznej liczby kwantowej $\pm m$, gdyż dla każdej wartości m spełniającej $|m| \neq 1/2$ mamy teraz odrębny poziom energetyczny:

$$E_m = A[3m^2 - I(I+1)] - m\gamma \hbar H_0 \cos \vartheta. \quad (33)$$

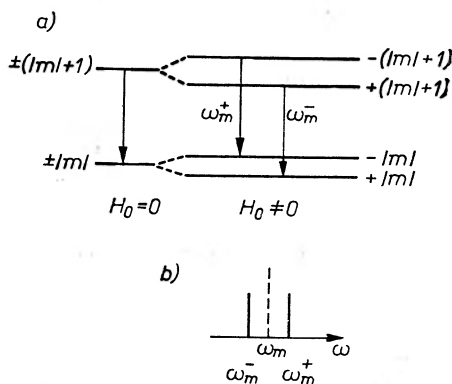
Obecnie więc stanom ψ_m i ψ_{-m} odpowiadają różne energie. Tym samym przejścia z różnicą $\Delta m = \pm 1$ pomiędzy poziomami $E_{\pm|m|}$ a $E_{\pm(|m|+1)}$ prowadzą do dwóch częstotliwości ω_m^+ i ω_m^- , które zastępują pojedynczą czysto kwadrupolową częstotliwość ω_m określoną w równaniu (27).

Nowe częstotliwości po podstawieniu równania (33) do wzoru (27) wyrażają się zależnością:

$$\omega_m^\pm = \frac{3A}{\hbar} (2|m|+1) \pm \gamma H_0 \cos \vartheta. \quad (34)$$

Leżą one symetrycznie względem częstotliwości ω_m .

Zeemanowskie rozszczepienie poziomów energetycznych i wynikające stąd nowe częstotliwości rezonansowe pokazano schematycznie na rys. 4.



Rys. 4. Zeemanowskie rozszczepienie poziomów energetycznych oddziaływania kwadrupolowego i częstotliwości przejść rezonansowych dla $|m| > \frac{1}{2}$

Powyższe rozważania dotyczą tylko wartości $|m| > 1/2$. Poziom energetyczny dla $m = 0$ — zgodnie z równaniem (33) — nie ulega rozszczepieniu. Natomiast przypadek $m = \pm 1/2$ jest szczególny. Spowodowane jest to faktem,

że funkcje falowe $\psi_{1/2}$ i $\psi_{-1/2}$ częściowo się pokrywają, co prowadzi do tworzenia się nowych, wymieszanych stanów ψ_+ i ψ_- , o energiach danych [6] przez:

$$E_{\pm} = A \left[\frac{3}{4} - I(I+1) \right] \mp \frac{f}{2} \gamma \hbar H_0 \cos \vartheta \quad (35)$$

gdzie:

$$f = \sqrt{1 + (I + \frac{1}{2})^2 \operatorname{tg}^2 \vartheta}. \quad (36)$$

Funkcje falowe tych wymieszanych stanów wyrażone poprzez funkcje falowe stanu $\psi_{-1/2}$ i $\psi_{1/2}$ mają postać:

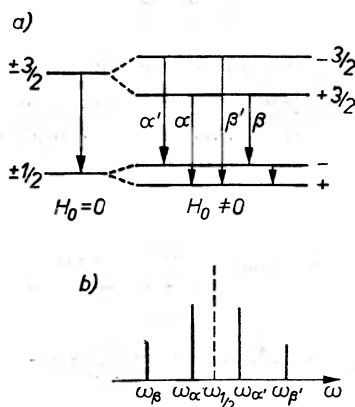
$$\psi_+ = \psi_{1/2} \sin \alpha + \psi_{-1/2} \cos \alpha \quad (37)$$

$$\psi_- = \psi_{-1/2} \sin \alpha - \psi_{1/2} \cos \alpha,$$

gdzie wartość α określona jest przy pomocy następującej zależności:

$$\operatorname{tg} \alpha = \sqrt{\frac{f+1}{f-1}}. \quad (38)$$

Uporządkowanie stanów energetycznych w tym przypadku pokazuje schematycznie rys. 5.



Rys. 5. Zeemanowskie rozszczepienie poziomów energetycznych oddziaływania kwadrupolowego i częstotliwości przejść rezonansowych dla $m = \pm \frac{1}{2}$

Przejście pomiędzy wymieszanymi stanami ψ_+ i ψ_- (zobrazowane małą strzałką na rys. 5a) odpowiada częstotliwości o wiele mniejszej niż częstotliwość rezonansu kwadrupolowego. Dla wielu jąder przy zastosowaniu pola zeemanowskiego rzędu $10^5/4\pi \frac{\text{A}}{\text{m}}$ (100 Oe) [6] przejścia te odpowiadają częstotliwościom tylko 100 kHz lub mniej i nie będziemy ich uwzględniać (bowiem częstotliwość 100 kHz jest mniejsza aż o dwa rzędy wielkości od częstotliwości rezonansowych przejść kwadrupolowych pomiędzy stanami $\psi_{\pm 3/2}$ i ψ_{\pm}).

Przejścia z $\Delta m = \pm 1$ pomiędzy stanami ψ_{\pm} i $\psi_{\pm 3/2}$ dają cztery linie rezonansowe (rys. 5b), których częstotliwości obliczone z równań (27), (33) i (35) wyrażają się następująco:

$$\begin{aligned}\omega_{\alpha} &= \frac{6A}{\hbar} - \frac{3-f}{2} \gamma H_0 \cos \vartheta \\ \omega_{\beta} &= \frac{6A}{\hbar} - \frac{3+f}{2} \gamma H_0 \cos \vartheta \\ \omega_{\alpha'} &= \frac{6A}{\hbar} + \frac{3-f}{2} \gamma H_0 \cos \vartheta \\ \omega_{\beta'} &= \frac{6A}{\hbar} + \frac{3+f}{2} \gamma H_0 \cos \vartheta,\end{aligned}\tag{39}$$

gdzie A — jak w równaniu (29).

Linie te (39) leżą symetrycznie wokół czysto kwadrupolowej częstotliwości wynikającej z zależności (28) $\omega_{\pm 1/2} = \frac{6A}{\hbar}$.

Rozszczepienie nie zależy od azymutalnego kierunku pola magnetycznego H_0 , czyli od kąta φ , zależy natomiast od kąta ϑ między kierunkiem pola H_0 a osią symetrii gradientu pola elektrycznego i jest równe zero, gdy pole H_0 jest prostopadłe do osi symetrii gradientu (wtedy z zależności (39) dla kąta $\vartheta = \pi/2$ mamy $\omega_{\alpha} = \omega_{\alpha'} = \omega_{\beta} = \omega_{\beta'} = \omega_{\pm 1/2}$). Stereoskopowe badania rozszczepienia linii rezonansowych mogą zatem posłużyć do wyznaczenia kierunku osi symetrii gradientu pola elektrycznego w kryształach.

Zagadnienie zeemanowskiego rozszczepienia linii kwadrupolowych przy braku symetrii gradientu pola elektrycznego jest o wiele bardziej skomplikowane. Na podstawie prac Deana [12] i Cohena [13] oraz Bersohna [14] powiemy tu tylko, że poziomy energetyczne zależą wówczas od stałej sprzężenia kwadrupolowego eQq , parametru asymetrii η , natężenia pola magnetycznego H_0 , spinów, magnetycznych liczb kwantowych i kątów ϑ oraz φ uwarunkowanych kierunkiem przyłożenia pola H_0 . Od powyższych wielkości zależą więc też będą częstotliwości przejść rezonansowych pomiędzy tymi poziomami.

Badania rozszczepienia linii rezonansowych w polu magnetycznym stały się metodą analizy strukturalnej, która w wielu przypadkach może dać bardzo cenne wyniki i dopełnić wiadomości o strukturze otrzymane z analizy rentgenograficznej, neutronografii i magnetycznego rezonansu jądrowego.

Rozszczepienie zeemanowskie zostało między innymi wykorzystane przy wyznaczaniu osi symetrii z gradientu wewnątrzcząsteczkowego pola elektrostatycznego.

Z zależności (34) dla spinu $I > 3/2$ widać, że rozszczepienie ma maksimum dla kąta $\vartheta = 0$, a zero dla kąta $\vartheta = \pi/2$. Rozszczepienie jest niezależne od azymutalnego kierunku (kąta φ) pola zeemanowskiego H , a tym samym jest stałe dla wektora H_0 stanowiącego tworzącą stożka o kącie wierzchołkowym 2ϑ i osi zgodnej z osią symetrii gradientu pola elektrycznego. Rozszczepienie nie

występuje, gdy stożek przechodzi w płaszczyznę prostopadłą do osi symetrii ($\vartheta = \pi/2$). Dlatego też oś symetrii można zlokalizować wykonując stereoskopowe wykresy rozszczepienia zeemanowskiego.

Kierunkowa zależność rozszczepienia linii $\beta\beta'$ i aa' (zależność (39)) jest nieco bardziej skomplikowana. Rozpatrzmy to rozszczepienie dla kilku specjalnych orientacji pola zeemanowskiego H_0 :

1) Gdy przyłożone stałe pole magnetyczne H_0 jest równoległe do osi symetrii gradientu pola elektrostatycznego z ($H_0 || z$), tzn. dla kąta $\vartheta = 0$ (czemu odpowiada (36) czynnik $f = 1$), wówczas rozszczepienie $\Delta\omega(a)$ składowych a linii rezonansowych znalezione z zależności (39) jako przesunięcie częstotliwości wynosi

$$\Delta\omega(a) = \omega_{a'} - \omega_a = 2\gamma H_0.$$

Z zależności tej (39) okazuje się też, że w ogólności składowe β mają dokładnie dwa razy większe rozszczepienie niż składowej a , tzn.:

$$\Delta\omega(\beta) = 2\Delta\omega(a).$$

Ale w tym przypadku, gdy $f = 1$, zgodnie z zależnością (37) linie β zanikają, gdyż nie występuje wymieszanie czystych stanów $\psi_{1/2}$ i $\psi_{-1/2}$ i przejścia β (patrz rys. 5a, $\psi_- = \psi_{-1/2}$, $\psi_+ = \psi_{+1/2}$ na podstawie zależności (38) i (37) dla $f = 1$) nie są dozwolone ze względu na $|\Delta m| \neq 1$.

2) Gdy pole zeemanowskie H_0 przyłożone jest w płaszczyźnie xy , tzn. $\vartheta = \pi/2$, rozszczepienia obliczone po podstawieniu wzoru (36) do zależności (39) wynoszą:

$$\Delta\omega(a) = \Delta\omega(\beta) = (I + \frac{1}{2})\gamma H_0$$

i znowu obserwuje się pojedynczą parę linii. Jak widać z zależności (33), dla tej orientacji pola zeemanowskiego ($\vartheta = \pi/2$) poziomy energetyczne E_m i E_{-m} pokrywają się (dla $|m| > \frac{1}{2}$).

3) Gdy pole zeemanowskie H_0 przyłożone jest pod kątem $\vartheta = \arctg \frac{2\sqrt{2}}{I+1/2}$ do osi z (wtedy czynnik $f = 3$), rozszczepienia obliczone z zależności (39) wynoszą:

$$\Delta\omega(a) = 0$$

$$\Delta\omega(\beta) = 6\gamma H_0 \cos \vartheta,$$

czyli para linii aa' zlewa się w pojedynczą linię w miejscu podstawowej, czysto kwadrupolowej częstotliwości.

W tym przypadku otrzymuje się więc silną linię podstawowej niezaburzonej częstotliwości. Oś symetrii gradientu pola elektrycznego jest wówczas łatwo wyznaczalna.

Gdy występują różne kierunki osi symetrii, można rozwiązać problem dla każdej osi osobno na podstawie stereoskopowego wykresu zależności wielkości rozszczepienia linii rezonansowej od kierunku pola zeemanowskiego i w ten sposób wyznaczyć kierunki tych osi.

Orientacja osi symetrii może być również określona z pomiarów natężeń linii α i β , gdyż istnieje zależność natężenia tych linii od czynnika f , a tym samym od kąta ϑ [6]. Lecz badania takie są trudniejsze do przeprowadzenia i mniej dokładne od badań wielkości rozszczepień zeemanowskich, gdyż śledzenie zmian natężenia linii α i β wymaga wysokoczułej aparatury, a równocześnie na zmiany te mogą nakładać się szумы układu, fałszując interpretację.

W przypadku gdy parametr asymetrii η jest różny od zera, wielkość rozszczepienia zależy również od kąta azymutalnego φ pola magnetycznego H_0 . Największy wpływ kąta φ na rozszczepienie obserwuje się wówczas, gdy wektor pola magnetycznego leży w płaszczyźnie xz (ϑ_x), najmniejsze — w płaszczyźnie yz (ϑ_y) [7], [12]. Dlatego technika zbadania zależności rozszczepienia linii rezonansowej od kątów ϑ i φ pola H_0 pozwala określić kierunek osi głównych gradientu pola elektrostatycznego [15], a także osi krystalograficznych [16] i wyznaczyć parametr asymetrii η [12]. Jest to szczególnie ważne w przypadku jąder o spinie $I = 3/2$, gdy nie można jednocześnie wyznaczyć stałej sprzężenia kwadrupolowego eQq i parametru asymetrii η z rezonansu czysto kwadrupolowego, dla którego istnieje wtedy tylko jedno przejście.

Oczywiście badania rozszczepień linii w słabym polu magnetycznym mogą być zastosowane tylko do próbek monokrystalicznych. W proszkach — ze względu na różne orientacje monokryształów — efekt Zeemana prowadzi do poszerzenia linii rezonansowej.

Znajomość gradientu pola wewnątrzcząsteczkowego oraz parametru asymetrii pozwala określić charakter wiązania chemicznego ze względu na jego wpływ na te dwie wielkości [7].

Metoda czysto kwadrupolowego rezonansu pozwala też lokalizować położenie protonów w kryształach [7] dzięki wytwarzanemu przez nie lokalnemu polu magnetycznemu przy rezonującym jądrze. W przypadku nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego umożliwia to obserwację wewnętrznego efektu Zeemana.

4. Uwagi końcowe

Z rozważań powyższych wynika, że efekt Zeemana, występujący w jądrowym rezonansie kwadrupolowym, znajduje szereg zastosowań (takich jak: wyznaczenie osi głównych gradientu wewnątrzcząsteczkowego pola elektrostatycznego, osi krystalograficznych, lokalizacja protonów w sieci krystalicznej, stabilizacja słabych stałych pól magnetycznych). Oczywiście, zewnętrzne stałe pole magnetyczne nie jest jedynym czynnikiem wpływającym na częstotliwość jądrowego rezonansu kwadrupolowego. Częstotliwość rezonansowa zależy bowiem również od składu chemicznego próbki i jej struktury [7], [17], temperatury [18] oraz obecności silnych zewnętrznych pól elektrycznych [19]. Dlatego też jądrowy rezonans kwadrupolowy oddaje cenne usługi w niektórych przypadkach badań chemicznych i krystalograficznych [15], a jednym z jego najszerszych zastosowań stały się pomiary temperatury [20].

Aparatura [21], [6], [4] służąca do rejestracji zjawiska jądrowego rezonansu kwadrupolowego musi spełniać wysokie wymagania, zwłaszcza pod względem czułości, lecz obecny stan elektroniki pozwala na budowę tego typu układów stosunkowo niskim kosztem przy równoczesnym zachowaniu dużej pewności działania.

Literatura

- [1] H. G. Dehmelt, H. Krüger, *Naturwissenschaften* **37**, 111 (1950).
- [2] H. G. Dehmelt, H. Krüger, *Z. Phys.*, **130**, 385 (1951).
- [3] Z. Leś, F. Leś, *Postępy Fizyki*, **12**, 559 (1961).
- [4] R. Śledziewski, A. Zapolska, *Postępy Fizyki*, **15**, 213 (1964).
- [5] H. G. Dehmelt, *Amer. J. Phys.*, **22**, 110 (1954).
- [6] T. P. Das, E. L. Hahn, „*Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*“, *Solid State Physics*, suppl. 1, New York, London 1958.
- [7] W. S. Greczyszkina, *Usp. Fiz. Nauk*, **69**, 189 (1959).
- [8] K. Shimomura, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1298 (1956).
- [9] C. Lamarche, G. M. Volkoff, *Canad. J. Phys.*, **31**, 1010 (1953).
- [10] G. M. Volkoff, *Canad. J. Phys.*, **31**, 820 (1953).
- [11] G. M. Volkoff, G. Lamarche, *Canad. J. Phys.*, **32**, 493 (1954).
- [12] C. Dean, *Phys. Rev.*, **96**, 1053 (1954).
- [13] M. H. Cohen, *Phys. Rev.*, **96**, 1278 (1954).
- [14] R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1505 (1952).
- [15] H. Meal, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1011 (1956).
- [16] R. Livingston, H. Zeldes, *J. Chem. Phys.*, **26**, 351 (1957).
- [17] R. W. Moshier, *Inorg. Chem.*, **3**, 199 (1964).
- [18] A. D. Brodskij, I. W. Worobjew, *Izm. Tech.*, **1**, 39 (1967).
- [19] L. D. Piczachezi, A. M. Iwanczenko, *Z. Strukt. Chimii*, **4**, 687 (1963).
- [20] D. B. Utton, *Metrologia* **3**, 98 (1967).
- [21] C. Dean, *Electronics*, **8** (1960).

Lucjan Śniadower

Zakład Fizyki Półprzewodników
Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Półprzewodniki nadprzewodzące

Superconducting Semiconductors

Abstract: There is a possibility of obtaining a superconductivity effect in materials other than metals. The scope of the theory and some conclusions concerning the superconductivity in low-carrier-density systems are presented. These materials: SnTe, GeTe, InTe, La_3Se_4 , and SrTiO_3 , are described from the semiconducting and superconducting point of view. The concentration dependence of critical temperature $T_c(n)$, tunneling effect and type — II superconductivity in the above-mentioned materials are presented. The present investigations of superconductivity in semiconductors have a stimulating influence on further development of the theory of superconductivity.

1. Wstęp

Jednym z wniosków wynikających z opublikowanej w roku 1957 przez Bardeena, Coopera i Schrieffera [1] mikroskopowej teorii nadprzewodnictwa, był wzór wyrażenia na temperaturę krytyczną metalu T_c . Temperatura ta, odpowiadająca punktowi przejścia metalu ze stanu normalnego do nadprzewodzącego, wyrażona została przez parametry stanu normalnego

$$T_c \sim \theta_D e^{-\frac{1}{N(0)V}}. \quad (1)$$

W wyrażeniu (1) θ_D oznacza temperaturę Debye'a, $N(0)$ jest gęstością stanów na poziomie Fermiego, a V jest efektywnym potencjałem oddziaływania elektron-elektron. Potencjał V jest sumą dwóch członów: potencjału kulombowskiego V_c opisującego wzajemne odpychanie się dwóch elektronów oraz potencjału przyciągającego, tzw. członu Froelicha V_{ph} , opisującego oddziaływanie elektron-fonon. Obie składowe potencjału V ekranowane są przez wszystkie pozostałe elektrony znajdujące się w kryształach. W niektórych metalach, charakteryzujących się silnym sprzężeniem elektron-fonon, potencjał V_{ph} może

dominować nad V_c , co stwarza korzystne warunki do utworzenia się związanych par elektronowych, tzw. par Coopera, będących nośnikami prądu nadprzewodzącego.

Zastosowanie jednak wyrażenia (1) do praktycznego określenia temperatur krytycznych metali na podstawie wiedzy o ich parametrach w stanie normalnym napotykało duże trudności. Otóż ze względu na eksponencjalny charakter zależności opisującej T_c w (1) wymagana była bardzo dokładna znajomość zarówno $N(0)$, jak i V : drobny błąd w oszacowaniu tych wielkości prowadził do znacznie odbiegających od rzeczywistości wyników na T_c .

Z drugiej strony wiadomo było, że natura oddziaływań nadprzewodzących związana jest z innymi parametrami stanu normalnego, jak np. masa jonu, stała sieci, koncentracja elektronów itp. Umożliwiło to eksperymentatorom badanie wpływu zmian niektórych z wymienionych wyżej parametrów na T_c i w ten sposób poszukiwania empirycznej postaci oddziaływań nadprzewodzących. Szerokie zastosowanie znalazły dwie metody badawcze: zmiana masy jonu, której wpływ na T_c nosi nazwę efektu izotopowego, oraz poddawanie metali ciśnieniom zewnętrznym. Metoda pierwsza jest z natury swojej dość ograniczona (niewielka liczba izotopów danego metalu nadprzewodzącego), metoda druga zaś prowadzi do wielu komplikacji interpretacyjnych ze względu na swoją wieloznaczność (zmiana stałej sieci, struktury pasmowej, stałej dielektrycznej itp.).

Wykrycie nadprzewodnictwa w półprzewodnikach dało do ręki eksperymentatorom nowe, silne narzędzie badawcze, mianowicie badanie wpływu koncentracji nośników prądu na temperaturę krytyczną. W metalach było to oczywiście niemożliwe ze względu na ustaloną i praktycznie niezmienną koncentrację nośników. W półprzewodnikach istnieje możliwość zmiany koncentracji w sposób z góry zadany i kontrolowany, co prowadzi w szczególnych przypadkach do zmiany T_c aż o dwa rzędy wielkości. Tak więc wykrycie nadprzewodnictwa w półprzewodnikach stało się w ostatnich kilku latach nowym elementem stymulującym dalszy rozwój teorii nadprzewodnictwa.

2. Historia poszukiwań nadprzewodnictwa w półprzewodnikach

Już w latach trzydziestych wielu fizyków zajmujących się nadprzewodnictwem zaintrygowanych było faktem następującym: z jednej strony wiadomo było, iż nadprzewodnictwo jest zjawiskiem właściwym wyłącznie metalom, z drugiej natomiast, pierwiastki uchodzące za bardzo dobre metale o niskim oporze i wysokim przewodnictwie (Cu, Au) nie wykazywały własności nadprzewodzących, a pierwiastki uchodzące za złe metale (Pb, Hg) nadprzewodnictwo wykazywały i to w wysokich stosunkowo temperaturach (Pb — 7,2° K, Hg — 4,2° K). Przypuszczano na tej podstawie, iż w półprzewodnikach, tych krańcowo „złych“ metalach, powinno się osiągnąć wysokie temperatury krytyczne. W roku 1935 Kurti i Simon [2], natychmiast po uruchomieniu

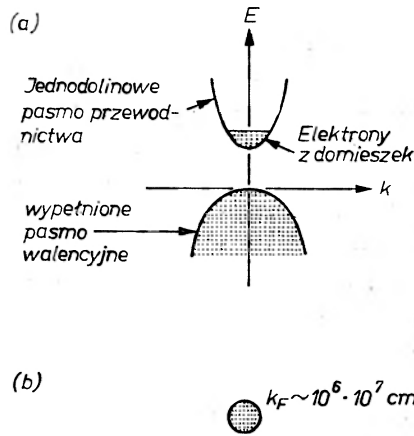
w Oxfordzie unikalnej ówczasie aparatury do adiabatyicznego rozmagnesowywania soli paramagnetycznych, testowali czysty german na nadprzewodnictwo aż do temperatury $0,05^\circ\text{K}$. Wynik był jednak negatywny.

Za następny krok w historii poszukiwań nadprzewodnictwa w półprzewodnikach należy uznać wspomnianą już teorię BCS. Mimo tego, iż w roku 1958 Pines [3] wspominał o możliwości występowania nadprzewodnictwa w półprzewodnikach silnie zdegenerowanych, teoria BCS wywarła hamujący wpływ na dalsze poszukiwania. Otóż znajdująca się w wyrażeniu (1) gęstość stanów na poziomie Fermiego daje się napisać jako

$$N(0) \sim m^* n^{1/3}, \quad (2)$$

gdzie m^* — masa efektywna, n — koncentracja nośników. Powszechnie uważano, iż w półprzewodnikach wartości n są zbyt niskie, aby T_c mogło być mierzalne. Negatywny wynik Kurtiego i Simona stawał się jasny na gruncie teorii BCS. Dla czystego germanu przy $T \rightarrow 0$ mamy $n \rightarrow 0$, czyli $N(0) \rightarrow 0$, a więc $T_c \rightarrow 0$.

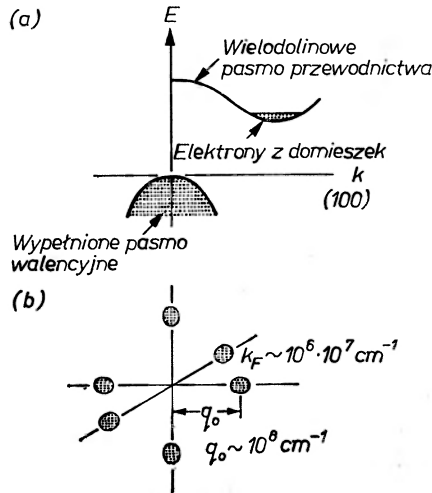
W proponowanym przez Pinesa modelu dwupasmowym jednodolinowego półprzewodnika zdegenerowanego mamy nawet w $T = 0$ skończoną ilość elektronów w pasmie przewodnictwa pochodzącą z domieszek (przy $T \rightarrow 0$, $n \neq 0$), ale z kolei objętość kuli Fermiego będąca miarą gęstości stanów $N(0)$ jest około dziesięciokrotnie mniejsza niż w metalach (rys. 1).



Rys. 1. a. Dwupasmowy model półprzewodnika jednodolinowego, b. powierzchnia Fermiego dla domieszkowanego półprzewodnika o jednodolinowej strukturze pasmowej

Gurevich, Larkin i Firsow [4] spróbowali w roku 1962 innej drogi. Zakładając niższą niż w metalach gęstość stanów $N(0)$ poszukiwali metody na maksymalizację potencjału V . Stwierdzili, iż w półprzewodnikach polarnych istnieje możliwość uzyskania mierzalnej wartości T_c w wyniku silnego sprzężenia elektron-fonon prowadzącego do dominacji w potencjale V członu Froelicha nad członem kulombowskim.

Jednakże za rzeczywisty początek ukierunkowanego programu poszukiwań nadprzewodnictwa w półprzewodnikach należy uznać opublikowanie w roku 1964 przez M. L. Cohena prac [5, 6] sugerujących zainteresowanie się nową klasą związków półprzewodnikowych. Jako obiekty poszukiwań Cohen zaproponował półprzewodniki o wielodolinowej strukturze pasmowej (rys. 2). W tego



Rys. 2. a. Wielodolinowy model struktury pasmowej z dolinami na kierunku (100), b. powierzchnia Fermiego dla domieszkowanego półprzewodnika z dolinami na kierunkach (100)

rodzaju materiałach, obok poprzednio występujących wewnątrzdolinowych oddziaływań elektron-fonon, możliwe są międzydolinowe akty rozpraszania elektronów przez fonony. W ich wyniku może nastąpić przerzucenie elektronu z jednej doliny do drugiej. Proces taki wymaga fononu o dużej energii ze względu na konieczność udzielenia elektronowi dodatkowego pędu $q_0 \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$, znacznie przewyższającego wielkość pędu fononu potrzebnego do oddziaływań wewnątrzdolinowych. Proces międzydolinowy związany z dużym przekazywaniem pędu byłby więc znacznie słabiej ekranowany przez inne elektrony kryształu i potencjał V_{ph} osiągałby duże wartości.

Dodatkową korzyścią w modelu wielodolinowym jest wzrost gęstości stanów $N(0)$. Odbywa się to w wyniku zwiększenia powierzchni Fermiego (zamiast jednej kuli Fermiego jest sześć elipsoid na rys. 2) oraz w wyniku wzrostu m^* . W większości półprzewodników masa efektywna w punkcie $k = 0$ jest mniejsza niż w innych punktach strefy Brillouina. Wzrost m^* prowadzi również do wzrostu $N(0)$ (wzór (2)).

Punktem wyjścia teorii Cohena jest model BCS uzupełniony założoną postacią potencjału oddziaływania elektron-elektron

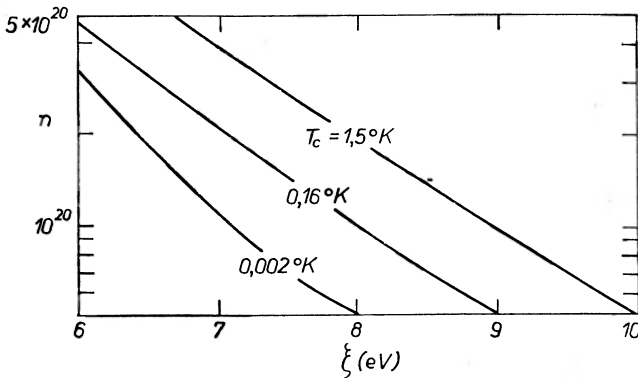
$$V = V_c^{ra} + V_{ph}^{ra} + V_c^{er} + V_{ph}^{er}, \quad (3)$$

gdzie V_c^{ra} i V_{ph}^{ra} opisują wewnątrzdolinowe oddziaływania odpowiednio kulombowskie i Froelicha (z fononami), zaś V_c^{er} i V_{ph}^{er} — identyczne oddziaływanie

międzydolinowe. Wszystkie cztery składowe potencjału V są ekranowane. Rachunek przeprowadzony przez Cohena pozwolił stwierdzić, że potencjał V_{ph}^{er} ma istotny wkład do całkowitego przyciągającego oddziaływania elektron-elektron, umożliwiającego utworzenie się par Coopera.

Swoje obliczenia Cohen zilustrował przykładem germanu, półprzewodnika o dobrze znanych już własnościach, posiadającego w pasmie przewodnictwa cztery doliny na kierunkach (110). Dla próbki germanu o koncentracji nośników $n = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ i założonego potencjału deformacyjnego $\xi = 8 \text{ eV}$ (parametr występujący w teorii Cohena, będący miarą sprzężenia elektronów z fononami akustycznymi), Cohen otrzymał $T_c = 0,16 \text{ K}$.

Drugim układem testowym Cohena była mieszanina Ge+Si. Dla 15% owej zawartości krzemu w germanie, oprócz czterech dolin charakterystycznych dla Ge, pojawia się sześć następnych charakterystycznych dla czystego Si na kierunkach (100), jak na rys. 2. Rysunek 3 przedstawia rodzinę izoterm nadprzewodnictwa dla układu Ge-Si w funkcji koncentracji elektronów n i potencjału deformacyjnego ξ .



Rys. 3. Proponowane przez M. L. Cohena izoterm T_c dla stopu $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ w funkcji koncentracji nośników prądu n oraz stałej potencjału deformacyjnego ξ (wg [33])

Pomimo faktu, iż do chwili obecnej nie udało się wykryć nadprzewodnictwa w proponowanych przez Cohena materiałach, jego prace miały bardzo istotne znaczenie dla dalszych poszukiwań. Uwypukliły rolę poszczególnych parametrów stanu normalnego istotnych w występowaniu nadprzewodnictwa oraz oszacowały ich pożądane wielkości. Były to parametry następujące:

1°. liczba dolin ν winna być jak największa (wzrost liczby rozproszeń międzydolinowych oraz gęstości stanów),

2°. koncentracje nośników prądu n winny być wysokie (wzrost gęstości stanów),

3°. masa efektywna m^* winna być znaczna (wzrost gęstości stanów),

4°. stała dielektryczna ϵ winna być jak największa (wpływ ekranowania na odpychanie kulombowskie jest znacznie większy niż na oddziaływania z fononami).

Należy zaznaczyć, iż poza określeniem przedziału temperatur, w którym należy nadprzewodnictwa poszukiwać oraz wyliczeniem zależności $T_c = T_c(n)$, Cohen przewidział również na podstawie swego modelu występowanie rodzaju II nadprzewodnictwa w półprzewodnikach.

Do chwili obecnej wykryto nadprzewodnictwo w sześciu związkach półprzewodnikowych lub półmetalicznych. Są to: tellurek germanu GeTe [7] (1964), tellurek cyny SnTe [8] (1964), tytanian strontu SrTiO₃ [9] (1964), tellurek indu InTe [10] (1964), selenek lantanu La₃Se₄ [11] (1965) oraz związek potrójny TlBiTe₂ [12] (1970).

3. Własności półprzewodnikowe

W tabelicy I przedstawiono wykaz związków nadprzewodzących, w których, w stanie normalnym, możliwa jest zmiana koncentracji nośników prądu, a zatem i zmiana temperatury krytycznej T_c . W tabelicy nie umieszczono TlBiTe₂, ponieważ do tej pory wykryto w tym związku nadprzewodnictwo jedynie dla koncentracji $p = 6,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ i znaleziono $T_c = 0,141^\circ \text{K}$. Warto odnotować kilka charakterystycznych danych zamieszczonych w tabelicy.

Półprzewodniki i metale nadprzewodzące

Tabelica I

	Struktura	Parametr sieci (Å)	Typ	Zakres koncentracji (cm ⁻³)	Zakres T_c (°K)
SnTe	kub. B1 NaCl	6,328	<i>p</i>	$4,0 \times 10^{20} - 7,5 \times 10^{21}$	0,02-1,1
GeTe	kub. B1 NaCl	5,998	<i>p</i>	$8,5 \times 10^{20} - 6,0 \times 10^{21}$	0,06-0,41
InTe	kub. B1 NaCl	6,146	<i>n</i>	$8,0 \times 10^{21} - 1,7 \times 10^{22}$	1,0 -3,5
La ₃ Se ₄	kub. D7 ₃ Th ₃ P ₄	9,049	<i>n</i>	$1,0 \times 10^{21} - 6,0 \times 10^{21}$	1,0 -10
SrTiO ₃	kub. E2 ₁ perowskit	3,905	<i>n</i>	$9,0 \times 10^{18} - 3,0 \times 10^{20}$	0,03-0,35

Dwa ze znajdujących się w niej związków SnTe i GeTe oraz nie zamieszczony w tabelicy TlBiTe₂ wykazują przewodnictwo typu *p*. Jest to pewna osobliwość, jednak nie ma to żadnego znaczenia z punktu widzenia występowania nadprzewodnictwa i teorii BCS. Wspomniana już na wstępie znaczna zmiana temperatury krytycznej w funkcji koncentracji znajduje potwierdzenie w SnTe, gdzie obserwuje się zmiany T_c w granicach dwóch rzędów wielkości. Kolejna uwaga dotyczy możliwości uzyskania szerokiego przedziału zmian koncentracji nośników prądu w próbkach wykazujących nadprzewodnictwo (prawie dwa rzędy dla SnTe i SrTiO₃). Należy też zwrócić uwagę na wysoką temperaturę krytyczną dla La₃Se₄ osiągającą 10°K w silnie domieszkowanym materiale.

1. Technologia

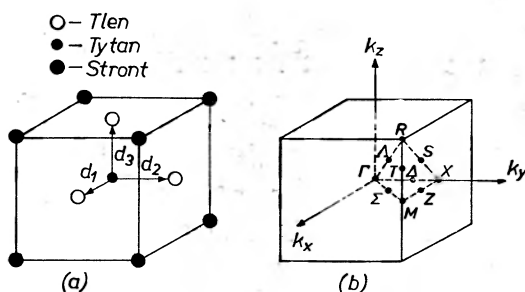
SnTe i GeTe są materiałami niskotopliwymi (SnTe — 805°C , GeTe — 725°C), monokryształy tych związków otrzymuje się przy pomocy techniki Bridgmana. Występowanie przewodnictwa dziurowego (typ p) jest wynikiem samodomieszkowania, źródłem nośników jest tu nadmiarowy tellur. Nie udało się uzyskać próbek czystszych niż $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

SrTiO_3 , znany izolator o właściwościach ferroelektrycznych, może również ujawniać swoje półprzewodnikowe oblicze. Domieszkowanie następuje tu może na dwóch drogach: przez redukcję tlenu oraz przez domieszkowanie atomami Nb. W temperaturze 110°K (temperatura transformacji T_{tr}) tytanian strontu przechodzi z postaci kubicznej (sieć perowskitu) w postać tetregonalną.

Związek półmetaliczny InTe powstaje z izolatora In_2Te_3 przez hydrostatyczne ściskanie w ciśnieniu ok. 30 Kbar. Selenek lantanu występuje w dwóch postaciach La_2Se_3 (izolator) oraz La_3Se_4 (półmetal).

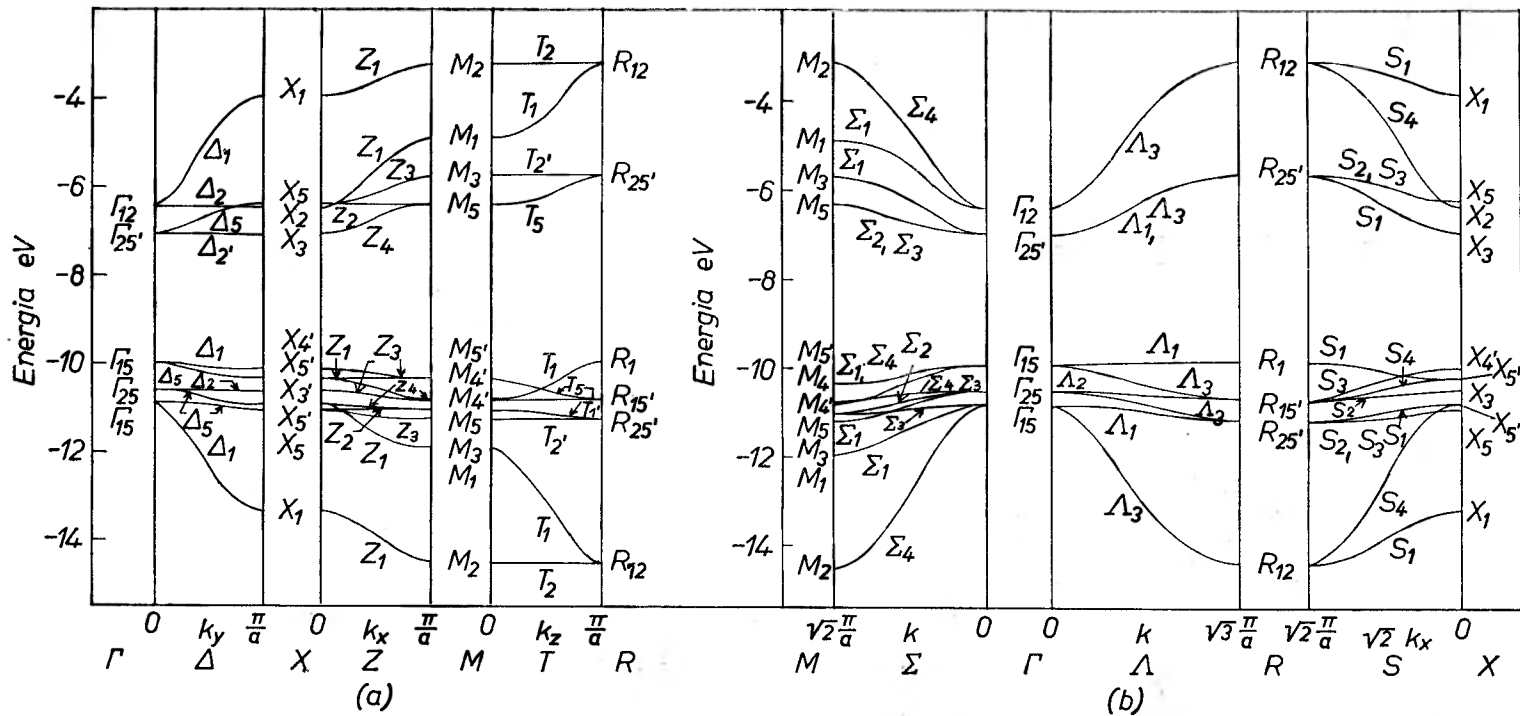
2. Struktura pasmowa

Podstawowym kryterium pozwalającym zaliczyć dany pierwiastek lub związek do klasy półprzewodników jest jego struktura pasmowa. Cechą charakterystyczną półprzewodnika jest jego przerwa energetyczna oddzielająca pasmo walencyjne od pasma przewodnictwa. Wielkość tej przerwy waha się w granicach od ułamków do 2-3 elektronowoltów. Z tego punktu widzenia sytuacja wymienionych sześciu nadprzewodników nie jest jednakowa. Domieszkowany SrTiO_3 , SnTe i GeTe są niewątpliwie półprzewodnikami. Model struktury pasmowej dla pozostałych trzech związków nie został jeszcze zbudowany, jedynym argumentem przemawiającym za ich „półprzewodnikowością” jest możliwość zmiany koncentracji w pewnych granicach. Z tego względu należałoby raczej nazywać je półmetalami.



Rys. 4. a. Komórka elementarna struktury perowskitu dla SrTiO_3 , b. strefa Brillouina dla prostego kryształu kubicznego o symetrii O_h^1

Na rys. 4a przedstawiona jest komórka elementarna kubicznej struktury typu perowskitu, w której krystalizuje SrTiO_3 . W narożach komórki znajdują się atomy strontu, atom tytanu umieszczony jest w środku komórki, a trzy

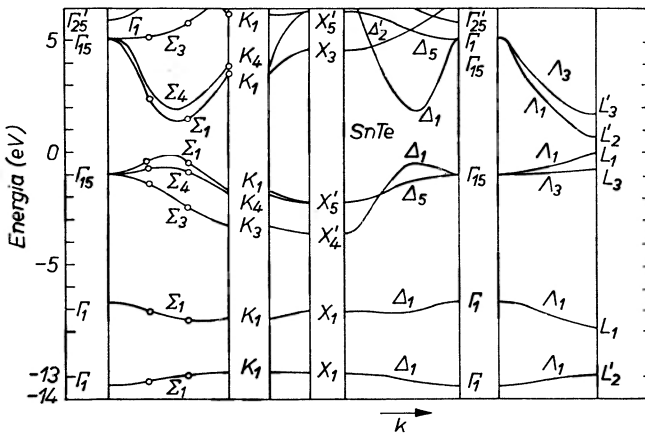


Rys. 5. Struktura pasmowa SrTiO₃ — zależność energii od wektora falowego dla wszystkich linii symetrii w strefie Brillouina (wg [14])

atomy tlenu znajdują się na ściankach kostki. Rys. 4b obrazuje strefę Brillouina dla prostego kryształu kubicznego o symetrii O_h i zastosowane na nim oznaczenia, zgodne z notacją BSW [13], stanowią pomoc w rozszyfrowaniu przedstawionych dalej struktur pasmowych SrTiO_3 i SnTe .

Struktura pasmowa SrTiO_3 , wyliczona przy pomocy metody LCAO (liniowa kombinacja orbitali atomowych) przedstawiona jest na rys. 5 [14]. Charakterystyczne ekstrema w punkcie o symetrii Γ odpowiadają przerwie energetycznej w $k = 0$ (odległość $\Gamma_{25'} - \Gamma_{15}$). Poza doliną pasma przewodnictwa w punkcie Γ istnieją wyraźnie zarysowane doliny w punkcie o symetrii X (jest ich trzy). Położenie energetyczne dolin $\Gamma_{25'}$ i X_3 jest bardzo bliskie i w domieszkowanym SrTiO_3 wszystkie te doliny obsadzone są przez elektrony. Istnieje więc możliwość rozproszeń międzypolinowych.

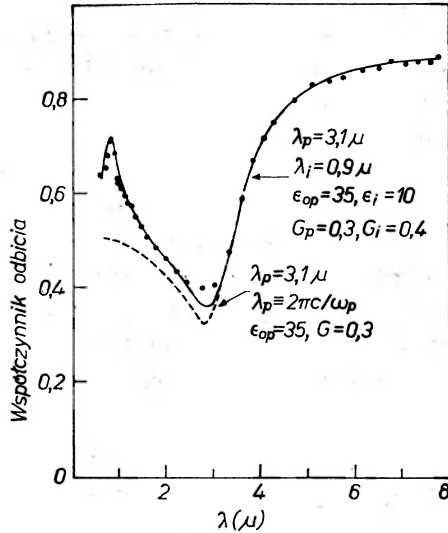
Rys. 6 przedstawia strukturę pasmową SnTe (struktura GeTe jest bardzo zbliżona) wyliczoną przy pomocy metody pseudopotencjału [15]. W tym przypadku interesować nas będą maksima pasma walencyjnego, ponieważ SnTe jest typu p i nośnikami prądu są tutaj dziury. Wyraźnie widoczne są maksima w punkcie L_1 oraz na gałęziach Δ_1 i Σ (Σ_1 i Σ_4). Podobnie jak dla SrTiO_3 zachodzi tu możliwość oddziaływań międzypolinowych z udziałem fononów zwiększających efektywny potencjał przyciągający interakcji elektron-elektron.



Rys. 6. Struktura pasmowa SnTe (wg [15])

Mimo braku typowo półprzewodnikowych pomiarów optycznych współczynnika absorpcji światła w obszarze krawędzi pasmowej, określających wartość przerwy energetycznej, przedstawione powyżej modele zostały potwierdzone w wielu pomiarach zjawisk transportu (przewodnictwo elektryczne, stała Halla, magnetoopór, efekt tunelowy, pojemność cieplna, podatność magnetyczna) oraz w niektórych eksperymentach optycznych. Przykładowo zobrazujemy to pomiarem współczynnika odbicia światła w obszarze krawędzi plazmowej [16, 17] dla SnTe [18] (rys. 7). Punkty są danymi doświadczalnymi, natomiast krzywe przerywane i ciągłe wyliczone są na podstawie dwóch modeli

teoretycznych. Model pierwszy (linia przerywana) sprowadza się do teorii Drudego-Lorentza dla nośników swobodnych. Wartości λ_p (długość fali odpowiadająca częstości plazmowej $\omega_p = \left(\frac{4\pi n q^2}{m^* \epsilon_{op}}\right)^{1/2}$, ϵ_{op} (sieciowa stała dielektryczna) i $G = (\omega_p \tau)^{-1}$ (stała tłumienia, τ — czas relaksacji) wyliczone zostały z najlepszego dopasowania do przebiegu doświadczalnego. Model drugi zakłada



Rys. 7. Współczynnik odbicia światła w SnTe w funkcji długości fali w obszarze krawędzi plazmowej. Punkty oznaczają dane doświadczalne, linia przerywana — model Drudego-Lorentza, linia ciągła — model Drudego-Lorentza uzupełniony przejściami międzypasmowymi

uzupełnienie teorii Drudego-Lorentza mechanizmem przejść międzypasmowych $\sum_4 \rightarrow \sum_1$. Przejścia te, nadając stałej dielektrycznej rezonansowy charakter, znajdują swoje odbicie rachunkowe w wartości ϵ_j . Podana na rys. 7 wartość λ_j jest długością fali odpowiadającą przejściu międzypasmowemu, otrzymaną z dopasowania teorii do danych doświadczalnych, G_p — stałą tłumienia pochodzącą od wolnych nośników, a G pochodzi (podobnie jak λ_j i ϵ_j) od przejść międzypasmowych. Jak widać, model drugi lepiej opisuje przebieg doświadczalny, stanowiąc potwierdzenie proponowanej struktury pasmowej SnTe.

W tablicy II zebrane zostały niektóre parametry półprzewodników i półmetali nadprzewodzących odpowiadające stanowi normalnemu. W kolumnie pierwszej podane są objętości molowe, w drugiej temperatura Debye'a. Jak pamiętamy, temperatura krytyczna wzrasta liniowo wraz ze wzrostem temperatury Debye'a (1). Kolejna kolumna przynosi wartości mas efektywnych gęstości stanów. Są to, jak na typowe półprzewodniki, wartości bardzo wysokie, sprzyjające dużej gęstości stanów na poziomie Fermiego (2). W następnej kolumnie podana jest liczba dolin ν (im większa liczba dolin, tym warunki uzyskania nadprzewodnictwa są korzystniejsze). Dwie kolejne rubryki zawie-

raja wartości podłużnych i poprzecznych mas efektywnych w elipsoidach będących powierzchniami izoenergetycznymi. Rozbieżność obu tych mas od masy gęstości stanów jest dla SnTe zaskakująco duża i wymaga dalszych badań.

Tablica II

Niektóre parametry półprzewodników i półmetali nadprzewodzących w stanie normalnym

	V_m (cm ³)	Θ_D (°K)	m_d/m_0	ν	m_t/m_0	m_l/m_0	E_g (eV)
SnTe	38,2	141	1,97	4	0,07	0,033	0,3
GeTe	32,5	166	2,41	4	2,8	2,8	0,2
SrTiO ₃	35,9	453	5,34	3	6	1,5	3,1
La ₃ Se ₄	111,5	193	2,3		$m_b/m_0 = 1,3$		

Dla La₃Se₄ udało się jedynie uzyskać uśrednioną masę m_b^* z pomiarów elektronowej składowej podatności magnetycznej Pauliego. Ostatnia kolumna przynosi wartości przerw energetycznych¹. W SnTe i GeTe uzyskano je z eksperymentów tunelowych, w SrTiO₃ z badań optycznych.

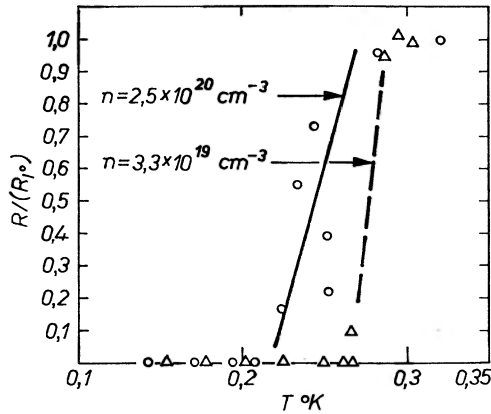
4. Własności nadprzewodzące

Badanie nadprzewodzących własności półprzewodników odbywało się przy zastosowaniu wielu różnorodnych technik doświadczalnych: przez pomiar oporu elektrycznego, badanie własności magnetycznych, efekt tunelowy oraz pomiary pojemności cieplnej i przewodnictwa cieplnego. Na uwagę zasługują tu pomiary zjawisk magnetycznych jako najszersze źródło informacji o własnościach nadprzewodzących oraz badanie efektów tunelowych w nadprzewodnikach.

1. Opór elektryczny

Zanik oporu próbki przy jej przejściu w stan nadprzewodzący jest najbardziej spektakularną formą demonstracji nadprzewodnictwa. Jednakże znaczenie tej metody jako narzędzia określenia T_c jest mniejsze niż metod magnetycznych. Wynika to z faktu, iż już w temperaturach nieco wyższych od T_c mogą utworzyć się w próbce „nitki“ prądu nadprzewodzącego powodujące spadek oporu i zaciemniające moment wystąpienia nadprzewodnictwa w całej objętości próbki. Rys. 8 przedstawia wyniki pomiarów oporu dla dwóch próbek SrTiO₃ w funkcji temperatury. Wysokie koncentracje nośników zostały tu

¹ Są to przerwy energetyczne „półprzewodnikowe“, związane z istnieniem określonej struktury pasmowej. Nie należy ich mylić z przerwą energetyczną w stanie nadprzewodzącym, oznaczaną zwykle literą Δ i powstającą w wyniku tworzenia się par Coopera.



Rys. 8. Stosunek oporu w temperaturze T do oporu w 1°K w funkcji temperatury dla dwóch próbek SrTiO_3 o różnej koncentracji nośników prądu (wg [9])

uzyskane na drodze redukcji tlenu z SrTiO_3 . Należy zwrócić uwagę na nieoczekiwany wpływ zmian koncentracji na temperaturę krytyczną. Otóż dla brudniejszej próbki obserwowano niższą wartość T_c . Do tej zaskakującej obserwacji jeszcze powrócimy.

2. Zjawiska magnetyczne

Użyteczność badań zjawisk magnetycznych w nadprzewodnikach znajduje swoje uzasadnienie w doskonałej diamagnetyczności nadprzewodników. Przez doskonały diamagnetyzm rozumiemy tutaj brak indukcji magnetycznej w nadprzewodniku w obecności zewnętrznie przyłożonego pola [19]. W tablicy III

Tablica III

Własności magnetyczne metalu w stanie normalnym i nadprzewodzącym

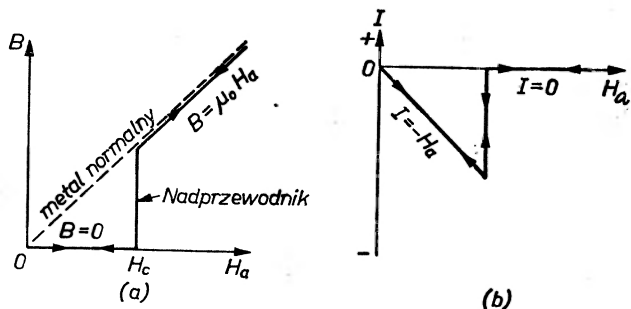
$$\begin{aligned}
 B &= \mu_0 \mu_r H_a \\
 B &= \mu_0 (H_a + I) \\
 \mu_r H_a &= H + I \\
 \mu_r &= 1 + I/H_a = 1 + \chi \\
 M &= IV
 \end{aligned}$$

Metal normalny	Nadprzewodnik
$\mu_r = 1$	$\mu_r = 0$
$B = \mu_0 H_a$	$B = 0$
$I = 0$	$I = -H_a$
$\chi = 0$	$\chi = -1$
$M = 0$	$M = -H_a V$

zamieszczono proste wzory obowiązujące dla metalu w stanie normalnym (nie ferromagnetyka) i nadprzewodzącym. W tablicy tej:

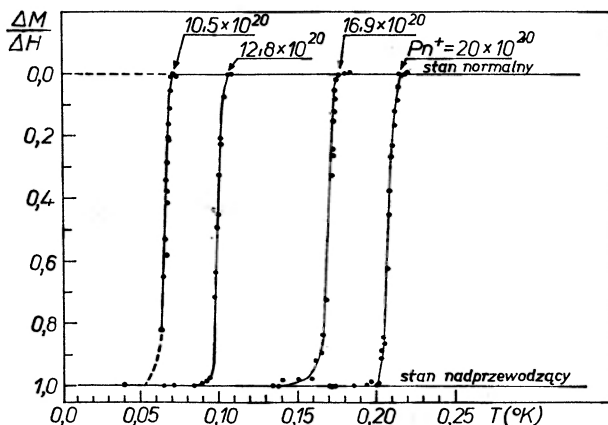
B — indukcja magnetyczna, μ_0 — przenikalność magnetyczna próżni, μ_r — przenikalność magnetyczna ośrodka, H_a — natężenie zewnętrznego pola magnetycznego, I — magnetyzacja, χ — podatność magnetyczna, M — moment magnetyczny.

Doskonały diamagnetyzm zilustrowany jest na rys. 9. Dla pól zewnętrznych leżących poniżej wartości pola krytycznego H_c (o ile nadprzewodnik znajduje się w dostatecznie niskiej temperaturze), indukcja magnetyczna wynosi zero,



Rys. 9. Doskonały diamagnetyzm nadprzewodnika

a moduł magnetyzacji wzrasta liniowo z przyłożonym polem H_a . Powyżej H_c metal znajduje się w stanie normalnym, indukcja wzrasta liniowo ze wzrostem pola, a magnetyzacja znika. Silna zmiana własności magnetycznych (mierzone jest M lub χ) przy przejściu do stanu nadprzewodzącego służyć może do określenia wartości T_c oraz zależności $T_c(n)$ ze względu na relację wiążącą pole krytyczne i temperaturę krytyczną. Rys. 10 demonstruje za-

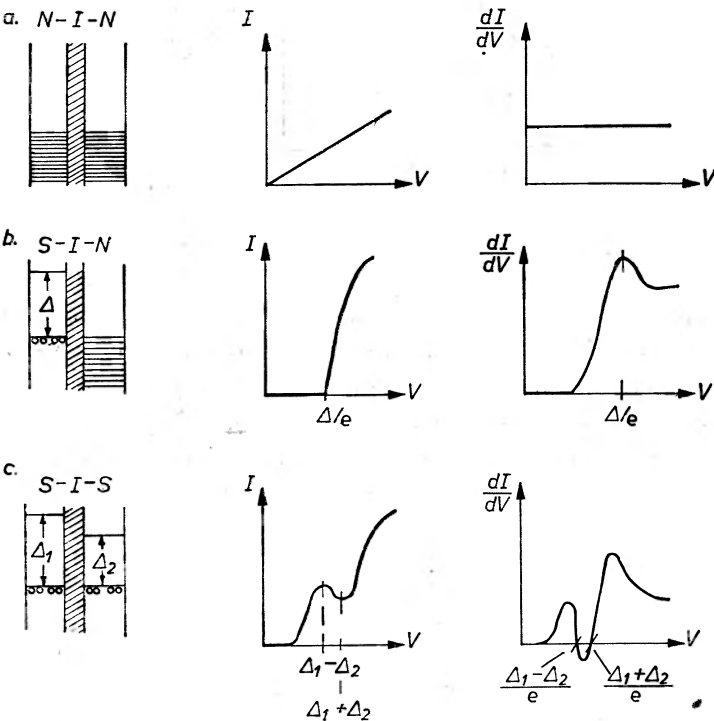


Rys. 10. Różniczkowy moment magnetyczny SnTe w funkcji temperatury dla próbek o różnych koncentracjach nośników prądu (wg [8])

leżność różniczkowego momentu magnetycznego od temperatury dla próbek SnTe o różnej koncentracji dziur. Widoczny jest monotoniczny wzrost T_c wraz ze wzrostem koncentracji nośników.

3. Zjawiska tunelowe

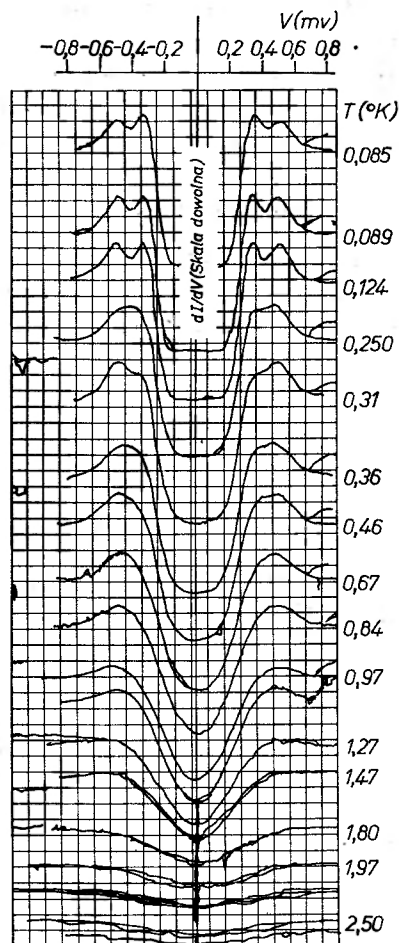
Tunelowanie jednoelektronowe jest silnym narzędziem badania nadprzewodników i dostarcza bezpośrednich informacji o wielkości energetycznej przerwy nadprzewodzącej Δ w nadprzewodniku [20, 19]. W złączach tunelowych dokonuje się pomiaru charakterystyki prądowo-napięciowej $I(V)$ oraz przewodnictwa różniczkowego dI/dV . Rys. 11 przedstawia trzy możliwe układy złącz tunelowych wraz z odpowiadającymi im charakterystykami.



Rys. 11. Modele złącz tunelowych wraz z charakterystykami prądowo-napięciowymi oraz wykresami przewodnictwa różniczkowego

Przypadek (a) opisuje dwa metale w stanie normalnym (N) przedzielone warstwą izolatora (I). Po obu stronach bariery, poniżej energii odpowiadającej poziomowi Fermiego E_F , znajdują się stany obsadzone elektronami, powyżej E_F znajdują się stany puste. Przyłożenie napięcia wywołuje przepływ prądu i opór złącza określony jest tu głównie przez wysokość bariery izolatora, zaś przewodnictwo różniczkowane nie zmienia się w funkcji przykładanego napięcia.

W przypadku (b) mamy po jednej stronie izolatora I w dalszym ciągu metal normalny N , po drugiej natomiast nadprzewodnik S o przerwie energetycznej Δ . Poziom E_F jest teraz w obszarze N w dalszym ciągu granicą poziomów obsadzonych elektronami, jednakże w obszarze S jest poziomem obsadzonym przez pary Coopera (wszystkie pary Coopera będąc bosonami mają taką samą energię). Energia Δ oddziela poziom par od poziomów wzbudzeń quasicząstek. Dla takiego złącza zaobserwujemy brak przepływu prądu aż do napięcia $\frac{\Delta}{e}$ i gwałtowny wzrost prądu dla $V > \frac{\Delta}{e}$. Pomiar przewodnictwa różniczkowego pozwala na dokładne określenie wartości Δ .



Rys. 12. Zależność przewodnictwa różniczkowego w złączu $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeTe}$ od temperatury (wg [21])

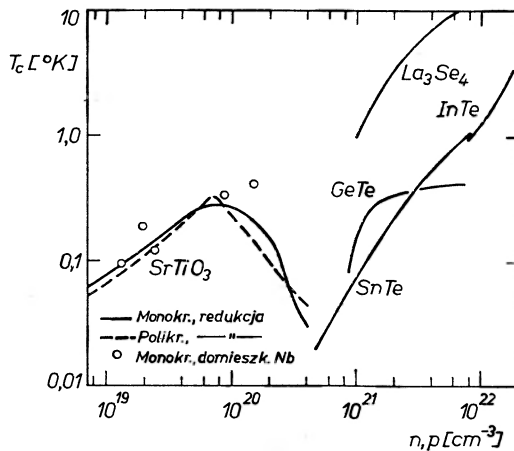
Przypadek (c) opisuje złącza złożone z dwóch różnych nadprzewodników przedzielonych izolatorem $S-I-S$. Oba nadprzewodniki scharakteryzowane są wartościami przerw nadprzewodzących Δ_1 i Δ_2 , a zamieszczone obok wykresy

opisują przebiegi interesujących nas wielkości. Istnieje tu możliwość znalezienia wartości Δ_1 i Δ_2 (dokładne omówienie fizycznego mechanizmu powstawania przytoczonego kształtu charakterystyk tunelowych znajdzie czytelnik w cytowanych pozycjach bibliograficznych).

Rys. 12 przedstawia doświadczalne krzywe przewodnictwa różniczkowego dla złącza Al–Al₂O₃–GeTe [21]. W złączu tym cienka warstwa Al przedzielona jest naturalną barierą tlenku glinu od również napyłonej cienkiej warstwy GeTe. Powyżej temperatury 2°K zarówno Al, jak i GeTe znajdują się w stanie normalnym i krzywa dI/dV odpowiada sytuacji *a*. Poniżej 2°K pojawia się nadprzewodnictwo w Al (T_c dla litego Al wynosi 1,2°K, dla cienkich warstw T_c jest z reguły nieco wyższe) i dI/dV ma przebieg jak w *b*. W okolicy 0,3°K GeTe zaczyna objawiać własności nadprzewodzące i złącze staje się typu *S — I — S*. Przytoczony pomiar stanowi jedyną, jak do tej pory, bezpośrednią informację na temat wielkości przerwy nadprzewodzącej w półprzewodniku nadprzewodzącym. Wynosi ona dla GeTe 150 μ V.

4. Zależność $T_c(n)$ dla półprzewodników nadprzewodzących

Omówione wyżej pomiary pozwoliły na skonstruowanie zależności temperatury krytycznej od koncentracji nośników swobodnych. Wyniki zestawione są na rys. 13. Dla SnTe, GeTe, InTe i La₃Se₄ obserwujemy monotoniczny

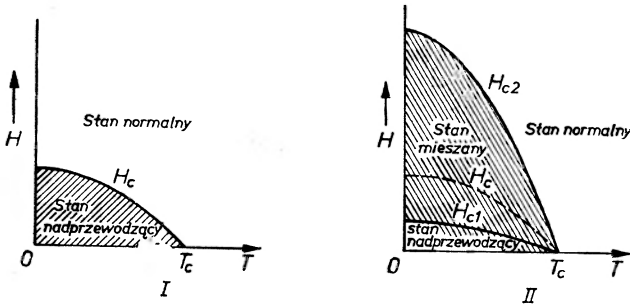


Rys. 13. Zależność temperatury krytycznej od koncentracji nośników prądu dla półprzewodników i półmetali nadprzewodzących (wg [31])

wzrost T_c wraz ze wzrostem koncentracji. W SrTiO₃ sytuacja jest inna. Próbkki tego materiału uzyskane na drodze redukcji tlenu wykazują maksimum T_c dla koncentracji około $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Jednakże próbki domieszkowane Nb (druga metoda uzyskania wysokiej koncentracji w SrTiO₃) nie wykazują odstępstw od monotoniczności. Sprawa ta, jedna z aktualnie najciekawszych w półprzewodnikach nadprzewodzących, nie jest zbyt jasna i powrócimy do niej w zakończeniu niniejszego artykułu.

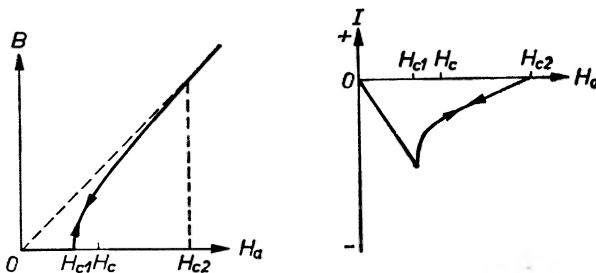
5. Nadprzewodnictwo II rodzaju

Jak pamiętamy, teoria Cohena sugerowała między innymi występowanie II rodzaju nadprzewodnictwa w półprzewodnikach nadprzewodzących. Pod pojęciem „rodzaju II“ rozumiemy nietypowe zachowanie się pewnych nadprzewodników w zewnętrznych polach magnetycznych [19, 22]. W nadprzewodnikach II rodzaju wnikanie pola magnetycznego do materiału jest możliwe i nadprzewodnik, w pewnych obszarach pól zewnętrznych, przestaje być doskonałym diamagnetykiem. Rys. 14 przedstawia diagramy fazowe rodzaju I i II.



Rys. 14. Diagramy fazowe nadprzewodnictwa I i II rodzaju

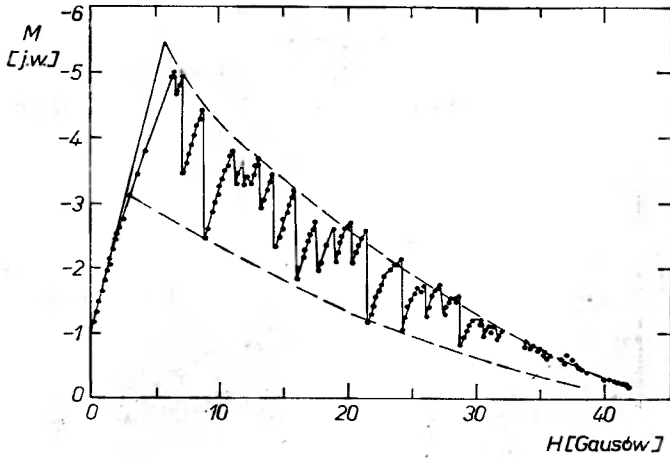
W rodzaju I mamy tylko dwie fazy, nadprzewodzącą i normalną. Natomiast w rodzaju II mamy jeszcze stan mieszany zawarty pomiędzy polami H_{c1} i H_{c2} . W analogii do rys. 9 przedstawiliśmy na rys. 15 wykresy indukcji magnetycznej oraz magnetyzacji w rodzaju II. Dla $H_a < H_{c1}$ wielkości te zachowują się jak w rodzaju I, a między H_{c1} i H_{c2} obserwujemy przebiegi odpowiadające coraz intensywniejszemu wnikaniu pola magnetycznego do nadprzewodnika i tworzenia tzw. sieci fluxonów będącej swego rodzaju układem „nici“ strumienia magnetycznego.



Rys. 15. Indukcja magnetyczna i magnetyzacja w II rodzaju nadprzewodnictwa

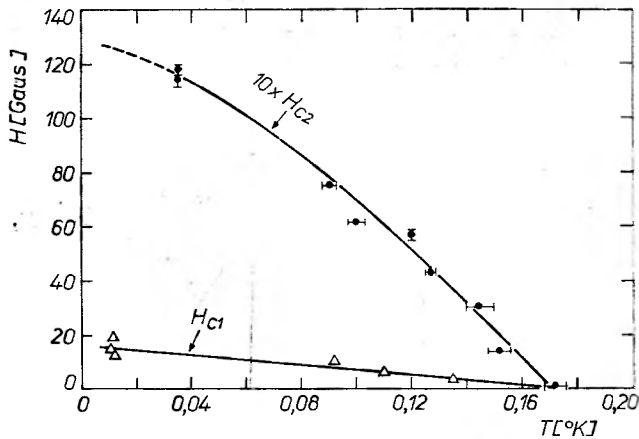
Wykrycie rodzaju II nadprzewodnictwa w półprzewodnikach było dużym sukcesem teorii Cohena. Na rys. 16 przedstawiono zależność momentu magnetycznego od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego w próbce GeTe

w temperaturze $0,060^{\circ}\text{K}$ [23]. Widoczny jest liniowy wzrost momentu magnetycznego w słabych polach analogicznie jak w rodzaju I i następnie, po przekroczeniu wartości H_{c1} , łagodny spadek momentu magnetycznego aż do całkowitego zaniku magnetyzacji w H_{c2} . Cytowany eksperyment stanowił poza



Rys. 16. II rodzaj nadprzewodnictwa w GeTe: zależność momentu magnetycznego od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $0,060^{\circ}\text{K}$ (wg [23])

tym obserwację pewnych osobliwości ujawniających się na krzywej namagnesowania, mianowicie oscylacyjnego zachowania się momentu magnetycznego w obszarze między H_{c1} i H_{c2} . Jest to tzw. „flux jumping“, którego pochodzenie związane jest z niestabilnością sieci fluxonów [24]. Rys. 17 przedstawia za-



Rys. 17. Pola krytyczne $10 \times H_{c1}$ i H_{c2} oraz ich zależność od temperatury w GeTe (wg [23])

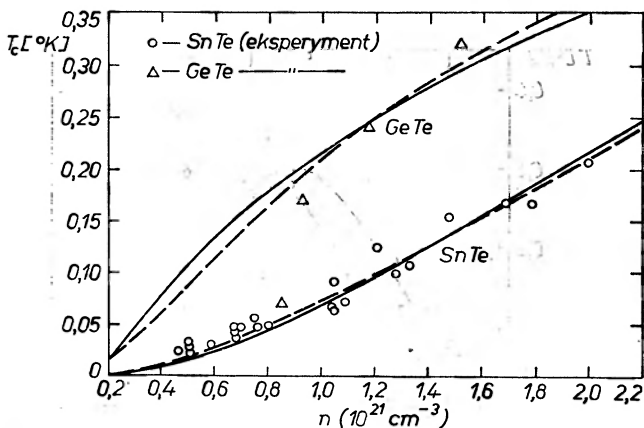
leżność pól krytycznych H_{c1} i H_{c2} w GeTe od temperatury [23]. Krzywa dolna odpowiada $H_{c2}(T)$, a krzywa górna $10 \times H_{c1}(T)$. Różnice więc między H_{c1} i H_{c2} dla półprzewodnika nadprzewodzącego nie są znaczne.

5. Modele teoretyczne nadprzewodnictwa w półprzewodnikach

Aktualnie istnieje kilka teoretycznych modeli uzasadniających i opisujących występowanie nadprzewodnictwa w półprzewodnikach i półmetalach oraz zależność temperatury krytycznej od koncentracji nośników prądu. Wszystkie teorie startują z teorii BCS obierając różny sposób budowania efektywnego potencjału V oddziaływania elektron-elektron.

Wielodolinowa teoria Cohena, uwzględniająca szeroko wszystkie detale struktury pasmowej półprzewodnika, wyjaśniła w sposób zadowalający zależność $T_c(n)$ dla SnTe i GeTe [25] (linia ciągła na rys. 17, punkty są tutaj danymi doświadczalnymi).

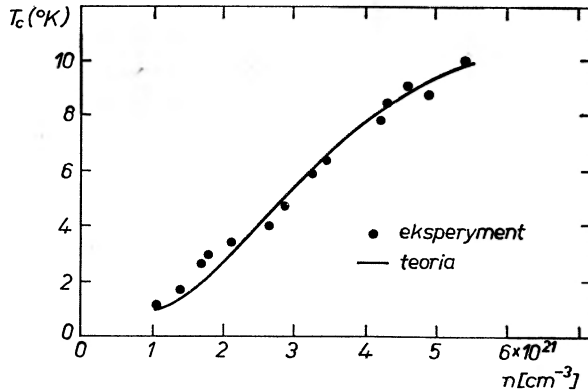
Linia przerywana na rys. 18 oraz rys. 19 przedstawia wyniki rachunkowe oparte na modelu Morela-Andersona-McMillana [26, 27]. Model ten, zwany modelem „brudnego“ nadprzewodnika, bliższy jest teorii BCS w tym sensie,



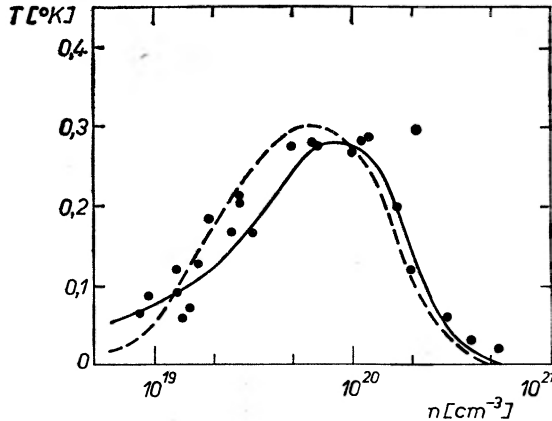
Rys. 18. Zależność temperatury krytycznej w SnTe i GeTe od koncentracji nośników prądu. Krzywa ciągła wyliczona została na podstawie modelu Cohena, krzywa przerywana obrazuje model Morela-Andersona-McMillana (wg [25])

iz w mniejszym stopniu niż model Cohena uwzględnia elementy struktury pasmowej, anizotropii krystalograficznej, anizotropii przerwy energetycznej E_g itp. Rys. 19 opisuje wyniki doświadczalne oraz teorię MAM dla La_3Se_4 [28].

Anomalny wpływ koncentracji w próbkach SrTiO_3 , w których proces domieszkowania opiera się na redukcji atomów tlenu, uzasadniany jest zarówno przez teorię Cohena [29], jak też modelem „miękkich fononów optycznych“ podanym przez Appela [30]. Rozumowanie Appela uwzględnia przejście SrTiO_3 w temperaturze transformacji wynoszącej 110°K z postaci perowskitu do struktury tetragonalnej. Temu przejściu towarzyszy pojawienie się nowych gałęzi fononów optycznych obserwowanych w rozpraszaniu ramanowskim oraz w pomiarach nieelastycznego rozpraszania neutronów. Jak widać na rys. 20, model ten lepiej opisuje rzeczywiste zmiany T_c w funkcji koncentracji w SrTiO_3 . Obie teorie w podobny natomiast sposób tłumaczą pojawienie się niemono-



Rys. 19. Zależność temperatury krytycznej w La_3Se_4 od koncentracji nośników prądu. Punkty są danymi doświadczalnymi, krzywa ciągła wynika z teorii Morela-Andersona-McMillana (wg [28])



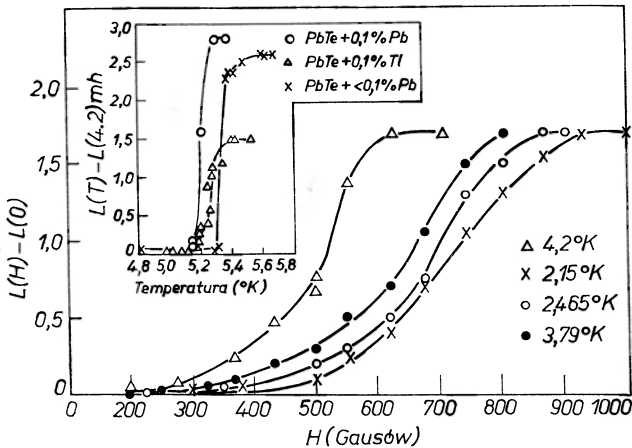
Rys. 20. Zależność temperatury krytycznej od koncentracji nośników prądu w próbkach SrTiO_3 poddanych redukcji tlenu. Punkty są danymi doświadczalnymi, krzywa ciągła — model Cohena, krzywa przerywana — model Appela (wg [31])

toniczności w przebiegu $T_c(n)$. Obserwowane maksimum w tej zależności należy wiązać z towarzyszącą zmianom koncentracji, zmianie wpływu ekranowania oddziaływań elektron-elektron i elektron-fonon przez pozostałe elektrony kryształu. Taka interpretacja napotyka jednak poważne opory. Wynikają one głównie z braku tego rodzaju niemonotonicznych przebiegów w próbkach SrTiO_3 domieszkowanych Nb. Pojawiły się tutaj sugestie, iż w próbkach SrTiO_3 , poddanych silnej redukcji tlenu, może ulec znacznemu obniżeniu temperatura transformacji wynosząca 110°K jedynie dla „czystego“ tytanianu strontu (izolatora). Istnieją wstępne informacje, iż temperatura ta może osiągnąć wartości w granicach $1\text{-}2^\circ\text{K}$. Jej tak znaczny spadek mógłby wywołać pojawienie się w próbkach poddawanych redukcji tlenu anomalnej zależności temperatury krytycznej od koncentracji.

6. Spekulacje i przewidywania

Wymienione w niniejszym artykule półprzewodniki nie były oczywiście jedynymi związkami o niższej niż w metalach koncentracji nośników, w których poszukiwano nadprzewodnictwa. W literaturze znajdziemy niejedną informację o wykryciu w nich nadprzewodnictwa, niestety nigdy potem nie potwierdzoną, a niekiedy wręcz obaloną. Należy zdawać sobie sprawę, iż wykrycie nadprzewodnictwa w związkach chemicznych jest trudniejsze niż w pierwiastkach. Poza stwierdzeniem nadprzewodnictwa należy upewnić się, iż nie jest ono wynikiem na przykład chemicznych zanieczyszczeń atomami pierwiastka, który sam wykazuje nadprzewodnictwo. Drugim elementem zaciemniającym obraz może być nadprzewodnictwo pierwiastka wchodzącego w skład związku chemicznego np. Sn w SnTe, co przy braku informacji o prawidłowej technologii i właściwej krystalizacji układu może prowadzić do mylnych wniosków.

Typowym przykładem jest tutaj półprzewodnik, związek typu $A^{IV}B^{VI}$, tellurek ołowiu. Związek ten, o dobrze znanej wielodolinowej strukturze pasmowej, oraz o silnym sprzężeniu elektron-fonon był wielokrotnie poddawany testom na nadprzewodnictwo. Do chwili obecnej nie stwierdzono w PbTe nadprzewodnictwa w sposób przekonywający, a rys. 21 przedstawia



Rys. 21. Rzekome nadprzewodnictwo w PbTe (wg [32])

jeden z „fałszywych alarmów“ [32]. Na osi pionowej odłożone są zmiany indukcyjności cewki, której rdzeń stanowiła próbka PbTe. Zmiany te są miarą magnetyzacji i momentu magnetycznego indukowanego w próbce. Wartości temperatur krytycznych, niezwykle wysokie jak na półprzewodniki, są „podejrzenie“ bliskie temperaturze krytycznej czystego ołowiu $7,2^{\circ}\text{K}$. Podobnie wygląda historia „wykrycia“ nadprzewodnictwa w azotku galu GaN, który również z podobnych, jak PbTe, względów predystynowany jest do wykazywania nadprzewodnictwa.

Tablica IV stanowi wykaz związków półprzewodnikowych i półmetalicznych, w których oczekuje się nadprzewodnictwa. Zamieszczono w niej informacje o sposobie uzyskiwania wysokich koncentracji nośników prądu, wartości maksymalnych koncentracji, dla których poszukiwano nadprzewodnictwa, oraz

Tablica IV

Półprzewodniki i półmetale „podejrzewane“ o nadprzewodnictwo

	Metoda domieszkania	Koncentracje (cm^{-3})	Najniższa temp. pomiaru ($^{\circ}\text{K}$)
PbTe	Li, Na	$5,0 \times 10^{20}$	0,009
Bi_2Te_3	Jod	$1,0 \times 10^{21}$	0,019
AuTe_2	niekontr.	$2,5 \times 10^{21}$	0,051
SbTe	niekontr.	$5,0 \times 10^{20}$	0,051
CoGe_2	niekontr.		0,051
PtSb_2	Cyna	$3,7 \times 10^{20}$	0,037
GaP	Krzem	$1,0 \times 10^{19}$	0,051
GaN	niekontr.		2,00
SrNbO_3	luki po Sr	$2,7 \times 10^{21}$	0,044
CaTiO_3	luki po O	$3,7 \times 10^{19}$	0,10
BaTiO_3	luki po O	$1,3 \times 10^{20}$	0,059
$\text{Sr}_{0,99}\text{La}_{0,01}\text{TiO}_3$	luki po O	$3,1 \times 10^{20}$	0,078
$\text{SrTiO}_3 + 10\% \text{KTaO}_3$	luki po O	$4,8 \times 10^{19}$	0,051

przytoczono najniższe temperatury, które dotychczas stosowano w poszukiwaniach. Ich obniżenie wraz z rozszerzeniem listy związków „podejrzanych“ o nadprzewodnictwo jest wspólnym zadaniem wielu dziedzin fizyki ciała stałego. Półprzewodniki odgrywające istotną rolę w zrozumieniu i rachunkowym ujęciu wielu zjawisk nadprzewodnictwa, stanowią poza tym ważny element na drodze poszukiwań materiałów o wysokich temperaturach krytycznych (jak np. ma to miejsce w La_2Se_4).

Literatura

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108**, 1175 (1957).
- [2] N. Kurti, F. Simon, *Proc. Roy. Soc.*, **A151**, 610 (1935).
- [3] D. Pines, *Phys. Rev.*, **109**, 280 (1958).
- [4] V. L. Gurevich, A. I. Larkin, Y. A. Firsov, *FIT*, **4**, 185 (1962).
- [5] M. L. Cohen, *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 240 (1964).
- [6] M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **134**, A511 (1964).
- [7] R. A. Hein, J. W. Gibson, R. L. Mazelsky, R. C. Miller, J. K. Hulm, *Phys. Rev. Letters*, **12**, 320 (1964).
- [8] R. A. Hein, J. W. Gibson, R. S. Allgaier, B. B. Houston, R. L. Mazelsky, R. C. Mil-

- ler, *Proc. 9th Internat: Low Temp. Conf.*, Columbus 1964, Plenum Press, N. Y. 1965, Part A, s. 604.
- [9] J. F. Schooley, W. R. Hosler, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Letters*, **474** (1964).
- [10] S. Geller, A. Jayaraman, G. W. Hull, *Appl. Phys. Letters*, **4**, 35 (1964).
- [11] R. M. Bozorth, F. Holtzberg, S. Methfessel, *Phys. Rev. Letters*, **14**, 952 (1965).
- [12] R. A. Hein, E. M. Swiggard, *Phys. Rev. Letters*, **24**, 53 (1970).
- [13] L. B. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner, *Phys. Rev.*, **50**, 65 (1936).
- [14] A. H. Kahn, A. J. Leyendecker, *Phys. Rev.*, **135**, A1321 (1964).
- [15] P. J. Lin, W. Saslow, M. L. Cohen, *Solid State Comm.*, **5**, 893 (1967).
- [16] W. G. Spitzer, H. Y. Fan, *Phys. Rev.*, **106**, 882 (1957).
- [17] L. Śniadower, R. Kowalczyk, *Phys. Status Solidi*, **25**, 233 (1968).
- [18] R. Tsu, W. E. Howard, L. Esaki, *Phys. Rev.*, **172**, 779 (1968).
- [19] A. C. Rose-Innes, E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, Pergamon Press 1969.
- [20] I. Giaever, K. Megerle, *Phys. Rev.*, **122**, 1101 (1961).
- [21] P. J. Stiles, L. Esaki, J. F. Schooley, *Phys. Letters*, **23**, 206 (1966).
- [22] B. Makiej, *Postępy Fizyki*, **22**, 39 (1971).
- [23] R. A. Hein, J. W. Gibson, R. L. Falge, R. Mazelsky, R. C. Miller, J. K. Hulm, *Proc. Internat Conf. Phys. of Semiconductors 1966*, Kyoto, *J. Phys. Soc. Japan Suppl.*, **21**, 643 (1966).
- [24] Y. B. Kim, M. J. Stephen, *Superconductivity*, ed. R. D. Parks, Marcel Dekker Inc., N. Y. 1969, s. 1107.
- [25] P. B. Allen, M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **177**, 704 (1969).
- [26] P. Morel, P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **125**, 1263 (1962).
- [27] W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **167**, 331 (1968).
- [28] F. Holtzberg, P. E. Seiden, S. von Molnar, *Phys. Rev.*, **168**, 408 (1968).
- [29] C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler, E. R. Pfeiffer, *Phys. Rev.*, **163**, 380 (1967).
- [30] J. Appel, *Phys. Rev.*, **180**, 508 (1969).
- [31] J. K. Hulm, M. Ashkin, D. W. Deis, C. K. Jones, *Progress in Low Temp. Phys.*, vol. VI, 1970, s. 205.
- [32] B. Lalevic, *Phys. Letters*, **16**, 206 (1965).

Jerzy Rautuszkiewicz

Institut Fizyki PAN
Warszawa

Zjawiska tunelowe w nadprzewodnikach

Tunneling Phenomena in Superconductors

Abstract: The introductory review of tunneling phenomena in superconducting junctions is given. The one-electron and Josephson tunneling are discussed. Some applications of superconducting tunneling junctions are mentioned.

Wstęp

Odkrycie i zbadanie zjawisk tunelowych w nadprzewodnikach jest jednym z najbardziej interesujących osiągnięć ostatnich lat w fizyce niskich temperatur.

Fakt, że między dwoma normalnymi metalami oddzielonymi od siebie cienką warstwą izolatora może przepływać prąd elektryczny uwarunkowany zwykłym i dobrze znanym efektem tunelowym, znany był od początku powstania mechaniki kwantowej. Okazało się, że zastosowanie tego efektu do nadprzewodników przyniosło niesłychanie owocne rezultaty i stało się bardzo skutecznym narzędziem przy badaniu różnych własności metali w stanie nadprzewodnictwa.

W 1960 roku, wkrótce po opracowaniu teorii nadprzewodnictwa przez Bardeena, Coopera i Schrieffera [1], norweski fizyk pracujący w General Electric w Schenectady, Ivar Giaever, zastosował technikę pomiarów prądów tunelowych do bezpośredniego wyznaczania przerwy energetycznej w nadprzewodnikach [2]. Pierwsze wyniki tych prac przyniosły wówczas znakomite potwierdzenie teorii BCS.

W celu zrozumienia metody Giaevera rozpatrzmy dwa metale w stanie normalnym oddzielone od siebie wąską szczeliną. W szczelinie tej może znajdować się próżnia, powietrze, bądź warstwa innego izolatora. Obecność szczeliny wyklucza w normalnych warunkach wymianę elektronów między metalami.

Jeżeli odległość między metalami stanie się bardzo mała, to zaczyna grać rolę efekt tunelowy. W obszarze szczeliny, która stanowi dla elektronów barierę

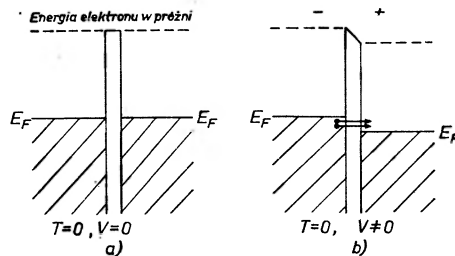
potencjału, zachowanie się elektronu przedstawia wykładniczo tłumiona fala stojąca, której amplituda maleje jak $e^{-x/\xi}$. ξ jest rzędu zazwyczaj 10^{-8} cm. Przy szerokości bariery x rzędu 10^{-7} cm występuje już znaczące, chociaż małe prawdopodobieństwo, że elektron może znaleźć się po drugiej stronie bariery i będzie możliwa wymiana elektronów między obydwoma metalami.

Obok oczywistego warunku, że szerokość bariery musi być mniejsza od stałej długości tłumienia ξ funkcji falowej elektronu, muszą być spełnione jeszcze dwa warunki:

1. W procesie tunelowania zachowana musi być energia, czyli całkowita energia układu z uwzględnieniem metali po obu stronach bariery musi być taka sama przed i po akcie tunelowania.

2. W procesie tunelowania musi być przestrzegana zasada Pauliego w tym sensie, że tunelowanie może zachodzić jedynie wówczas, gdy stany, do których elektrony mogą tunelować, są puste. W przeciwnym wypadku przejścia są wzbronione.

W przypadku przedstawionym na rys. 1a tunelowanie nie zachodzi, ponieważ stany, które spełniają warunek 1, są po obu stronach bariery jednakowo wypełnione. Jeżeli natomiast między metalami wytworzymy małą różnicę potencjałów, to poziomy energii Fermiego E_F ulegną wzajemnemu przesunięciu (rys. 1b). Teraz naprzeciwko stanów zajętych (z lewej strony) znajdują się



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie złącza utworzonego z dwóch metali w stanie normalnym a) $T = 0, V = 0$, tunelowanie nie zachodzi; b) $T = 0, V \neq 0$, elektrony tunelują z lewej strony na prawą

stany puste (z prawej strony) i będzie zachodziło tunelowanie elektronów z lewej strony na prawą. Ilość stanów, między którymi może zachodzić tunelowanie, jest proporcjonalna do przyłożonego napięcia i o ile prawdopodobieństwo tunelowania jest stałe — co odpowiada przypadkowi małych napięć — prąd jest proporcjonalny do napięcia.

W przypadku nadprzewodników mogą występować różne sytuacje. Tunelowanie może zachodzić między metalami normalnym a nadprzewodnikiem, między dwoma nadprzewodnikami identycznymi lub między dwoma nadprzewodnikami różnymi.

W praktyce laboratoryjnej złącza tunelowe przygotowuje się przy pomocy napyłania metali w próżni. Metal nadprzewodzący napyła się w postaci cienkiego paska na podłoże szklane, następnie utlenia się w powietrzu lub w tlenie

(ciśnienie tlenu, temperatura metalu i czas utleniania zależą oczywiście od rodzaju metalu i wymaganej jakości warstwy). Na tak utleniony pasek napyla się poprzecznie pasek drugiego z kolei metalu. W części krzyżującej się obie warstwy metali oddzielone warstwą tlenku stanowią złącza tunelowe.

Poziomy energii w nadprzewodnikach

W metalu w stanie nadprzewodzącym mamy do czynienia z dwoma rodzajami nośników prądu: z elektronami normalnymi i elektronami nadprzewodzącymi. Przez analogię do nadekłego helu można więc mówić o modelu dwóch cieczy i uważać, że w metalu w stanie nadprzewodnictwa istnieją dwie przenikające się „ciecze“ elektronowe. Jedną składową stanowią elektrony normalne, a drugą elektrony skorelowanych ze sobą par elektronów, tzw. par cooperowskich. Elektrony tworzące pary mają przeciwne pędy i spiny. Przenoszą one prąd bez rozprożeń i powodują powstanie uporządkowania dalekiego zasięgu. To uporządkowanie dalekiego zasięgu wynika z faktu, że wszystkie funkcje falowe opisujące zachowanie się par cooperowskich mają tę samą fazę, co jest konieczne dla minimalizacji energii swobodnej elektronów w nadprzewodnikach.

Ciecz normalna składa się z niesparowanych, normalnych elektronów, które ulegają procesom rozproszenia i oddziaływaniom z siecią jonów, tak jak elektrony swobodne w normalnym metalu. W temperaturach $T > T_c$, gdzie T_c jest temperaturą krytyczną przejścia metalu w stan nadprzewodzący, nie ma elektronów tworzących pary. W temperaturach $T < T_c$ energetycznie korzystniejsze staje się łączenie się elektronów w pary i metal staje się nadprzewodnikiem. W miarę dalszego obniżania temperatury coraz więcej elektronów przechodzi do stanu nadprzewodnictwa przez tworzenie par cooperowskich i w $T = 0^\circ\text{K}$ nie ma zupełnie elektronów normalnych.

Wszystkie elektrony w stanie nadprzewodzącym (mówi się też: w stanie skondensowanym) mają tę samą energię, ponieważ opisane są przez tę samą funkcję falową. Energię wszystkich elektronów nadprzewodzących można więc przedstawić modelowo przy pomocy jednego poziomu, ponieważ mieszczą się na nim wszystkie pary cooperowskie, do których nie stosuje się zakaz Pauliego. Poziom ten leży poniżej kontinuum stanów dozwolonych dla elektronów normalnych, od którego oddalony jest o energię Δ ¹ liczoną na jeden elektron.

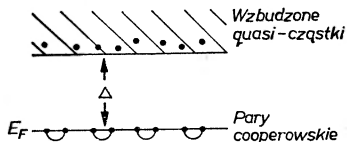
Ta energia Δ stanowi energię wzbronioną w widmie wzbudzeń elektronów nadprzewodnictwa (rys. 2). Jeżeli dwa elektrony tworzące parę cooperowską zaabsorbują energię 2Δ , to para ulegnie rozerwaniu, a elektrony staną się niezależnymi elektronami normalnymi. Rozpadowi pary cooperowskiej, czyli

¹ Przyjęło się nazywanie przerwą wzbronioną lub szczeliną energetyczną energii 2Δ , ponieważ proces wzbudzenia polega na rozrywaniu par cooperowskich złożonych z dwóch elektronów i każdemu z tych elektronów należy dostarczyć energii Δ .

przeniesieniu elektronów ze stanu nadprzewodnictwa do kontinuum elektronów normalnych, towarzyszy wzrost energii układu o

$$E = (\varepsilon_k^2 + \Delta^2)^{1/2}, \quad (1)$$

gdzie $\varepsilon_k = p^2/2m$ jest energią kinetyczną elektronu w obszarze kontinuum stanów normalnych, a Δ — energią wzbronioną.



Rys. 2. Uproszczony schemat poziomów energii w nadprzewodniku

Energia wzbroniona 2Δ zależy od temperatury — w $T = T_c$ $2\Delta(T_c) = 0$, co oznacza, że nie istnieją pary Cooperowskie i wszystkie elektrony są elektronami normalnymi. W $T = 0$ kontinuum stanów normalnych jest puste, a wszystkie elektrony znajdują się w stanie skondensowanym. W temperaturach pośrednich kontinuum to jest wypełnione częściowo zgodnie z prawami mechaniki statystycznej.

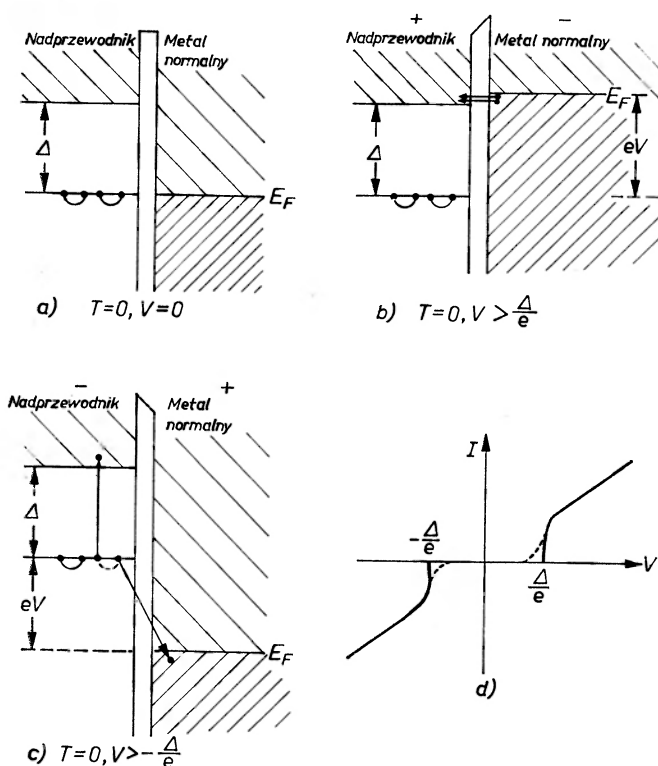
Należy zaznaczyć, że schemat przedstawiony na rys. 2 nie jest jedynym sposobem graficznym przedstawienia energii wzbronionej w nadprzewodnikach. Model z rys. 2 jest uproszczonym modelem tzw. wzbudzeń quasi-cząstkowych wprowadzonych przez Schrieffera i Wilkinsa [3]. Istnieje również i jest bardzo często stosowane tzw. półprzewodnikowe przedstawienie nadprzewodnika, które chociaż czasami bardzo wygodne, musi być stosowane z większą ostrożnością i z większymi zastrzeżeniami niż model używany w tym artykule. Różnice między obydwojema przedstawieniami i zakresy ich stosowalności omawiają Schrieffer [4] i Adkins [5].

Tunelowanie elektronów normalnych

Rozpatrzmy najpierw tunelowanie między metalem normalnym i nadprzewodnikiem. Sytuację w temperaturze zera bezwzględnej ilustruje rys. 3. Metal normalny oddzielony jest od metalu w stanie nadprzewodzącym cienką barierą utworzoną z tlenku któregośkolwiek z metali. W temperaturze 0°K przy $V = 0$ poziom Fermiego w metalu normalnym odpowiada poziomowi energii par skondensowanych w nadprzewodniku. Tunelowanie nie zachodzi, ponieważ elektrony w metalu normalnym mające energię E_F nie znajdują wolnych stanów o tej energii w nadprzewodniku, do których mogłyby tunelować (rys. 3a).

Przyłożenie napięcia dodatniego do nadprzewodnika obniża jego poziomy energii w stosunku do metalu normalnego. Tunelowanie może się zacząć dopiero wówczas, gdy $eV \geq \Delta$, czyli gdy dno kontinuum stanów normalnych w nad-

przewodniku znajduje się na wysokości poziomu Fermiego w metalu normalnym. Liczba elektronów mogących tunelować z metalu normalnego do nadprzewodnika wzrasta ze wzrostem napięcia polaryzującego złącza i charakterystyka ma postać, jak na rys. 3d.



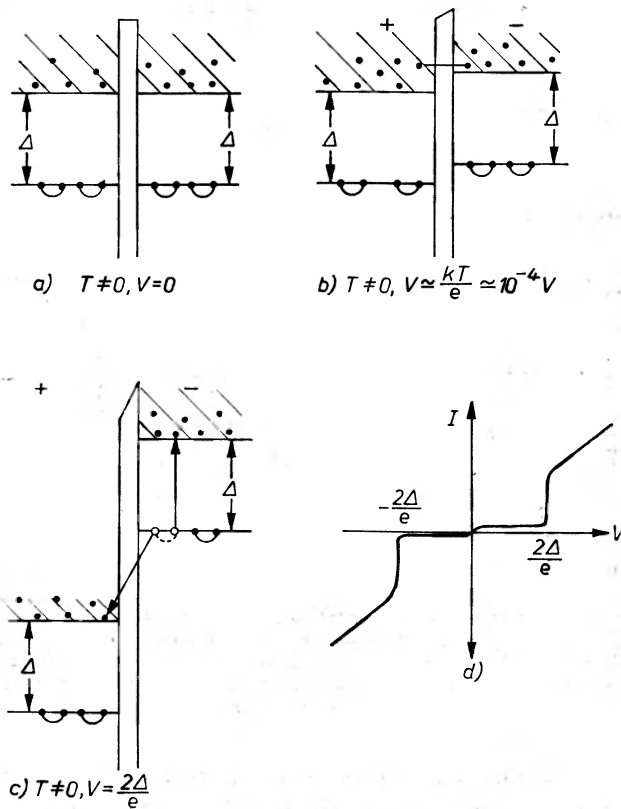
Rys. 3. Schematyczne przedstawienie tunelowania między metalem normalnym a nadprzewodnikiem. a) $T = 0, V = 0$, tunelowanie nie zachodzi; b) $T = 0, V > 0$, tunelowanie zaczyna się przy $V \geq \Delta/e$; c) $T = 0, V < 0$, tunelowanie zaczyna się przy $V \leq -\Delta/e$; d) kształt charakterystyki $I-V$ obserwowanej w przypadkach b i c. Krzywa przerywana oznacza charakterystykę w $T \neq 0$

Gdy do nadprzewodnika przyłożone jest napięcie ujemne (rys. 3c), wówczas tunelowanie jest również możliwe i zachodzi dopiero od napięć spełniających warunek $-eV \geq \Delta$. Tym razem jednak zachodzi nowy proces związany z rozrywaniem par cooperowskich.

W przypadku procesu jednoelektronowego jedynym przejściem zachowującym energię jest przejście, któremu odpowiada poziome poruszanie się elektronu na wykresie pasm energii, czyli przejście między stanami o tej samej energii całkowitej obu elektronów. Zatem przy rozpadzie pary cooperowskiej jeden elektron może tunelować do pustego stanu w metalu normalnym ze stratą energii Δ , podczas gdy drugi elektron po stracie swego partnera staje się elektronem normalnym, zajmuje najniższy poziom na dnie kontinuum stanów wzbudzonych i zyskuje energię Δ . Tak więc energia całkowita jest taka sama,

a więc proces jest dozwolony. Liczba par cooperowskich, które w takim procesie mogą się rozpadać, zwiększa się ze wzrostem napięcia polaryzacji i prąd szybko wzrasta ze wzrostem V . Charakterystyka $I-V$ jest symetryczna względem $V = 0$.

Z obu powyższych procesów wynika, że parametr Δ dany jest wprost przez napięcie, przy którym następuje nagły wzrost prądu na charakterystyce $I-V$. W temperaturach większych od 0°K w obszarze napięć $V \leq \pm\Delta/e$ może płynąć mały prąd ze względu na termiczne rozmycie funkcji obsadzeń stanów w metalu normalnym.



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie tunelowania między dwoma identycznymi nadprzewodnikami. a) $T \neq 0, V = 0$; b) $T \neq 0, V \approx kT/e \approx 10^{-4} V$. Mały prąd tunelowania pochodzi od elektronów wzbudzonych termicznie; c) rozrywanie par cooperowskich, silny wzrost prądu tunelowego; d) obserwowany kształt charakterystyki

Opiszemy teraz proces tunelowania między dwoma nadprzewodnikami. Schemat poziomów energii w przypadku dwóch nadprzewodników oddzielonych od siebie cienką barierą przedstawia rys. 4a. Jeżeli warstwa izolująca nie jest zbyt cienka (tzn. jest rzędu 20 \AA , przy której to grubości obserwuje się łatwo tunelowanie), to w dwóch nadprzewodnikach po obu stronach bariery fazy funkcji falowych opisujących zachowanie się par cooperowskich są od

siebie niezależne. Obniżenie energii swobodnej związane z koherencją tych funkcji falowych par między nadprzewodnikami jest znacznie mniejsze niż fluktuacje termiczne tych energii (kT). Nie ma więc korelacji między parami cooperowskimi po obu stronach bariery i tylko niesparowane elektrony mogą tunelować.

W temperaturze różnej od zera bezwzględnej przy małych napięciach polaryzacyjnych, takich że $eV < 2\Delta(T)$, można oczekiwać płynięcia tylko małego prądu tunelowego, który maleje z obniżaniem temperatury (rys. 4b). Prąd ten rośnie proporcjonalnie do napięcia, lecz tylko do napięć spełniających warunek $eV \simeq kT$, tj. $V \simeq 10^{-4}V$, a potem jest stały, ponieważ w metalu po prawej stronie (rys. 4b) nie zwiększa się liczba cząstek mogących tunelować. Gdy napięcie osiągnie wartość $2\Delta/e$, wówczas rozpoczyna się nowy proces polegający na rozrywaniu par cooperowskich (rys. 4c): jeden elektron pochodzący z rozerwanej pary tuneluje do najniższego stanu normalnego w drugim nadprzewodniku (strata energii Δ), a drugi po stracie swego partnera przechodzi do najniższego własnego stanu wzbudzonego na dnie kontinuum stanów normalnych (zysk energii Δ). Energii potrzebnej do rozrywania par dostarcza zawsze napięcie polaryzujące. Zatem przy napięciu $V = 2\Delta(T)/e$ następuje gwałtowny wzrost prądu tunelowego, który jest szczególnie wyraźny w $T \ll T_c$. Typowy kształt obserwowanych charakterystyk naszkicowany jest na rys. 4d.

Rysunek 4 odnosił się do przypadku, w którym oba metale nadprzewodzące były identyczne, czyli $\Delta_1 = \Delta_2$. Jeżeli po obu stronach bariery znajdują się różne metale nadprzewodzące, wówczas obserwuje się silny wzrost prądu przy napięciu $V = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{e}$. Dodatkowo obserwuje się również maksimum

prądu tunelowego przy napięciu $V = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{e}$, ($\Delta_1 > \Delta_2$). Między napięciami

$V_1 = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{e}$, a $V_2 = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{e}$ rozciąga się obszar ujemnego oporu. Istnienie

tego obszaru wiąże się ze sposobem, w jaki gęstość stanów w pasmie elektronów normalnych zależy od energii.

Przejdźmy teraz do prostego ujęcia ilościowego tego, co przedstawione było w sposób modelowy. Energia wzbudzenia elektronu w nadprzewodniku dana jest równaniem (1). Gęstość stanów dla elektronów nadprzewodzących o energii wzbudzenia E jest równa

$$N_S(E) = N_N(0) \frac{d\varepsilon}{dE} = N_N(0) \frac{|E|}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} = N_N(0) n_S(E), \quad (2)$$

gdzie $N_N(0)$ jest gęstością stanów na powierzchni Fermiego metalu w stanie normalnym, którą w porównaniu z $n_S(E)$ traktuje się w zakresie rozpatrywanych energii jako stałą. $n_S(E) = N_S(E)/N_N(0)$ jest gęstością stanów elektronów w stanie nadprzewodnictwa znormalizowaną do gęstości stanów na powierzchni Fermiego metalu w stanie normalnym. W modelu nadprzewodnika

ze stałą przerwą wzbronioną znormalizowana gęstość stanów dla elektronów nadprzewodnictwa jest równa

$$n_{Si}(E) = \begin{cases} = \frac{|E|}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} & \text{dla } E > \Delta_i, \\ = 0 & \text{dla } E < \Delta_i. \end{cases} \quad (3)$$

Prąd płynący przez złącze tunelowe jest równy [2], [6]

$$I = C \int_{-\infty}^{\infty} n_1(E) n_2(E + eV) [f(E) - f(E + eV)] dE. \quad (4)$$

$n_1(E)$ i $n_2(E + eV)$ są znormalizowanymi gęstościami stanów po obu stronach bariery odpowiadającymi energiom E i $E + eV$, f oznacza funkcję rozkładu Fermiego-Diraca dla elektronów o energiach E i $E + eV$, a $C = \frac{2\pi e}{h} |T^2| N_{N1}(E_F) N_{N2}(E_F)$. T jest elementem macierzowym wiążącym stany po obu stronach bariery².

W oparciu o równanie (4) można obliczyć prąd płynący przez złącze tunelowe oddzielnie dla trzech różnych przypadków odpowiadających tunelowaniu: a) między dwoma metalami w stanie normalnym, b) między metalem normalnym i nadprzewodnikiem i c) między dwoma nadprzewodnikami.

W przypadku a) $n_{N1} = n_{N2} = 1$

$$I_{NN} = CV,$$

co daje liniową zależność prądu od napięcia (prawo Ohma).

W przypadku b) $n_1 = n_{S1}$, $n_2 = n_{N2} = 1$.

$$I_{NS}(T = 0) = C \int_{-V}^0 n_{S1}(E) dE. \quad (5)$$

W oparciu o zależność (3) otrzymamy następujące warunki na prąd:

$$I_{NS}(T = 0) = \begin{cases} = C |V^2 - \Delta_1^2| & \text{dla } V > \Delta_1/e, \\ = 0 & \text{dla } 0 < V \leq \Delta_1/e. \end{cases} \quad (6)$$

Taką charakterystykę złącza przedstawia rys. 3d. Dla $T \neq 0$ wystąpi pewne rozmycie termiczne zaznaczone na rysunku linią przerywaną

² Współczynnik przenikania $|T^2|$ cząsteczki kwantowej przez barierę potencjału maleje wykładniczo ze wzrostem grubości bariery i zależy od pierwiastka kwadratowego z jej wysokości. Zakłada się, że w zakresie stosowanych napięć polaryzujących ich wpływ na grubość bariery, jak również jej wysokość, jest znikomy. Wysokości barier są na ogół rzędu voltów, natomiast przykładamy napięcia rzędu miliwoltów.

Jeżeli obok charakterystyki prądowo-napięciowej $I-V$ mierzy się przewodnictwo różniczkowe $dI/dV = f(V)$, wówczas dla $T = 0$

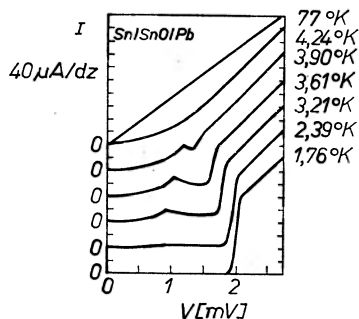
$$\frac{dI_{NS}}{dV} = C n_S(E) = \begin{cases} = \frac{|E|}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} & \text{dla } eV > \Delta, \\ = 0 & \text{dla } eV \leq \Delta, \end{cases} \quad (7)$$

czyli mierzy się bezpośrednio gęstość stanów elektronów w stanie nadprzewodnictwa.

W przypadku c)

$$I_{SS}(T = 0) = C \int_{-V+\Delta_2}^{\Delta_1} n_{S1}(E) n_{S2}(E + eV) dE = \begin{cases} f(\Delta_1, \Delta_2) & \text{dla } eV > \Delta_1 + \Delta_2 \\ 0 & \text{dla } 0 \leq V \leq \Delta_1 + \Delta_2. \end{cases} \quad (8)$$

W $T \neq 0$ pojawia się przy napięciach równych $(\Delta_1 - \Delta_2)e$ małe maksimum, którego wielkość zależy od temperatury i które znika w $T = 0^\circ\text{K}$. Między napięciem $(\Delta_1 - \Delta_2)/e$ a $(\Delta_1 + \Delta_2)/e$ rozciąga się obszar ujemnego oporu. Rysunek 5 przedstawia mierzoną w różnych temperaturach charakterystykę prądowo-napięciową dla złącza Sn/SnO/Pb [7].

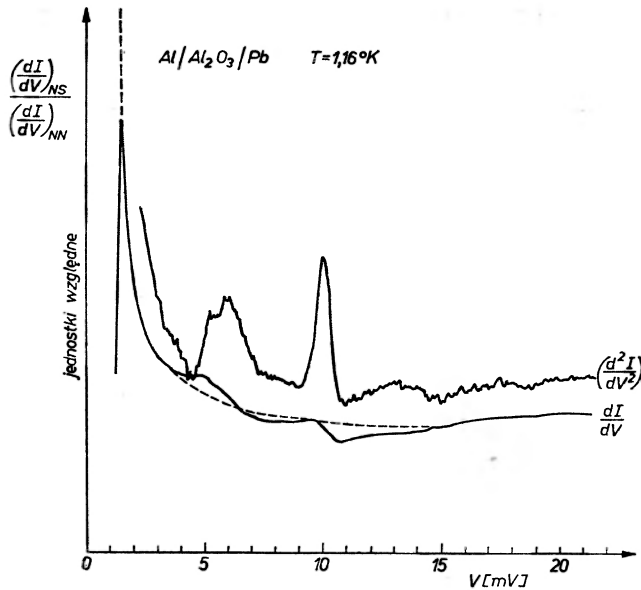


Rys. 5. Charakterystyki prądowo-napięciowe $I-V$ dla złącza tunelowego Sn/SnO/Pb mierzone w różnych temperaturach [7]. Dla jasności rysunku krzywe dla różnych temperatur poprzysuwane są do góry. Zwracamy uwagę na obszar oporu ujemnego i jego zależność od temperatury. Przy energii $eV = \Delta_{\text{Pb}}(T) - \Delta_{\text{Sn}}(T)$ występuje małe maksimum prądu, a przy energii $eV = \Delta_{\text{Pb}}(T) + \Delta_{\text{Sn}}(T)$ gwałtowny wzrost prądu

W oparciu o pomiary charakterystyk $I-V$ można więc stosunkowo prosto wyznaczyć wielkości charakteryzujące nadprzewodnik³, takie jak energię wzbronioną Δ , temperaturę krytyczną T_c oraz zależności Δ od temperatury i pola magnetycznego. Otrzymane na tej drodze dane eksperymentalne potwierdziły teorię nadprzewodnictwa Bardeena, Coopera i Schrieffera. Zaobserwowano też pewne efekty, których nie można było zinterpretować na gruncie

³ Wyznaczenie tych parametrów na podstawie mierzonych charakterystyk omawia Rowell [8], [9].

teorii BCS. Odnosi się to szczególnie do wyników pomiarów przewodnictwa różniczkowego złączy tunelowych, czyli $\left(\frac{dI}{dV}\right)_{NS} / \left(\frac{dI}{dV}\right)_{NN}$. Pomiar taki jest bezpośrednim pomiarem gęstości stanów w nadprzewodniku w funkcji energii. Rysunek 6 przedstawia odstępstwa mierzonej gęstości stanów (krzywa ciągła)



Rys. 6. Wyniki pomiarów rozkładu gęstości stanów w nadprzewodzącym Pb w temperaturze 1,16° K (praca własna). Obok krzywej $\left(\frac{dI}{dV}\right)_{NS} / \left(\frac{dI}{dV}\right)_{NN}$ przedstawiona jest krzywa $\frac{d^2I}{dV^2}$.

Krzywą przerywaną zaznaczono gęstość stanów przewidywaną przez teorię BCS

od gęstości stanów przewidywanej w oparciu o teorię BCS (krzywa przerywana) w przypadku Pb. Szczególnie wyraźnie jest to widoczne przy pomiarach drugiej pochodnej charakterystyki I - V , czyli $\frac{d^2I}{dV^2}$. A więc gęstość stanów w Pb (i podobnie w Hg, In, Sn) jest inna niż to podaje teoria BCS. Okazuje się, że parametr Δ zależy od energii. Jest on też anizotropowy.

W ujęciu BCS niezależny od energii i anizotropowy parametr Δ dany jest wzorem

$$\Delta = 2\hbar\omega_{\text{sr}} \exp \left[-\frac{1}{N(E_F)V} \right], \quad (9)$$

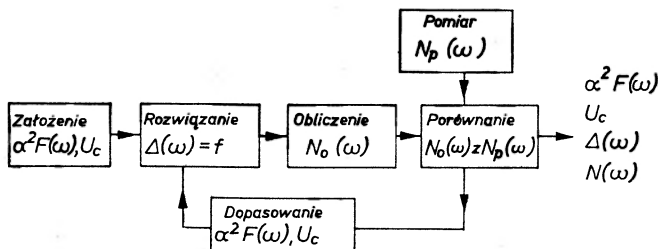
gdzie $N(E_F)$ jest gęstością stanów na poziomie Fermiego w metalu normalnym, $\hbar\omega_{\text{sr}}$ — średnią energią fononów w metalu, a V — potencjałem oddziaływania między elektronami. Warunkiem występowania nadprzewodnictwa jest $V > 0$ (zazwyczaj $V \simeq 0,3$).

W późniejszych i bardziej poprawnych teoriach (Eliashberg [10]) parametr V zastąpiony został wielkością $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ oraz coulombowskim potencjałem U_c . Wielkość $\alpha^2(\omega)$ jest tu średnim kwadratem elementu macierzowego opisującego oddziaływanie elektron-fonon, zwaną też stałą sprzężenia elektronu z fononem. Na ogół $\alpha^2(\omega)$ słabo zależy od energii i usprawiedliwione jest pisanie $\alpha^2 F(\omega)$, gdzie $\alpha = \text{constans}$. $F(\omega)$ opisuje rozkład widmowy fononów w metalu, który podaje, ile elektronów o energii $\hbar\omega$ bierze udział w oddziaływaniu z elektronami. Parametr Δ jest zależny od energii i zespolony [11], [12]. Gęstość stanów w izotropowym nadprzewodniku, którą się mierzy w eksperymentach tunelowych, opisuje wzór

$$\frac{N(E)}{N(0)} = \text{Re} \frac{|E|}{[E^2 - \Delta^2(E)]^{1/2}}. \quad (10)$$

Rozkład widmowy fononów w metalach dostępny jest z pomiarów rozproszenia neutronów [13]. Z drugiej strony pomiary $\frac{d^2I}{dV^2}$ dla prądów tunelowych są pomiarami parametru $\alpha^2 F(\omega)$. Zgodność wyników otrzymanych na tych dwóch niezależnych drogach jest zadziwiająco dobra [14], [15].

Opracowane ostatnio metody prowadzące do wyznaczania parametrów metalu w stanie nadprzewodnictwa można przedstawić schematycznie, jak na rys. 7 [16], [9]:

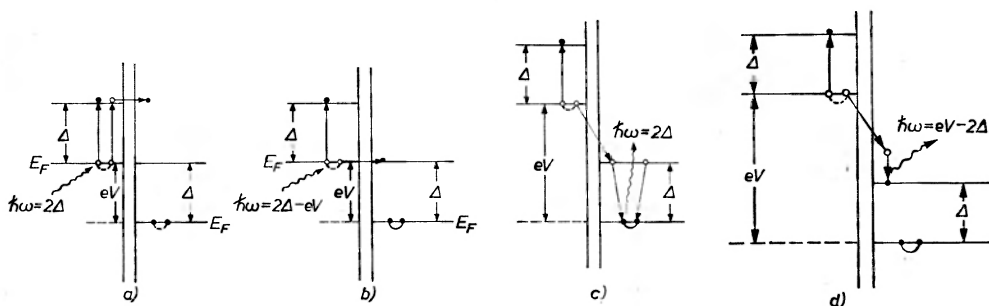


Rys. 7

Po 6-8 kolejnych przybliżeniach liczonych na maszynie cyfrowej z równania na przerwę energetyczną w nadprzewodniku i z pomiarów przewodnictwa różniczkowego mierzonych na złączu tunelowym otrzymuje się wszystkie parametry charakteryzujące dany metal. Doprowadzając do dobrej zgodności obliczonego $N(E)$ z wartością wyznaczoną eksperymentalnie otrzymuje się między innymi z dużą dokładnością rozkłady widmowe fononów w metalach, które w wielu przypadkach nie były do tej pory dostatecznie dobrze znane.

W mierzonym widmie $\frac{d^2I}{dV^2} = f(V)$ występują nie tylko fonony charakterystyczne dla nadprzewodzącego metalu, lecz także na wyniki pomiaru nie pozostają bez wpływu własności samej bariery. Bariery są na ogół tlenkami badanych metali i można również obserwować drgania własne cząsteczek, z których składają się te tlenki. Jeżeli w barierze występują fonony o częstotliwości

ω_0 , to na krzywej gęstości stanów obserwuje się strukturę przy energii $eV > \hbar\omega_0 + \Delta$ spowodowaną emisją fononów z bariery, ponieważ tunelowanie może zachodzić bądź z emisją, bądź z absorpcją fononów, co przedstawia schematycznie rys. 8. W ten sposób można więc badać strukturę samej bariery



Rys. 8. Schematyczne przedstawienia tunelowania między dwoma nadprzewodnikami z udziałem fononów. a) absorpcja fononu o energii $\hbar\omega = 2\Delta$; b) tunelowanie z udziałem fononu o energii $\hbar\omega = 2\Delta - eV$; c) tunelowanie z emisją fononu o energii 2Δ ; d) tunelowanie z emisją fononu o energii $\hbar\omega = eV - 2\Delta$. W przypadkach a), b) i c) rolę fononu może pełnić foton. Dla uproszczenia założono, że oba nadprzewodniki są identyczne

i jej widma wzbudzeń. Ten rodzaj tunelowania nazywamy często tunelowaniem nieelastycznym w odróżnieniu od dotychczas omawianego tunelowania, które należałoby nazwać tunelowaniem elastycznym.

Przykładem tunelowania nieelastycznego są wyniki pracy Lambego i Jaklevica [17]. Autorzy ci wprowadzili do bariery cząsteczki związków organicznych i obserwowali ich wzbudzenia w procesie tunelowania za pośrednictwem mierzenia $\frac{d^2I}{dV^2} = f(V)$ na złączach. Otrzymane w ten sposób widma wzbudzeń cząsteczkowych były bardzo podobne do widm wzbudzeń otrzymanych w absorpcji optycznej i w tym sensie można mówić o spektroskopii tunelowej w odniesieniu do barier tlenkowych.

Na zakończenie omawiania tunelowania jednoelektronowego należy wspomnieć o licznych efektach, jakie występują wówczas, gdy proces tunelowania zachodzi z jednoczesną absorpcją lub emisją fotonu. Tak na przykład nadprzewodnikowe złącze tunelowe może służyć jako detektor promieniowania mikrofalowego lub dalekiej podczerwieni. Kwant promieniowania o energii $\hbar\omega > 2\Delta(T)$ zaabsorbowany w nadprzewodzącym obszarze złącza powoduje rozerwanie pary cooperowskiej na dwa elektrony normalne, które następnie tunelując przez odpowiednio spolaryzowaną barierę dają zmianę prądu tunelowania [18], [19]. Jest tu duża analogia ze zjawiskiem fotoelektrycznym w półprzewodnikach. Z powodu małych wartości $2\Delta(T)$ dla nadprzewodników długofalowa granica czułości takich detektorów leży odpowiednio dalej. Tak np. przy użyciu Pb ($T_c = 7,2^\circ\text{K}$) $\lambda_{\text{maks}} = 0,460$ mm, dla Al ($T_c = 1,2^\circ\text{K}$) $\lambda_{\text{maks}} = 3,9$ mm. Złącza tunelowe mogą też być używane jako generatory i detektory fononów o wysokich częstotliwościach [20].

Tunelowanie Josephsona

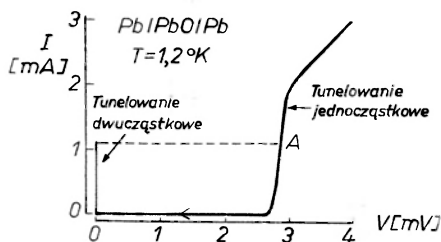
Gdy warstwa izolująca, która rozdziela dwa metale w stanie nadprzewodzącym, jest dostatecznie cienka, rzędu 10 \AA , wówczas obok zwykłego tunelowania elektronów normalnych występuje nowe zjawisko polegające na tunelowaniu poprzez barierę elektronów związanych w pary cooperowskie. Prąd tunelowy i_t jest wówczas równy sumie dwóch prądów

$$i_t = i_e + i_p, \quad (11)$$

gdzie i_e jest prądem przenoszonym przez elektrony normalne, a i_p jest prądem przenoszonym przez elektrony związane w pary cooperowskie. Dla napięć mniejszych od Δ/e prąd i_e , jak wiemy, nie płynie, więc mamy do czynienia tylko z prądem i_p .

W przypadku cienkiej bariery obniżenie energii swobodnej związanej z koherencją fazy między parami elektronów po obu stronach bariery może być większe niż termiczne fluktuacje tej energii (kT). Dzięki temu korelacje fazowe między parami cooperowskimi po obu stronach bariery są znaczne, a całe złącze zachowuje się pod wieloma względami jak jeden blok nadprzewodnika. Zjawisko to zostało przewidziane teoretycznie przez Josephsona w 1962 roku [21] i nazwane przez Andersona [22] „słabym nadprzewodnictwem“.

Tak jak by to było w przypadku jednego kawałka nadprzewodnika, przez takie złącze płynie prąd, któremu nie towarzyszy spadek napięcia. Gdy natężenie tego prądu przekroczy pewną wartość krytyczną, wówczas na złączu pojawia się napięcie, co na charakterystyce I - V odpowiada przeskoczeniu do punktu A na rys. 9. Ten prąd nadprzewodzący, któremu nie towarzyszy spadek



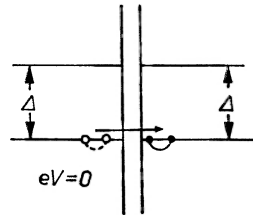
Rys. 9. Charakterystyka I - V w przypadku tunelowania Josephsonowskiego

napięcia na barierze, jest tzw. prądem stałym Josephsona i wywołany jest tunelowaniem bez rozproszeń par cooperowskich z jednego nadprzewodnika do drugiego. Tunelowanie par cooperowskich przez barierę przedstawione jest schematycznie na rys. 10.

Teoria zjawiska Josephsona prowadzi do następującego wzoru na gęstość prądu płynącego przez cieniłą barierę:

$$j = j_c \sin(\Delta\varphi), \quad (12)$$

gdzie $\Delta\varphi$ jest różnicą faz między kwantowomechanicznymi funkcjami falowymi opisującymi ruch par cooperowskich po obu stronach bariery. Stała j_c ma wymiar gęstości prądu i jest miarą prawdopodobieństwa tunelowania między dwoma nadprzewodnikami tworzącymi złącze. Zależy ona wykładniczo od



Rys. 10. Schematyczne przedstawienie tunelowania josephsonowskiego

szerokości bariery i jest także funkcją temperatury. Dla identycznych nadprzewodników po obu stronach bariery

$$j_c(T) = \frac{\pi\Delta(T)}{2eRA} \operatorname{tgh} \left[\frac{\Delta(T)}{2kT} \right], \quad (13)$$

gdzie A jest powierzchnią złącza, a R jego oporem, gdy metale po obu stronach bariery są w stanie normalnym. Typowe wartości: $R = 10^{-2} \Omega$, $A = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$, j_c jest rzędu 150 A/cm^2 .

W praktyce elektryczny obwód zewnętrzny określa natężenie prądu płynącego przez złącze, a różnica faz $\Delta\varphi$ sama dostosowuje się do wielkości płynącego prądu zgodnie z wzorem (12). W miarę wzrostu natężenia prądu w obwodzie zewnętrznym $\Delta\varphi$ wzrasta aż do wartości $\pi/2$, co odpowiada maksymalnemu natężeniu prądu j_c . Dla prądów większych niż j_c na złączu pojawia się napięcie i następuje przeskok na charakterystykę tunelowania jednoelektronowego I - V . W doświadczeniach rzadko obserwuje się teoretyczne wartości j_c , a maksymalne prądy eksperymentalne zawierają się zazwyczaj w granicach $0,5j_c$ — $0,9j_c$.

W nadprzewodniku faza funkcji falowej opisującej ruch par cooperowskich zależy od potencjału wektorowego \vec{A} , zatem prąd josephsonowski zależy też od potencjału wektorowego, czyli od pola magnetycznego ($\operatorname{rot} \vec{A} = \vec{B}$). Wzór (12) rozszerzony na przypadek obecności zewnętrznego pola magnetycznego ma postać

$$j = j_c \sin \left(\Delta\varphi - \frac{2e}{\hbar c} \int_1^2 \vec{A} d\vec{l} \right). \quad (14)$$

W przypadku zewnętrznego jednorodnego pola magnetycznego H_0 przyłożonego w płaszczyźnie złącza prostopadle do jego krawędzi o długości L wzór (14) przyjmuje postać

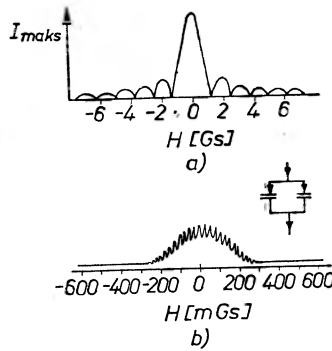
$$j = j_c \sin \left[\Delta\varphi - \frac{2ed}{\hbar c} H_0 x \right], \quad (15)$$

gdzie x jest współrzędną liczoną wzdłuż L , a $d = l + 2\lambda$. l jest grubością złącza, a λ głębokością wnikania pola magnetycznego do nadprzewodnika (zakładamy, że nadprzewodniki po obu stronach bariery są identyczne). To równanie opisujące przepływ stałego prądu josephsonowskiego w obecności pola magnetycznego przewiduje, że w jednym punkcie złącza prąd może płynąć w kierunku przeciwnym niż w innym. Zatem są pewne wartości H_0 , dla danego złącza, przy których całkowity prąd josephsonowski jest równy zeru.

Można obliczyć [24] przez scałkowanie równania (15) i podstawienie $\Delta\varphi = \pi/2$, że maksymalny prąd, jaki można obserwować w złączu josephsonowskim w obecności stałego zewnętrznego pola magnetycznego opisuje wzór

$$I_{\text{maks}} = I_1 \left| \frac{\frac{\sin \pi\Phi}{\Phi_0}}{\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}} \right|, \quad (16)$$

gdzie Φ_0 jest kwantem strumienia magnetycznego (fluksonem) równym $\Phi_0 = hc/2e = 2,07 \cdot 10^{-7}$ Gs cm², a $\Phi = LdH_0$, czyli całkowitym strumieniem magnetycznym przenikającym przez złącze. Ilekroć strumień magnetyczny jest równy wielokrotności fluksonu, tylekroć $I_{\text{maks}} = 0$ [23], [24] (rys. 11a). L jest zazwyczaj rzędu 0,02 cm, $\lambda \simeq 500$ Å, więc okres oscylacji prądu josephsonowskiego jest rzędu 1 Gs.



Rys. 11. a) zależność I_{maks} od pola magnetycznego dla złącza Sn/SnO/Sn [24]; b) zależność I_{maks} od pola magnetycznego w przypadku dwóch złącz josephsonowskich połączonych równolegle, jak zaznaczono na rysunku [24]

Postać wzoru (16), jak i rys. 11a odpowiadają znanym w optyce zjawiskom dyfrakcji. Tak więc na złączu josephsonowskim obserwuje się makroskopowo dyfrakcję kwantowomechanicznych funkcji falowych opisujących przechodzenie pary cooperowskiej przez złącze.

Bardzo interesujące są efekty interferencyjne obserwowane przy równoległym połączeniu dwóch złączy Josephsona. W tym przypadku dwa maksymalne prądy nadprzewodzące, które mogą przepływać przez równoległe złącza (przed pojawieniem się na nich napięcia) mają dwa różne okresy oscylacji

w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Jeden okres oscylacji jest związany ze strumieniem magnetycznym przenikającym przez pojedyncze złącze (zakładamy, że oba złącza są identyczne pod każdym względem). Drugi natomiast jest związany ze strumieniem magnetycznym zamkniętym w obszarze między złączami. Ten okres oscylacji pochodzi od interferencji między prądami (czyli funkcjami falowymi opisującymi ruch par cooperowskich), które płyną przez dwa oddzielne złącza. Dla pola magnetycznego H_0 prostopadłego do płaszczyzny zawierającej złącza i leżącego w płaszczyźnie każdego złącza prąd nadprzewodzący dany jest wzorem [24], [25]

$$I_{\text{maks}} = 2I_0 \left| \frac{\frac{\sin \pi \Phi}{\Phi_0}}{\frac{\pi \Phi}{\Phi_0}} \right| \cdot \left| \cos \frac{\pi \Phi_T}{\Phi_0} \right|. \quad (17)$$

Tu Φ jest strumieniem magnetycznym przenikającym przez każde złącze (przy ciągłym założeniu, że złącza są identyczne), I_0 — maksymalnym prądem josephsonowskim dla każdego złącza, a Φ_T — całkowitym strumieniem magnetycznym zawartym w obszarze między dwoma złączami. Ponieważ obszar ten może być znacznie większy od efektywnej powierzchni złącza, więc okres oscylacji związany z Φ_T można uczynić bardzo małym, tj. rzędu mGs i μ Gs zamiast Gs (rys. 11b).

Nasuwa się tu od razu myśl o zastosowaniu takich złączy do pomiaru natężenia słabych pól magnetycznych. Istotnie, przyrządy oparte na tym efekcie istnieją i noszą nazwę SQUID-ów (od Superconducting Quantum Interference Device) [25]. Przy ich pomocy mierząc okresy oscylacji prądu w polu rzędu 10^{-7} Gs wykrywano zmiany pola mniejsze niż 10^{-2} tego pola, czyli 10^{-9} Gs. Donoszono też o wykrywaniu zmian pola magnetycznego rzędu $10\delta^{-7}$ Gs w polu 2500 Gs, czyli o zdolności rozdzielczej jak 1 do 10^{10} !

Dwa złącza josephsonowskie połączone równolegle tworzą więc czuły interferometr, który pozwala na makroskopowe obserwacje interferencji kwantowo-mechanicznych funkcji falowych opisujących ruch par cooperowskich. Złącza są tu odpowiednikami szczelin w doświadczeniu Younga.

Na zasadzie interferometru oparte jest następne ciekawe urządzenie zwane SLUG-iem [26-29] (od Superconducting Low-Inductance Undulating Galvanometer), które może być używane jako bardzo czuły galwanometr, bądź woltomierz. Przygotowanie takiego urządzenia jest bardzo proste, mimo że nie wszystkie zachodzące w nim procesy są znane. Po prostu pozwala się stopionej kropli zwykłej cyny do lutowania (stop Pb+Sn), nadprzewodzącej w $4,2^\circ\text{K}$, zastygnąć na pokrytej tlenkiem powierzchni cienkiego drutu niobowego. Z bliżej nie wyjaśnionych dotąd powodów zestalająca się cyna tworzy dwa złącza josephsonowskie w pobliżu swoich brzegów. Gdy przez drut niobowy przepływa prąd, wówczas wytwarza strumień magnetyczny przenikający przez złącza. Strumień ten wywołuje oscylacje maksymalnego prądu josephsonowskiego z okresem zależnym od natężenia prądu (dla danych powierzchni złączy

powstałych we wnętrzu kropli cyny). Jest to więc w zasadzie dwuzłaczowy interferometr. Praktycznie zmiana prądu w druciku niobowym rzędu $500 \mu\text{A}$ powoduje jedną oscylację w natężeniu prądu krytycznego. Ponieważ można wyznaczyć $0,5\%$ zmianę okresu oscylacji, więc czułość prądowa wynosić może $1 \mu\text{A}$. Aby z tego sporządzić czuły woltomierz, należy w szereg ze „slugiem“ włączyć mały opór rzędu $10^{-8} \Omega$. Zmiana prądu o $1 \mu\text{A}$ będzie zatem odpowiadała spadkowi napięcia rzędu 10^{-14}V na dołączonym oporze. Stosując tego typu woltomierz w układach kompensacyjnych można otrzymać wskaźnik zera o niespotykanej czułości. Są doniesienia o wykrywaniu tym sposobem napięć rzędu 10^{-15}V . Przewiduje się, że na tej zasadzie będzie można konstruować magnetometry zdolne do wykrywania pól magnetycznych o natężeniach rzędu 10^{-18}Gs .

Zmienny prąd josephsonowski

Josephson przewidział również, że oprócz stałego prądu nadprzewodzącego, który płynie przy zerowej różnicy potencjałów na złączu, przez złącze płynie również prąd zmienny nadprzewodzący o częstości ν , jeżeli na złączu utrzymywana jest skończona różnica potencjałów V . Między napięciem V a częstością ν zachodzi związek

$$\nu = \frac{2e}{\hbar} V = 483,6 \text{ MHz}/\mu\text{V}.$$

To zjawisko, zwane efektem Josephsona prądu zmiennego, wynika z faktu, że gdy na złączu utrzymuje się stała różnica potencjału, wówczas względna zmiana faz $\Delta\varphi$ związana z przepływem par cooperowskich przez złącze narasta w czasie zgodnie z zależnością

$$\frac{\partial(\Delta\varphi)}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar}.$$

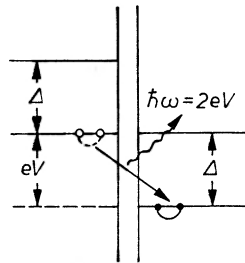
Ponieważ natężenie prądu zależy sinusoidalnie od $\Delta\varphi$, więc prąd zaczyna oscylovwać między dwoma nadprzewodnikami z częstością proporcjonalną do napięcia panującego na złączu. Tak więc wyrażenie na prąd josephsonowski w obecności stałej polaryzacji V_0 złącza ma postać

$$j = j_1 \sin \left[\Delta\varphi + \frac{2eV_0}{\hbar} t \right].$$

Istnienie zmiennych prądów josephsonowskich potwierdza się na wielu drogach pośrednich [30], a ostatnio mierzy się je bezpośrednio we wnękach mikrofalowych [31]. Jedną z metod pośrednich jest obserwacja charakterystyki I - V złącza josephsonowskiego w obecności padającego nań promieniowania mikrofalowego. Na charakterystyce obserwuje się wówczas „stopnie“ lub „schodki“, które występują przy napięciach V_n spełniających relację $n\nu = 2eV_n/h$, gdzie n jest kolejnym numerem schodka.

Drugim efektem Josephsona prądu zmiennego jest emisja promieniowania mikrofalowego ze złącza, które jest spolaryzowane napięciem odpowiadającym owemu schodkowi prądu [31], [32]. Taki schodek pojawia się na krzywej $I-V$ bez zewnętrznego promieniowania mikrofalowego, jeżeli zamiast tego złącze umieszczone jest w słabym polu magnetycznym (o natężeniu kilku Gs).

Emisję promieniowania mikrofalowego ze złącza można zinterpretować następująco: w obszarze o skończonych wymiarach, jakim jest złącze, przy rozprzestrzenianiu się fal elektromagnetycznych istnieje szereg dyskretnych częstości rezonansowych, z których każda odpowiada jakiemuś konkretnemu związkowi między częstością a wymiarami tego obszaru. W złączu powstanie szczególnie silne pole elektromagnetyczne, jeżeli częstość źródła wzbudzającego, w tym przypadku częstość $\nu = 2eV/h$, będzie pokrywała się z częstością drgań własnych złącza lub jakąś harmoniczną. Josephsonowski prąd par Cooperowskich zmienia się periodycznie w przestrzeni wzdłuż złącza z długością fali wyznaczoną przez zewnętrzne pole magnetyczne oraz periodycznie w czasie z częstością wyznaczoną przez napięcie na złączu. Gdy częstość $\nu = 2eV/h$ prądu nadprzewodzącego (oraz λ) pokryje się z częstością ν (oraz λ) jednego z drgań własnych złącza, to w złączu nastąpi generacja silnego pola elektromagnetycznego, które jest źródłem promieniowania mikrofalowego. To promieniowanie przy obecnym rozwoju techniki mikrofalowej można mierzyć bezpośrednio [31]. Jest ono spójne i monochromatyczne. Potwierdza się przy tym związek $\nu = 2eV/h$ z dokładnością lepszą niż 1%. Moc tego promieniowania jest mała, rzędu 10^{-11} W, chociaż obserwowano i 10^{-9} W. Na schemacie przejść tunelowych emisję promieniowania mikrofalowego ze złącza Josephsonowskiego można przedstawić jak na rys. 12.



Rys. 12. Schematyczne przedstawienie tunelowania Josephsonowskiego z emisją fotonu

Efekt Josephsona prądu zmiennego znajduje szereg zastosowań. Duże nadzieje wiąże się z zastosowaniem go do generacji spójnego promieniowania mikrofalowego w zakresie częstości 5-1000 GHz (6 cm — 0,2 mm) [33]. Szerokość linii wynosi przy tym 1 kHz przy częstości 10 GHz, czyli jak 1 do 10^7 . Złącza takie nadają się również do detekcji promieniowania mikrofalowego i podczerwonego. Są doniesienia o wykrywaniu mocy 10^{-10} W, a nawet $5 \cdot 10^{-13}$ W [34]. Taki detektor służy dodatkowo jako miernik częstości, ponieważ napięcia, przy których pojawiają się schodki prądu, związane są z częstością padającego

promieniowania związkiem $2eV = nh\nu$. W kierunku podczerwieni wykrywa się promieniowanie do 200 μm .

Ciekawym zastosowaniem złączy josephsonowskich jest używanie ich jako standardów napięcia [35]. Stosunek częstości do napięcia dla występującego na krzywej I - V schodka prądu nv/V_n jest zawsze równy stałej fizycznej $2e/h$. Jeżeli się zna wartość stosunku $2e/h$ z odpowiednio dużą dokładnością, to z taką też dokładnością można by cechować napięcie. Związek częstość-napięcie łatwo też można wykorzystywać do badania stałości w czasie standardów siły elektromotorycznej, bądź też do porównywania takich standardów w różnych laboratoriach czy krajach. Ponieważ częstość można bez trudności mierzyć z dokładnością jak 1 do 10^8 , więc z taką dokładnością można sprawdzać stałość wzorców. Sprawdzone już starannie, że mierzona wartość stosunku $2e/h$ nie zależy od materiału, typu złącza, temperatury, pola magnetycznego, częstości, mocy itp.

Z licznych zastosowań złączy tunelowych wymieniliśmy tu zaledwie kilka. Lista przyrządów zbudowanych w oparciu o zjawiska tunelowe liczyła w 1968 roku ponad 50 pozycji. Pożyteczność nowego przyrządu należy rozpatrywać na tle istniejących już rozwiązań. Jak dotąd jedynie magnetometry i standardy napięcia oparte na zjawiskach tunelowych są pod względem czułości bezkonkurencyjne. Natomiast słabością wszystkich złączy tunelowych jest ich zła — jak dotąd — stałość w czasie oraz trudność z uzyskaniem dobrej powtarzalności przy ich przygotowywaniu. Zakłada się tu oczywiście, że otrzymywanie temperatur helowych nie napotyka trudności.

Literatura

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108**, 1175 (1957).
- [2] I. Giaever, *Phys. Rev. Letters*, **5**, 147 (1960); **5**, 464 (1960); I. Giaever, K. Megerle, *Phys. Rev.*, **122**, 1101 (1961); J. C. Fisher, I. Giaever, *J. Appl. Phys.*, **32**, 172 (1961).
- [3] J. R. Schrieffer, J. W. Wilkins, *Phys. Rev. Letters*, **10**, 17 (1963).
- [4] J. R. Schrieffer, *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 200 (1964).
- [5] C. J. Adkins, *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 211 (1964).
- [6] D. Douglass, L. Falikov, *Progress in Low Temperature Physics*, **4**, 97, Ed. G. Gorter, J. Wiley and Sons, N. Y. 1964.
- [7] B. N. Taylor, *J. Appl. Phys.*, **39**, 2490 (1968).
- [8] J. M. Rowell, *Tunneling Phenomena in Solids*, Ed. E. Burstein, S. Lundquist. Plenum Press, N. Y. 1969, rozdz. 20.
- [9] W. L. McMillan, J. M. Rowell, *Tunneling and Strong-Coupling Superconductivity*, in *Superconductivity*, ed. R. D. Parks, Vol. 1, str. 561. Marcel Dekker, Inc., New York 1969.
- [10] G. M. Eliashberg, *ŽETF*, **38**, 966 (1960).
- [11] J. R. Schrieffer, D. J. Scalapino, J. W. Wilkins, *Phys. Rev. Letters*, **10**, 336 (1963).
- [12] D. J. Scalapino, J. R. Schrieffer, J. W. Wilkins, *Phys. Rev.*, **148**, 263 (1966).
- [13] B. N. Broekhouse, E. D. Hallmann, S. C. Ng, in *Magnetic and Inelastic Scattering of Neutrons by Metals*, ed. T. J. Rowland, P. A. Beck, Gordon and Breach, Sci. Publishers Inc., New York 1968.
- [14] J. M. Rowell, W. L. McMillan, W. L. Feldmann, *Phys. Rev.*, **178**, 897 (1969).

- [15] R. C. Dynes, J. P. Carbotte, D. W. Taylor, C. K. Campbell, *Phys. Rev.* **178**, 713 (1969).
- [16] W. L. McMillan, J. M. Rowell, *Phys. Rev. Letters*, **14**, 108 (1965).
- [17] J. Lambe, R. C. Jaklevic, *Phys. Rev.*, **165**, 821 (1968).
- [18] E. Burstein, D. N. Langenberg, B. N. Taylor, *Phys. Rev. Letters*, **6**, 92 (1961).
- [19] A. Dayem, R. J. Martin, *Phys. Rev. Letters*, **8**, 246 (1962).
- [20] W. Eisenmenger, A. Dayem, *Phys. Rev. Letters*, **18**, 125 (1967), R. C. Dynes, V. Narayanamurti, M. Chin, *Phys. Rev. Letters*, **26**, 181 (1971).
- [21] B. D. Josephson, *Phys. Rev. Letters*, **1**, 251 (1962); *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 216 (1964); *Advanced Phys.*, **14**, 419 (1965).
- [22] P. W. Anderson, in *Lectures on the Many Body Problem*, ed. E. R. Caianiello, Academic Press Inc., New York 1964; *Rev. Mod. Phys.*, **38**, 298 (1966).
- [23] J. M. Rowell, *Phys. Rev. Letters*, **11**, 200 (1963).
- [24] R. C. Jaklčević, J. Lambe, J. E. Mercereau, A. H. Silver, *Phys. Rev.*, **140**, A1628 (1965).
- [25] J. E. Zimmerman, A. H. Silver, *Phys. Rev.*, **141**, 367 (1966).
- [26] A. C. Rose-Innes, E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, Pergamon Press 1969.
- [27] J. Clarke, *Phil. Mag.*, **13**, 115 (1966).
- [28] R. De Bruyn Ouboter, M. H. Omar, A. J. P. T. Arnold, T. Guinan, K. W. Takonis, *Physica*, **32**, 1448 (1966).
- [29] M. H. Omar, W. H. Kraan, A. Th. A. M. De Waele, R. De Bruyn Ouboter, *Physica*, **34**, 525 (1967).
- [30] S. Shapiro, *Phys. Rev. Letters*, **11**, 80 (1963); S. Shapiro, A. R. Janus, S. Holly, *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 223 (1964).
- [31] D. N. Langenberg, D. J. Scalapino, B. N. Taylor, R. E. Eck, *Phys. Rev. Letters*, **15**, 294 (1965); I. K. Yanson, V. M. Svistunow, I. M. Dimitrenko, *ŽETF*, **48**, 976 (1965); D. N. Langenberg, D. J. Scalapino, B. N. Taylor, *Proc. IEEE*, **54**, 560 (1968).
- [32] N. R. Werthamer, S. Shapiro, *Phys. Rev.*, **164**, 523 (1967); D. B. Sullivan, R. L. Peterson, V. E. Kose, J. E. Zimmerman, *J. Appl. Phys.*, **41**, 4865 (1970).
- [33] I. K. Yanson, *Proceedings of the Tenth International Conference on Low Temperature Physics*, St. Andrews.
- [34] C. C. Grimes, P. L. Richards, S. Shapiro, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 431 (1966).
- [35] B. N. Taylor, W. H. Parker, D. N. Langenberg, A. Denenstein, *Metrologia*, **3**, 89 (1967).

Augustyn Baksik

Zespół Optyki Nieliniowej
i Fizyki Chemicznej IPPCh
Uniwersytet Warszawski

Laser barwnikowy

Organic Dye Laser

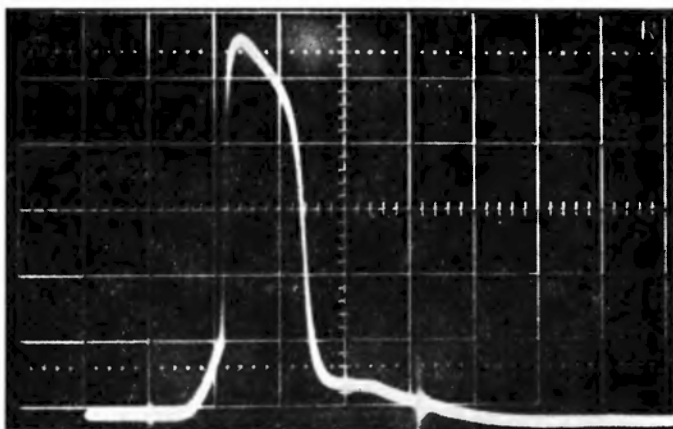
Abstract: The construction of the organic dye laser excited by a flash-lamp is given and some information concerning the operation are added.

Akcja laserowa w barwnikach organicznych polega na stymulowanej fluorescencji. Po raz pierwszy zjawisko to zaobserwowali Sorokin i Lancard [1] w 1966 roku. Przy pomocy gigantycznych impulsów świetlnych lasera rubinowego wzbudzali oni etanology roztwór ftalocyjaniny chloroglinowej. W rok później Sorokin i Lancard [2], a niezależnie także Schmidt i Schäfer [3], uzyskali akcję laserową w kilku innych barwnikach organicznych rozpuszczonych w cieczach, a pobudzanych do świecenia lampą błyskową. Następnie, w krótkim czasie, znaleziono dużą liczbę laserujących barwników.

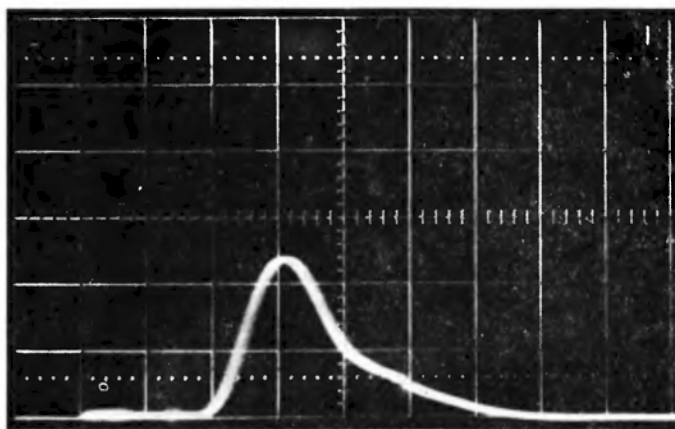
Lasery barwnikowe mają atrakcyjne właściwości, które wyróżniają je spośród laserów znanych wcześniej. Produkują światło o szerokości widmowej rzędu kilkuset angstromów. Zmieniając barwniki można światłem tym pokryć cały obszar widzialny. Pasma emitowanego światła, z określonego lasera, daje się przesunąć, w zakresie do 600 angstromów, gdy zmieniać stężenie barwnika w rozpuszczalniku. Zastępując jedno z lusterek laserowych siatką dyfrakcyjną, można z szerokiego obszaru widmowego wyciąć linię o szerokości jednego angstroma. W linii takiej zgromadzona jest prawie ta sama moc, która w nieobecności siatki rozłożona byłaby na setki angstromów. Lasery barwnikowe produkują wiązki światła dużych mocy. Ich substancje aktywne nie ulegają uszkodzeniom, nawet jeżeli te moce są bardzo wysokie. Mogą być chłodzone przez cyrkulację cieczy laserującej w wymiennikach ciepła. Koszt ich przygotowania jest znacznie mniejszy od kosztu laserów pracujących z zastosowaniem szkieł lub kryształów jako substancji czynnych.

W czerwcu 1971 roku, w Zespole Optyki Nieliniowej IPPCh Uniwersytetu Warszawskiego uruchomiono laser barwnikowy. Substancją laserującą jest

roztwór barwnika organicznego, o nazwie „rodamina 6G“ w alkoholu etylowym bądź metylowym. Ciecz pobudzana jest do świecenia liniową ksenonową lampą błyskową. Akcja laserowa w roztworze etanolowym pojawia się, gdy energia błysku lampy jest wyższa od 30 dżuli. Próg akcji dla roztworu metanolowego wynosi 40 dżuli. Laser daje wiązkę światła koloru żółtego o mocy 10^2 W. Akcja trwa około 13 μ s. Jej przebieg oraz przebieg błysku lampy, w czasie, zarejestrowany przy pomocy oscyloskopu, przedstawiają fotografie (rys. 1 i 2).



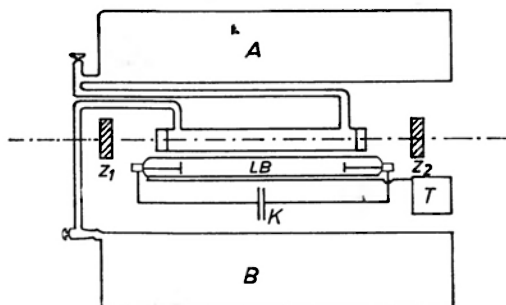
Rys. 1. Przebieg impulsu światła laserowego w czasie. Skala pionowa 1,0 V/cm; podstawa czasu 10,0 μ s/cm



Rys. 2. Przebieg błysku lampy w czasie. Skala pionowa 1,0 V/cm; podstawa czasu 10,0 μ s/cm

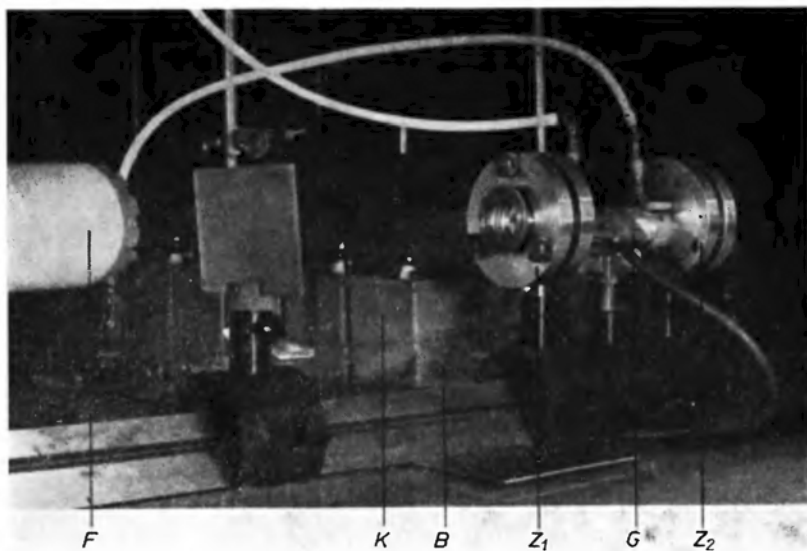
Schemat urządzenia pokazany jest na rys. 3. Część cieczy pobudzana do akcji laserowej zajmuje objętość cylindrycznego naczynka kwarcowego o długości 96,0 mm i średnicy 3,5 mm, zakończonego okienkami kwarcowymi, równoległymi do siebie z dokładnością do $2''$. Naczynko połączone jest za pomocą węży z dwoma zbiornikami, jednym — umieszczonym wyżej, drugim —

umieszczonym niżej, tak że całość stanowi system przepływowy umożliwiającą wymianę cieczy w obszarze czynnym. Płaskie lustra selektywne o transmisji 0% — jedno i 2,6% — drugie ustawione równoległe do okienek kuwety tworzą



Rys. 3. Schemat lasera barwnikowego. *A*, *B* — zbiorniki z cieczą, *LB* — lampa błyskowa, *Z*₁, *Z*₂ — zwierciadła, *K* — kondensator, *T* — triger

optyczną komorę rezonansową. Lampa błyskowa zasilana jest z baterii kondensatorów o pojemności 40 μ F. Indukcyjności doprowadzeń są niewielkie. Urządzenie pokazane jest na fotografii (rys. 4).



Rys. 4. Fotografia lasera barwnikowego. *F* — fotopowielacz, *K* — kondensator, *B* — zbiornik z cieczą, *Z*₁, *Z*₂ — uchwyty zwierciadeł, *G* — głowica lasera

W czasie błysku lampy ciecz znajduje się w bezruchu. Ponowne naświetlenie objętości cieczy raz naświetlonej nie inicjuje akcji laserowej, gdy energie pobudzania są bliskie progowych. Ponowne naświetlanie wymusza ją przy energiach wyższych. Dla energii pompowania wynoszącej 45 J, na przykład, trzy razy można stwierdzić akcję w tej samej porcji roztworu rodaminu w etanolu

w odstępach jednonominutowych. Każda następna akcja jest słabsza od poprzedniej, co spowodowane jest prawdopodobnie nagrzewaniem się cieczy. Wykorzystana część cieczy nadaje się do ponownego zastosowania po wykonaniu obiegu w systemie przepływowym.

Obszerniejszy artykuł na temat laserów barwnikowych ukáže się wkrótce.

Autor pragnie podziękować Panu prof. dr Arkadiuszowi Piekarze za powierzenie tematu i życzliwe uwagi.

Literatura

- [1] P. P. Sorokin, J. R. Lancard, *IBM J. Res. Develop.*, **10**, 162 (1966).
- [2] P. P. Sorokin, J. R. Lancard, *IBM J. Res. Develop.*, **11**, 148 (1967).
- [3] W. Schmidt, F. P. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **22a**, 1563 (1967).

Ludwik Lis

Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Laser He-Ne z ośrodkiem dyspersyjnym w komorze rezonansowej

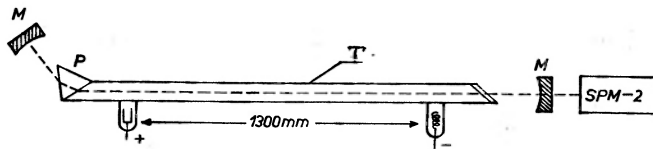
He-Ne Laser with a Dispersive Cavity

Abstract: He-Ne laser with the prism in the cavity is described. It has been obtained a number of laser transitions $3s_2 - 2p$.

Pierwszy laser He-Ne z ośrodkiem dyspersyjnym zbudował Bloom [1]. Ośrodek dyspersyjny, którym był pryzmat z topionego kwarcu, umożliwił otrzymanie szeregu akcji laserowych na słabych przejściach z poziomu $3s_2$ do poziomów $2p$ (patrz tab.). Przy użyciu komory laserowej bez ośrodka dyspersyjnego silna akcja laserowa 632,8 nm ($3s_2 - 2p_4$) stanowi konkurencję dla wymienionych przejść i nie pozwala na rozwinięcie się ich generacji.

Stosowanie zwierciadeł dielektrycznych z maksimum odbicia przesuniętym odpowiednio dla danego przejścia nie daje wyników, z uwagi na stosunkowo małą ich selektywność.

W Instytucie Fizyki PAN w Zakładzie Optyki Atomowej i Molekularnej zbudowano laser He-Ne z pryzmatem wewnątrz komory, na którym uzyskano szereg akcji laserowych, odpowiadających przejściom z poziomu $3s_2$ do poziomów $2p$. Rurę laserową o długości roboczej 1300 mm i średnicy wewnętrznej 8 mm wykonano ze szkła pyreksowego. Oba końce rury ścięto pod kątami Brewstera. Do jednego z końców przyklejono płasko-równoległe okienko kwarcowe, a do drugiego pryzmat. Kąt łamiący pryzmatu był tak dobrany, że promień czerwony (632,8 nm) biegnący wzdłuż osi rury, po przejściu przez pryzmat padał pod kątem Brewstera na zewnętrzną jego powierzchnię. Wyładowanie elektryczne zachodziło między elektrodami; gorącą tlenkową katodą i cylindryczną niklową anodą. Schemat lasera przedstawia poniższy rysunek.



Rys. 1. Schemat lasera z pryzmatem w komorze rezonansowej. *M* — zwierciadła, *P* — pryzmat, *T* — rura laserowa, *SPM-2* — monochromator siatkowy

Wykorzystując zwierciadła dielektryczne dla linii 632,8 nm otrzymano szereg generacji laserowych, które podano w tablicy I. Najsilniejszym po 632,8 nm okazało się przejście laserowe 640,1 nm. Akcję laserową na wspomnianym przejściu obserwowano równocześnie

z akcją 632,8 nm przy maksymalnej dla tej ostatniej dobroci komory rezonansowej. Ponadto stosując zwierciadła aluminizowane otrzymano szereg przejść w podczerwieni, między innymi silną akcję laserową 3391,3 nm ($3s_2 - 3p_4$).

Wzmocnienie uzyskane na przejściu 632,8 nm, na tak skonstruowanej rurze, było wystarczająco duże, aby można było uzyskać wyżej wymienioną akcję laserową przy użyciu złożonych zwierciadeł. Prawdopodobnie związane jest to z całkowitą likwidacją laserowego przejścia 3391,3 nm, które w warunkach użycia rury bez pryzmatu i z kwarcowymi okienkami występuje równocześnie z przejściem 632,8 nm. Uzyskane moce poszczególnych przejść laserowych podano w tabeli.

Tablica I

Laser przejścia otrzym. przez Blooma	λ nm	Moc akcji laserowej	Literatura.
$3s_2 - 2p_1$	730	nie obserwowano	[2]
$3s_2 - 2p_2$	640	5 mW	[1, 2]
$3s_2 - 2p_3$	635	mniej niż 0,1 mW	[2]
$3s_2 - 2p_4$	633	60 mW	[2] ¹
$3s_2 - 2p_5$	629	mniej niż 0,1 mW	[2] ²
$3s_2 - 2p_6$	612	4 mW	[1, 2]
$3s_2 - 2p_7$	605	nie obserwowano	[2]
$3s_2 - 2p_8$	594	nie obserwowano	[2]
$3s_2 - 3p_4$	3391	20 mW	[3]

¹ Podane wartości mocy należy traktować jako orientacyjne.

² Można otrzymać zwiększenie mocy na wymienionym przejściu wstawiając dodatkowo do komory rezonansowej płytkę Fresnela celem dokładniejszego rozdzielania przejść 632,8 i 629,3 nm.

Pomiary mocy identycznych laserów wykonane w różnych ośrodkach badawczych w kraju wykazują znaczne rozbieżności bezwzględnych wartości w zależności od użytego układu pomiarowego, wynika to z braku bezwzględnego układu wzorcowania. Moc lasera omawianego w niniejszej notatce była mierzona w układzie, w którym detektorem było ogniwo słoneczne (krzemowe) porównane z miernikiem mocy wzorcowanych w NBS (USA). Wspomniany układ dawał w ogólności wskazania niższe w porównaniu z uzyskiwanymi w układach pomiarowych z innych ośrodków. Jakościowo można scharakteryzować moc lasera na przejściu 632,8 nm (wg wskaźnika mocy 60 mW), tak że skupiona wiązka laserowa wypala dziurkę w czarnym papierze, zapala zapałkę, parzy skórę.

Literatura

- [1] A. L. Bloom, *Appl. Phys. Letters*, **2**, 101 (1963).
 [2] A. D. White, J. D. Rigden, *Appl. Phys. Letters*, **2**, 212 (1963).
 [3] W. R. Bennett, Jr., *Gaseous Optical Masers, Appl. Opt., Suppl.*, **1**, 24 (1962).

Cz. Druet, Z. Kowalik: **Dynamika morza**. Wydawnictwo Morskie, Gdańsk 1970, str. 428

Jest to książka, która omawia podstawowe zjawiska hydrodynamiczne zachodzące w morzu. W języku polskim jest pierwszą pozycją tego rodzaju ujmującą całokształt problemów dynamiki morza i opisuje w sposób przejrzysty pod względem matematycznym wymienione zagadnienia. Wyprowadzenia wzorów są w miarę możliwości skrócone do maksimum, tym niemniej przedstawiają cały tok myślowy danego problemu.

Rozdział pierwszy obejmuje wprowadzenie matematyczne do rozwiązywania zagadnień kinematyki i dynamiki morza. Prawa ciągłości masy, zasolenia i objętości, równania ruchu, a następnie przegląd sił działających na element cieczy, dają w całości wyraźny opis czynników wywołujących ruch wody w morzu.

Wzajemne oddziaływanie dolnych warstw atmosfery i powierzchni morza obejmuje rozdział drugi.

Zaczynając od prądów morskich w morzach jednorodnych (najprostszy przypadek) przez omówienie prądów stacjonarnych w różnych wypadkach, autorzy w rozdziale trzecim doprowadzają do uogólnienia praw ruchu wody w oceanie.

W rozdziale czwartym znajdujemy analizę fal długich. Po rozwiązaniu warunków brzegowych i podstawowych równań mamy analizę różnych rodzajów fal powstających w akwenach o zróżnicowanym kształcie. Oddzielnym, dość szeroko przeanalizowanym zagadnieniem są pływy wywołane siłami grawitacji i ruchem obrotowym Ziemi. W rozdziale tym znajdujemy również zastosowanie numerycznych metod do rozwiązywania falowania akwenów morskich.

Fale krótkookresowe są ujęte w rozdziale piątym, w którym znajduje się rachunek pierwszego i drugiego przybliżenia dla wymienionego typu fal oraz ich transformację na obszarach przybrzeżnych i o zmiennej głębokości.

Za pomocą rachunku statystycznego zostały określone parametry fal wiatrowych, ich powstawanie i zanikanie. Problemem szóstego rozdziału jest również zastosowanie teorii procesów losowych.

Fale zewnętrzne zostały opracowane w rozdziale siódmym.

W ostatnim rozdziale jest ujęta zmienna losowa, jej pojęcia podstawowe i niektóre zastosowania.

Należy załować, że autorzy nie podali sposobów pomiaru wielkości hydrodynamicznych oraz przyrządów służących do tego celu. Tym niemniej wymieniona monografia, ze względu na ujęty materiał, stanowi cenny wkład do literatury z zakresu fizyki morza i może być wykorzystana przez oceanografów, hydrologów, nawigatorów, pracowników naukowych zajmujących się dynamiką morza oraz przez studentów wyższych szkół morskich, uniwersytetów na kierunku geofizyki lub uczelniach politechnicznych związanych z gospodarką morską.

Henryk Gurgul

W. W. Szulejkin: **Fizika moria**, Izdatielstwo „Nauka“, Moskwa 1968, wyd. 4, 1084 stron, 688 rysunków

Fizyka morza W. W. Szulejkina jest obok A. Defanta *Physical Oceanography*¹, H. U. Sverdrupa, M. W. Johnsona i R. H. Fleminga *The Oceans*² lub pracy zbiorowej pod redakcją M. N. Hilla *The Sea*³, jedną z najobszerniejszych prac w literaturze światowej w tym zakresie.

¹ A. Defant, *Physical Oceanography*, Pergamon Press Oxford, London, New York, Paris 1961.

² H. U. Sverdrup, M. W. Johnson, R. H. Fleming, *The Oceans*, New York 1962.

³ M. N. Hill, *The Sea*, New York, London 1962, 1963.

Praca podzielona została na dziesięć rozdziałów. Po krótkim przeglądzie sił powodujących ruch mas wodnych w morzach i oceanach oraz po wyprowadzeniu równań ruchu cieczy, autor omawia zagadnienia cyrkulacji wód, powstawanie prądów gradientowych, konwekcyjnych, dryfowych i głębinowych. Opracowana została teoria Ekmana dotycząca wpływu wiatrów na przepływy. Wpływ profilu dna morskiego na ruch wirowy wody oraz modele jej cyrkulacji na obszarach przybrzeżnych ujmują następane paragrafy. Po omówieniu wymienionych problemów autor opisuje prądy równikowe wsteczne, prąd zatokowy (Golfstrom), prądy morskie z uwzględnieniem tarcia oraz siły Coriolisa, przepływy burzliwe i ruch pól lodowych.

Dość obszernie zostało opisane zjawisko pływów w morzu i w związku z nimi powstawanie i teoria fal pływowych. Podane jest również zachowanie się fal pływowych w zbiornikach o zmiennej głębokości oraz ich transformacja na płytkiej wodzie o zmiennej głębokości. Szejsze stanowią jeden z punktów rozdziału o *Falach długich przyplływowych*, ich powstawanie w zbiornikach wodnych o różnym profilu dna oraz linii brzegowej. Wpływ siły tarcia i ruchu wirowego Ziemi na powstawanie pływów. Fale tsunami i wewnętrzne, ich tworzenie się i rozchodzenie w ośrodku wodnym. Tu znajdujemy również teorię fal głębokiego i płytkiego morza. Następnie zostaje omówiona energia fal, jej transport i wzrost, ruch cząsteczek falującej wody, powstawanie i rozwój fal wiatrowych, zmiana ich parametrów w zależności od czasu i siły działającego wiatru. Na zakończenie rozdziału o falach autor bardzo szeroko omawia metody i przyrządy służące do określenia parametrów fal oraz porównania teorii z wynikami pomiarów.

W termice morza opisany jest wpływ promieniowania słonecznego na zjawiska zachodzące na powierzchni morza, a więc zjawisko odbicia światła, rozpraszanie i pochłanianie i wpływ tych zjawisk na parowanie, wymianę ciepła między morzem a atmosferą, turbulencyjna wymiana ciepła wewnątrz morza i zjawiska termiczne zachodzące w lodzie. Obszernie zostały omówione metody rozwiązywania i obserwacji burzliwej wymiany ciepła wewnątrz morza. Opisowo zostało potraktowane zagadnienie całkowitego bilansu cieplnego dla wybranego akwenu wodnego. Obserwacja i rachunek dobowych zmian temperatury na powierzchni morza zostały umieszczone na końcu wymienionego rozdziału.

Najbardziej obszernie, obok kinematyki i dynamiki morza, zostały potraktowane zjawiska zachodzące na styku morza i atmosfery oraz wpływu morza (prądów morskich) na zmiany klimatu nad lądem, jak również odwrotnie, wpływu cyrkulacji atmosfery na zjawiska termiczne i dynamiczne w morzach i oceanach.

Wiele paragrafów poświęconych zostało zjawiskom fizyki cząsteczkowej i optyki, zachodzącym na cząsteczkach wody. Do nich należy zaliczyć zjawisko dyspersji, rozpraszania i pochłaniania światła, molekularne elektryczne pola oraz rozpraszanie i pochłanianie dźwięku w ośrodku morskim, w zależności od składu chemicznego i wielkości cząsteczek. W optyce opracowane zostały zagadnienia: odbicia i załamania światła na powierzchni morza, jego barwa oraz wyniki badań optycznych właściwości wody morskiej.

Do najważniejszych zjawisk akustycznych umieszczonych w książce należy zaliczyć: rozchodzenie się fal akustycznych w ośrodkach jednorodnych i niejednorodnych, zjawisko pochłaniania dźwięków przez plankton, prędkość dźwięku w zależności od zasolenia i temperatury oraz elementy hydroakustyki.

Zjawiska magnetyczne i elektryczne zachodzące w morzu ujęte zostały w ostatnim rozdziale.

Bardzo interesujące wyniki pomiarów i obserwacji dotyczą praw fizyki stosowanych do życia biologicznego w morzu. Zaczynając od dynamiki i kinematyki ryb, wpływu kształtu na prędkość ruchu, zjawiska akustyczne w morzu przy dużych skupiskach planktonu i ławicy rybnych, jak również wpływ bioorganizmów na zjawiska optyczne.

Tekst jest uzupełniony bardzo wieloma wykresami, schematami urządzeń, mapami i fotografiami, co czyni go przystępniejszym dla czytelnika posiadającego znajomość podstaw rachunku różniczkowego i całkowitego. Niektóre paragrafy opisowe są przystępne dla czytelnika z wykształceniem średnim. Na końcu wymienionej pozycji znajduje się wykaz literatury oraz skorowidz nazwisk i zagadnień.

Książka jest przeznaczona dla fizyków, geofizyków i matematyków, zajmujących się zagadnieniami morza. Może być wykorzystana przez oceanografów i ichtiologów, jak również

przez studentów wymienionych kierunków studiów uniwersyteckich oraz przez studentów wyższych szkół morskich.

Dobrze by było, gdyby w języku polskim ukazała się podobna pozycja o wymienionej tematyce. Wypełniłaby ona istniejące luki w naszej literaturze z zakresu fizyki morza.

Henryk Gurgul

R. Józwicki: *Optyka instrumentalna*, WNT, Warszawa 1970, str. 430, zł 66.—

Jest to podręcznik optyki, jakiego dotychczas brak było w języku polskim. Jest to jak gdyby miniatura znanego dzieła Borna i Wolfa *Principle of Optics*. Jedna i druga książka rozpoczyna się od równań Maxwella, jedna i druga — dotyczy optyki klasycznej.

R. Józwicki nazwał swój podręcznik skromnie *Optyką Instrumentalną*. Jednakże rozkład przestrzenny materiału nie daje przewagi wiedzy o instrumentach optycznych i jest raczej typowy dla klasycznych podręczników optyki. Oto główne rozdziały: *Równania Maxwella*, *Optyka geometryczna*, *Optyka fizyczna*, *Przyrządy optyczne*, *Projektowanie układów*, *Badania jakości odzworowania*. Książka jest przeznaczona głównie dla magistrów i inżynierów o specjalności „przyrządy optyczne“ oraz dla studentów szkół wyższych. Fizyk eksperymentator może w niej znaleźć rozwiązanie wielu dręczących go problemów w związku z aparaturą optyczną, którą używa. Być może pozwoli to na dokładniejsze pomiary i wnikliwszą ocenę błędów.

Czytając podręcznik R. Józwickiego zauważamy pewne różnice w nomenklaturze używanej przez fizyków i inżynierów. Np. „równanie promienia“ w podręczniku fizyki M. Jeżewskiego i podręczniku R. Józwickiego — to zupełnie inne pojęcia. Dr R. Józwicki przy określeniu kwantu używa słowa „częstość“, które inżynierowie zwykle zastępują słowem „częstotliwość“. Abstrahując od problemu, które wyrażenia są prawidłowe, podręcznik R. Józwickiego, służąc zarówno fizykom, jak i technikom, może przyczynić się w pewnym sensie do „znalezienia wspólnego języka“.

Jak już zaznaczyłam, książka R. Józwickiego dotyczy optyki klasycznej. Współczesna optyka, nawet ta czysto instrumentalna, rozwija się dziś na wielu frontach. Trudno zaprzeczyć, że np. komórki luminescencyjne, hologramy czy lasery nie są w pewnym sensie instrumentami optycznymi. Toteż należy życzyć sobie, aby ukazał się także II tom *Optyki Instrumentalnej*, traktujący o instrumentach wykorzystujących światło w sposób „kwantowy“.

H. Chęcińska

Instytut Fizyki Józefa Stefana

W stolicy jugosłowiańskiej Słowenii, Lublanie, od 1949 roku działa Instytut Józefa Stefana stanowiący część wielkiego organizmu uniwersyteckiego. W latach od 1949 do 1953 główną problematyką Instytutu była fizyka jądrowa, która rozwijała się dzięki środkom uzyskiwanym od Federalnej Komisji Atomowej oraz dzięki pomocy Agencji Atomowej w Wiedniu i Francuskiej Komisji Atomowej. Dynamiczny rozwój Instytutu rozpoczyna się jednak dopiero w 1953 roku, kiedy zakończona zostaje budowa nowego kompleksu budynków i zostają podjęte badania w zakresie fizyki ciała stałego, chemii analitycznej i inżynierii jądrowej. Dzisiaj Instytut Stefana w Lublanie jest potężnym ośrodkiem naukowym zatrudniającym 420 pracowników, w tym 162 pracowników naukowo-badawczych. Problematyka Instytutu jest bardzo szeroka, obejmuje następujące dziedziny: fizykę teoretyczną, fizykę jądrową, fizykę plazmy, chemię związków fluorowych, technologię ceramiki, chemię analityczną, chemię fizyczną, spektroskopię masową, biochemię oraz fizykę ciała stałego reprezentowaną przez kilka laboratoriów, wśród których najważniejsze to laboratorium radiospektroskopii rezonansów magnetycznych, laboratorium mikroskopii elektronowej i rentgenowskiej oraz laboratorium laserowej spektroskopii ramanowskiej. Dział matematyki stosowanej współpracuje z centrum komputerów wyposażonym w małą maszynę cyfrową IBM 1130 oraz w dużą maszynę CDC-3300 wykorzystywaną do rozwiązania złożonych problemów numerycznych.

Instytut wypowazony jest w skraplarce helowej, która uniezależnia go w zakresie techniki kriogenicznej.

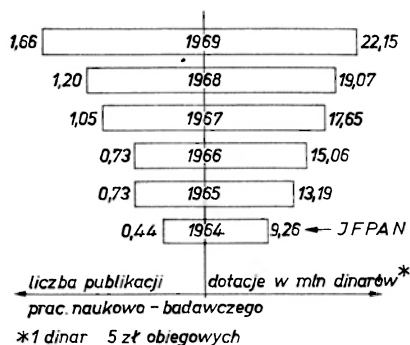
Instytut J. Stefana posiada dobrze zorganizowaną bibliotekę zawierającą 19200 tomów, w tym 8000 tomów stanowią czasopisma o 426 tytułach.

Dobra organizacja zapewnia dużą produkcję

naukową wyrażającą się średnio 1,66 publikacji na pracownika naukowego rocznie. Największą efektywność wykazują fizycy i chemicy, którzy dostarczają odpowiednio 32% i 24% wszystkich publikacji.

Instytut J. Stefana jest częścią Uniwersytetu i z tego tytułu prowadzi działalność dydaktyczną. Od 1949 roku nadano 54 tytuły doktorów z fizyki i 30 fizykom nadano tytuły docentów.

Uzyskane wyniki pozostają w ścisłej korelacji z środkami przeznaczonymi przez władze na badania prowadzone w Instytucie, co obrazuje rys., opracowany na podstawie in-



Współzależności wydajności pracy naukowej i dotacji przyznawanych na badania w Instytucie J. Stefana w Lublanie. Zaznaczono wysokość budżetu Instytutu Fizyki PAN w 1970 r.

formatora Instytutu J. Stefana. Połowa dotacji przeznaczana jest na wynagrodzenia. Aparaturowe wyposażenie pochłania 17% dotacji, przy czym za 10% ogólnej sumy czyni się zakupy bieżące, a 7% stanowi akumulację, którą wykorzystuje się na zakup dużej nowej aparatury. Pozostałe 33% obejmują inne wydatki, w tym także inwestycje budowlane.

Instytut posiada 30 samodzielnych pracowników naukowo-badawczych, wśród których P. Gostar i R. Blinc są członkami Słoweńskiej Akademii Wiedzy i Umiejętności. R. Blinc jest członkiem wielu komitetów re-

E R R A T A

Chciałbym sprostować błąd, który się wkrađł do notatki p. K. Małuszyńskiej w *Postęпах Fizyki*, 23, 210 (1972), rubryka "Kronika".

W notatce tej wymieniony został doc. dr Andrzej Kossakowski (jeden z laureatów nagrody naukowej PTF) jako **przynależny** do ośrodka warszawskiego. W rzeczywistości jest on pracownikiem Instytutu Fizyki UMK w Toruniu.

A. Jabłoński
Przewodniczący Komisji d/s Nagród PTF

dakcyjnych czasopism krajowych i międzynarodowych. Kilkudziesięciu samodzielnych pracowników wywodzących się z Instytutu Józefa Stefana jest obecnie wykładowcami na uniwersytetach obu półkul.

Najlepiej znanymi w świecie pracami Instytutu Józefa Stefana są prace profesora R. Blinca i jego współpracowników dotyczące badań radiospektroskopowych ferroelektryków typu KDP oraz ostatnio badań ciekłych kryształów. R. Blinc jest twórcą modelu tunelowania protonu w wiązaniu wodorowym decydującym o ferroelektryczności tych kryształów. Rozwinął on również dynamiczną teorię ferroelektryczności w kryształach z wiązaniem wodorowym. Koncepcje teoretyczne Blinca wynikły z badań struktury kryształów i relaksacji jądrowej prowadzonych metodami radiospektroskopii. Ostatnio w Lublanie rozwijana jest metodyka podwójnego rezonansu pozwalająca na badanie jąder nie wykrywalnych zwykłą metodyką NMR. Elektromagnetyczny rezonans paramagnetyczny napromieniowanych kryształów oraz badanie efektów kwadrupolowych w NMR doskonale uzupełniają badania relaksacji jądrowej.

W obecnej chwili radiospektroskopowe laboratorium w Lublanie jest jednym z najlepiej wyposażonych w Europie i to pozwala uzmysłowić sobie jak szybko i prężnie rozwija się Instytut J. Stefana, będący placówką wiodącą w badaniu dynamiki sieci kryształów z wiązaniem wodorowym.

Przytoczone dane są ciekawe ze względu na zbieżności potencjału kadrowego Instytutu J. Stefana i niektórych Instytutów PAN lub Instytutów Uniwersyteckich. Do refleksji zmusza jednak różnica wydajności pracy naukowej, która np. w Instytucie Fizyki PAN wynosiła w 1970 r. 0,5 publikacji na pracownika naukowo-badawczego. Moim zdaniem wynika to z prawa rozwoju nauk eksperymentalnych mówiącego, że osiągnięcia są proporcjonalne do nakładów na badania, co bardzo dobrze ilustruje opisany przykład Instytutu J. Stefana w Lublanie.

J. Stankowski

Spotkanie z laureatami Nagrody Nobla

Jak donosi „Europhysics News“, tego lata od dn. 28. VI. do dn. 2. VII. w uroczym

miasteczku Lindau, położonym nad jeziorem na granicy NRF i Szwajcarii, odbyło się spotkanie wszystkich żyjących laureatów Nobla z dziedziny fizyki z młodymi naukowcami i studentami. Przybyło dwudziestu kilku laureatów oraz przeszło 500 fizyków i studentów fizyki z 8 krajów.

W czasie trwania festiwalu w godzinach rannych odbywały się wykłady laureatów, które miały ogromne powodzenie. Po południu zaś odbywały się nieformalne spotkania i swobodne dyskusje. Młodzi entuzjaści fizyki zasypywali sędziwych profesorów pytaniami nie tylko z dziedziny fizyki, ale chcieli uzyskać odpowiedź na różne nurtujące ich kwestie, np. z dziedziny polityki, a nawet teologii. Największe powodzenie miały wypowiedzi sędziwego Diraca.

Spotkanie było tak udane, iż postanowiono wznowić je za 2 lata.

H. Chęcińska

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

XXII Zjazd Fizyków Polskich
Łódź, 14-18 września 1971 r.

Łódź po raz pierwszy miała zaszczyt gościć uczestników Zjazdu Fizyków. W Zjeździe udział wzięło 425 fizyków spoza Łodzi oraz 60 fizyków z ośrodka łódzkiego. Uczestniczyli także goście z zagranicy: z Węgier prof. dr R. Gaspar, prof. dr J. Kowacs, doc. L. Lang oraz L. Lörwicz, z Czechosłowacji prof. dr L. Walente, z USA prof. Donald Larson.

Otwarcia Zjazdu dokonał na sesji inauguracyjnej 14 września 1971 r. prof. dr Aleksander Jabłoński, który odczytał przemówienie nieobecnego z powodu choroby prof. dr Wojciecha Rubinowicza. Z ramienia Uniwersytetu Łódzkiego przemawiał w imieniu Jego Magnificencji Rektora prof. dr Zdzisława Skwarczyńskiego, prorektor UŁ prof. dr Witold Hahn.

Przewodniczący Komitetu Nauki i Techniki prof. dr Jan Kaczmarek wygłosił przemówienie o roli nauk fizycznych w gospodarce narodowej.

Przewodniczący Łódzkiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Fizycznego doc. dr Henryk Matecki przedstawił tematykę badań prowadzonych w Ośrodku Łódzkim.

Ważnym i miłym momentem było wręczenie nagród Polskiego Towarzystwa Fizycznego za działalność naukową i dydaktyczną. Nagrody otrzymali: za całokształt pracy naukowej dr habil. Jerzy Dera (Gdańsk), dr Andrzej Kossakowski (Warszawa) i dr Bronisław Kuchowicz (Warszawa), za osiągnięcia w dziedzinie dydaktyki Janina Dzieciółowska (Warszawa), Kazimierz Czaplinski (Łódź), Henryk Zaczynski (Poznań), Józef Wesołowski (Toruń), Jerzy Mazurkiewicz (Gdańsk).

Referaty plenarne wygłosili kolejno prof. Marian Mięrowicz oraz prof. dr Bohdan Paszkowski.

Referat prof. dr M. Mięrowicza obejmował omówienie problemów naukowych z fizyki, badanych aktualnie w poszczególnych ośrodkach w Polsce. Równocześnie prof. Mięrowicz przedstawił rolę badań podstawowych w fizyce i ich znaczenie dla rozwoju nauki i techniki.

Prof. Paszkowski obszernie omówił kierunki rozwojowe badań stosowanych w fizyce półprzewodników.

Również 14 września br. odbyło się zebranie sprawozdawczo-wyborcze Polskiego Towarzystwa Fizycznego. Jednogłośnie obrano zarząd w dotychczasowym składzie, z prof. dr Wojciechem Rubinowiczem jako przewodniczącym na czele. Ustalono także, że XXIII Zjazd Fizyków odbędzie się w 1973 roku w Krakowie.

Dalsze obrady Zjazdu odbywały się w dwóch równoległych sekcjach: referaty plenarne do południa i po południu zajęcia dyskusyjne z różnych dziedzin w mniejszych grupach. Reprezentowane były wszystkie kierunki badań z fizyki prowadzone w Polsce, jak również fizyki stosowanej oraz niektórych dziedzin związanych z fizyką jak: astrofizyka, biofizyka. Dyskutowano także problemy związane z metodami nauczania fizyki.

Uczestnicy Zjazdu mogli wziąć udział w wycieczkach po Łodzi i do atrakcyjnych miejscowości położonych niedaleko Łodzi. Niestety, na wyraźne zarządzenie Zarządu Głównego PTF nie odbyło się ani jedno spotkanie typu towarzyskiego uczestników Zjazdu.

Wydaje się, że utrudniło to kontakty szczególnie między fizykami zajmującymi się różnymi dziedzinami fizyki.

K. Matuszyńska

W ramach umowy bezdewizowej naszego Towarzystwa z Jednotu Ceskoslovenskych Matematiku a Fyziku w Pradze, przebywali w Polsce w październiku i listopadzie goście z CSRS. W dniach od 21 do 27 października byli w Warszawie i Gdańsku prof. dr Josef Fuka i dr Jitka Hnilickova. W Warszawie goście zapoznali się z działalnością Centralnego Ośrodka Metodycznego interesując się szczególnie działalnością redakcji „Fizyka w Szkole”. W siedzibie Zarządu Głównego PTF odbyło się spotkanie z przedstawicielem Instytutu Pedagogicznego mgr J. Sawickim. W Gdańsku goście zwiedzali Wyższą Szkołę Pedagogiczną — zapoznając się z pracą dydaktyczno-wychowawczą uczelni.

Dr Petr Repa, pracownik naukowy Uniwersytetu Karola w Pradze, w czasie pobytu w Polsce zwiedził i zapoznał się z prowadzonymi badaniami w Instytucie Elektroniki Przemysłowej, Instytucie Chemii Fizycznej, Zakładzie Elektroniki Próżniowej Politechniki Warszawskiej. We Wrocławiu — Katedrę Eksperymentalnej Fizyki prowadzonej przez prof. dr J. Nikliborca.

Dr Milos Resatko zwiedził Zespół Szkół Huty Warszawa, gdzie brał udział w zajęciach prowadzonych w pracowni fizyki, jak również brał udział w konferencji metodycznej w Sulejówku pod Warszawą.

W. Bońkowska

Sprawozdanie Sekretarza ZG PTF

za okres od 1. IX. 1969 r. do 1. IX. 1971 r.

(przedstawione na XXII Zjeździe Fizyków Polskich)

Liczba członków PTF wynosiła na dzień 1 września 1971 r. 1278, tj. ilość członków wzrosła w okresie sprawozdawczym o 67 osób. PTF posiada w chwili obecnej 15 Oddziałów terenowych, a mianowicie: Białystok, Gdańsk, Gliwice, Katowice, Kraków, Koszalin, Lublin, Łódź, Opole, Poznań, Szczecin, Rzeszów, Toruń, Warszawa i Wrocław. W okresie sprawozdawczym powstały Oddziały PTF w Katowicach, Koszalinie i Rzeszowie.

Obecny Zarząd ukonstytuował się na posiedzeniu Prezydium w dniu 17 września 1969 r. w następującym składzie: Przewodni-

czący — prof. dr W. Rubinowicz. Wiceprzewodniczący — prof. dr A. Jabłoński. Sekretarz — doc. dr hab. H. Chęcińska. Skarbnik — doc. dr hab. K. Rosiński. Pozostali członkowie rozdzielili między siebie agendy działalności ZG PTF, jak następuje: prof. dr J. Auleytner — współpraca z IFFPAN, prof. dr K. Leibler — sprawy dydaktyki, doc. dr J. Petykiewicz — wymiana czasopism zagranicznych i biblioteka dr M. Jastrzębska — wymiana zagraniczna naukowców, prof. dr J. Weyssenhoff — Redakcja „Postępów Fizyki“.

Wobec uchwalonych na Walnym Zebraniu Towarzystwa w dniu 12. IX. 1969 r. zmian statutowych wprowadzających do ZG stanowiska 2 wiceprezów, Zarząd Główny na posiedzeniu Prezydium w dniu 28 listopada 1970 r. postanowił dokooptować na stanowisko II Wiceprezesa prof. dr Andrzeja Trautmana. Prof. Trautman zgodził się przyjąć tę funkcję.

W okresie sprawozdawczym Zarząd Główny odbył 16 posiedzeń Prezydium i 1 posiedzenie plenarne w dniu 29 września 1970 r.

Działalność statutowa kontynuowana była poprzez Zarządy Oddziałów terenowych i powołane Komisje agendowe. W okresie sprawozdawczym działały następujące Komisje:

1. Komisja Nagród Naukowych w składzie: Przewodniczący: prof. dr A. Jabłoński, Członkowie: prof. dr M. Mięśowicz, prof. dr A. Piekara, prof. dr W. Rubinowicz, prof. dr Sz. Szczeniowski przyznała w roku 1970 nagrody za prace naukowe następującym członkom: doc. dr Janowi Petykiewiczowi, prof. dr Włodzimierzowi Żukowi i dr Andrzejowi Kotańskiemu. W roku 1971 przyznano nagrody naukowe następującym członkom PTF: dr Jerzemu Derze, dr Bronisławowi Kuchowiczowi, doc. dr Januszowi Morkowskiemu i dr Andrzejowi Kossakowskiemu.

Oprócz tego Komisja Nagród przyznała nagrody za wyróżniające się prace magisterskie z fizyki: w roku 1970: mgr Jakubowi Kachniarzowi, mgr Markowi Tichemu i mgr Katarzynie Chałacińskiej-Macukow oraz wyróżnienie mgr Władysławowi Minorowi, a w roku 1971: mgr Krzysztofowi Dorobie, mgr Zofii Rek i mgr Jerzemu Jurkiewiczowi oraz wyróżnienia mgr Krzysztofowi Nesterukowi i mgr Zygmuntoowi Szeffińskiemu.

2. Komisja Nagród Dydaktycznych w składzie: Przewodniczący: prof. dr M. Halaunbrenner, Członkowie: mgr A. Nowicka i mgr Z. Mizgier przyznała następujące nagrody za pracę dydaktyczną w roku 1970: mgr Z. Dobrowolskiej, mgr Z. Kulińskiej, mgr T. Strojnemu, mgr M. Kownasowi i mgr B. Piekarze, a w roku 1971: mgr J. Dzieciotowskiej, mgr J. Mazurkiewiczowi, mgr J. Wesolowskiemu, mgr K. Czaplińskiemu i mgr H. Zaczynskiemu.

3. Komisja do spraw wydawnictwa „The Great Polish Scientist“. Wobec ustąpienia dr J. Ostrowskiego Sekretarzem Naukowym Komisji została doc. dr M. Miąsek. W okresie sprawozdawczym Komisja osiągnęła porozumienie z Instytutem Fizyki PAN, który włączył wydanie serii „The Great Polish Scientist“ do swych planów wydawniczych na lata 1970-1975. Wobec tego, że doc. Miąsek od 8 maja złożyła rezygnację z pracy w Komisji, dokooptowano nowych członków i ostatecznie Komisja ukonstytuowała się w następującym składzie: Przewodniczący: prof. dr W. Rubinowicz, Sekretarz: doc. dr J. Petykiewicz, Członkowie: doc. dr H. Chęcińska, prof. dr J. Chodkowski, prof. dr K. Leibler, prof. dr A. Rojecki, prof. dr A. Trautman i prof. dr W. Zonn. Sekretarz Wydawniczy — mgr W. Frejłak. Komisja przedstawi oddzielnie szczegółowsze sprawozdanie ze swej działalności.

4. Współpraca z zagranicą. Po długich staraniach Zarządu Głównego PTF Prezydium PAN wyraziło zgodę na przynależność naszego Towarzystwa do Europejskiego Towarzystwa Fizycznego. Formalności związane z przystąpieniem PTF do Towarzystwa Europejskiego są w toku załatwiania.

W myśl umów zawartych z Towarzystwami Fizycznymi w Bułgarii, Czechosłowacji, NRD i na Węgrzech, nasze Towarzystwo prowadziło bezdewizową wymianę naukowców, w ramach około 100 osobo-dni rocznie. W roku 1969 odwiedziły nas 3 osoby z Bułgarii, 3 osoby z Węgier, 3 osoby z NRD, zaś z naszej strony wyjechało: 5 osób do NRD, 4 osoby na Węgry. W roku 1970 odwiedziły nas: 5 osób z NRD, 1 osoba z Bułgarii, 3 osoby z CSRS, 2 osoby z Węgier, zaś z naszej strony wyjechało: 5 osób do NRD, 4 osoby na Węgry, 4 osoby do Bułgarii i 2 osoby do CSRS. Oprócz tego

odwiedzili nas, na nasze zaproszenie, następujący naukowcy z krajów kapitalistycznych: prof. Mrozowski z USA, prof. J. Ramsey z Anglii, prof. Pirani z Anglii, zaś w r. 1970 — prof. Haasen z NRF.

W ramach zabiegów PTF o lepszy poziom nauczania fizyki powstały i działały następujące dalsze Komisje:

5. Komisja podręcznikowa zajmująca się od 3 lat sprawą wydania przez PZWS uniwersalnego podręcznika fizyki działała pod przewodnictwem prof. dr Janusza Zakrzewskiego (wobec ustąpienia doc. dr A. Wolskiej). Wobec radykalnej zmiany programów nauczania fizyki na wyższych uczelniach i w szkołach średnich, Komisja Podręcznikowa była zmuszona zmienić pierwotne koncepcje podręcznika.

6. Komisja wydawnicza czasopisma fizyczno-matematycznego dla młodzieży. W okresie sprawozdawczym z inicjatywy Polskiego Towarzystwa Matematycznego i Fizycznego powstała Komisja, której celem jest wydanie czasopisma dla młodzieży szkolnej specjalnie interesującej się matematyką i fizyką. Do Komisji z ramienia PTM weszli: prof. dr R. Sikorski, prof. dr S. Jeśmianowicz, sekretarz Tow. Matematycznego — doc. dr T. Iwiński i redaktor — mgr B. Miś, a z ramienia PTF: prof. dr W. Rubinowicz, prof. dr K. Leibler, doc. dr J. Petykiewicz, dr Z. Płochocki i sekretarz ZG PTF — doc. dr H. Chęcińska. Komisja odbyła szereg spotkań poświęconych ustaleniu profilu przyszłego czasopisma. Wydział III PAN i Ministerstwo Oświaty i Szkolnictwa Wyższego ustosunkowali się pozytywnie do przedstawionego przez Komisję projektu. Formalne powołanie czasopisma wymaga uzyskania decyzji Sekretarza Naukowego PAN oraz Głównego Urzędu Kontroli Prasy, Publikacji i Widowisk. Sprawy te w dalszym ciągu załatwia Komisja.

7. Opracowano ramy organizacyjne Olimpiady Fizycznej dla najmłodszych fizyków — młodzieży szkół podstawowych, jednak Ministerstwo Oświaty i Szkolnictwa Wyższego ze względu na brak funduszy nie wyraziło zgody na uruchomienie tej imprezy w najbliższych latach.

8. W okresie sprawozdawczym działało pod egidą PTF Kółko Fizyczne przy Zarządzie Głównym. Zajęcia Kółka były wizytowane

przez przedstawicieli ZG PTF. Dotychczasowa praca kółka wydaje się przynosić pozytywne rezultaty; byłoby jednak wskazane rozszerzenie tej formy pracy z młodzieżą na inne ośrodki terenowe PTF.

9. W okresie sprawozdawczym powstała również przy ZG PTF Komisja dla opracowania programu w liceach dla uczniów specjalnie uzdolnionych do fizyki. ZG nawiązała dotychczas współpracę z liceum prowadzącym klasy dla specjalnie zdolnych, mianowicie liceum im. Gottwalda w Warszawie oraz liceum w Katowicach. Pożądane byłoby rozszerzenie tej akcji na terenie innych Oddziałów PTF.

10. Wobec ustąpienia prof. dr M. Jeżewskiego ze stanowiska przewodniczącego Komisji Słownictwa Fizycznego, ZG PTF powołał na to stanowisko prof. Z. Wilhelmiego. Prof. Z. Wilhelmiego przyjął tę funkcję, niestety, z powodu jego wyjazdu do Wiednia, Komisja Słownictwa musiała czasowo zawiesić działalność.

11. Zarząd Główny PTF poparł finansowo organizowane przez Oddział Lubelski PTF Seminarium Biofizyki.

12. W ramach współpracy z IF PAN, PTF wzięło udział w zorganizowaniu przez IF PAN międzynarodowej Szkoły Letniej w Zakopanem, poświęconej „Badaniu defektów w sieci krystalicznej“.

13. W okresie sprawozdawczym z inicjatywy prof. J. Auleytnera PTF rozpoczęło akcję przekazywania niektórym szkołom sprzętu, z którego Instytuty naukowe już nie korzystają, ale który nadaje się dla celów dydaktycznych. W ostatnim 2-leciu biblioteka PTF założona w Toruniu wzbogaciła się o dalsze książki pochodzące z darowizny lub wymiany. PAN przyznała nam 1/2 etatu dla bibliotekarza.

14. Z ważniejszych rocznic i obchodów odbyły się: a) 10-lecie śmierci prof. A. Soltana w Oddziale Warszawskim i b) Obchód rocznicy śmierci prof. Niewodniczańskiego w Oddziale Krakowskim.

15. W okresie sprawozdawczym prowadzona była normalna działalność wydawnicza „Postępów Fizyki“ i „Acta Physica Polonica“, z której sprawozdanie złożył przedstawiciel Redakcji.

16. PTF firmuje, wspólnie z Uniwersyte-

tem im. M. Kopernika w Toruniu, czasopismo „Reports on Mathematical Physics“.

H. Chęcińska

Działalność Oddziału

Katowickiego Polskiego Towarzystwa Fizycznego

W dniu 22 listopada 1971 r. odbyło się Walne Zebranie Oddziału Katowickiego PTF, na którym podsumowano działalność Oddziału w czasie dwuletniego istnienia. Ze sprawozdania, przedstawionego przez przewodniczącego Oddziału doc. dr hab. Jerzego Moronia wynika, że działalność Oddziału skupiała się głównie na sprawach organizacyjnych oraz naukowych, w ramach których organizowano raz na miesiąc konwersatoria naukowe.

W okresie od 18 stycznia do 22 listopada 1971 r. odbyło się 7 konwersatoriów. Wygłoszono następujące referaty: 1. doc. dr hab. Jerzy Moroń — *Studia fizyki w Technicznym Uniwersytecie w Dreźnie*, 2. dr Julian Dudek — *Sprawozdanie z pobytu na stażu naukowym w ZSRR*, 3. mgr Jacek Irlík — *O przetwarzaniu symbolicznym dla potrzeb fizyki*, 4. mgr Józef Rasek — *Zjawiska dyfuzyjnego opóźnienia magnetycznego w stopach alfa Fe-Al-C o małej zawartości glinu*, 5. doc. dr Edward Kluk — *O makroskopowej teorii relaksacji dielektrycznej*, 6. mgr Jerzy Ziolo — *Nasyceń i relaksacja w nitroalkanach*, 7. kand. nauk Władimir Pietrowicz Dutkiewicz (Rostow, ZSRR) — *Zastosowanie promieni rentgena do badań ferroelektryków*.

Równocześnie Katowicki Oddział PTF wspólnie z Ośrodkiem Doskonalenia Kadr Kierowniczych i Specjalistycznych Ministerstwa Przemysłu Ciężkiego w Chorzowie zorganizował 39-godzinny kurs aktualizacji wiedzy z fizyki współczesnej. Kurs zorganizowano dla 26 nauczycieli Zasadniczych Szkół Zawodowych podległych resortowi Ministerstwa Przemysłu Ciężkiego. Podobny kurs zorganizowano dla nauczycieli fizyki szkolnictwa zawodowego i średniego Ministerstwa Górnictwa i Energetyki (40 godz. wykładów).

Ustępującemu Zarządowi Oddziału Katowickiego PTF udzielono absolutorium, i na jego wniosek wybrano nowy Zarząd w składzie: przewodniczący — doc. dr hab. Andrzej Pawlikowski, wiceprzewodniczący — doc. dr

hab. Jerzy Moroń, skarbnik — mgr Karol Skrobiś, sekretarz — dr Bogdan Kozarzewski oraz członkowie Zarządu: dr Jan Barcik, dr Jerzy Benisz, mgr Jan Ilczuk, mgr Jerzy Ziolo.

W skład Komisji Rewizyjnej wchodzi: przewodniczący — doc. dr hab. Jan Hańderek, członkowie — dr Józef Makosz i dr Tadeusz Panek.

Przewodniczącym sekcji dydaktycznej został wybrany doc. dr hab. August Chełkowski, natomiast kierownictwo sekcji technicznej powierzono dr Leszkowi Kaliszowi.

J. Ilczuk

Walne Zebranie Oddziału

Krakowskiego Polskiego Towarzystwa Fizycznego

W dniu 11.11.71 w gmachu Instytutu Fizyki UJ odbyło się Walne Zebranie OK PTF, któremu przewodniczył prof. dr A. Hrynkiwicz. Na wniosek przewodniczącego zebrania uczcili chwilą ciszy pamięć zmarłych członków Oddziału mgr A. Garnysza, mgr M. Wusatowskiej, doc. dr O. Czyżewskiego i doc. dr A. Wanica.

Przewodnicząca OK PTF ubiegłej kadencji, doc. dr D. Kunisz przedstawiła sprawozdanie z działalności merytorycznej Oddziału, która obejmowała między innymi: konwersatorium fizyczne, seminaria Sekcji Dydaktycznej, kurs dla nauczycieli fizyki, dwa cykle demonstracyjne dla uczniów szkół średnich. Członkowie Oddziału doc. dr A. Kotański, mgr T. Strojny i mgr J. Jurkiewicz otrzymali nagrody PTF.

Wniosek o udzieleniu absolutorium ustępującemu Zarządowi przyjęto przez aklamację.

W skład nowych władz OK PTF weszli: przewodniczący Oddziału — prof. dr J. Rayski, wiceprzewodniczący oraz przewodniczący Sekcji Dydaktycznej — doc. dr D. Kunisz, sekretarz — dr A. Kowalska, skarbnik — dr Z. Borelowski. Członkowie Zarządu: prof. dr A. Hrynkiwicz, prof. dr M. Mięśowicz, prof. dr A. Strzałkowski. Członkowie Komisji Rewizyjnej: doc. dr J. Kalisz, dr Z. Leś, dr D. Kulgawczuk.

Przyjęto 18-osobowy skład delegacji na Walny Zjazd PTF.

**Z działalności Oddziału
Opolskiego Polskiego Towarzystwa Fizycznego**

W dniu 28.10.1971 r. odbyło się Walne Zebranie Oddziału Opolskiego PTF, skupiającego 57 członków. Sprawozdanie z działalności Oddziału w okresie dwuletniej kadencji wygłosił przewodniczący ustępującego Zarządu, dr Mieczysław Piróg. W okresie sprawozdawczym (16.10.1969 r. do 28.10.1971 r.) zorganizowano 11 posiedzeń naukowych o następującej tematyce: M. Jachimowski, *Reaktywne katodowe rozpylanie w technologii otrzymywania cienkich warstw półprzewodnikowych*, E. Leja, *Cienkowarstwowa mikroelektronika i jej perspektywy*, J. Bednarczyk, *Wybrane zagadnienia związane z transportem nośników w cienkich warstwach półprzewodnikowych*, J. Stankowski, *Masery krystaliczne*, I. Bójkó, *Reorientacja N_2^- w KCl pod wpływem deformacji kryształu w temperaturach helowych*, J. Wiechuła, *Elektronowy rezonans paramagnetyczny w roztworach wodnych halogenków alkalicznych z chlorkiem manganowym i kryształów z nich wyhodowanych*, M. Weryho, *Adsorpcja tlenu drobinowego i wodoru na powierzchni węgla*, J. Miliszkievicz, *Treść i organizacja zajęć z dydaktyki fizyki w Instytutach Pedagogicznych ZSRR*, R. Kowalczyk, *Zmiana struktury domenowej soli Seignette'a w wolno-zmiennym polu elektrycznym*, D. Tokar, *Charakterystyka dotychczasowych systemów nauczania fizyki*, W. Nosel, *Efekt interferencji magnetycznej relaksacji jądrowej w układzie o symetrii C_{3v}* , oraz wykład dla pracowników naukowych: A. Miliszkievicz, *Znaczenie odpowiednio opracowanych pomocy naukowych w przygotowaniu studentów do zawodu*.

Zorganizowano również siedem odczytów popularno-naukowych dla szerokiej publiczności, w tym cieszący się dużym zainteresowaniem cykl odczytów związany z Rokiem Kopernikowskim: A. Opolski, *Wybrane zagadnienia współczesnej astronomii*, T. Jarzębowski, *Kwazary i pulsary — nowo odkryte obiekty kosmiczne*, T. Jarzębowski, *Magnetyzm w Kosmosie*, J. Jakimiec, *O badaniach przestrzeni międzyplanetarnej*, K. Zehner, *Grundsätze der pädagogisch-psychologische Diagnostik in der sozialistische Schule der DDR und das Konzepte der Persönlichkeit nach Piaget*, J. Heffner, *Dotychczasowe doświadczenia do-*

tyżące praktyk ciągłych studentów fizyki. WSP w Opolu i wynikające z nich postulaty, J. Heffner, *Przygotowanie do zawodu nauczyciela fizyki w świetle programów studiów na WSP*, oraz dwa wykłady z licznymi demonstracjami dla uczniów szkół średnich: J. Miliszkievicz, *Działanie i zastosowanie odpowiednich urządzeń z radiotechniki*, D. Tokar, *Rola doświadczeń problemowych w uczeniu się fizyki*.

Wspólnie z Kuratorium Opolskiego Okręgu Szkolnego i Okręgowym Ośrodkiem Metodycznym zorganizowano IV i V Międzyszkolne Turnieje Fizyczne, w których udział wzięli uczniowie szkół średnich województwa opolskiego. Zorganizowano również roczny kurs aktualizacji wiedzy dla nauczycieli fizyki. Doświadczenia nabyte podczas organizowania tego kursu wykorzystano przy organizacji Studium Podyplomowego Fizyki w WSP w Opolu.

W okresie sprawozdawczym dwóch członków Oddziału Opolskiego PTF brało udział w konferencjach naukowych za granicą: Z. Woźniak — Zjazd nauczycieli szkół średnich w Dreźnie (kwiecień 1970 r.), T. Górecki — Zjazd Bułgarskiego Towarzystwa Matematyczno-Fizycznego w Płowdiv (kwiecień 1970 r.).

Ustępującemu Zarządowi udzielono absolutorium i wybrano nowy Zarząd Oddziału, który ukonstytuował się następująco: przewodniczący — dr Józef Kusz, wiceprzewodniczący — dr Antoni Goly, sekretarz — mgr Maria Górecka, skarbnik — dr Witold Jeleński, członkowie — mgr Jan Heffner (przewodniczący Sekcji Dydaktycznej OOPTF), dr Roman Dragon, mgr Ryszard Pietrzak.

J. Kusz

**Działalność Oddziału Warszawskiego PTF
w okresie od 1. X. 1971 r. do 30. IX. 1971 r.**

Liczba członków OW PTF wynosiła w dniu 21. IX. 1971 r. 236 osób, w tym nowo przyjętych 20 osób.

W okresie sprawozdawczym zmarli następujący członkowie OW: mgr Wiktor Wasilewski, mgr Kalina Ptaszyńska, mgr inż. Władysław Kociejowski, dr hab. Lech Michejda, dr Czesław Ścisłowski.

Odbyło się pięć posiedzeń Zarządu OW. W okresie od 4. X. 1970 r. do 24. I. 1971 r. zorganizowano w budynku IF przy ulicy Hożej 69 cykl 14 odczytów dla szkół średnich, w których uczestniczyło ogółem 5410 osób (frekwencja ograniczona liczbą miejsc na sali wykładowej). Odczyty były trzygodzinne: 2 godziny wykładu wraz z pokazami oraz godzina ćwiczeń rachunkowych na temat wykładu. Tematy wykładów: ruch drgający, ruch falowy, zjawisko falowe i akustyka, pola magnetyczne prądu elektrycznego, zjawisko indukcji i prąd zmienny, niskie temperatury, fale elektromagnetyczne i ich zastosowanie (2 części), optyka geometryczna, optyka fizyczna, mikroskopia elektronowa, promieniotwórczość naturalna i sztuczna, energia jądrowa i jej zastosowanie, półprzewodniki. Wykładowcami byli naukowcy z Ośrodka Warszawskiego.

W okresie od 17. IV. 1971 do 15. V. 1971 zorganizowano w IF cykl odczytów popularnonaukowych z astrofizyki. Wykładowcą był prof. dr Włodzimierz Zonn. Tematy wykładów: współczesne metody badań astrofizycznych, gwiazdy i materia międzygwiazdowa, astronomia pozagalaktyczna, Kopernik na tle nauki współczesnej. Ogólna frekwencja — 447 osób.

W okresie od 1. IV. 1971 do 30. VI. 1971 zorganizowano cykl seminariów zadaniowych dla kandydatów ubiegających się o przyjęcie na studia wyższe. Przeciętna frekwencja w grupie wynosiła 40 osób. O celowości tej akcji świadczy fakt, że 13 spośród 14 zdających egzamin uczestników tych seminariów zostało przyjętych na Wydział Fizyki UW. Na wniosek OW Zarząd Główny PTF przyznał nagrodę naukową (dr Bronisławowi Kuchowiczowi), jedną nagrodę dydaktyczną, dwie

nagrody i jedno wyróżnienie za prace magisterskie.

Oddział wykorzystał dwa miejsca przyznane przez ZG na wyjazdy zagraniczne w ramach wymiany bezdewizowej członków Towarzystw Fizycznych działających w krajach socjalistycznych.

T. Warmiński

Śmierć Lawrence Bragga (syna)

Dnia 1 lipca 1971 r. zmarł w wieku 81 lat sir Lawrence Bragg (syn), który całe swoje życie poświęcił metodom badania promieniami Roentgena struktury ciał, udoskonaleniu i popularyzacji tych metod.

W roku 1912 ukończył studia fizyczne w Cambridge i od razu rozpoczął karierę naukową, podając prawidłową interpretację efektów ugięcia zaobserwowanych przez Lauego, Friedrichsa i Knippinga.

Odtąd z ojcem, profesorem w Leeds, i szeregiem innych pracowników badał strukturę ciał o coraz bardziej złożonej budowie. Można wyróżnić dwie główne dziedziny tych prac: krzemiany i proteiny.

Mając 29 lat objął po E. Rutherfordzie katedrę fizyki w Manchester. Następnie pracował w NPL, Cavendish Laboratory Cambridge, Royal Institution.

Prace jego cytowane są jako wzór jasności i treściwości przedstawienia, opartego głównie na eleganckiej interpretacji fizycznej i geometrycznej.

Świetny wykładowca, ostatni okres swego życia poświęcił popularyzacji umiłowanej dziedziny.

Nature 1971

J. Szpilecki

POSTĘPY FIZYKI
(dwumiesięcznik)

Warunki prenumeraty czasopisma

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

Można również dokonywać wpłat na konto PKO nr 4-6-777, Przedsiębiorstwo Upowszechnienia Prasy i Książki „Ruch“ w Krakowie, Al. Pokoju 5.

Prenumeraty przyjmowane są do 15 dnia miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

Cena prenumeraty: półrocznie zł 45.—

rocznie zł 90.—

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

Egzemplarze numerów zdezaktualizowanych można nabywać w Przedsiębiorstwie Upowszechnienia Prasy i Książki „Ruch“ w Krakowie, Al. Pokoju 5, 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

TREŚĆ

A. Szytuła — Docent dr Adam Wanic (1931—1971)	95
M. Mięśowicz — Rola badań podstawowych w fizyce i ich znaczenie dla innych nauk i nowej techniki	101
A. Wanic — Magnetyki a neutronowe metody badawcze	113
S. K. Hoffmann — Spektroskopia jądrowego rezonansu kwadrupolowego — NQR. II. Zastosowanie jądrowego rezonansu kwadrupolowego do badań ciała stałego	125
C. Bobrowski, K. Drozdowicz, E. Krynicka-Flasza — Efekt Zeemana w jądrowym rezonansie kwadrupolowym	143
L. Śniadower — Półprzewodniki nadprzewodzące	157
J. Rauluszkiewicz — Zjawiska tunelowe w nadprzewodnikach	181
A. Baksik — Laser barwnikowy	201
NOWA APARATURA	
L. Lis — Laser He-Ne z ośrodkiem dyspersyjnym w komorze rezonansowej . .	205
RECENZJE	
Cz. Druet, Z. Kowalik — Dynamika morza (H. Gurgul)	207
W. W. Szulejkin — Fizika moria (H. Gurgul)	207
R. Józwicki — Optyka instrumentalna (H. Chęcińska)	209
KRONIKA	

CONTENTS

A. Szytuła — Docent dr Adam Wanic (1931—1971)	95
M. Mięśowicz — The Role of Pure Physical Research for other Sciences and for New Technology	101
A. Wanic — Application of the Neutron Methods to the Investigation of Magnets	113
S. K. Hoffmann — Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. II. Application to Solid State Study	125
C. Bobrowski, K. Drozdowicz, E. Krynicka-Flasza — Zeeman Effect in Nuclear Quadrupole Resonance	143
L. Śniadower — Superconducting Semiconductors	157
J. Rauluszkiewicz — Tunneling Phenomena in Superconductors	181
A. Baksik — Organic Dye Laser	201
LABORATORY EQUIPMENT AND TECHNIQUES	
L. Lis — He-Ne Laser with a Dispersive Cavity	205
REVIEWS OF BOOKS	
CHRONICLE	