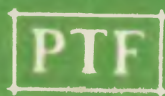


# POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK  
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU  
WIEDZY FIZYCZNEJ



TOM XXIV

ZESZYT 2

---

1973

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 CHECIŃSKA

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 ALFONS KAWSKI (*Gdańsk*)

Doc. dr BOLESŁAW WYSŁOCKI (*Gliwice*)

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 JÓZEF KUSZ (*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 BOLESŁAW MAKIEJ (*Wrocław*)

ADRES ZARZĄDU

ul. Hoża 69, 00-681 WARSZAWA

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 XXIV, ZESZYT 2

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE  
1973

## RADA REDAKCYJNA

*Przewodniczący* — Szczepan Szczeniowski, 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.**

Państwowe Wydawnictwo Naukowe — Oddział w Krakowie, ul. Smoleńsk 14

Nakład 2746 + 99 egz. Ark. wyd. 9,25. Ark. druk. 8<sup>2</sup>/<sub>5</sub> + 1 wkl.

Papier druk. sat. kl. III. 70 × 100, 90 g.

Oddano do składania w grudniu 1972

Podpisano do druku w kwietniu 1973

Druk ukończono w kwietniu 1973

Zam. 1065/72 B-5. Cena zł 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Czapskich 4



*Portret Mikołaja Kopernika (1473—1543). Tempera na tekturze, w. XIX, malarz nieznanym. Własność Muzeum Uniwersytetu Jagiellońskiego*

*Andrzej Trautman*

Instytut Fizyki Teoretycznej  
Uniwersytetu Warszawskiego

## Kopernik a współczesna fizyka i kosmologia

**Copernicus and Contemporary Physics and Cosmology**

*Abstract:* The paper contains a short review of the influence of the Copernican revolution on the development of physics and cosmology.

Istota rewolucji kopernikańskiej i postać jej wybitnego Autora są zbyt dobrze znane, aby je przedstawiać na łamach czasopisma polskich fizyków. Warto natomiast, z okazji przypadającej rocznicy, zastanowić się nad aktualnością myśli wielkiego Polaka i jego wpływem na rozwój szeroko rozumianej fizyki.

Każdego uderza śmiałość myśli Mikołaja Kopernika, umiejętność dostrzeżenia słabych miejsc niepodzielnie panującego za jego życia ptolemeuszowskiego schematu świata oraz wytrwałość, z jaką dążył do zbudowania i obserwacyjnego potwierdzenia modelu heliocentrycznego. Te cechy działalności Kopernika świadczą nie tylko o nim samym, ale także o klimacie i poziomie naukowym Akademii Krakowskiej, w której studiował on w latach 1491-95 i gdzie prawdopodobnie po raz pierwszy spostrzegł wady układu geocentrycznego.

Podkreślając odwagę i nowatorstwo Kopernika, mamy zwykle na myśli warunki panujące w Europie na przełomie XV i XVI wieku i wpływ Kościoła na życie umysłowe, działalność Inkwizycji, skromne narzędzia obserwacyjne astronomów, długi okres wiary w słuszność systemu Ptolemeusza. Na pierwszy rzut oka, sytuacja we współczesnej nauce jest zupełnie inna i wydaje się sprzyjać wysuwaniu nowych, śmiałych hipotez. W istocie, również obecnie działają liczne mechanizmy kierujące myśli uczonych na drogi przetarte lub przynajmniej wytyczone przez poprzedników. Przyczynia się do tego organizacja współczesnej nauki. Przywiązując wielkie znaczenie do stopni, tytułów i publikacji naukowych, utrudniamy podejmowanie w młodym wieku tematów nieszablonych, odbiegających od tego, czym zajmuje się większość uznanych specjalistów. Choć może to brzmieć paradoksalnie, ogromne sukcesy nauki XIX i XX wieku także do pewnego stopnia zawężają pole poszukiwań. Osią-

gnięcia elektrodynamiki, teorii względności i modeli kwantowych doprowadziły do rozpowszechnienia się poglądu, że cała fizyka powinna się opierać na relatywistycznych teoriach kwantowych, wzorowanych na elektrodynamice. Niepowodzenie prób zbudowania na tej drodze teorii silnych oddziaływań stanowi ostrzeżenie, iż pogląd ten nie jest uzasadniony. Teoria grawitacji także dostarcza argumentów przeciwko hipotezie, że wszystkie oddziaływania można opisać w języku pól kwantowych zgodnych ze szczególną teorią względności. Jeden z tych argumentów można pokrótce przedstawić jak następuje: analiza zasady równoważności prowadzi do wniosku, że pojęcia siły i energii nie są adekwatne do lokalnego opisu oddziaływań grawitacyjnych. Pamiętając o tym, łatwo się przekonać, że wszystkie siły klasyczne, które można „wstawić“ do newtonowskiego równania ruchu, są pochodzenia elektromagnetycznego. Budując nowe teorie zarówno klasyczne, jak i kwantowe, opieramy się zwykle na pojęciach energii, lagrangianu lub hamiltonianu, pochodzących od pojęcia siły. Teoria grawitacji ostrzega nas, iż to ostatnie pojęcie wcale nie jest tak powszechne, jak do niedawna sądzono. Być może, trudności współczesnej fizyki procesów elementarnych biorą się stąd, iż teoretycy próbują ekstrapolować modele zjawisk elektromagnetycznych na inne oddziaływania.

Rozważania powyższe kojarzą się z jednym z najważniejszych aspektów dzieła Kopernika, jakim było stworzenie przesłanek umożliwiających odkrycie prawa ciężenia powszechnego. Sam Kopernik tego prawa nie znał, ale przeczuwał istnienie grawitacji, czego dowodem mogą być następujące słowa z Rozdziału IX Księgi Pierwszej traktatu *O obrotach ciał niebieskich*: „Co do mnie, to sądzę, że ciężkość nie jest niczym innym, jak tylko pewnym popędem przyrodzonym, nadanym cząstkom ciał od Bożej Opatrzności, sprawczyni wszystkiego, ażeby one się jednoczyły i całość stwarzały łącząc się z sobą w postaci kulistej“ [1]. Umieszczając nieruchome Słońce w środku układu planetarnego Kopernik wykonał pierwszy zasadniczy krok na drodze, którą później poszli Kepler, Galileusz i Newton. System Ptolemeusza był czysto kinematyczny i fenomenologiczny: jego celem było opisanie ruchów ciał niebieskich widzianych z Ziemi. Trudno sobie wyobrazić, aby w ramach tego systemu ktokolwiek zdołał odkryć podstawowe prawa ruchu. Uprzywilejowana rola Słońca w układzie Kopernika wyraźnie wskazuje na to, co może być źródłem siły określającej ruch planet. System kopernikański zawierał w załączku prawa dynamiki.

Wypowiadane bywa zdanie, że w świetle współczesnej wiedzy nie można rozstrzygnąć sporu pomiędzy zwolennikami schematu Ptolemeusza i układu Kopernika. Rzekomo, oba te systemy opisują jednakowo dobrze rzeczywistość, czyniąc to z innego punktu widzenia. Na przykład, takie stanowisko zajmuje Cajori w swojej krótkiej *Historii fizyki* [2]. Niektórzy, próbując uzasadnić równoważność obu systemów, powołują się na teorię Einsteina. Dyskusja na ten temat toczyła się przed laty także w Polsce, a Infeld [3] dobitnie wykazał, dlaczego nie mają racji współcześni krytycy Kopernika. Dodajmy tutaj jedynie, że oba systemy: Ptolemeusza i Kopernika, są matematycznymi modelami układu planetarnego. O modelach takich nie można mówić, że są prawdziwe

albo fałszywe, a jedynie porównywać je ze sobą oraz z innymi modelami. Ulepszony przez Kopernika model kopernikański wyraźnie góruje nad modelem geocentrycznym, gdyż dostarcza dokładnych, zgodnych z obserwacjami przewidywań, jest prosty i otwarty w tym znaczeniu, że można go uzupełniać w miarę odkrywania nowych składników układu słonecznego. Rysuje się podobieństwo: z jednej strony między układem Ptolemeusza a współczesnymi modelami fenomenologicznymi, stawiającymi sobie za cel znajdowanie prostych korelacji wśród obserwowanych zjawisk, a z drugiej — między układem heliocentrycznym a teoriami dynamicznymi.

Odbierając Ziemi wyróżnione miejsce we Wszechświecie, Kopernik stworzył najważniejszą przesłankę nowoczesnej kosmologii. Dla podkreślenia tego wkładu naszego rodaka mówi się dziś o „zasadzie kopernikańskiej” [4]. Naturalnym rozszerzeniem tej zasady jest przyjęcie założenia, że zarówno Słońce, jak i cała nasza Galaktyka są „typowe”, a Wszechświat jest przestrzennie jednorodny. Na podstawie takiej „zasady kosmologicznej” oraz równań pola grawitacyjnego można zbudować newtonowskie i relatywistyczne modele Wszechświata. Wspólną cechą wszystkich tych modeli jest to, że przewidują one ruch materii we Wszechświecie, tzn. rozbieganie się lub zbieganie galaktyk, co zgadza się z obserwowanym przesunięciem ku czerwieni światła padającego na Ziemię z odległych źródeł. Innym, niezbyt zadowalającym przewidywaniem kosmologii einsteinowskiej, jest występowanie stanów osobliwych w historii Wszechświata, w pobliżu których gęstość materii i temperatura rosną nieograniczenie. Dopiero ostatnio, dzięki uwzględnieniu wpływu spinu na geometrię, udało się zbudować modele kosmologiczne bez osobliwości [5] i wstępnie oszacować minimalny promień Wszechświata,  $R_{\min}$ . Przyjmując, że Wszechświat jest przestrzennie skończony i zawiera  $N$  nukleonów, na podstawie teorii grawitacji Einsteina-Cartana [6] otrzymujemy następujące oszacowanie [7]

$$R_{\min} \approx \left( \frac{NG\hbar^2}{mc^4} \right)^{1/3},$$

gdzie  $G$  jest stałą grawitacyjną, a  $m$  — masą neutronu.

#### Literatura

- [1] M. Kopernik, *Wybór pism* w przekładzie polskim. Opracował Ludwik A. Birkenmajer, Kraków 1920.
- [2] F. Cajori, *A History of Physics*, Dover Publ., New York 1962.
- [3] L. Infeld, *Moje wspomnienia o Einsteinie*, Iskry, Warszawa 1956.
- [4] H. Bondi, *Kosmologia* (tłum. z ang.), PWN, Warszawa 1965.
- [5] W. Kopeczyński, A Non-singular Universe with Torsion, *Physics Letters*, **39A**, 219 (1972).
- [6] A. Trautman, On the Einstein-Cartan Equations, *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Math. Astr. Phys.*, **20**, 185, 503, 893 (1972).
- [7] A. Trautman, Spin and Torsion May Avert Gravitational Singularities, *Nature* (w druku).



Jan Klamut, Krzysztof Durczewski, Józef Sznajd

Instytut Niskich Temperatur  
i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

## Przejście fazowe II rodzaju w ferromagnetykach w obecności zewnętrznego pola magnetycznego

Second-Order Phase Transitions in Ferromagnets in the Presence of an External Magnetic Field

*Abstract:* The development and present state of our knowledge about second-order phase transitions in ferromagnets in the presence of an external magnetic field is reviewed. Basing mainly on the author's theoretical studies and on recent experiments it is demonstrated that, contrary to earlier beliefs, there exists a second-order phase transition in uniaxial ferromagnets in the presence of a magnetic field if the field is perpendicular to the magnetically preferred direction. The theoretical description is based on the molecular field approximation and on Landau's theory (including fluctuations). The same phase transition is also analysed by using an appropriate order parameter and the scaling hypothesis. The experiment confirming the theoretical conclusions is discussed.

### 1. Wstęp

Coraz obfitsza ilość publikacji z dziedziny fizyki przejść fazowych, jaka ukazuje się w ostatnich latach, świadczy o stałym wzroście zainteresowania tą tematyką. Pomimo że prace dotyczące przejść fazowych sięgają pierwszych lat rozwoju termodynamiki i fizyki statystycznej, zarówno eksperymetatorzy, jak i teoretycy borykają się wciąż z szeregiem podstawowych problemów (patrz np. artykuły przeglądowe [1-3]). W badaniach teoretycznych, gdzie wychodząc z realności fizycznej, a następnie przez model i opis matematyczny staramy się doprowadzić do wyników sprawdzalnych w tej realności, brakuje rozeznania już w pierwszym ogniwie. Wychodzimy wprost z modelu fizycznego i przez jego rozwiązanie dążymy do fizycznej realności, choć nie jesteśmy pewni, czy stosowany aparat matematyczny właściwie opisuje procesy w pobliżu temperatury przejścia fazowego [4]. Obecną sytuację w dziedzinie badań przejść fazowych doskonale ilustruje fakt, że nie potrafimy do dzisiaj znaleźć właściwego sposobu klasyfikacji różnego typu przejść fazowych. Wyidealizowana i niejednokrotnie ostro krytykowana [5] klasyfikacja Ehrenfesta [6] nie

mieści już wszystkich zaobserwowanych zjawisk [5, 7]. Często sądzimy nawet, że żadne z nich nie mieści się w tej klasyfikacji. Czy w związku z tym należy tę klasyfikację zarzucić? Sądzimy, że nie, gdyż potrzebna jest nam ona jako wzorcowa (operująca wyidealizowanym modelem) oraz jako kod, przy pomocy którego porozumiewamy się. W niniejszym opracowaniu będziemy ją stosować, chociażby również dlatego, że na gruncie rozważanych tu modeli i przybliżenia matematycznego zdaje ona dobrze egzamin.

Przedstawione opracowanie dotyczy dość szczegółowego problemu z dziedziny przejść fazowych. Rozważania będą dotyczyły ferromagnetyków, pozornie najprostszych ciał wykazujących własności magnetyczne, i wpływu zewnętrznego pola magnetycznego na przejście fazowe, które w nich występuje. Powszechnie używa się tu następującej definicji faz: ferromagnetyk znajduje się w fazie ferromagnetycznej, gdy w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego wykazuje spontaniczne namagnesowanie, a w fazie paramagnetycznej, gdy spontaniczne namagnesowanie nie występuje. Już z samej definicji widać, że nie jest ona przydatna w przypadku działania zewnętrznego pola magnetycznego. Można więc zadać pytanie w jakiej fazie czy fazach może znajdować się ferromagnetyk w zewnętrznym polu magnetycznym. Odpowiedzi na to pytanie udzielimy w niniejszym opracowaniu i w ramach stosowanych modeli wykazemy, że przejście fazowe II rodzaju może występować w ferromagnetyku również w zewnętrznym polu magnetycznym.

Stosowane tu w ramach rachunku statystycznego przybliżenie pola molekularnego (czy równoważny mu model Landaua) nie opisuje w sposób właściwy zachowania się wielkości termodynamicznych w pobliżu punktu krytycznego (temperatury przejścia fazowego II rodzaju). W oparciu o dotychczasowe rezultaty otrzymane za pomocą różnych metod można jednak wyrazić pogląd, że dają one właściwy opis jakościowy i właściwą odpowiedź na pytanie: czy zachodzi przejście fazowe, czy też nie. Sądzi się również, że za odstępstwa w zachowaniu się wielkości termodynamicznych obliczonych w przybliżeniu pola molekularnego w stosunku do wielkości mierzonych eksperymentalnie odpowiedzialne jest przede wszystkim zaniedbanie fluktuacji, szczególnie istotnych w pobliżu punktów krytycznych. W związku z tym, traktując przybliżenie pola molekularnego (a raczej model Landaua) jako w pewnym sensie pierwszy krok iteracyjny, w następnym kroku obliczymy fluktuacje interesujących nas wielkości termodynamicznych.

## 2. Historia problemu

Wydaje się interesujące poświęcić kilka słów historii problemu, gdyż w ten sposób można chyba najlepiej przedstawić generalną ideę jak i szczególne rezultaty.

Jeszcze do 1968 roku sądzono, w oparciu o fakty doświadczalne i wyniki teoretyczne, że zewnętrzne pole magnetyczne  $H$  likwiduje przejście fazowe

II rodzaju w ferromagnetykach. Przełom w utartych przekonaniach został dokonany przez pracę eksperymentalną [8], w której dla kulistych próbek EuS udało się stwierdzić osobliwe zachowanie magnetycznego ciepła właściwego w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Wykazano również, że temperatura  $T_h$ , w której ta osobliwość występuje, obniża się ze wzrostem natężenia pola magnetycznego zgodnie z relacją

$$T_h = T_c - aH^b, \quad (1)$$

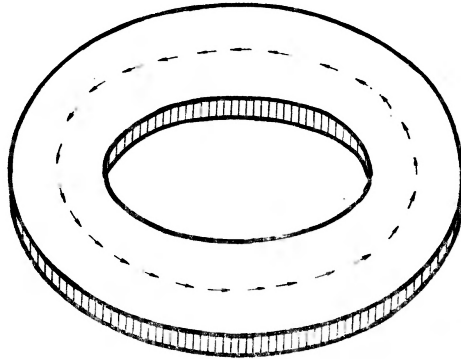
gdzie  $a$  jest pewną stałą dodatnią,  $T_c$  standardową temperaturą Curie (w  $H = 0$ ), natomiast  $b = 1,6 \pm 0,4$ .

Pierwsze teoretyczne interpretacje tego zjawiska sformułowane przez Arrotta [9] oraz Wojtowicza i Rayla [10] zostały opublikowane już w następnych zeszytach tego samego czasopisma. Arrott zasugerował w oparciu o nieopublikowane jeszcze wówczas twierdzenie Griffithsa [11] i pewne wyniki teorii mikromagnetyzmu [12], że za wykryty efekt odpowiedzialne są długozasięgowe oddziaływania dipolowe, szczególnie istotne dla skończonych próbek takich materiałów jak EuS, w których temperatura Curie leży w zakresie niskich temperatur. Arrott równocześnie zaproponował model, na którym w jego mniemaniu można było sprawdzić przy pomocy bezpośredniego rachunku sformułowaną hipotezę. Model ten w przybliżeniu pola molekularnego dla przypadku spinu 1/2 został następnie opracowany przez Wojtowicza i Rayla [10].

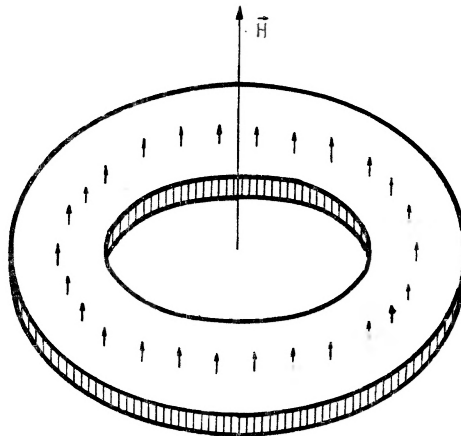
Z twierdzenia Griffithsa i rozważań mikromagnetycznych Arrott wyciągnął wniosek, że stanem o najniższej energii dla skończonej próbki (np. właśnie kulistej) izotropowego ferromagnetyka (za jaki można uważać EuS) w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego jest stan niejednorodnego namagnesowania (stanu tego nie należy identyfikować ze stanem, w którym istnieje struktura domenowa). Dopiero po przyłożeniu zewnętrznego (jednorodnego) pola magnetycznego i to powyżej pewnej wartości jego natężenia, dla określonej temperatury, próbka winna przejść w stan jednorodnego namagnesowania. Należy więc oczekiwać, że w pewnej temperaturze (przy określonej wartości natężenia zewnętrznego pola magnetycznego) winniśmy mieć do czynienia ze znaną osobliwością magnetycznego ciepła właściwego. W związku z tym Arrott zdefiniował fazy izotropowego ferromagnetyka jako odpowiednio stany niejednorodnego i jednorodnego namagnesowania.

Pewne wyniki podane przez Arrotta, a następnie bardziej szczegółowe rozważania przedstawione przez Wojtowicza i Rayla dotyczyły cienkiego toroidu, zbudowanego z izotropowego materiału ferromagnetycznego i umieszczonego w jednorodnym polu magnetycznym, prostopadłym do jego płaszczyzny. W nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego toroid posiada najniższą energię magnetyczną wówczas, gdy wektory namagnesowania są ustawione cyrkularnie, zamykając strumień magnetyczny (rys. 1). Wraz ze wzrostem wartości natężenia przyłożonego prostopadle zewnętrznego pola magnetycznego wektory namagnesowania wychylają się z płaszczyzny toroidu i powyżej pewnej wartości tego pola ustawiają się do niego równoległe (rys. 2). Przy założeniu, że współ-

czynnik demagnetyzacji dla cienkiego toroidu jest praktycznie identyczny z odpowiednim współczynnikiem demagnetyzacji dla cienkiej warstwy, można łatwo napisać wyrażenie na efektywne pole magnetyczne i dokonać następnie obliczeń termodynamicznych w przybliżeniu pola molekularnego. Zgodnie z sugestiami Arrotta [9] można tu wyodrębnić dwa stany: niejednorodnego namagnesowania (w którym wektory namagnesowania nie są równoległe do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego) oraz jednorodnego namagnesowania



Rys. 1. Namagnesowania toroidu w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego



Rys. 2. Namagnesowania toroidu w zewnętrznym polu magnetycznym prostopadłym do jego płaszczyzny powyżej „krytycznego” natężenia pola

(w którym wektory namagnesowania są równoległe do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego). W pracy [10] wykazano, że między tak zdefiniowanymi stanami zachodzi przejście fazowe II rodzaju w temperaturze zależnej od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego. Zależność ta okazała się zgodna z relacją (1), otrzymaną na drodze eksperymentu [8] inicjującego te prace.

Mogło by się wydawać, że dokonano pełnej interpretacji eksperymentu. Można jednak sformułować tu pytanie: czy proponowany model jest adekwatny z eksperymentem? Uogólniając rachunki Wojtowicza i Rayla na przypadek dowolnego spinu, w pracy [13] sformułowaliśmy tezę, że model ten odpowiada

ferromagnetykowi jednoosiowemu (z cyrkularną osią łatwą). Mamy w nim bowiem do czynienia z istotnym efektem anizotropowym związanym z kształtem próbki, który przypuszczalnie był do zaniedbania w eksperymencie.

Można więc było sformułować tezę, że wbrew temu, co dotychczas sądzono, w przypadku ferromagnetyków anizotropowych zewnętrzne pole magnetyczne nie zawsze likwiduje przejście fazowe II rodzaju. Z teorii fenomenologicznych (patrz np. [14, 15]) i mikroskopowych (patrz np. [16]) wiadomo, że w jednoosiowym ferromagnetyku przy zewnętrznym polu magnetycznym prostopadłym do osi łatwej istnieje zawsze taka wartość natężenia tego pola, powyżej której wektor namagnesowania jest równoległy do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego (w cytowanych pracach [14-16] zakłada się oczywiście brak struktury domenowej w magnetyku, jak również stanów niejednorodnego namagnesowania sugerowanych przez Arrotta [9]). W konfrontacji z modelem cienkiego toroidu sformulowano więc hipotezę [13], że przy tej wartości natężenia zewnętrznego pola magnetycznego w jednoosiowym ferromagnetyku będziemy mieli do czynienia z przejściem fazowym II rodzaju. Wydawało się, że potwierdzenia tej hipotezy można szukać na gruncie nawet najprostszych modeli mikroskopowych lub teorii Landaua. W obu przypadkach udało się otrzymać potwierdzenie hipotezy, co pokażemy w dalszej części tego opracowania. Nie wyjaśnia to oczywiście wyników eksperymentu [8], ale prowadzi do nie poznanych dotychczas zjawisk zachodzących w ferromagnetykach jednoosiowych. Paradoksalnie więc, prace teoretyczne, zainicjowane przez eksperyment, okazały się nieprzydatne do jego interpretacji, skierowując badania w innym kierunku. W międzyczasie Griffiths [19] podał przypuszczalnie właściwą interpretację eksperymentu [8], a wyniki prac teoretycznych dotyczących jednoosiowego ferromagnetyka zostały potwierdzone nieco później doświadczalnie przez Suzuki i Watanabe [20]. Wyniki tych prac omówimy krótko w zakończeniu.

### 3. Przejście fazowe w ferromagnetyku jednoosiowym w zewnętrznym polu magnetycznym

Można przyjąć, że ferromagnetyk z jednoosiową anizotropią jest dobrze opisany następującym hamiltonianem:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{f \neq g} A_{ij}^{fg} s_i^f s_j^g - H_i^w \sum_f s_i^f, \quad (2)$$

gdzie  $A_{ij}^{fg} > 0$  — tensor opisujący oddziaływania między efektywnymi spinami  $s_i^f$  zlokalizowanymi w węzłach  $f$  i  $g$  ( $i, j$  — numerują składowe, stosujemy tu Einsteinowską konwencję sumowania);

$$H_i^w = H_i - D_{ij} M_j$$

$H_i$  oznacza zewnętrzne pole magnetyczne,  $D_{ij}$  — tensor demagnetyzacji,  $M_i$  — składowe wektora namagnesowania. Tym samym,  $H_i^w$  jest natężeniem efektywnego pola magnetycznego, równego sumie zewnętrznego pola i przeciwnie

do niego skierowanego pola demagnetyzacji. Przyjęcie na pole demagnetyzacji wyrażenia w postaci  $D_{ij}M_j$  implikuje oczywiście odpowiednie założenia co do samego kształtu próbki (elipsoida, walec, cienka warstwa).

Obliczenia przeprowadzimy w przybliżeniu pola molekularnego (MFA) w oparciu o metodę wariacyjną posługującą się nierównością Peierlsa-Bogolubowa [21]. Metoda ta w sposób najbardziej pełny rozpracowana została przez Pawlikowskiego [22]. Była ona stosowana również przez Thomasa [23] w celu uogólnienia fenomenologicznych rozważań dotyczących zachowania się jednoosiowego ferromagnetyka w zewnętrznym polu magnetycznym.

Jak można wykazać (patrz np. [21]), energię swobodną dla układu opisywanego hamiltonianem  $\mathcal{H}$  przybliża z góry energia (często nazywana energią modelową)

$$F = -kT \ln \text{Tr} \exp \left( -\frac{\mathcal{H}_0}{kT} \right) + \frac{\text{Tr} (\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) \exp \left( -\frac{\mathcal{H}_0}{kT} \right)}{\text{Tr} \exp \left( -\frac{\mathcal{H}_0}{kT} \right)} \quad (3)$$

gdzie  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + (\mathcal{H} - \mathcal{H}_0)$ .

Wykonując rachunki w przybliżeniu pola molekularnego i wprowadzając na pole efektywne (równe sumie pól  $H_i^z$  i pola molekularnego) oznaczenie  $H_i^z$  przyjmujemy

$$\mathcal{H}_0 = -H_i^z \sum s_i^z. \quad (4)$$

Obliczając w założonym przybliżeniu modelową energię swobodną (3), a następnie minimalizując ją względem kierunków i długości wektora pola efektywnego (lub równoległego do niego wektora namagnesowania) otrzymujemy następujące relacje jako warunki konieczne minimum:

$$\frac{s+1}{3s} \tilde{B}_s(m) - h_i n_i - a_{ij} n_i n_j m = 0 \quad (5)$$

$$\lambda n_i - h_i m - a_{ij} n_j m = 0, \quad (6)$$

gdzie  $\lambda$  jest mnożnikiem Lagrange'a, wprowadzonym przez warunek  $n_i n_i = 1$ ,  $\tilde{B}_s(x)$  jest funkcją odwrotną do funkcji Brillouina  $B_s(x) = (1 + (2s)^{-1}) \text{cth} (1 + (2s)^{-1})x - (2s)^{-1} \text{cth} (2s)^{-1}x$ ,  $n_i$  — kosinusami kierunkowymi wektora namagnesowania. Wprowadzono tu również następujące oznaczenia:

$$h_i = \frac{\mu H_i}{s\Omega}, \quad t = \frac{3kT}{s(s+1)}, \quad a_{ij} = a'_{ij} - 2d_{ij}, \quad (7)$$

$$a'_{ij} = \Omega^{-1} \sum_g A_{ij}^g, \quad d_{ij} = \frac{D_{ij} N \mu^2}{V\Omega}, \quad \Omega = \sum_g A_{ij}^g \delta_{ij}$$

( $N$  jest ilością węzłów w próbce objętości  $V$ ).

W celu przeprowadzenia efektywnie dalszych rachunków wprowadzimy ograniczenia na tensor oddziaływania. Założymy, że tensor  $a_{ij}$  jest diagonalny.

Tensor ten składa się z dwóch części. Pierwsza z nich ( $\alpha'_{ij}$ ) opisuje oddziaływanie wymienne, natomiast za drugą ( $d_{ij}$ ) odpowiedzialny jest czynnik demagnetyzacyjny, a więc definiowana jest kształtem próbki. W przypadku większości spotykanych w przyrodzie sieci krystalicznych można tak wybrać osie układu odniesienia, ażeby tensor oddziaływań wymiennych był diagonalny. Diagonalność  $d_{ij}$  zapewnia odpowiedni kształt próbki. Przy czym, jak już zaznaczyliśmy, dopuszczone są tu próbki o kształcie elipsoidalnym, cienkiej warstwy czy walca. Należy tu zwrócić uwagę, że w przypadku gdy mamy do czynienia z anizotropią oddziaływań wymiennych i anizotropią kształtu, rozważania nasze ograniczone są do próbek, w których kwadryki obu symetrycznych tensorów ( $\alpha'_{ij}$  oraz  $d_{ij}$ ) są współosiowe.

Już na tym wstępnym etapie rachunków można zauważyć pewną prawidłowość fizyczną. Anizotropia kształtu oraz anizotropia oddziaływań wymiennych wchodzi w ten sam sposób do otrzymanych relacji. Jak łatwo pokazać, wynika to zresztą wprost z założonego przybliżenia (MFA). A więc nawet bez dalszych rachunków można stwierdzić, że model Arrotta, Wojtowicza i Rayla [9, 10] opisuje przypadek ferromagnetyka z osią łatwą.

Założenie diagonalności tensora  $\alpha_{ij}$  pozwala go zapisać w następującej postaci:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{11} \delta_{i1} \delta_{j1} + \alpha_{22} \delta_{i2} \delta_{j2} + \alpha_{33} \delta_{i3} \delta_{j3} \equiv \alpha_{11} \delta_{ij} + \kappa_2 \delta_{i2} \delta_{j2} + \kappa_3 \delta_{i3} \delta_{j3}. \quad (8)$$

Nie przedstawia żadnych trudności rozpatrywanie w tym formalizmie równocześnie ferromagnetyka (próbek ferromagnetycznych) z osią łatwą (np.  $\kappa_2 = 0$ ,  $\kappa_3 > 0$ ) lub z płaszczyzną łatwą (np.  $\kappa_2 = 0$ ,  $\kappa_3 < 0$ ). Występujące tutaj pewne subtelne różnice [17] nie będą nas w tym opracowaniu interesować, dlatego dla uściślenia uwagi przyjmiemy  $\kappa_2 = 0$ ,  $\kappa_3 \equiv \kappa > 0$ , co jest równoznaczne z założeniem, że oś  $x_3$  jest osią magnetycznie łatwą.

Przy tych założeniach i przyjęciu, że zewnętrzne pole magnetyczne jest prostopadłe do osi łatwej, równanie (6) można napisać w postaci:

$$n_{\parallel} (h_{\perp} - n_{\perp} \kappa m) = 0, \quad (9)$$

gdzie przez  $x_{\parallel}$ ,  $x_{\perp}$  oznaczamy składowe wektora  $\mathbf{x}$  odpowiednio na oś łatwą ( $x_{\parallel}$ ) i na kierunek do niej prostopadły ( $x_{\perp}$ ). Łatwo zauważyć, że rozwiązania tego układu równań są następujące:

$$n_{\perp} = \frac{h_{\perp}}{\kappa m}, \quad n_{\parallel} = \eta \left( 1 - \frac{h_{\perp}^2}{\kappa^2 m^2} \right)^{1/2} \quad (10)$$

$$n_{\perp} = \eta, \quad n_{\parallel} = 0, \quad (11)$$

gdzie  $\eta = \pm 1$ . Przy czym, rozwiązanie (10) jest oczywiście obowiązujące, gdy

$$h_{\perp} < \kappa m < \kappa. \quad (12)$$

Na podstawie (7) otrzymujemy wówczas

$$m = B_s \left( \frac{3s}{s+1} \frac{a_{33} m}{t} \right) \quad (13)$$

dla rozwiązania (10), natomiast

$$m = B_s \left( \frac{3s}{s+1} \frac{\alpha_{11} m + \eta h_{\perp}}{t} \right) \quad (14)$$

dla rozwiązania (11).

Badając warunki dostateczne minimum otrzymujemy w rezultacie, że rozwiązanie (10) stanowi minimum (modelowej) energii swobodnej w zakresie temperatur

$$0 < t < t_c \equiv 3s\alpha_{33}h_{\perp}/\kappa(s+1)\tilde{B}_s \left( \frac{h_{\perp}}{\kappa} \right) \quad (15)$$

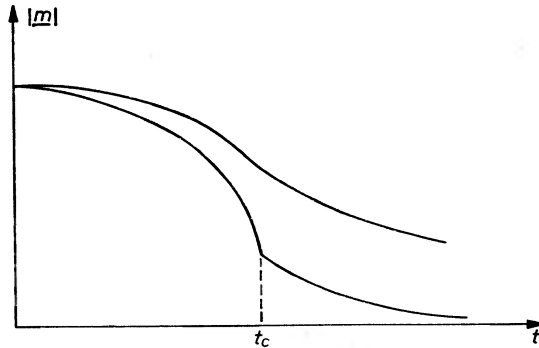
i wartości natężenia zewnętrznego pola magnetycznego określonych relacją (12), natomiast rozwiązanie (11) w zakresie temperatur

$$t > t_c \quad \text{gdym} \quad \kappa m < h_{\perp} < \kappa \quad (16)$$

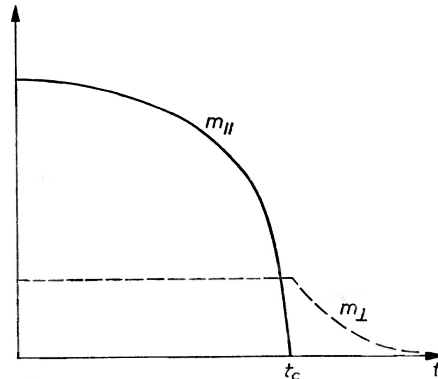
lub

$$0 < t < \infty \quad \text{gdym} \quad h_{\perp} > \kappa. \quad (17)$$

Otrzymane wyniki, dotyczące zachowania się wektora namagnesowania pod wpływem temperatury i natężenia zewnętrznego pola magnetycznego, przedstawiliśmy na rys. 3-5.



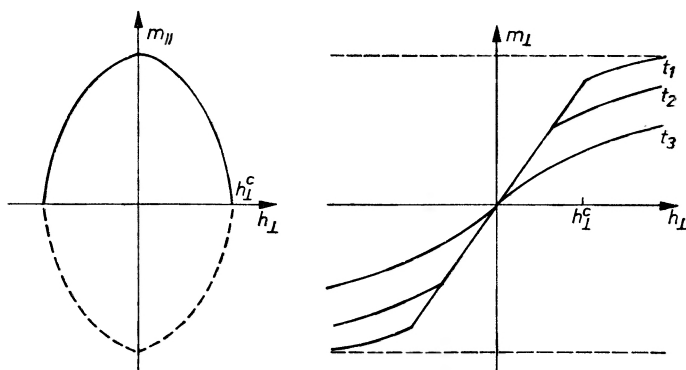
Rys. 3. Zależność długości wektora namagnesowania od temperatury dla dwóch różnych wartości natężenia zewnętrznego pola magnetycznego prostopadłego do osi łatwej (krzywa górna dla  $h_{\perp} > \kappa$ , krzywa dolna dla  $h_{\perp} < \kappa$ )



Rys. 4. Zależność od temperatury rzutów wektora namagnesowania na oś łatwą ( $m_{\parallel}$ ) oraz na kierunek zewnętrznego pola magnetycznego prostopadłego do tej osi ( $m_{\perp}$ )



Można wykazać, że w temperaturze  $t_c$ , w której następuje przejście do fazy, w której namagnesowanie jest równoległe do zewnętrznego pola magnetycznego, energia swobodna, entropia i namagnesowanie są funkcjami ciągłymi, natomiast ciepło właściwe i podatność magnetyczna zmienia się skokowo.



Rys. 5. Zależność od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego prostopadłego do osi łatwej rzutów wektora namagnesowania na kierunek pola ( $m_{\perp}$ ) oraz na oś łatwą ( $m_{\parallel}$ ) dla trzech wartości temperatury  $t_1 < t_2 < t_3 \leq t_c(0)$ , (dla  $t = t_1$  zaznaczono wartość pola krytycznego —  $h_{\perp}^c = \kappa m$ )

Można więc stwierdzić, przyjmując nomenklaturę Ehrenfesta, że w temperaturze  $t_c$  zachodzi przejście fazowe II rodzaju. Zwróćmy również uwagę, że gdy  $h_{\perp} \rightarrow 0$ ,  $t_c$  dąży do standardowej temperatury Curie (równej wartości  $\alpha_{33}$  we wprowadzonych bezwymiarowych wielkościach (7)). Wynika to zresztą również z rozwinięcia prawej strony relacji (15) w szereg potęgowy względem  $(h_{\perp}/\kappa)$ . Otrzymujemy wówczas

$$t_c = \alpha_{33} - a_s \left( \frac{h_{\perp}}{\kappa} \right)^2 + 0 \left( \frac{h_{\perp}^4}{\kappa^4} \right), \quad (18)$$

gdzie  $a_s > 0$  jest współczynnikiem zależnym od  $s$ . Zbieżność powyższej zależności z relacją otrzymaną na drodze eksperymentu dla EuS (1), jest raczej przypadkowa, podobnie zresztą jak relacja otrzymana dla modelu cienkiego toroidu (na poparcie tego stwierdzenia można tu również porównać rezultaty pracy Griffithsa [19]).

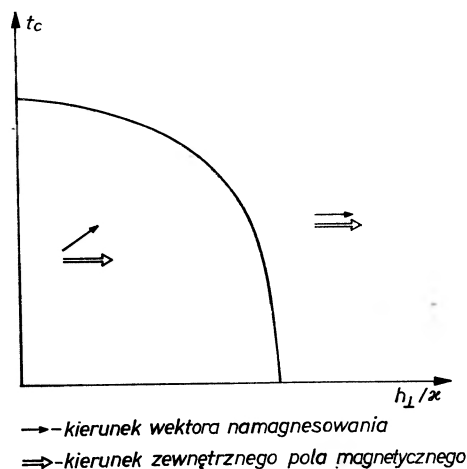
Otrzymane wyniki pozwalają narysować diagram fazowy w płaszczyźnie  $(t, h)$ , określający zakres występowania poszczególnych faz.

Wiadomo, że w izotropowym ferromagnetyku kierunek namagnesowania jest zawsze równoległy do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego. Należy więc sądzić, że w tym przypadku — zgodnie z dotychczasową bogatą bibliografią tego zagadnienia — przejście fazowe w obecności zewnętrznego pola magnetycznego nie występuje. Do wniosku tego prowadzą również rozważania analogiczne do przedstawionych powyżej. Należy jedynie położyć w równaniach (5, 6)  $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33}$  ( $\kappa_2 = \kappa_3 = 0$  w (8)).

Wynika stąd wprost, że bezpośrednią przyczyną występowania rozważanego przejścia fazowego jest anizotropia magnetyczna, niezależnie od tego

czy jest pochodzenia mikroskopowego (wymierna), czy też jest spowodowana kształtem próbki.

Niemal również bogatą — i wręcz podręcznikową — literaturę, tak samo jak i przypadek ferromagnetyka izotropowego, posiada przypadek, gdy zewnętrzne pole magnetyczne jest równoległe do osi łatwej w jednoosiowym



Rys. 6. Diagram fazowy dla ferromagnetyka jednoosiowego

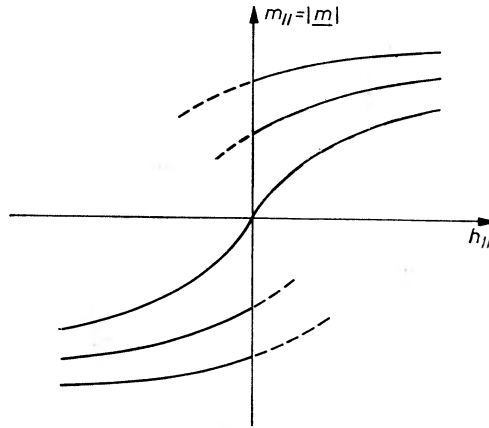
ferromagnetyku. Jedynemu stabilnemu stanowi odpowiada tu kierunek namagnesowania równoległy do osi łatwej (i zewnętrznego pola). Przejście fazowe II rodzaju w tym przypadku oczywiście nie występuje. Wiadomo również, że przy zmianie kierunku pola magnetycznego na przeciwny, układ taki może przejść w stan metastabilny, w którym zwrot wektora namagnesowania jest przeciwny do zwrotu zewnętrznego pola magnetycznego. Warto jedynie zwrócić uwagę, że — podobnie jak w izotropowym ferromagnetyku — stany metastabilne nie mogą wystąpić, gdy mamy do czynienia z płaszczyzną łatwą; oraz dodać, że zakres istnienia stanów metastabilnych w zależności od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego i temperatury został określony stosunkowo niedawno [23, 17] przedstawioną tu metodą pola molekularnego. Zakres ten można odczytać z rys. 7.

Na podstawie przedstawionych wyników można sformułować pytanie: czy w rozważanym modelu może występować przejście fazowe II rodzaju przy zewnętrznym polu magnetycznym skierowanym pod kątem różnym od 0 i  $\pi/2$  względem osi łatwej? Na pytanie to nie udało się odpowiedzieć z taką ścisłością matematyczną jak w poprzednich przypadkach. Istnieje jednak możliwość wyciągnięcia pewnych wniosków na podstawie ogólnych rozważań. W przypadku obecnie rozważanym równania określające kierunek wektora namagnesowania (warunki konieczne minimum energii swobodnej) można napisać w postaci:

$$n_{\parallel}^4 + 2l_{\parallel}n_{\parallel}^3 + (l_{\parallel}^2 + l_{\perp}^2 - 1)n_{\parallel}^2 - 2l_{\parallel}n_{\parallel} - l_{\parallel}^2 = 0, \quad (19)$$

$$n_{\perp}^4 - 2l_{\perp}n_{\perp}^3 + (l_{\perp}^2 + l_{\parallel}^2 - 1)n_{\perp}^2 + 2l_{\perp}n_{\perp} - l_{\perp}^2 = 0, \quad (20)$$

gdzie  $l_{\parallel} = \frac{\hbar_{\parallel}}{\alpha m}$ ,  $l_{\perp} = \frac{\hbar_{\perp}}{\alpha m}$ .



Rys. 7. Zależność od zewnętrznego pola magnetycznego, równoległego do osi łatwej, rzutu wektora namagnesowania na kierunek zewnętrznego pola magnetycznego. Linia przerywana zaznaczono stany metastabilne

Równań tych nie potrafimy rozwiązać. Możemy posłużyć się tutaj znaną regułą Kartezjusza, która twierdzi, że ilość rzeczywistych, dodatnich pierwiastków równania  $\sum_k a_k x^k = 0$  jest równa lub mniejsza o parzystą liczbę od ilości zmiany znaków w ciągu współczynników  $a_1, a_2, \dots, a_n$ . Jeśli przez  $\psi$  oznaczymy kąt ostry między osią łatwą a kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego, a przez  $\vartheta$  kąt między kierunkiem wektora namagnesowania będącego rozwiązaniem równań (19) i (20) a osią łatwą ( $n_{\parallel} = \cos \vartheta$ ,  $n_{\perp} = \sin \vartheta$ ), to na podstawie reguły Kartezjusza otrzymujemy, że

jedno z możliwych rozwiązań jest realizowane pod kątem  
z przedziału  $0 < \vartheta < \psi$ ,

jedno z możliwych rozwiązań jest realizowane pod kątem  
z przedziału  $\pi + \psi < \vartheta < \frac{3}{2}\pi$ , oraz

co najwyżej dwa rozwiązania są realizowane pod kątem  
z przedziału  $\pi/2 < \vartheta < \pi$ .

Trudno określić, które z tych rozwiązań spełnia warunki dostateczne minimum energii swobodnej. Prosta intuicja fizyczna pozwala twierdzić, że minimum absolutne energii swobodnej będzie realizowane przez rozwiązanie leżące w przedziale  $0 < \vartheta < \psi$ .

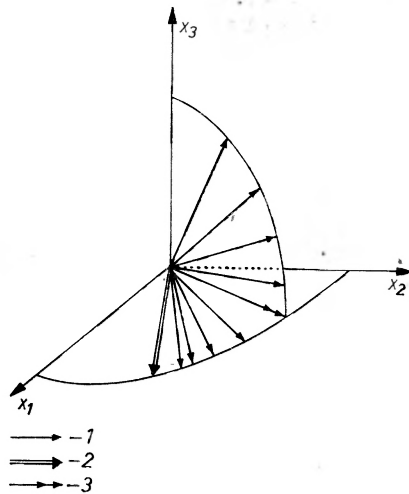
Już te wyniki wskazują, że w tym przypadku nie powinno w rozważanym modelu zachodzić przejście fazowe takie jak w polu prostopadłym do osi łatwej, kiedy to poniżej temperatury przejścia  $t_c$  są możliwe dwa ekwiwalentne roz-

wiązania (10), przechodzące powyżej  $t_c$  w jedno (11). W obecnie rozważanym przypadku  $\psi \neq 0, \pi/2$  takich rozwiązań nie ma i zawsze istnieją trzy przedziały kątowe  $\psi < \vartheta < \pi/2, \pi < \vartheta < \pi + \psi, \frac{3}{2}\pi < \vartheta < 2\pi$ , w których w ogóle brak rozwiązań układu (19), (20). Dla  $\psi \neq 0$ , równania (19), (20) można również napisać w postaci jednej relacji

$$\cos(\psi - \vartheta) + (l_{\parallel}^2 + l_{\perp}^2)^{-1/2} \sin \vartheta \cos \vartheta = 0. \quad (21)$$

Wynika stąd wprost, że  $\vartheta \rightarrow \psi$ , gdy  $(l_{\parallel}^2 + l_{\perp}^2)^{-1/2} \rightarrow 0$  ( $|H| \rightarrow 0$ ), to znaczy, że kierunek wektora namagnesowania dąży do kierunku pola w przypadku, gdy natężenie tego pola dąży do nieskończoności. Wniosek ten jest dodatkowym potwierdzeniem tezy, że w zewnętrznym polu magnetycznym nie skierowanym prostopadle do osi łatwej przejście fazowe II rodzaju w rozpatrywanym modelu i przy dokonanych przybliżeniach (MFA) nie występuje. Reasumując, podkreślimy jeszcze raz, że zewnętrzne pole magnetyczne nie likwiduje przejścia fazowego jedynie w przypadku, gdy jest prostopadłe do osi łatwej [24]. Wydaje się jednak, że ten rezultat może być wynikiem stosowanych przybliżeń. Otrzymywana w stosowanym przybliżeniu (MFA) nieskończoność podatności magnetycznej w punkcie przejścia fazowego nie może być, jak sądzimy, realizowana w przyrodzie. Należy sądzić, że w temperaturze krytycznej podatność magnetyczna ma maksimum, które winno maleć wraz z wychyleniem pola z kierunku prostopadłego do osi łatwej.

Interesujące wyniki można otrzymać również, gdy rozważy się próbkę ferromagnetyczną o trzech nieekwiwalentnych magnetycznie osiach. Odpowiada to założeniu, że składowe tensora oddziaływania są różne:  $a_{11} \neq a_{22} \neq a_{33} \neq a_{11}$ . Przypadek ten udało się analitycznie rozwiązać jedynie wtedy, gdy



Rys. 8. Izotermiczna zmiana kierunku namagnesowania (1) dla ferromagnetyka o trzech nieekwiwalentnych magnetycznie osiach ( $a_{11} \neq a_{22} \neq a_{33} \neq a_{11}$ ;  $\kappa_3 > \kappa_2 > 0$  — oś  $x_3$  magnetycznie najłatwiejsza) pod wpływem zmiany natężenia zewnętrznego pola magnetycznego o kierunku (2) w płaszczyźnie  $x_1x_2$ . (3) oznacza kierunek namagnesowania, przy którym zachodzi przejście fazowe

wektor zewnętrznego pola magnetycznego leżał w płaszczyźnie prostopadłej do osi najłatwiejszej (tzn.  $x_1x_2$ , gdy  $\kappa_3 > \kappa_2 > 0$ ). Nie wdając się w szczegółowe rachunki, które zainteresowany może znaleźć w [26], przedstawimy jedynie w sposób opisowy otrzymane wyniki.

Wraz z wzrostem natężenia zewnętrznego pola magnetycznego, wektor namagnesowania wychyla się w tym przypadku z kierunku osi najłatwiejszej, przy czym wychylanie to zachodzi w ten sposób, że kierunek rzutu tego wektora na płaszczyznę  $x_1x_2$  pozostaje stały, a długość wektora namagnesowania — podobnie jak w przypadku (13) — nie zależy od natężenia tego pola. Kierunek rzutu wektora namagnesowania zależy jedynie od kierunku zewnętrznego pola. Przy pewnej wartości natężenia pola (zależnej od temperatury) — lub przy pewnej temperaturze zależnej od natężenia pola — wektor namagnesowania „pada” na płaszczyznę  $x_1x_2$  i przy dalszym zwiększaniu natężenia pola (lub przy wzroście temperatury) dąży do kierunku zewnętrznego pola magnetycznego (rys. 8). Jak można wykazać przy pomocy bezpośredniego rachunku, temperatura powyżej której wektor namagnesowania „leży” w płaszczyźnie  $x_1x_2$  jest temperaturą przejścia fazowego II rodzaju. Jest interesujące, że i w tym przypadku przejście fazowe II rodzaju zachodzi jedynie wtedy, gdy zewnętrzne pole magnetyczne jest prostopadłe do osi najłatwiejszej, a temperatura tego przejścia fazowego zależy również od kierunku zewnętrznego pola magnetycznego w płaszczyźnie  $x_1x_2$ .

#### 4. Fluktuacje

Wszystkie rozważania przeprowadzone w poprzednich rozdziałach niniejszego artykułu zakładały jednorodny rozkład magnetyzacji w całej objętości ferromagnetyka, innymi słowy zanedbywano między innymi fluktuacje. Wiadomo jednak, że w pobliżu punktu krytycznego fluktuacje mają duży wpływ na przebieg zjawisk (patrz np. [29]). Zanedbywanie ich wypacza wyniki teorii, jeżeli nie, w co wierzymy, pod względem jakościowym, to na pewno pod względem ilościowym. Z tego też względu zajmemy się obecnie badaniem wpływu temperatury i zewnętrznego pola na zachowanie się korelacji fluktuacji w przypadku przejścia fazowego w ferromagnetyku jednoosiowym. Przedstawione prace nie mają ambicji stworzenia teorii uwzględniającej fluktuacje, co uważamy za rzecz najwyższej wagi dla rozwoju teorii przejść fazowych, pragniemy jedynie, wykorzystując aparat fizyki statystycznej, zbadać zachowanie się fluktuacji w pobliżu temperatury przejścia fazowego. Zwrócimy przede wszystkim uwagę na różnicę między rozważanym tu przypadkiem przejścia fazowego w zewnętrznym polu magnetycznym w jednoosiowym ferromagnetyku a znanym przejściem w ferromagnetyku izotropowym. Sformułowane w ten sposób zadanie możemy wykonać najprościej wykorzystując formalizm zaproponowany przez Landaua [27]. W tym celu rozwiniemy gęstość energii swobodnej w pobliżu punktu krytycznego, dla małych wartości zewnętrznego

poła  $h$ , na szereg względem potęg magnetyzacji, ograniczając się do wyrazów czwartego rzędu. Mamy więc

$$F = \int f(\mathbf{r}) d\mathbf{v}, \quad (22)$$

gdzie

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) = & f_0 + a_{ij} m_i(\mathbf{r}) m_j(\mathbf{r}) + b_{ijkl} m_i(\mathbf{r}) m_j(\mathbf{r}) m_k(\mathbf{r}) m_l(\mathbf{r}) - \\ & - (\mathbf{h}, \mathbf{m}(\mathbf{r})) + c_{pu}^{ij} \frac{\partial m_i(\mathbf{r})}{\partial x_p} \frac{\partial m_j(\mathbf{r})}{\partial x_u} + d_{pu}^{ijkl} m_i(\mathbf{r}) m_j(\mathbf{r}) \frac{\partial m_k(\mathbf{r})}{\partial x_p} \frac{\partial m_l(\mathbf{r})}{\partial x_u} + \\ & + e_{pust}^{ijkl} \frac{\partial m_i(\mathbf{r})}{\partial x_p} \frac{\partial m_j(\mathbf{r})}{\partial x_u} \frac{\partial m_k(\mathbf{r})}{\partial x_s} \frac{\partial m_l(\mathbf{r})}{\partial x_t}. \end{aligned} \quad (23)$$

Indeksy  $i, j, k, l, u, s, t$  zmieniają się od 1 do 3 i oznaczają składowe w układzie kartezjańskim ( $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$ ).

W odróżnieniu od pracy [18], gdzie niejednorodności magnetyzacji opisywały jedynie człony proporcjonalne do  $c_{pu}^{ij}$ , w (23) uwzględniliśmy również człony proporcjonalne do  $d_{pu}^{ijkl}$  oraz do  $e_{pust}^{ijkl}$ , które są rzędu  $m_i^4$ .

Rozwinięcie (23) opisuje interesujący nas przypadek jednoosiowego ferromagnetyka z osią łatwą „ $z$ “, jeżeli współczynniki tego rozwinięcia mają następującą postać:

$$\begin{aligned} a_{ij} &= \delta_{ij} [a \delta_{ix} + a \delta_{iy} + (a - k) \delta_{iz}], \\ b_{ijkl} &= \delta_{ij} \delta_{kl} [b \delta_{ix} + b \delta_{iy} + (b - l) \delta_{ik} \delta_{kz}], \\ c_{pu}^{ij} &= \delta_{ij} \delta_{pu} [c, \delta_{ip} (\delta_{ix} + \delta_{iy}) + c_1 \delta_{ix} \delta_{py} + (c_1 - \Delta_1) (\delta_{ix} + \delta_{iy}) \delta_{pz} + \\ & + c_2 (\delta_{px} + \delta_{py}) \delta_{iz} + c_2 (\delta_{px} + \delta_{py}) \delta_{iz} + (c_2 - \Delta_2) \delta_{ip} \delta_{iz}], \\ d_{pp}^{xxxx} &= \bar{d}_1 (\delta_{px} + \delta_{py}) + (\bar{d}_1 + \sigma_1) \delta_{pz}, \\ d_{pp}^{zzzz} &= \bar{d}_2, \quad d_{pp}^{zzxx} = \bar{d}_3, \quad d_{pp}^{zzxz} = \bar{d}_4, \quad d_{pp}^{zzzx} = \bar{d}_5. \end{aligned} \quad (24)$$

Na mocy (24) energia swobodna (23) dla przypadku ferromagnetyka jednoosiowego redukuje się do postaci:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}) = & f_0 + (a - k) m_z^2(\mathbf{r}) + a m_\perp^2(\mathbf{r}) + b m_z^4(\mathbf{r}) + b m_\perp^4(\mathbf{r}) + \\ & + 2b m_z^2(\mathbf{r}) m_\perp^2(\mathbf{r}) - (\mathbf{h}, \mathbf{m}(\mathbf{r})) + c_1 (\nabla m_\perp(\mathbf{r}))^2 + c_2 (\nabla m_z(\mathbf{r}))^2 + \dots \end{aligned} \quad (25)$$

Przy czym założyliśmy, że  $l \ll b, \Delta \ll c, \sigma \ll \bar{d}$ , a  $m_\perp$  oznacza rzut magnetyzacji na płaszczyznę prostopadłą do osi  $z$ .

Wykorzystując postać (25) możemy obliczyć funkcję korelacji fluktuacji:

$$g_j^i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \overline{\Delta m_i(\mathbf{r}_1) \Delta m_j(\mathbf{r}_2)} = \overline{[m_i(\mathbf{r}_1) - \bar{m}_i][m_j(\mathbf{r}_2) - \bar{m}_j]}. \quad (26)$$

Zgodnie z [27] prawdopodobieństwo fluktuacji można zapisać w postaci

$$\omega \sim \exp \left[ -\frac{\Delta F}{kT} \right], \quad (27)$$

gdzie

$$\Delta F = \int (f(\mathbf{r}) - \bar{f}) d\mathbf{v},$$

a  $\bar{f}$  jest wartością średnią  $f$ , stałą w całym ferromagnetyku. W naszym przypadku  $\bar{f}$  ma postać

$$\bar{f} = f_0 + (a - k) \bar{m}_z^2 + a \bar{m}_\perp^2 + b \bar{m}_z^4 + b \bar{m}_\perp^4 + 2b \bar{m}_z^2 \bar{m}_\perp^2 - (\mathbf{h}, \bar{\mathbf{m}}). \quad (28)$$

Składowe  $\bar{m}_\perp$  i  $\bar{m}_z$  można wyznaczyć z warunku minimum  $\bar{f}$  jako funkcji tych zmiennych. Warunki konieczne minimum mają wtedy następującą postać:

$$h_z = \bar{m}_z [2(a - k) + 4b \bar{m}_z^2], \quad (29)$$

$$h_\perp = \bar{m}_\perp [2a + 4b \bar{m}_\perp^2]. \quad (30)$$

W dalszej części tego opracowania będzie nas interesować jedynie przypadek  $h_z = 0$ ,  $h_\perp > 0$ . Równania (29) i (30) mają wtedy następujące rozwiązania:

$$\bar{m}_\perp = \frac{h_\perp}{2k}, \quad m_z = \pm \left[ -\frac{a - k}{2b} - \left( \frac{h_\perp}{2k} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (31)$$

$$h_\perp = m_\perp [2a + 4b \bar{m}_\perp^2], \quad m_z = 0. \quad (32)$$

Rozwiązanie (31) spełnia warunki dostateczne istnienia minimum, jeżeli  $a - k + 2b(h_\perp/2k)^2 < 0$ , a rozwiązanie (32), jeżeli  $a - k + 2b(h_\perp/2k)^2 > 0$ .

Równanie

$$a - k + 2b \left( \frac{h_\perp}{2k} \right)^2 = 0 \quad (33)$$

określa punkt, w którym rozwiązanie (31) przechodzi w rozwiązanie (32). Wykorzystując założenie Landaua [27], że  $a - k \sim t - t_c$ , a  $b$  jest niezależne od temperatury ( $t$ ), możemy określić temperaturę ( $t_c(h_\perp)$ ), w której przestaje być realizowane rozwiązanie (31), a zaczyna być realizowane rozwiązanie (32)

$$t_c(h_\perp) = t_c - 2b \left( \frac{h_\perp}{2k} \right)^2. \quad (34)$$

Wstawiając rozwiązania (31) i (32) do wyrażenia na energię swobodną (25), możemy obliczyć ciepło właściwe po obu stronach interesującego nas punktu, otrzymując stąd, że

$$\Delta c_n = c^F - c^P = \frac{t_c(h_\perp)}{2b}, \quad (35)$$

gdzie  $F$  oznacza fazę, w której realizowane jest rozwiązanie (31) — fazę ferromagnetyczną, a  $P$  fazę, w której realizowane jest rozwiązanie (32) — fazę paramagnetyczną.

Otrzymaliśmy więc skok ciepła właściwego w punkcie określonym równaniem (33), co przy ciągłości energii swobodnej i entropii wskazuje na istnienie przejścia fazowego II rodzaju. Wynik ten jest więc identyczny z wynikiem przedstawionym w pierwszej części tego opracowania uzyskany na drodze MFA.

Składowe magnetyzacji w rozwinięciu (25) możemy zapisać w postaci  $m_{\perp}(\mathbf{r}) = \bar{m}_{\perp} + \Delta m_{\perp}(\mathbf{r})$ ,  $m_z(\mathbf{r}) = \bar{m}_z + \Delta m_z(\mathbf{r})$ . Rozważania nasze przeprowadzimy dla temperatur  $t > t_c(h_{\perp})$ . W tym przypadku zgodnie z (32) mamy  $m_z(\mathbf{r}) = \Delta m_z(\mathbf{r})$  i otrzymujemy na podstawie (25)

$$F = \int (f(\mathbf{r}) - \bar{f}) d\mathbf{v} = \int d\mathbf{v} [a(\Delta m_{\perp})^2 + 6b\bar{m}_{\perp}^2 + (a-k)(\Delta m_z)^2 + 2b\bar{m}_{\perp}^2 + 2b\bar{m}_{\perp}^2 \bar{m}_z^2 + c_1[\nabla(\Delta m_{\perp})]^2 + c_2[\nabla(\Delta m_z)]^2 + d_1\bar{m}_{\perp}^2[\nabla(\Delta m_{\perp})]^2 + d_2\bar{m}_{\perp}^2[\nabla(\Delta m_z)]^2]. \quad (36)$$

W wyrażeniu (36) ograniczyliśmy się do wyrazów proporcjonalnych do  $(\Delta m_{\perp})^2$  i  $(\Delta m_z)^2$  odrzucając wyższe potęgi. Innymi słowy założyliśmy, że wyrazy  $(\Delta m_i)^4$  są do zaniebdania między innymi w stosunku do wyrazów  $m_i^4$ .

Rozwijając  $\Delta m_i$  na szereg Fouriera mamy

$$\Delta m_{\perp} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} m_{\perp}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad \Delta m_z = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} m_z(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (37)$$

Wstawiając (37) do (36) i wykonując całkowanie otrzymujemy

$$F = \sum_{\mathbf{q}} \{ [a + 6b\bar{m}_{\perp}^2 + (c_1 + d_1\bar{m}_{\perp}^2)q^2] |m_{\perp}(\mathbf{q})|^2 + [a - k + 2b\bar{m}_{\perp}^2 + (c_2 + d_2\bar{m}_{\perp}^2)q^2] |m_z(\mathbf{q})|^2 \}. \quad (38)$$

Stąd otrzymujemy [27]

$$\overline{|m_{\perp}(\mathbf{q})|^2} = \frac{1}{2} \frac{kT}{a + 6b\bar{m}_{\perp}^2 + (c_1 + d_1\bar{m}_{\perp}^2)q^2}, \quad (39)$$

$$\overline{|m_z(\mathbf{q})|^2} = \frac{1}{2} \frac{kT}{2a - k + 2b\bar{m}_{\perp}^2 + (c_2 + d_2\bar{m}_{\perp}^2)q^2}. \quad (40)$$

Aby obliczyć funkcję  $g_i^{\pm}(\mathbf{r})$  musimy znaleźć odwrotną transformatę Fouriera (do (37)), w rezultacie czego otrzymujemy:

$$g_{\perp}^{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{kT}{8\pi(c_1 + d_1\bar{m}_{\perp}^2)} \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{\xi_{\perp}^{\pm}}\right). \quad (41)$$

$$g_z^{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{kT}{8\pi(c_2 + d_2\bar{m}_{\perp}^2)} \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{\xi_z^{\pm}}\right), \quad (42)$$

$$g_{\perp}^z(\mathbf{r}) = 0, \quad (43)$$

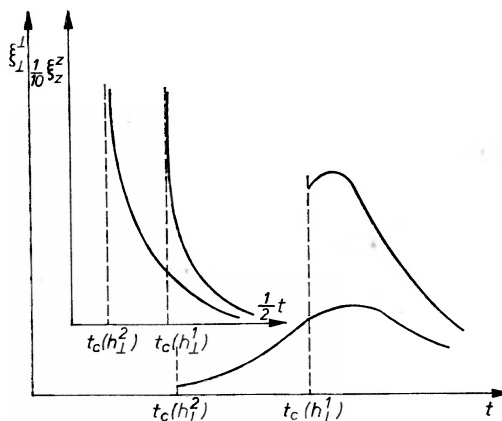
gdzie

$$\xi_{\perp}^{\pm} = \left( \frac{c_1 + d_1\bar{m}_{\perp}^2}{a + 6b\bar{m}_{\perp}^2} \right)^{1/2}, \quad \xi_z^{\pm} = \left( \frac{c_2 + d_2\bar{m}_{\perp}^2}{a - k + 2b\bar{m}_{\perp}^2} \right)^{1/2}. \quad (44)$$

W pracy [18] przyjęto na energię swobodną wyrażenie, które wynika z (25), między innymi przy założeniu  $d_1 = d_2 = 0$ . Założenie to fizycznie oznacza, że przyjęliśmy jako małe odpowiednie człony w relacji (25). Przy takim założeniu



można otrzymać interesujące wyniki na zależność promienia korelacji od temperatury. Na podstawie (44) — patrz również [18] — zależność tę przedstawiliśmy na rysunku 9.



Rys. 9. Zależność promienia korelacji od temperatury dla dwóch różnych wartości natężenia zewnętrznego pola magnetycznego prostopadłego do osi łatwej w jednoosiowym ferromagnetyku

Promień korelacji  $\xi_z^z$  dąży do nieskończoności, gdy  $t \rightarrow t_c(h_\perp)$ , co oznacza, że w pobliżu punktu przejścia funkcja korelacyjna  $g_z^z(r)$  bardzo wolno maleje z odległością (jak  $1/r$ ).  $\xi_\perp^l$  ma w punkcie przejścia fazowego wartość skończoną, następnie rośnie do  $t = t_c - k + 6b\bar{m}_\perp^2$ , gdzie osiąga maksimum, które wraz ze wzrostem pola maleje i przesuwa się w stronę temperatur wyższych.

Z przytoczonych wyników widać, że promień korelacji składowej równoległej namagnesowania zachowuje się tak samo jak promień korelacji przy rozważaniu ferromagnetyka bez zewnętrznego pola magnetycznego [3]. Mamy tu do czynienia z pełną analogią. Promień korelacji składowej prostopadłej do osi łatwej zachowuje się tak, jak promień korelacji dla przypadku ferromagnetyka izotropowego w zewnętrznym polu magnetycznym [28], tzn. w przypadku gdy przejście fazowe nie występuje.

## 5. Zakres stosowalności teorii, prawa podobieństwa, parametr małości

W pierwszych częściach tego opracowania przedstawiliśmy wyniki uzyskane przy pomocy teorii zaniedbujących fluktuacje. Jest istotne w tym przypadku ocenić zakres temperaturowy stosowalności takich teorii, a więc zakres, w którym do wyników przy ich pomocy uzyskiwanych możemy mieć zaufanie.

Ograniczenie z dołu (od temperatur niskich) narzuca nam sama stosowana metoda, np. MFA. Wycenia się ogólnie, że przybliżenie pola molekularnego jak i ekwiwalentna mu fizycznie teoria Landaua daje wyniki adekwatne z fizyczną realnością od temperatur równych połowie temperatury przejścia fazowego. W każdym razie z punktu widzenia przybliżeń dokonywanych przy stosowaniu tych metod, im bliżej temperatury przejścia tym wyniki winny

być bardziej zgodne z wynikami eksperymentu. Natomiast zaniedbanie fluktuacji, tak istotnych właśnie w pobliżu temperatury przejścia, tworzy ograniczenie z góry — od temperatur wysokich. Z tego też względu wyniki uzyskiwane przy pomocy teorii zaniedbujących fluktuacje nie mogą być w pełni adekwatne do rzeczywistości w obszarze bliskim temperaturze przejścia. Utało się nawet w związku z tym w literaturze pojęcie obszaru krytycznego (critical region).

W celu określenia zakresu stosowalności teorii zaniedbującej fluktuacje (określenia obszaru krytycznego) należy obliczyć funkcje korelacji fluktuacji poniżej  $t_c(h_\perp)$ . W rozważanym w niniejszym opracowaniu przypadku postać tych funkcji jest bardzo skomplikowana na skutek nie znikania  $g_\perp^z(r)$  [18], co między innymi utrudnia zdefiniowanie, na przyjętej poprzednio zasadzie, promienia korelacji.

W przedstawianym opracowaniu wycenimy jedynie czy przyłożenie zewnętrznego pola zmniejsza, czy zwiększa zakres stosowalności teorii nie uwzględniającej fluktuacji. W tym celu założymy, że  $(\Delta m_\perp)^2$  jest do zaniedbania w porównaniu z  $(\Delta m_z)^2$ , co zgodnie z uzyskanymi i przedstawionymi w poprzedniej części artykułu wynikami jest założeniem rozsądnym. Takie przybliżenie prowadzi nas do wyrażenia na funkcję korelacyjną, które jest analogiczne do wyrażenia uzyskanego w pracy [3].

$$g_z^z(r) = \frac{kT}{8\pi c_1} \exp\left(-\frac{r}{\xi_z^z}\right) \quad (45)$$

gdzie

$$\xi_z^z = \left(\frac{c_2}{t - t_c(h_\perp)}\right)^{1/2}.$$

Zaniedbanie fluktuacji jest tylko wtedy fizycznie uzasadnione, jeżeli spełniona jest następująca nierówność [3]

$$g_z^z(r) \ll \bar{m}_z^2. \quad (46)$$

Na tej podstawie (patrz [3]) można otrzymać, że

$$|\tau| \gg \tau_c, \quad (47)$$

gdzie

$$\tau = t - t_c(h_\perp), \quad \tau_c = \frac{A}{(c_h \lambda^3)^2},$$

przy czym zgodnie z (35)

$$c_h \sim t_c(h_\perp),$$

a na podstawie [3]

$$\lambda \sim \frac{1}{(t_c(h_\perp))^{1/2}},$$

czyli

$$\tau_c = B t_c(h_\perp) \quad \text{gdzie } B \text{ — stała dodatnia.} \quad (48)$$

Na podstawie (47) i (48) otrzymujemy więc, że teorie zaniedbujące fluktuacje można stosować tylko dla temperatur spełniających nierówność

$$\frac{t - t_c(h_{\perp})}{t_c(h_{\perp})} \gg B. \quad (49)$$

Ponieważ wraz ze wzrostem  $t_c(h_{\perp})$  przy stałym  $t$  rośnie lewa strona nierówności (49) (dla  $t < t_c(h_{\perp})$ ), więc zakres stosowalności teorii przy ustalonej temperaturze jest tym większy im większe jest  $t_c(h_{\perp})$ . Na podstawie wyników przedstawionych w pierwszych częściach (patrz np. (34)) wiadomo, że  $t_c(h_{\perp})$  maleje wraz ze wzrostem natężenia zewnętrznego pola magnetycznego. Można więc stwierdzić, że obszar krytyczny wraz z wzrostem natężenia zewnętrznego pola magnetycznego rośnie, a więc zakres stosowalności teorii nie uwzględniających fluktuacji jest tym mniejszy, im większe jest natężenie przyłożonego pola. W tym miejscu należy więc jeszcze raz podkreślić, że otrzymane przy pomocy MFA czy teorii Landaua wyniki dotyczące przejścia fazowego mają jedynie znaczenie jakościowe a nie ilościowe.

W celu uzyskania jak najpełniejszego obrazu fizycznego omawianego zjawiska autorzy oprócz przytoczonych metod MFA oraz Landaua zastosowali bardzo popularną w ostatnich latach hipotezę podobieństwa (patrz np. [3]). Otrzymane na tej drodze tzw. prawa podobieństwa (scaling laws) [30] zostały sprawdzone na drodze eksperymentalnej.

Przy badaniu przejść fazowych jednym z podstawowych problemów jest znalezienie formy zależności funkcyjnej, w jakiej znajdują się w pobliżu temperatury przejścia wielkości fizyczne. I tak np. zawsze interesuje nas, w jaki sposób zależy od temperatury namagnesowanie w pobliżu przejścia fazowego — do jakiej potęgi temperatury jest proporcjonalne. Potęgę taką możemy przyjąć jako wielkość podstawową, opisującą i określającą badane przejście fazowe. W ten sposób dochodzimy do idei Fishera — opisu przejść fazowych przy pomocy tzw. indeksów krytycznych [4]. Wyznaczenie wartości indeksów krytycznych można traktować jako bezpośrednie zadanie każdej teorii mającej aspiracje do rozwiązywania zagadnień związanych z przejściami fazowymi. Można również zadać pytanie czy istnieją jakieś związki pomiędzy różnymi indeksami krytycznymi. Niektóre z takich związków można otrzymać na podstawie prawidłowości termodynamicznych. Najprostszym przykładem może tu być związek między indeksem krytycznym opisującym zachowanie się entropii w zależności od temperatury a indeksem opisującym zachowanie się ciepła właściwego. Można otrzymać takie związki i na innej drodze. Teoria, której podstawowym zadaniem jest otrzymywanie takich związków, jest oparta na hipotezie podobieństwa. Hipotezę tę można sprowadzić do stwierdzenia, że funkcjonalna forma zależności między mikroskopowymi wielkościami fizycznymi winna być taka sama jak między analogicznymi wielkościami fizycznymi, które można przypisać małym obszarom — komórkom. Nie możemy z całą pewnością stwierdzić, czy hipoteza ta jest prawdziwa, istnieją jedynie przesłanki pozwalające ją przyjąć, natomiast jej weryfikacja jest obecnie możliwa jedynie na podstawie

wyników, które się na jej podstawie otrzymuje. Wyniki te w zasadzie są zgodne z wynikami eksperymentu.

W pracy [30] stosując hipotezę podobieństwa w sformułowaniu przy pomocy tzw. transformacji Kadanoffa [3] otrzymano relacje wiążące indeksy krytyczne dla przejścia fazowego w jednoosiowym magnetyku w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Wprowadzono i zdefiniowano nowy indeks krytyczny  $\omega$ , określający zachowanie się temperatury krytycznej w zależności od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego

$$t_c - t_c(h_{\perp}) \sim h_{\perp}^{\omega}. \quad (50)$$

Pokazano, że indeks ten winien być związany ze znanymi indeksami krytycznymi  $\beta$  i  $\delta_{\perp}$  ( $M \sim t^{\beta}$ ,  $M_{\perp} \sim h_{\perp}^{1/\delta_{\perp}}$ ) przy pomocy następującej równości:

$$\omega \delta_{\perp} \beta = 1. \quad (51)$$

Wyniki uzyskane przy pomocy MFA i teorii Landaua, przedstawione w poprzednich rozdziałach tego opracowania, dają następujące wartości na indeksy krytyczne:  $\omega = 2$ ,  $\delta_{\perp} = 1$ ,  $\beta = \frac{1}{2}$ . Wartości te, jak widać, spełniają równość (51). Co więcej, wyniki eksperymentalne [20], które znacznie odbiegają od wyników teoretycznych, jeśli chodzi o otrzymane wartości na indeksy krytyczne, z dobrym przybliżeniem spełniają równość (51).

Opisu przejść fazowych możemy również dokonywać przez definiowanie w ich przypadku wprowadzonego przez Landaua tzw. parametru uporządkowania. Przy przejściu fazowym II rodzaju parametr ten winien spełniać następujące warunki (patrz np [3]):

1. winien przyjmować skończoną (nie zerową) wartość poniżej temperatury przejścia, a być zero powyżej tej temperatury;
2. wraz z wzrostem temperatury do temperatury przejścia winien dążyć w sposób ciągły do zera;
3. poniżej temperatury przejścia nie może być jednocześnie określony przez warunki zewnętrzne, tzn. może przyjmować co najmniej dwie różne wartości przy tych samych warunkach zewnętrznych.

W rozważanym w tym opracowaniu przypadku wszystkie wymienione warunki spełnia składowa wektora namagnesowania na kierunek łatwy (lub najłatwiejszy). Poniżej temperatury przejścia posiada wartość skończoną, równa się zero powyżej tej temperatury. Dąży do zera ciągle wraz z dążeniem temperatury do temperatury przejścia i poniżej jej fizyczne warunki nie dookreślają ją co do znaku (rozwiązania  $|m_z|$  i  $-|m_z|$  są ekwiwalentne energetycznie). Można więc powiedzieć, że mamy tu do czynienia z przejściem „typu wektorowego“, gdyż nie całe namagnesowanie, jak to ma miejsce w przypadku bezpolowym, spełnia warunki stawiane parametrowi uporządkowania, ale jedynie jedna składowa. Należy jednak zwrócić uwagę, że to przeciwstawienie jest jedynie pozorne, gdyż np. w przypadku przejścia fazowego bez zewnętrznego pola magnetycznego  $|\bar{m}| = m_z$ . Na podstawie rozważań o parametrze uporządkowania można również sformułować argumenty wskazujące, że przejście fazowe

II rodzaju jest likwidowane przez pole nie skierowane prostopadle do osi łatwej. Nie można po prostu w tym przypadku znaleźć wielkości, które spełniałyby wszystkie trzy warunki narzucone na parametr uporządkowania.

## 6. Wyniki doświadczalne

Przedstawione wyniki opracowań teoretycznych wykazują konieczność istnienia anizotropii dla zachowania przejścia fazowego II rodzaju w zewnętrznym polu magnetycznym. Wydaje się więc one sprzeczne z eksperymentem [8]. Stosowane w nim próbki *Buns* miały kształt kuliasty, a jak się sądzi, sam materiał jest magnetycznie izotropowy. Wydaje się, że pełnej interpretacji eksperymentu [8] należy szukać w pracy *Griffithsa* [19].

Dla kuliastych próbek rzut pełnego namagnesowania próbki ( $M$ ) na kierunek zewnętrznego pola magnetycznego poniżej pewnej temperatury  $T_1$  nie zależy od temperatury i wyraża się formułą

$$M = \frac{D}{H}$$

gdzie  $D$  — stała. Powyżej temperatury  $T_1$  (niższej od  $T_c$ ) namagnesowanie  $M$  zależy od temperatury. *Griffiths* wykazał, że w  $T_1$  może zachodzić przejście fazowe drugiego rodzaju. W skrajnej próbie z układem spinów oddziałuje nie tylko zewnętrzne pole magnetyczne ( $H^e$ ), ale również przegwinię do niego skierowane pole demagnetyzacji ( $H^d$ ), w związku z czym nie mamy tu do czynienia z przejściem fazowym w polu magnetycznym, które efektywnie równa się zero ( $H^e + H^d = 0$ ).

Paradoksalnie więc, badania, które inicjowały prace teoretyczne, okazały się nieprzystające do ich interpretacji. W celu potwierdzenia postulowanego przez nas jak i przez *Thomasa* [23] efektu, *Suzuku* i *Watanabe* [20] wykonali eksperyment. Dobrali oni tak materiał ferromagnetyczny, aby spełniał założenia teorii (lokalizowane momenty magnetyczne, anizotropia jednowiosnowa typu wyimienego). Eksperyment wykonał na kompleksowej soli miedzi  $Cu(NH_4)_2Br_4 \cdot 2H_2O$ , dla której temperatura Curie wynosi około  $1,8^\circ K$ , a wielkość stałej anizotropii jest około  $0,7\%$  całej wymiany.

Formary magnetyczne przeprowadzono na kuliastych, monokrystalicznych próbkach tej soli. Wprowadzając poprawki demagnetyzacyjnej, uwzględniono (odjęto) również efekty wymikające ze skrajonych rozmiarów próbki. W przypadku zewnętrznego pola magnetycznego prostopadłego do osi łatwej otrzymano zaleźność składowej namagnesowania równoległej do zewnętrznego pola magnetycznego od natężenia tego pola analogiczną do przewidywanej przy pomocy teorii. Otrzymano diagram fazowy i, jak wspomnieliśmy, potwierdzono słuszność relacji (51). Tak więc, praca [20] potwierdza w pełni tezę, że zewnętrzne pole magnetyczne prostopadłe do osi łatwej nie likwiduje przejścia fazowego drugiego rodzaju, a jedynie przesuwa temperaturę tego przejścia w kierunku temperatur niskich.

## Literatura

- [1] M. E. Fisher, *Rept. Prog. Phys.*, **30II**, 615 (1967).  
 [2] P. Heller, *Rept. Prog. Phys.*, **30II**, 731 (1967).  
 [3] L. P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E. A. Lewis, V. V. Palciauskas, M. Rayl, J. Swift, D. Aspnes, J. Kane, *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 395 (1967).  
 [4] M. E. Fisher, *The Nature of Critical Points*, University of Colorado Press 1965.  
 [5] A. B. Pippard, *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press 1957.  
 [6] P. Ehrenfest, *Proc. Acad. Sci. Amst.*, **36**, 153 (1933).  
 [7] H. Cofta, *Mat. Jesiennej Szkoły Mag.*,<sup>1</sup>Zakopane 1971, IBJ, Raport „P”—Nr 1390/II/PS.  
 [8] D. T. Teaney, B. J. C. van der Hoeven, V. L. Moruzzi, *Phys. Rev. Letters*, **20**, 722 (1968).  
 [9] A. Arrott, *Phys. Rev. Letters*, **20**, 1029 (1968).  
 [10] P. J. Wojtowicz, M. Rayl, *Phys. Rev. Letters*, **20**, 1489 (1968).  
 [11] R. B. Griffiths, *Phys. Rev.*, **176**, 655 (1968).  
 [12] W. F. Brown, Jr., *Magnetostatic Principles in Ferromagnetism*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1962; *J. Appl. Phys.*, **39**, 993 (1968); *Annales of the New York Academy of Sciences*, **147**, 461 (1969).  
 [13] J. Klamut, K. Durczewski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astr. Phys.*, **18**, 157 (1970).  
 [14] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A240**, 74 (1945), M. Prutton, *Thin Ferromagnetic Films*, London, Butterworths 1964, E. A. Turow, *Fizicheskiye svojstva magnetouporiadoczonych kristalow*, Moskwa 1963.  
 [15] L. Landau, E. Lifszyc, *Elektrodynamika ośrodków ciągłych*, PWN, Warszawa 1960.  
 [16] S. V. Tyablikow, T. Siklos, *Acta Phys. Hung.*, **10**, 259 (1959); W. Rybarska, *Fiz. Tverdogo Tela*, **7**, 1436 (1965); H. Konwent, T. Siklos, *Acta Phys. Polon.*, **35**, 381 (1969).  
 [17] K. Durczewski, *Phys. Letters*, **31A**, 56 (1970); *Acta Phys. Polon.*, **A38**, 855 (1970).  
 [18] J. Sznajd, *Acta Phys. Polon.*, **A40**, 687 (1971).  
 [19] R. B. Griffiths, *J. Appl. Phys.*, **40**, 1542 (1969); *Phys. Rev.*, **188**, 942 (1969).  
 [20] H. Suzuki, T. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, **30**, 367 (1971).  
 [21] R. Peierls, *Phys. Rev.*, **54**, 918 (1938); H. Koppe, artykuł w zbiorze *Werner Heisenberg und die Physik unserer Zeit*, Braunschweig 1961; S. V. Tyablikow, *Metody Kwantowej Teorii Magnetizma*, Nauka, Moskwa 1965.  
 [22] A. Pawlikowski, *Report No 627/PL*, Institute of Nuclear Physics, Cracow 1968.  
 [23] H. Thomas, *Phys. Rev.*, **187**, 630 (1969).  
 [24] J. Klamut, *Preprint No 5* (1970), Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław.  
 [25] H. Pfeiffer, *Acta Phys. Polon.*, **A39**, 213 (1970).  
 [26] K. Durczewski, *Acta Phys. Polon.*, **A40**, 505 (1971).  
 [27] L. Landau, E. Lifszyc, *Fizyka Statystyczna*, PWN, Warszawa 1959.  
 [28] K. Wentowska, *Acta Phys. Polon.*, **36**, 659 (1969).  
 [29] J. Kociński, *Mat. Jesiennej Szkoły Magnetyzmu*, IBJ 1969.  
 [30] J. Klamut, J. Sznajd, *Phys. Letters*, **31A**, 6 (1970).

*Elżbieta Kotlicka*

Instytut Fizyki  
Politechniki Warszawskiej

## Wpływ promieniowania na niektóre własności siarczanu trójglicyny

### Radiation Influence on Some Properties of Triglycine Sulphate

*Abstract:* A review is presented of investigations on the radiation influence on some properties of triglycine sulphate. There is given basic information about the structure and polarization mechanism in TGS. The influence of radiation on structure, thermal expansion coefficients, ferroelectric features including the magnitude and the shape of hysteresis loop, coercition field, domain structure and dielectric constant were shown. Besides, the annealing effects of the crystals after irradiation are presented.

Szerokie zastosowanie rentgenografii, elektronografii i neutronografii w badaniach dynamiki i struktury ciała stałego spowodowało zainteresowanie wpływem promieniowania na własności kryształów. Badania tego wpływu pozwalają stwierdzić, czy same metody badawcze nie wprowadzają istotnych zmian w badanych kryształach, a zatem czy wyniki otrzymane przy stosowaniu tych metod można przypisać kryształom nienaświetlonym. Z drugiej strony zmiany własności kryształów pod wpływem promieniowania mogą być celowo wykorzystywane.

Ferroelektryki wykazują silne anomalie szeregu własności fizycznych (np. stałej dielektrycznej, stałych sprężystości, współczynników piezoelektrycznych, współczynników elektro-optycznych). Pozwala to na wykorzystanie kryształów ferroelektrycznych w różnego typu przyrządach. Materiały o bardzo dużej stałej dielektrycznej służą do budowy wysoko-pojemnościowych kondensatorów, materiały o dużych współczynnikach piezoelektrycznych są stosowane jako przetworniki elektroakustyczne. Silna zależność stałej dielektrycznej od pola elektrycznego pozwala na wykorzystanie ferroelektryków we wzmacniaczach parametrycznych. Ferroelektryki w połączeniu z innymi materiałami mogą być stosowane jako elementy kontrolne lub pamięciowe. Połączenie ferroelektryka z półprzewodnikiem umożliwia budowę urządzenia, podobnego

do tranzystora polowego posiadającego pamięć, pozwalającego na ciągły odbiór informacji bez zmiany stanu pamięci.

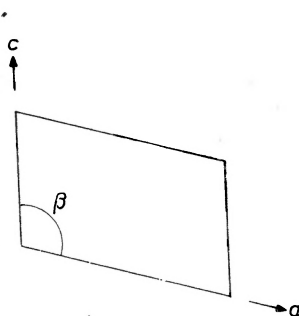
Niniejsza praca omawia wpływ promieniowania na niektóre własności TGS, jednego z bardziej interesujących ferroelektryków.

Własności ferroelektryczne siarczanu trójglicyny  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  zostały odkryte przez Matthiasa i współpracowników [1] w 1956 r. Temperatura Curie tego związku wynosi około  $49^\circ\text{C}$ , a więc jest on także ferroelektrykiem w temperaturze pokojowej. Łatwo może być otrzymywany w postaci dużych monokryształów [2-4].

### Wpływ promieniowania na strukturę i współczynniki rozszerzalności termicznej TGS

Struktura krystaliczna TGS została określona przez S. Hoshino i innych [5]. Kryształ TGS należy do układu jednoskośnego, w fazie ferroelektrycznej do przestrzennej grupy punktowej  $P2_1$ , a w fazie paraelektrycznej do grupy  $P2_1/m$ . Na komórkę elementarną przypadają dwie cząsteczki  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Zrozumienie struktury TGS jest łatwiejsze po przedyskutowaniu krystalograficzno-chemicznych własności molekuly glicyny,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . W najczęściej spotykanej postaci krystalicznej glicyny molekularne grupy jonowe przyjmują tak zwaną dwujonową strukturę, co zapisuje się zwykle w sposób  $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ , ażeby podkreślić równoczesne występowanie dodatnich i ujemnych ładunków w różnych punktach grupy molekularnej. Stwierdzono, że dwa atomy węgla i dwa atomy tlenu znajdują się w tej samej płaszczyźnie, a atom azotu poza nią. Nie jest to jedyna konfiguracja, jaką przyjmuje grupa glicyny w kryształach. Istnieje struktura, w której węgiel, tlen i azot leżą w tej samej płaszczyźnie.

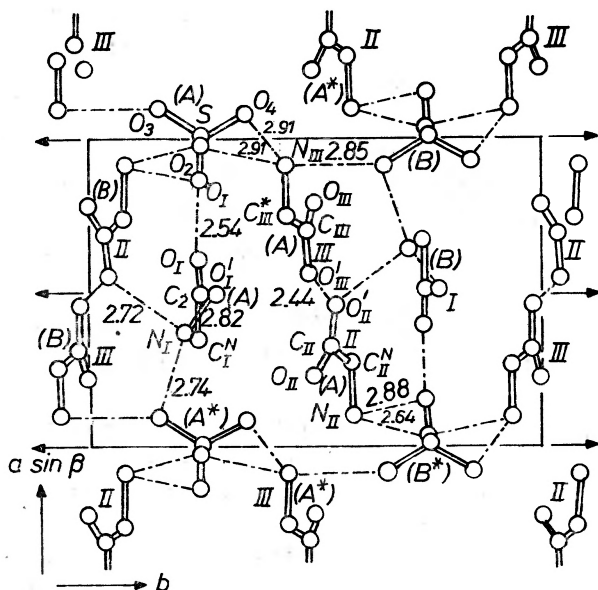


Rys. 1. Wymiary komórki elementarnej TGS.  $a = 9,417 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,643 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,735 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110^\circ 23'$  (wg S. Hoshino i in.)

Struktura TGS wskazuje, że z trzech grup glicyny, znajdujących się w cząsteczce (oznaczonych symbolem A na rys. 2), dwie są całkowicie płaskie (glicyna I i III), a jedna (glicyna II) jest częściowo płaska. Atom azotu w tej grupie jest przesunięty z płaszczyzny dwóch atomów węgla i tlenu tej samej grupy o  $0,27 \text{ \AA}$ . Ponadto, całkowicie płaskie grupy przyłączają wodory z kwasu siarkowego, a więc są to jony glicynowe, podczas gdy częściowo płaska grupa



glicyny tworzy układ dwujonowy. Z tego względu Hoshino i inni zaproponowali dla siarczanu glicyny nazwę dwuglicynowy siarczan glicyny i chemiczny zapis  $(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{SO}_4^{2-}$ . Molekularna płaszczyzna całkowicie



Rys. 2. Projekcja struktury siarczanu trójglicyny w kierunku osi  $c$  (wg S. Hoshino i in.)

płaskich jonów glicyny I tworzy kąt  $12,5^\circ$  z płaszczyzną  $b = 1/4$ . Płaszczyzna ta, jak i płaszczyzna  $b = 3/4$ , stają się płaszczyznami zwierciadlanymi powyżej temperatury Curie, co zostało wykazane przez Blinca i innych [6] z badań NMR.

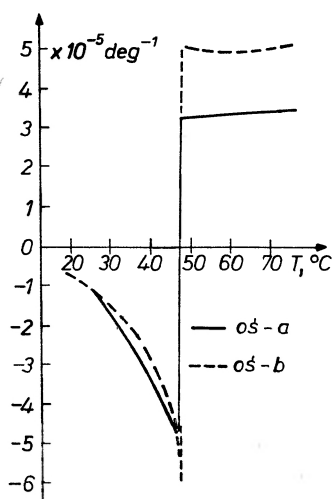
Dla jonów reszty kwasu siarkowego, dane z badań rentgenowskich wskazują na odstępstwo ich struktury od symetrii tetraedycznej w temperaturze pokojowej. Proponowany układ wiązań wodorowych został zaznaczony na rys. 2 liniami przerywanymi. Jedno krótkie wiązanie wodorowe zostało ujawnione metodą neutronograficzną [5] pomiędzy atomami  $\text{O}'_{\text{III}}(\text{A})$  i  $\text{O}'_{\text{II}}(\text{A})$ . W konfiguracji wykreślonej na rys. 2, zgodnie ze sformułowaniem Hoshino i in., proton znajduje się bliżej atomu  $\text{O}'_{\text{III}}(\text{A})$  całkowicie płaskiego jonu glicyny III. Z tego względu grupę glicyny III traktuje się jako jon glicynowy, a grupa glicyny II jest traktowana jako dwujonowa.

Molekularny mechanizm obrócenia polaryzacji w TGS przedstawia się następująco. Przejsie protonu z grupy III do grupy II wzdłuż krótkiego wiązania  $\text{O}'_{\text{III}}(\text{A})\text{--H--O}'_{\text{II}}(\text{A})$  powoduje zamianę poprzednich ról glicyny tych dwu grup. Oznacza to, że glicyna III staje się grupą dwujonową, a grupa II jodem glicyny. Atom azotu  $\text{N}_{\text{II}}(\text{A})$  przesuwa się na płaszczyznę pozostałych atomów, podczas gdy atom azotu  $\text{N}_{\text{III}}(\text{A})$  opuszcza płaszczyznę pozostałych atomów III grupy. Powoduje to zmianę pozycji jonu I przez układ wiązań wodorowych, łączących atomy azotu grup glicyny z atomami tlenu grupy kwasu siarkowego. Płaski

jon glicyny I, tworzący kąt  $12,5^\circ$  z płaszczyzną  $b = 1/4$  przechodzi do symetrycznego położenia związanego z tą samą płaszczyzną.

Szereg autorów [7-9] zajmowało się zmianami strukturalnymi kryształów TGS wywołanymi przez naświetlanie promieniowaniem  $\gamma$ . Otrzymane przez nich widma ESR dla napromieniowanych kryształów wskazują na tworzenie się pod wpływem promieniowania trzech rodzajów rodników. Ovenall i inni [7] wykazali, że jeden z tych rodników ma postać  $\text{NH}_3\text{CHCOO}^-$ . Trzy protony, otaczające atom azotu w tym rodniku, mają pozycje równoważne i zmieniają się miejscami z częstością większą niż  $10^7 \text{ s}^{-1}$ . Kato i Abe [8, 9] wykazali, że drugi z rodników ma postać  $\text{CH}_2\text{COO}^-$ . Formowanie się tego rodnika pod wpływem promieniowania  $\gamma$  polega na zerwaniu wiązania  $\text{C}_\text{N}-\text{N}$  ( $\text{C}_\text{N}$  oznacza atom węgla najbliższy atomowi azotu). Autorzy sugerują, że dwa protony w tym rodniku zmieniają się miejscami przez rotację grupy  $\text{CH}_2$  dookoła osi  $\text{C}-\text{C}_\text{N}$ .

Zależność temperaturowa parametrów sieci  $a$  i  $b$  była badana przez Yežková i in. [10] metodą rentgenografii kliszowej oraz przez Ganesana [11] metodą interferometryczną. Istotne różnice w otrzymanych przez tych autorów zależnościach temperaturowych współczynników rozszerzalności liniowej Ganesan tłumaczy wpływem promieniowania X na temperaturowe zmiany stałych sieci. W celu ustalenia tego wpływu Shibuya i Hoshino [12] przeprowadzili trzy rodzaje pomiarów współczynnika rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury. Zależność temperaturowa stałych sieci  $a$  i  $b$ , dla części próbek, została zmierzona za pomocą spektrometru licznikowego promieni X. Druga część próbek, przed umieszczeniem w spektrometrze, została naświetlona silną dawką promieniowania X, odpowiadającą w przybliżeniu dawce, jaką otrzymuje kryształ przy pomiarach kliszowych. Współczynniki rozszerzalności liniowej trzeciej grupy próbek zmierzono metodą dylatometryczną. Próbki te nie były napromieniowane.

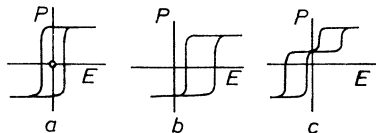


Rys. 3. Współczynniki rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury (wg I. Shibuya, S. Hoshino)

Na rys. 3 przedstawiono graficznie współczynniki rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury, wyznaczone przez Shibuya i Hoshino powyższymi metodami. Zależność temperaturowa współczynników rozszerzalności liniowej dla osi  $a$  kryształu jest identyczna z odpowiednią zależnością uzyskaną przez Yežkovą i in., a zależność dla osi  $b$  kryształu pokrywa się z wynikiem przedstawionym przez Ganesana. Uzyskane rezultaty wykazały brak zauważalnego wpływu promieniowania  $X$  na zależności temperaturowe stałych sieci. Wydaje się, że wniosek ten, przeczący sugestii Ganesana, wynika z zastosowania przez Shibuya i Hoshino dokładniejszych metod badawczych niż zastosowali Yežkova i jej współpracownicy oraz Ganesan.

### Wpływ napromieniowania kryształu na pętlę histerezy

Kryształ TGS, w fazie ferroelektrycznej, wykazuje histerezę w zależności polaryzacji kryształu od przyłożonego pola elektrycznego. Pętla histerezy jest prawie prostokątna (rys. 4a). W temperaturze pokojowej polaryzacja spontaniczna zmienia się od 0,2 do 3,3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , w zależności od sposobu hodowli kryształu i obszaru wzrostu [13]. Pole koercji w tej temperaturze wynosi 430 V/cm, dla pomiarów przy użyciu pola 1500 V/cm o częstotliwości 50 Hz [14].



Rys. 4a—krzywa histerezy TGS przed naświetlaniem. b—krzywa histerezy TGS po naświetlaniu jednodomenowego kryształu. c—krzywa histerezy po napromieniowaniu wielodomenowego kryształu TGS

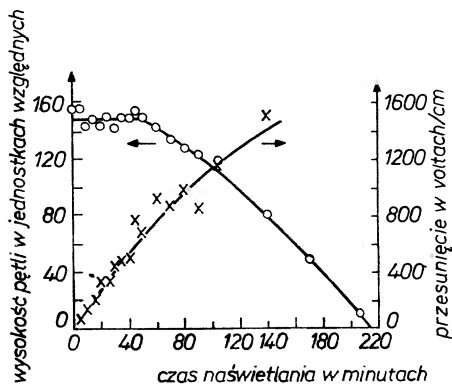
Chynoweth [15] badał wpływ naświetlania kryształu promieniami  $X$  i elektronami na kształt pętli histerezy i jej parametry. Otrzymał on następujące rezultaty dla płytek wyciętych prostopadłe do osi ferroelektrycznej kryształu.

Napromieniowanie, w temperaturze pokojowej, kryształu spolaryzowanego całkowicie w jednym kierunku (jednodomenowego) powoduje obniżenie polaryzacji, wzrost pola koercji oraz przesunięcie pętli histerezy (rys. 4b) w kierunku pola  $E$  z tym, że znak powstającego pola przesunięcia  $B$  jest przeciwny do znaku polaryzacji kryształu. Przesunięta pętla jest również w przybliżeniu prostokątna.

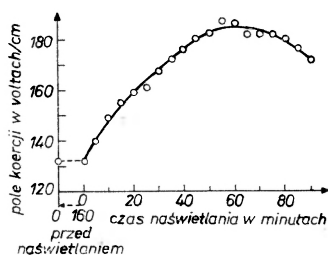
Napromieniowanie kryształu spolaryzowanego częściowo w dwu przeciwnych kierunkach powoduje rozszczepienie pętli histerezy na dwie, także prostokątne pętle (rys. 4c). Wielkość rozszczepienia zależy od dawki promieniowania. Kryształ, naświetlony w temperaturze wyższej od temperatury Curie, w temperaturze pokojowej wykazuje takie same zmiany w pętli histerezy co kryształ naświetlony w temperaturze pokojowej.

Wielkość otrzymanych efektów nie zależy od energii promieni  $X$  tylko od dawki całkowitej. Wyniki naświetleń 3 kV lampą rentgenowską po odpowiednio

dłuższym czasie ekspozycji są takie same jak dla lampy 35 kV. Na rys. 5 przedstawiono zmiany polaryzacji spontanicznej i pola przesunięcia w zależności od czasu naświetlania. Na rys. 6 przedstawiona jest ta sama zależność dla pola koercji. Ze względu na stałą geometrię naświetleń i stałość energii lampy, zależność od czasu naświetlania jest równoważna zależności od dawki,



Rys. 5. Zmiany pola przesunięcia i polaryzacji spontanicznej podczas napromieniowania 30 kV lampą rentgenowską (wg A. G. Chynoweth)



Rys. 6. Zmiany pola koercji podczas napromieniowania (wg A. G. Chynoweth)

jaką otrzymał kryształ. Naświetlanie kryształu małymi dawkami nie zmienia polaryzacji spontanicznej, dla większych dawek polaryzacja spontaniczna zaczyna spadać ze wzrostem dawki. Silne dawki promieniowania powodują całkowity zanik polaryzacji spontanicznej. W tym samym czasie pole koercji początkowo rośnie, osiągając wartość maksymalną, a następnie także maleje. Maksimum pola koercji przypada dla dawki, przy której następuje obniżenie polaryzacji spontanicznej. Przy odpowiednio dużej dawce kryształ nie wykazuje dłuższej pętli histerezy.

Efekty napromieniowania mogą być czasowo odwrócone przez wygrzewanie kryształu powyżej temperatury Curie oraz przez przyłożenie podczas naświetlania lub w czasie rzędu minut po naświetlaniu, zmiennego pola elektrycznego o natężeniu znacznie wyższym niż pole koercji. Jednakże, po krótkim okresie starzenia, kryształ znowu wykazuje własności uzyskane po napromieniowaniu.

Podobne wyniki badań pętli histerezy kryształów TGS napromieniowanych neutronami reaktorowymi otrzymał Fatuzzo [16].

Metody badania struktury domenowej TGS, takie jak metoda trawienia powierzchni kryształu woda [18] lub rozтворami różnych substancji [21, 22], metoda osadzania proszków [14, 19], metoda selektywnej krystalizacji antrochitonu na powierzchni badanego kryształu [23-25], pozwalają na ujawnienie struktury domenowej na powierzchni kryształu. Natomiast metody przedstawione przez Langa [26, 27], wykorzystujące penetrację wrażliwości promieniowania X, pozwalają na badanie niejednorodności, a wśród nich i ścian domen, Chynowetha i Feldmana.

Wydaje się, że podobny efekt tłumaczy zjawiska obserwowane przez pomiędzyorientacyjnymi domenami. Wydaje się, że podobny efekt tłumaczy zjawiska obserwowane przez powłoki tytanianu baru neutronami reaktorowymi wrażliwości bariera potencjału (zwiekszenie pola pętli histerezy) autorka wnioskuję, że w wyniku napromieniowania. Ze zwiekszenia pola koercji i ze wzrostu strat energii na przepalanie elektryczne kryształu, otrzymana Hilezer [20] dla  $BaTiO_3$  naswietlanego neutronami. Podobne rezultaty, dotyczące wpływu promieniowania na wrażliwość ferromagnetycznych kierunkach polaryzacji. Powodzenie badań struktury domenowej TGS, nie naswietlonych promieniami X, metodą [19] osadzania cienku ołowiu lub starki z koloidalnego roztworu heksanu. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że struktura domenowa kryształu przed i po napromieniowaniu jest taka sama. Jednakże, kryształy nie naswietlony zmienia swoją strukturę domenową po ogrzaniu go powyżej temperatury Curie i powtórny oziębieniu, natomiast kryształy napromienione wany zachowuje swoją strukturę domenową po wygrzaniu. O stabilizacji domen przez uszkodzenia radiacyjne świadczy także fakt, że rozszczepiona na dwie pętli krzywa histerezy zachowuje po wygrzaniu swój kształt. Nie zmienia się również stosunek pól obu pętli, który jest miarą stosunku objętości domen o przeciwnych kierunkach polaryzacji.

Podobne rezultaty, dotyczące wpływu promieniowania na wrażliwość ferromagnetycznych kierunkach polaryzacji. Powodzenie badań struktury domenowej TGS, nie naswietlonych promieniami X, metodą [19] osadzania cienku ołowiu lub starki z koloidalnego roztworu heksanu. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że struktura domenowa kryształu przed i po napromieniowaniu jest taka sama. Jednakże, kryształy nie naswietlony zmienia swoją strukturę domenową po ogrzaniu go powyżej temperatury Curie i powtórny oziębieniu, natomiast kryształy napromienione wany zachowuje swoją strukturę domenową po wygrzaniu. O stabilizacji domen przez uszkodzenia radiacyjne świadczy także fakt, że rozszczepiona na dwie pętli krzywa histerezy zachowuje po wygrzaniu swój kształt. Nie zmienia się również stosunek pól obu pętli, który jest miarą stosunku objętości domen o przeciwnych kierunkach polaryzacji.

## Wpływ promieniowania na strukturę domenową TGS

Z powyższych danych wynika, że napromieniowanie prowadzi do powstania jednorodności w kryształach. Taki stan wydaje się bardziej stabilny. Leonidova i inni [17] otrzymali i badali kryształy TGS, które nie napromienowane (napromienowane dawką neutronów  $10^4$  razy mniejszą niż dawka powodująca jednorodność sztuwną) wykazywały początkowe stadium podwójnej pętli histerezy. Były to kryształy z naturalną jednorodnością.

we wnętrzu kryształu. W metodach tych ściany domen oraz inne defekty struktury zostają ujawnione jako zaciemnienia na zdjęciu rentgenowskim kryształu.

Polcarova i inni [28] badali zmiany topografii Langa [27] pod wpływem niejednorodnego i jednorodnego naświetlania monokryształu TGS promieniami X. Niejednorodne napromieniowanie kryształu realizowali oni bądź przez użycie cylindrycznego kolimatora, bądź przez zasłonięcie części próbki grubą tantalową płytką. Zaobserwowali oni, że naświetlona, skolimowaną wiązką promieni X, część kryształu uwidacznia się w topografii Langa jako zaciemnienie, które rozpościera się daleko od napromieniowanego obszaru, co wskazuje na niejednorodne naruszenie sieci. Wynik naświetlania kryształu, częściowo przyśłoniętego płytką, jest widoczny jako zaciemnienie wzdłuż linii podziału naświetlonego i nienaświetlonego obszaru. Uzyskany za pomocą tej metody obraz struktury domenowej kryształu nie uległ zmianie, natomiast autorzy zaobserwowali zasadniczą różnicę w charakterze wytrawionej powierzchni, odpowiadającej domenom o tej samej polaryzacji, w naświetlonej i nienaświetlonej części próbki. Powierzchnia części naświetlonej po wytrawieniu jest dużo bardziej chropowata.

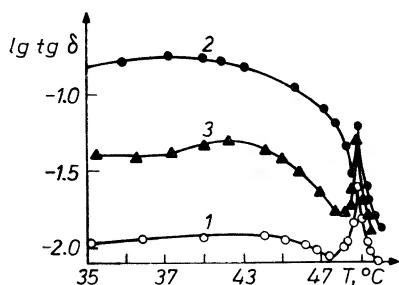
Z otrzymanych wyników autorzy wnioskują, że jednorodne napromieniowanie kryształu promieniami X powoduje jednorodne naruszenie struktury kryształu, co nie zostaje uwidocznione, gdyż kontrast powstaje tylko w miejscach niejednorodnego napromieniowania.

### Wpływ promieniowania na własności dielektryczne TGS

Burdadina i współpracownicy [29] badali wpływ promieniowania X i  $\gamma$  na zmiany stałej dielektrycznej  $\epsilon$  i tangensa kąta strat dielektrycznych  $\tan \delta$  od temperatury. Ze względu na to, że silny wpływ na temperaturowe zachowanie się tych parametrów mają warunki przygotowania próbki, pomiary zostały przeprowadzone dla tych kryształów, które wykazywały jednobiegunowość naturalną oraz dla tych samych kryształów po kilkugodzinnym wygrzaniu w temperaturach powyżej temperatury Curie. Badania strat dielektrycznych kryształu zostały wykonane w polu elektrycznym o natężeniu 1 V/cm i częstotści 1 kHz na płytkach, wyciętych prostopadle do osi ferroelektrycznej kryształu. Pomiary wykazały, że w przebiegu zależności temperaturowej tangensa kąta strat dielektrycznych (dla nienapromieniowanych, naturalnie jednobiegunowych kryształów TGS) występują ostre maksimum w temperaturze równej temperaturze Curie i szerokie, rozplywające się maksimum, dla temperatury około 40°C. Położenie tego drugiego maksimum zależy od obróbki termicznej próbki. Krzywa 1 na rys. 7 przedstawia zależność  $\delta(T)$  dla próbki wykazującej jednobiegunowość naturalną, krzywa 2 przedstawia tę samą zależność dla kryształu po wygrzaniu oraz krzywa 3 po pewnym czasie po wygrzaniu. Zniszczenie jednobiegunowości próbki przez wygrzanie powoduje znaczny wzrost strat

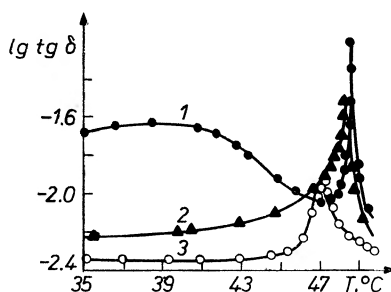
dielektrycznych w całym obszarze ferroelektrycznym kryształu i w temperaturze Curie. Stan wytworzony podczas wygrzewania jest niestabilny i stabilizuje się po pewnym okresie starzenia, straty dielektryczne maleją, nie osiągając jednak tak niskich wartości jak w przypadku gdy kryształ był jednobiegunowy (krzywa 3 na rys. 7).

Naświetlenie kryształu promieniami X i  $\gamma$  wywołało silne zmiany w zależnościach temperaturowych  $\epsilon$  i  $\text{tg } \delta$ . Pod wpływem napromieniowania, ze wzrostem dawki, wartość  $\text{tg } \delta(T)$  maleje w obszarze temperatur poniżej temperatury Curie. Szerokie, rozmyte maksimum znika już przy dawce około 1 kr, a wartość ostrego maksimum maleje i przesuwają się w stronę niższych temperatur (rys. 8).



Rys. 7.

Rys. 7. Zależność temperaturowa  $\text{tg } \delta$  kryształu TGS przy  $E_{\sim} = 1 \text{ V/cm}$ ; 1 — przed wygrzaniem, 2 — natychmiast po wygrzaniu, 3 — po 12 dniach po wygrzaniu (wg N. A. Burdanina i in.)



Rys. 8.

Rys. 8. Wpływ promieniowania  $\gamma$  na zależność temperaturowe  $\text{tg } \delta$  naturalnie jednobiegunowej próbki TGS przy  $E_{\sim} = 1 \text{ V/cm}$ ; 1 —  $D = 0$ , 2 —  $D = 50$ , 3 —  $D = 200 \text{ kr}$  (wg N. A. Burdanina i in.)

Uzyskane przez autorów temperaturowe zależności strat dielektrycznych kryształu napromieniowanego nie zmieniły się po wygrzaniu próbki w temperaturze wyższej od temperatury Curie oraz z upływem czasu po wygrzaniu czy też naświetlaniu. Wyniki te sugerują, że naświetlanie kryształu prowadzi do jego stabilnej jednobiegunowości. Widać, że przebieg zależności temperaturowej strat dielektrycznych zbliża się w miarę wzrostu dawki do przebiegu obserwowanego dla kryształów o jednobiegunowości naturalnej.

Przedstawiony przegląd badań naświetlonych kryształów TGS promieniami X,  $\gamma$ , neutronami lub elektronami w porównaniu z badaniami kryształów nie-napromieniowanych ujawnia silnie zaburzające działanie wzmiankowanych rodzajów promieniowania na własności kryształu (w szczególności na strukturę chemiczną, strukturę domenową, własności elektryczne i ich temperaturowe zależności). Uświadomienie sobie zaburzającego wpływu promieniowania na własności kryształu skłania do większej ostrożności w przypisywaniu kryształom nienaświetlonym niektórych ich własności ujawnionych za pomocą metod wykorzystujących promieniowanie. Zarysowuje się też problem czy przez napromieniowanie kryształów nie udałoby się modyfikować tych własności zgodnie z postulatami techniki.

## Literatura

- [1] B. T. Matthias, C. E. Miller, J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **104**, 849 (1956).
- [2] V. P. Konstantinova, I. M. Silvestrova, K. S. Aleksandrov, *Kristallografija*, **4**, 69 (1959).
- [3] R. Nitsche, *Helv. Phys. Acta*, **31**, 306 (1959).
- [4] A. M. Mielnikova, *Kristallografija*, **14**, 548 (1969).
- [5] S. Hoshino, Y. Okaya, R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, **115**, 323 (1959).
- [6] R. Blinc, M. Pinter, I. Zupanic, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 405 (1967).
- [7] D. W. Ovenal, K. A. Muller, *Helv. Phys. Acta*, **34**, 786 (1961).
- [8] T. Kato, R. Abe, *J. Phys. Soc. Japan*, **26**, 948 (1969).
- [9] T. Kato, R. Abe, I. Suzuki, *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, 123 (1970).
- [10] Z. I. Yežkova, G. S. Ždanov, M. M. Umanskii, *Kristallografija*, **4**, 249 (1959).
- [11] S. Ganesan, *Acta Cryst.*, **15**, 81 (1962).
- [12] I. Shibuya, S. Hoshino, *Japan. J. Appl. Phys.*, **1**, 249 (1962).
- [13] Y. Furuhashi, *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, 125 (1970).
- [14] F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric crystals*, rozdz. II, Oxford 1962.
- [15] A. G. Chynoweth, *Phys. Rev.*, **113**, 159 (1959).
- [16] E. Fattuzzo, W. J. Merz, *Selected Topics in Solid State Physics*, Vol. VII, Amsterdam 1967.
- [17] G. G. Leonidova, W. N. Buzin, R. A. Alichanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **196**, 335 (1971).
- [18] A. G. Chynoweth, W. L. Feldman, *J. Phys. Chem. Solids*, **15**, 225 (1960).
- [19] G. L. Pearson, W. L. Feldman, *J. Phys. Chem. Solids*, **9**, 28 (1959).
- [20] B. Hilczer, *Pozn. Tow. Przyj. Nauk, Wydz. Mat.-Fiz. Prace Komisji Mat.-Przyrod.*, **9**, zesz. 3 (1965).
- [21] V. P. Konstantinova, V. F. Miuskov, V. M. Maksimov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, **33**, 371 (1969).
- [22] H. Toyoda, *J. Phys. Soc. Japan*, **14**, 376 (1959).
- [23] S. A. Kobzarieva, G. I. Distler, V. P. Konstantinova, *Kristallografija*, **15**, 510 (1970).
- [24] G. I. Distler, V. P. Vlasov, *Fiz. Tverdogo Tela*, **11**, 2226 (1969).
- [25] G. I. Distler, S. A. Kobzarieva, *Fiz. Tverdogo Tela*, **13**, 2817 (1971).
- [26] A. R. Lang, *Acta Metallurgica*, **5**, 358 (1957).
- [27] A. R. Lang, *Acta Cryst.*, **12**, 249 (1959).
- [28] M. Polcarova, J. Bradler, J. Janta, *Phys. Status Solidi (a)*, **2**, K 137 (1970).
- [29] N. A. Burdanina, Ju. S. Zolototrubov, L. N. Kamyševa, O. K. Žukov, A. N. Kovalenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, **35**, 1943 (1971).



*Stanisław Urban*

**Instytut Fizyki  
Uniwersytetu Jagiellońskiego  
Kraków**

## Plastyczne kryształy

### Plastic Crystals

*Abstract:* This paper is a review of the properties of so-called plastic crystals — *i.e.* substances which possess an orientational freedom of molecules in solid state.

### 1. Wstęp

Do roku 1924 siatkę krystaliczną traktowano jako sztywną budowę złożoną z umieszczonych w węzłach sieci atomów lub molekuł, które wykonują drgania wokół swoich położeń równowagi. Dopiero odkrycie przez Simona [6] przejścia wyższego rzędu w cieple właściwym chlorku amonu, interpretowanego jako efekt uruchomienia rotacji jonu amonowego, zasadniczo zmieniło pogląd na zachowanie się molekuł w kryształach. W latach następnych istnienie ruchów rotacyjnych molekuł w pewnym zakresie temperatur fazy stałej stwierdzono w wielu związkach organicznych i nieorganicznych przy pomocy różnych metod eksperymentalnych. Cały szereg faktów świadczy o tym, że kryształy, w których molekuły mają swobodę orientacji, tworzą fazę substancji całkowicie różniącą się od zwykłych kryształów. Ze względu na swe własności zostały one nazwane kryształami plastycznymi albo kryształami z fazą rotacyjną.

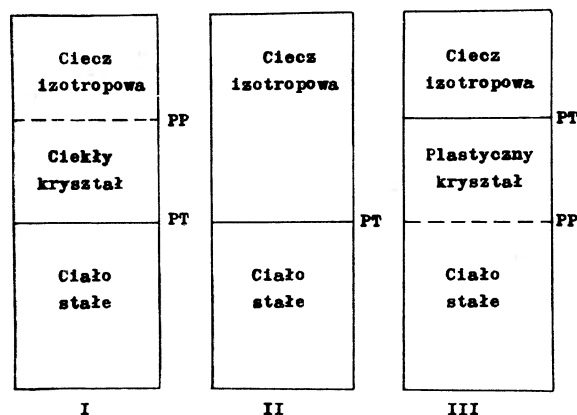
Niniejszy artykuł stawia sobie za cel przedstawienie szeregu własności i stanu badań tej szczególnej fazy w kryształach molekularnych.

### 2. Dualizm procesu topnienia

W wielu kryształach grupy atomów, powiązane między sobą silnymi wiązaniami kowalencyjnymi, zachowują się podobnie do sztywnych ciał i wykonują przeciw słabym siłom typu van der Waalsa oscylacje lub libracje o amplitudach

dość dużych w porównaniu z ruchami wewnątrzcząsteczkowymi [2]. Ze wzrostem temperatury ruchy termiczne zwiększają amplitudę oscylacji i libracji. Dla sieci kubicznych metali [3] stwierdzono, że gdy amplituda oscylacji osiągnie pewną część międzyatomowej odległości ( $\sim 0,2$ ), następuje topnienie; podobnie gdy amplituda kątowa libracji molekuł dookoła osi lub punktu osiągnie pewną krytyczną wartość, molekuly stają się albo orientacyjnie nieuporządkowane, albo rotują i kryształ doznaje przejścia fazowego. Topnienie następuje wtedy, gdy wszystkie molekuly uzyskają dostateczną energię termiczną do pokonania bariery energetycznej utrzymującej je w sieci krystalicznej. Równocześnie zwiększona energia termiczna i towarzysząca zwykle topnieniu rozszerzalność pozwala im rotować wokół przypadkowych osi. Czyli normalne topnienie wymaga spełnienia dwu warunków: dostatecznej energii dla oswobodzenia translacyjnych stopni swobody oraz dostatecznej przestrzeni (i energii) pozwalającej molekułom rotować.

Dla zdecydowanej większości kryształów oba te procesy rozpoczynają się w tej samej temperaturze. Istnieją jednakże substancje, przeważnie organiczne, gdzie jeden z procesów jest znacznie bardziej faworyzowany w porównaniu z drugim. I tak dla pewnej grupy związków organicznych o wydłużonych i sztywnych molekułach trzeba dość dużej przestrzeni, aby mogły swobodnie rotować; przestrzeni tej nie uzyskują one bezpośrednio po stopieniu, ale w temperaturze znacznie wyższej. Substancje te pomiędzy punktem topnienia i tzw. punktem klarowności, w którym ciecz staje się izotropowa, tworzą fazę ciekło-krystaliczną [4].



Rys. 1. Diagramy przejść fazowych dla substancji: I — ciekło-krystalicznych, II — normalnych, III — plastyczno-krystalicznych (*PP* — punkt przejścia fazowego, *PT* — punkt topnienia)

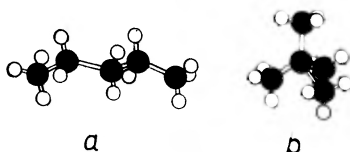
Odwrotna sytuacja występuje dla związków zbudowanych z molekuł o kształcie zbliżonym do kulistego (globularnych). Bariera hamująca rotację tych molekuł w kryształach jest znacznie mniejsza od bariery hamującej ruchy translacyjne. Dlatego też uruchomienie swobody rotacji następuje dla tych molekuł w temperaturach niekiedy znacznie niższych od temperatury właściwego to-

pnienia. Można tu więc mówić o cieczo-podobnych ciałach stałych. Fazę stałą pomiędzy temperaturą, w której następuje uruchomienie rotacji molekuł (punkt przejścia) a temperaturą topnienia przyjęto za Timmermansem [1] nazywać fazą plastyczno-kryształiczną.

Ten dualizm procesu topnienia ilustruje diagram przedstawiony na rys. 1 (niekiedy w obrębie fazy plastyczno-kryształicznej istnieją dwa, a nawet trzy przejścia fazowe, np.  $H_2S$ ,  $(CH_3)_3CSH$ ) [17, 19].

### 3. Własności plastycznych kryształów

Z faktu wcześniejszego uruchomienia rotacji molekuł w kryształach wynika szereg konsekwencji. Plastyczne kryształy przy topnieniu zmieniają swą objętość tylko nieznacznie (ok. paru procent), podczas gdy normalne kryształy znacznie więcej (rzędu kilkunastu procent) [8]. Dalej, entropia topnienia związków o sferycznym kształcie molekuł jest rzędu stałej gazowej  $R$ , natomiast związki o mniej symetrycznych molekułach wykazują  $\Delta S$  kilka razy większe. Wartość  $\Delta S < 5$  j.e. (cal/mol·stop) przyjęta była przez Timmermansa jako kryterium istnienia fazy plastycznej w kryształach [1] (jest to jednak kryterium niezbyt precyzyjne). Ponieważ wielkość zmiany entropii wskazuje na różnicę w stopniu uporządkowania dwu sąsiednich faz,  $\Delta S \approx R$  oznacza, iż przy topnieniu uruchomione zostają tylko środki ciężkości molekuł. Dalszą konsekwencją jest wysoka temperatura topnienia tych globularnych związków w porównaniu z temperaturą topnienia mniej symetrycznych homologów oraz wąski zakres temperatur fazy ciekłej [7] (nadfluorocykloheksan  $C_6F_{12}$  np. topi się w  $+51^\circ C$ , a wrze w  $+52^\circ C$  [8]).



Rys. 2. Struktura molekuł: a — *n*-pentanu, b — neopentanu

Jaskrawym przykładem różnic pomiędzy własnościami dwu różnych substancji zbudowanych z takich samych atomów jest pentan. Podczas gdy *n*-pentan  $CH_3(CH_2)_3CH_3$  o podłużnych molekułach (rys. 2) topi się w  $-140^\circ C$  ( $\Delta S = 14$  j.e.) i wrze w  $+36^\circ C$ , jego homolog o globularnej budowie neopentan  $(CH_3)_4C$  topi się w  $-16^\circ C$ , a wrze w  $+10^\circ C$  [7]. Ten ostatni w temperaturze  $-142^\circ C$  doznaje natomiast przejścia fazowego połączonego z uruchomieniem rotacji molekularnej [22, 14] i zmianą entropii  $\Delta S = 4,40$  j.e., wyższą od entropii topnienia ( $\Delta S = 3,03$  j.e.).

Dzięki wysokim temperaturom topnienia obserwuje się wysokie ciśnienie pary nasyconej w plastycznych kryształach. Wiele z nich sublimuje pod normalnym ciśnieniem przed osiągnięciem temperatury topnienia (np. kamfora,  $C_2Cl_6$ ) [1, 5].

Do tej pory istnienie rotacji molekuł w fazie stałej stwierdzono w ponad stu związkach organicznych i nieorganicznych (Aston w [5], [2, 17]). Większość z nich była poddana różnego typu badaniom fizyko-chemicznym, a niektóre również badaniom własności mechanicznych.

#### 4. Płynność plastycznych kryształów

Kryształy z fazą rotacyjną wykazują zadziwiające własności mechaniczne — ulegają mianowicie bardzo łatwo wszelkiego typu deformacjom. Stąd też wywodzi się ich nazwa — plastyczne kryształy.

Wprawdzie istnieje wiele substancji plastycznych, takich jak woski, parafiny czy szkła organiczne, ale są to wszystko ciała bezpostaciowe. Natomiast omawiane tutaj substancje posiadają określoną strukturę krystaliczną i określony punkt topnienia. Jednym z powszechniej znanych plastycznych kryształów jest kamfora. Gdy przekroimy nożem blok kamfory, stwierdzimy, że jest ona miękka i woskowata. Pewne z plastycznych kryształów, jak np. nadfluorocykloheksan, są tak miękkie, że w pokojowej temperaturze płyną powoli pod wpływem własnego ciężaru [8].

Bardzo interesujące rezultaty badania plastyczności tych niezwykłych substancji uzyskał Michils [9]. Posłużył się on metodą przepychania badanych ciał pod ciśnieniem przez otwór. Wyniki jego pomiarów zestawione są w tablicy 1. W drugiej kolumnie pokazane są entropie topnienia, w trzeciej i czwartej struktury krystaliczne odpowiednio fazy wysoko- i niskotemperaturowej. Kolumny piąta i szósta zawierają wielkości ciśnienia początku płynięcia kryształów kilka stopni odpowiednio powyżej i poniżej punktu przejścia fazowego uruchamiającego rotację molekuł.

Rzut oka na tablicę pozwala stwierdzić, że dla substancji o entropii topnienia  $\Delta S < 5$  j.e. ciśnienia na zapoczątkowanie płynięcia przez otwór są w fazie

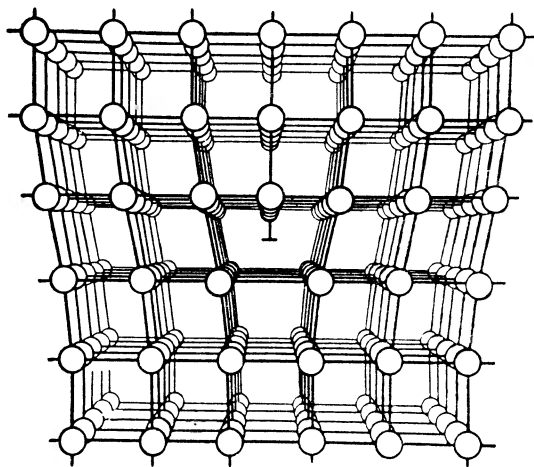
Tablica 1

Porównanie płynności plastycznych i nieplastycznych kryształów organicznych

Substancja	Q/T cal/mol stop.	Struktura krystaliczna		P (kg/cm <sup>2</sup> )	
		Faza I	Faza II	Faza I	Faza II
CBr <sub>4</sub>	2,4	kubiczna	jednoskośna	247	1500
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	4,3	kubiczna	trójskośna	250	3600
<i>d</i> -kamfora	2,8	kubiczna	rombowa	247	454
<i>d</i> -borneol	4,1	—	—	240	864
bezwodnik kamforowy	4,0	—	rombowa	760	1500
<i>d</i> -bromokamfora- $\alpha$	27,6	kubiczna	jednoskośna	1960	—
naftalen	13,3	jednoskośna	—	2240	—
sześciometylobenzen	11,0	trójskośna	—	2800	—
1,4-dwuchlorobenzen	13,4	jednoskośna I	jednoskośna II	740	1150
dotriakontan CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>30</sub> CH <sub>3</sub>	55,7	rombowa	—	1200	—
kwas stearynowy	39	jednoskośna	jednoskośna	1120	—

plastyczno-krystalicznej bardzo małe i co najmniej dwa razy mniejsze od ciśnień dla fazy niskotemperaturowej. Zwraca uwagę rekordowy stosunek ciśnień dla  $C_2Cl_6$ . Natomiast dla 1,4-dwuchlorobenzenu, którego entropia topnienia jest duża i który w związku z tym nie posiada fazy plastycznej, różnica ciśnień dwu sąsiednich faz jest niewielka. Jeśli wysokotemperaturowa faza charakteryzuje się znacznie podwyższoną płynnością, to posiada ona symetrię kubiczną; jeśli jednak wymaga ona w przybliżeniu takiego samego ciśnienia co i niskotemperaturowa, wtedy ta pierwsza posiada znacznie niższą symetrię niż kubiczna. W tych przypadkach entropia topnienia znacznie przewyższa 5 j.e. Jedynym wyjątkiem jest *d*-bromokamfora- $\alpha$ , ale ciśnienie dla fazy I jest bardzo wysokie.

Zaobserwowano bardzo istotny wpływ plastyczności na szybkość wzrostu kryształów. Bradley i Drury [10] stwierdzili, że szybkość wzrostu kubicznej fazy  $CBr_4$ , istniejącej powyżej przejścia fazowego, jest dziesięć razy mniejsza od szybkości wzrostu niskotemperaturowej fazy jednoskośnej dla takiego samego przesylenia roztworu. Efekt ten autorzy tłumaczą zależnością stopnia wzrostu kryształu od dyslokacji (rys. 3). Dla fazy jednoskośnej naprężenia



Rys. 3. Przykład dyslokacji brzegowej

przy wzroście kryształu są osłabiane dużymi dyslokacjami, podczas gdy w plastycznej kubicznej fazie naprężenia neutralizują się plastyczną płynnością, powodującą rozszczepienia większych dyslokacji na szereg mniejszych. W efekcie następuje znaczne zredukowanie szybkości wzrostu wysokotemperaturowej fazy kryształu  $CBr$ .

## 5. Badania rentgenograficzne

Przy badaniu struktury krystalicznej ciał najczęściej stwierdza się, że kryształy nie są idealne. Powodem tego jest szereg różnego rodzaju defektów siatki, takich jak zanieczyszczenia, luki i dyslokacje. Do tych wszystkich

## Struktury krystaliczne niektórych kryształów plastycznych

Substancja	Struktura krystaliczna	Liczba molekuł w kom. elem.	Stała siatki w Å
<b>Molekuły tetraedryczne</b>			
$\text{CCl}_4$	fcc	4	8,34
$\text{CBr}_4$	$T_h^2(\text{Pa}\bar{3})$ lub $T_d^2(\text{P}\bar{4}3\text{m})$	8	11,34
$\text{CJ}_4$	$O_h^2, T_d^2$ lub $O$	1	5,67
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	$O_h^2(\text{Fd}\bar{3}\text{m})$	1	9,14
$\text{C}(\text{SCH}_3)_4$	bcc	2	11,25
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	fcc	4	8,15
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	fcc	4	8,40
$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$	fcc	4	8,70
$\text{C}(\text{NO}_2)_4$	$T_d^2(\text{I}\bar{4}3\text{m})$	4	8,82
$\text{SiF}_4$	$T_d^2(\text{I}\bar{4}3\text{m})$	2	7,08
$\text{SiJ}_4$	$T_h^2(\text{Pa}\bar{3})$	2	5,41
		8	11,99
<b>Molekuły oktaedryczne</b>			
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$	$O_h^2(\text{Im}\bar{3}\text{m})$	2	7,43
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	bcc	2	7,69
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$	bcc	2	7,38
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	bcc	2	7,62
$(\text{CH}_3)_2\text{ClC}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	bcc	2	7,58
$(\text{CH}_3)_2\text{ClC}-\text{CCl}_3$	bcc	2	7,4
$\text{Br}_3\text{C}-\text{CBr}_3$	bcc	2	—
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	bcc	2	8,47
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$	$O_h^2(\text{Fm}\bar{3}\text{m})$	4	8,82
<b>Molekuły cykliczne</b>			
Cykllobutan	bcc	2	6,06
Cyklopentan	Heksagonalna	2	5,83
			9,35
Cykloheksan	fcc	4	8,76
Tiocykloheksan	fcc	4	8,69
Cykloheksanol	$O_h^2(\text{Fm}\bar{3}\text{m})$	4	8,83
Cykloheksanon	fcc	4	8,61
Chlorocykloheksan	bcc	—	9,05
Cykloheptatrien	Kubiczna	8	10,6
<b>Molekuły terpenowe</b>			
Chinuklidyna	fcc	4	8,977
sym-Trójcyklodekan	$T_d^2(\text{F}\bar{4}3\text{m})$	4	9,426
d1-Kamfora	fcc	4	10,1
d1-Kamfen	bcc	2	8,00
Borneol	fcc	4	10,25
Chlorek bornylu	fcc	4	10,39

Typy siatek: fcc — kubiczna płasko-centrowana, bcc — kubiczna przestrzennie-centrowana.

przyczyn statycznych dochodzą ponadto efekty związane z ruchami termicznymi centrów rozpraszających promienie X, powodujące nieokreśloność pozycji atomów lub grup molekularnych wokół średniego położenia w siatce. W związku z tym natężenie  $I$  rozproszonej wiązki jest zmniejszone w stosunku do natężenia  $I_R$ , które byłoby w przypadku nieruchomych atomów, o czynnik Debye'a [2]:

$$I = I_R \exp\left(\frac{-B \sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right),$$

gdzie  $B = 8\pi^2 \overline{u^2}$ , a  $\overline{u^2}$  jest średnim kwadratem amplitudy drgań w kierunku prostopadłym do płaszczyzny refleksu.

Ponieważ równanie to zależy od kwadratu sinusa kąta rozproszenia  $\Theta$ , należy oczekiwać szybkiego zaniku refleksów przy większych kątach rozproszenia. W plastycznych kryształach, w których molekuly posiadają dużą swobodę orientacyjną, efekt ten jest szczególnie silny. Obserwuje się na ogół zaledwie kilka refleksów występujących na silnym tle pochodzącym od niespójnego rozpraszania promieniowania na ruchomych atomach [2].

Tablica 2 wzięta z pracy Dunninga [2] zawiera dane o strukturach krystalicznych, liczbach molekuly w komórce elementarnej i stałe siatki dla szeregu związków organicznych w fazie plastycznej. W niektórych plastycznych kryształach symetria statycznej molekuly nie zgadza się z symetrią siatki. Na przykład chlorek *t*-butylu  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  tworzy w fazie plastycznej płasko centrowaną siatkę kubiczną z jedną molekulą na węzeł siatki. Ponieważ stacjonarna molekula posiada tylko trójkrotną oś symetrii, należy przyjąć, iż dwukrotną oś, potrzebną molekule w węzle siatki, uzyskuje ona dzięki rotacji wokół punktu na wiązaniu C-Cl [2].

Liczba refleksów i ich względne natężenia nie pozwalają na stwierdzenie czy molekuly rotują swobodnie, czy też istnieje w tych kryształach orientacyjny nieporządek. Badania dielektryczne i magnetycznego rezonansu jądrowego na przykład wykazują jednoznacznie, że molekuly wykonują rotację hamowaną

Tablica 3

Porównanie odległości między centrami molekuly w sieci krystalicznej i średnicy rotujących molekuly dla niektórych plastycznych kryształów

Substancja	$d_{\text{kryst}}$ w Å	$D_{\text{max}}$ w Å	Forma molekuly
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	5,94	7,5	sferyczna
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	6,20	7,5	sferyczna
Cykllobutan	5,25	6,22	płaska
		5,1	wygięta
Cyklopentan	5,83	6,61	płaska
Cykloheksan	6,19	6,59	wanna
Cykloheksanol	6,24	7,01	wanna z masztem
Chinuklidyna	6,35	7,22	sferyczna
Adamantan	6,68	7,55	sferyczna
d1-Kamfora	7,14	8,45	sferyczna

przez stosunkowo niewysokie bariery energetyczne. Zachodzi więc pytanie czy parametry siatki są na tyle duże, by na taką rotację pozwalać. Wiąże się z tym warunki geometryczne, a mianowicie molekuly przy obrocie nie mogą przeszkadzać jedna drugiej. W tablicy 3 [2] znajduje się porównanie wartości  $d_{\text{kryst}}$  — odległości między centrami molekuł w siatce z  $D_{\text{max}}$  — przybliżoną średnicą rotującej molekuly. W każdym przypadku wybierano taki kształt molekuly, aby  $D_{\text{max}}$  było najmniejsze. Widać wyraźnie, że w ani jednym przypadku w kryształach nie ma dostatecznej (średnio) przestrzeni dla względnej swobody rotacji molekuł. W tej sytuacji każdy obrót w kryształach może się odbywać tylko na skutek pewnej kooperacji.

## 6. Rotacja molekularna w plastycznych kryształach

Pomiary termodynamiczne, a w szczególności mała zmiana entropii topnienia kryształów z fazą plastyczną, wskazują na duże podobieństwo energetyczne tej fazy ciała stałego do cieczy. Uwidacznia się ono również przy porównywaniu wyników pomiarów wykonanych metodami bardziej czułymi na dynamikę molekularną. Na przykład widma absorpcyjne w dalekiej podczerwieni [15] oraz widma uzyskane przy rozpraszaniu powolnych neutronów na substancjach wodorowych [16] są praktycznie identyczne po obu stronach punktu topnienia. Pomiary przenikalności dielektrycznej dipolowych substancji [11], a także magnetyczny rezonans jądrowy [18] oraz quasi-elastyczne rozpraszanie powolnych neutronów [14] pozwalają na ilościowy opis ruchów molekularnych w kryształach.

Ogólnie można stwierdzić, iż molekuly w fazie plastyczno-kryształicznej rotują, przeskakując z jednego położenia równowagi do drugiego ponad barierą potencjalną. Czas przeskoku (rzędu  $10^{-12}$ - $10^{-13}$  sek) jest znacznie krótszy od czasu oczekiwania molekuly w jamie potencjalnej na wzbudzenie termiczne, które wyprowadza ją do sąsiedniej jamy [12]. Globularna budowa molekuł oraz wysoka symetria siatki kryształicznej tej fazy powodują, iż bariery hamujące rotację molekularną są niskie, podobnie jak dla rotacji w fazie ciekłej (rzędu paru kcal/mol). Ponadto pomiary magnetycznego rezonansu jądrowego wykazały istnienie w większości plastycznych kryształów samodyfuzji molekuł, szczególnie w pobliżu punktu topnienia [18].

## 7. Mechanizm plastyczności kryształów

Przedstawione wyżej własności kryształów z fazą rotacyjną oraz wyniki wielu różnych eksperymentów sugerowały, iż łatwość plastycznych deformacji tych ciał należy łączyć z istnieniem w nich zarówno dużej swobody orientacyjnej molekuł, jak i z defektami sieci kryształicznej. Oba te zjawiska wiążą się bowiem z obserwowaną samodyfuzją molekuł w plastycznych kryształach. W roku 1961 Pople i Karasz [20] opublikowali teorię, rozwiniętą następnie



przez Amzela i Becka [21], w której podstawowym parametrem jest stosunek energii aktywacji dla samodyfuzji molekuł do energii aktywacji dla rotacji molekularnej w kryształach. Teoria ta przewiduje wiele własności plastycznych kryształów, jak np. wysokie temperatury topnienia, małe zmiany objętości przy topnieniu, niską entropię topnienia.

Dunning sugerował, iż plastyczne deformacje (pełzanie) organicznych ciał stałych mają takie samo źródło jak w metalach w pobliżu punktu topnienia [2]. Jeśli jest tak rzeczywiście, to szybkość pełzania winna być kontrolowana przez samodyfuzję luk sieciowych (dyslokacji) i energie aktywacji dla obu tych procesów winne być jednakowe. Dla sprawdzenia tej sugestii Sherwood i inni [23-26] wykonali pomiary szybkości samodyfuzji molekuł i szybkości pełzania dla szeregu kryształów organicznych.

Współczynnik samodyfuzji w funkcji temperatury mierzono metodą atomów znaczących (węgiel 14) [23] i korzystając z zależności  $D = D_0 \exp(E_d/RT)$  wyliczano energię aktywacji dla samodyfuzji ( $R$  — stała gazowa,  $T$  — temperatura w °K). Do pomiarów szybkości pełzania zastosowano następującą metodę [24]: na monokryształ badanej substancji umieszczony w kriostacie nakładano ciężarki i mierzono zmianę jego wysokości w funkcji czasu. Po początkowym krótkim okresie, w którym następowało utwardzanie kryształu i mnożenie defektów, szybkość pełzania stawała się liniowa w czasie. Ten drugi proces można opisać równaniem:

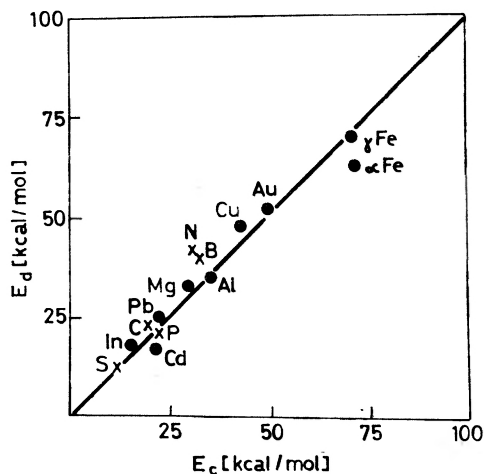
$$\dot{\varepsilon} = \left( \frac{A \sigma^n}{T} \right) \exp(E_c/RT),$$

gdzie  $\dot{\varepsilon} = (dh/h_0)/dt$  jest szybkością pełzania,  $\sigma$  — przyłożonym ciśnieniem,  $E_c$  — energią aktywacji dla procesu pełzania,  $A$  i  $n$  są stałymi.  $h_0$  i  $h$  są wysokościami kryształu odpowiednio dla  $t = 0$  i  $t$ .

Dla metali znane są dwa mechanizmy pełzania. W pierwszym zakłada się, że proces ten zachodzi przez migrację luk sieciowych przez ziarna w kryształach pod działaniem przyłożonego ciśnienia (mechanizm lukowy). W tych warunkach płynięcie ciała stałego miałoby niutonowski charakter i w konsekwencji  $\dot{\varepsilon} \sim \sigma$  oraz  $n = 1$ . Drugi mechanizm opiera się na koncepcji wznoszenia się dyslokacji brzegowych (rys. 3 — wypychanie „ślepej“ płaszczyzny na zewnątrz) w kryształach przez migrację luk sieciowych wzdłuż płaszczyzn dyslokacji ku brzegom. Istnieje teoretyczne opracowanie tego mechanizmu, przewidujące  $n \approx 4,5$  [13].

Mechanizm lukowy stwierdzono jedynie dla kilku metali o małych rozmiarach ziaren, w pobliżu temperatury topnienia. Drugi mechanizm rozciąga się natomiast na znacznie szerszy zakres temperatur. Eksperymentalne dane dla kilku kryształów organicznych (tablica 4) [24, 25] dają na  $n$  wartości ok. 4-6 oraz równoważność pomiędzy energią aktywacji dla dyfuzji i pełzania, co zdecydowanie przemawia za drugim mechanizmem pełzania plastycznych kryształów. Ponadto zestawienie wyników pomiarów dla plastycznych i nieplastycznych (dwufenyl, naftalen) związków organicznych oraz metali wskazuje, że mechanizm ten jest wspólny dla wszystkich ciał (rys. 4).

Warto na koniec podkreślić, iż pomiary szybkości pełzania są jakościowo zgodne z pomiarami Michilsa. Mianowicie, dla uzyskania takiej samej szybkości pełzania w względnie takich samych temperaturach (odnośnie do punktu topnienia), dla organicznych „kruchych“ ciał stałych trzeba było używać ciśnień ok. 10 razy większych niż dla kryształów z fazą rotacyjną (dla metali ponad 100 razy większych).



Rys. 4. Porównanie energii aktywacji dla procesów samodyfuzji  $E_d$  i pełzania  $E_c$  dla metali (●) i związków organicznych (×): B — dwufenyl, C — kamfen, N — naftalen, P — kwas piwalowy, S — sukcynonitryl  $\text{NC}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CN}$

Tablica 4

Porównanie energii aktywacji dla procesów samodyfuzji molekuł oraz pełzania plastycznych i nieplastycznych związków organicznych

Substancja	$E_d$ kcal/mol	$E_c$ kcal/mol	$n$
Związki plastyczne			
Kwas piwalowy $(\text{CH}_3)_2\text{CCOOH}$	$21,8 \pm 0,1$	$22,4 \pm 0,7$	4,9
Cykloheksan	$15,3 \pm 0,3$	$13 \pm 3$	—
Sześciometyloetan	$20,9 \pm 0,5$	$19,7 \pm 1,0$	5,6
Sukcynonitryl	$13,7 \pm 0,2$	13,6	4,6
Kamfen	$23,4 \pm 0,4$	24,9	5,0
Związki nieplastyczne			
Naftalen	$42,7 \pm 1,6$	$31,3 \pm 3,4$	5,3
Dwufenyl	$40,1 \pm 2,5$	$33,6 \pm 3,6$	5,1

Wysoka plastyczność kryształów z fazą rotacyjną jest niewątpliwie rezultatem wysokiej symetrii i molekuł i siatki krystalicznej. Dzięki rotacji molekuł zwiększona zostaje łatwość poślizgu płaszczyzn sieciowych i w związku z tym łatwość deformacji tych kryształów [26]. Dla mniej symetrycznych molekuł

oddziaływania międzymolekularne oraz wzajemne „zazębianie się“ molekuł zapobiegają łatwemu poślizgowi i dlatego takie kryształy są twarde i kruche.

Rola rotacji molekularnej w mechanizmie plastyczności dobitnie uwidacznia się w polimerach. Na przykład polichlorek winylu (PCW) badany dielektrycznie wykazuje w temperaturze ok. 100°C dość dużą swobodę reorientacji molekuł, malejącą gwałtownie przy obniżaniu temperatury i w 70°C molekuly są praktycznie zamrożone. Równocześnie traci on w tej temperaturze własności plastyczne, stając się twardy i kruchy. Taki punkt wewnętrzznego krzepnięcia daje się znacznie obniżyć przez stosowanie odpowiednich plastyfikatorów (dwufenyl, ftalan dwubutylu i inne), które stanowią rodzaj „smaru“ molekularnego, powodującego zachowanie przez cząsteczki części swojej ruchliwości i materiał pozostaje plastyczny nawet w temperaturach pokojowych. Tego rodzaju poprawianie charakterystyki polimerów jest istotne z punktu widzenia ich codziennego użytku ([27] — str. 131).

#### Literatura

- [1] J. J. Timmermans, *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 1 (1961).
- [2] W. J. Dunning, *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 21 (1961).
- [3] L. Cartz, *Proc. Phys. Soc.*, **B 68**, 951 (1955).
- [4] J. A. Janik, *Postępy Fizyki*, **11**, 551 (1960).
- [5] *Physics and Chemistry of the Organic Solid State* (praca zbiorowa), tłum. na j. ros., MIR Moskwa 1967.
- [6] F. Simon, C. von Simson, *Z. Phys.*, **21**, 168 (1924).
- [7] A. Turkevich, C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 2468 (1940).
- [8] G. W. Smith, *Intern. Science and Techn.*, **6**, 72 (1967).
- [9] A. Michils, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **57**, 575 (1948).
- [10] R. S. Bradlay, C. Drury, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1848 (1959).
- [11] S. Urban, *Postępy Fizyki*, **19**, 113 (1968).
- [12] I. Darmon, C. Brot, *Molecular Crystals*, **2**, 301 (1967).
- [13] J. Weertman, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1213 (1955).
- [14] L. A. de Graaf, J. Ścieszński, *Physica*, **48**, 79 (1970).
- [15] C. Brot i inni, *Spectrochim. Acta.*, **24A**, 295 (1968).
- [16] J. J. Rush, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2285 (1967).
- [17] C. P. Smyth, *Dielectric Behaviour and Structure*, McGraw-Hill, New York 1955.
- [18] E. R. Andrew, P. S. Allen, *J. Chim. Phys.*, **63**, 85 (1966).
- [19] G. B. Guthrie, J. P. McCullough, *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 53 (1961).
- [20] J. A. Pople, F. E. Karasz, *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 28 (1960).
- [21] L. M. Amzel, L. N. Becka, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 521 (1969).
- [22] E. O. Stejskal i inni, *J. Chem. Phys.*, **31**, 55 (1959).
- [23] G. M. Hood, J. N. Sherwood, *J. Chim. Phys.*, **63**, 121 (1966).
- [24] H. M. Hawthorne, J. N. Sherwood, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1783, 1792, 1799 (1970).
- [25] N. T. Corke, J. N. Sherwood, *J. Mater. Sci.*, **6**, 68 (1971).
- [26] B. S. Shah, J. N. Sherwood, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1200 (1971).
- [27] M. Davies, *Elektryczne i optyczne właściwości cząsteczek*, PWN, Warszawa 1968.

*Cecylia Wesolowska*

Institut Fizyki Technicznej  
Politechniki Wrocławskiej

## Cienkie warstwy dielektryczne na podłożach absorbujących i materiałach laserowych\*

Thin Dielectric Films on Absorbing Substrates and Laser Materials

*Abstract:* The problems of thin dielectric films on absorbing substrates and laser materials are presented. The conditions for extreme values of reflectance and the conditions for zero reflectance for systems with one, two and four dielectric layers are presented and discussed.

### Wstęp

Problem warstw dielektrycznych na absorbujących podłożach jest problemem ważnym. Z punktu widzenia praktycznego dotyczy on:

1) warstw dielektrycznych zabezpieczających zwierciadła metalowe bez pogorszenia współczynników odbicia  $R$ , ewentualnie podwyższenie  $R$  w danym przedziale widma;

2) warstw przeciwoodblaskowych na materiałach półprzewodnikowych w pobliżu krawędzi absorpcji. Większość półprzewodników posiada wysoki współczynnik załamania. Straty na odbicie światła są duże, np. Ge  $n = 4$   $R \sim 40\%$  od jednej powierzchni,  $T \sim 60\%$ . Aby zwiększyć przepuszczalność stosuje się warstwy przeciwoodblaskowe. Daleko od krawędzi absorpcji  $k = 0$  i problem warstw rozwiązuje się podobnie jak dla podłoża dielektrycznego, tzn. rozważa się pokrycia dielektryczne (pojedyncze, podwójne, wielowarstwowe na podłożu dielektrycznym  $n > 0$ ,  $k = 0$ ). W pobliżu krawędzi absorpcji  $k \neq 0$  i należałoby uwzględnić absorpcję;

3) warstw przeciwoodblaskowych na materiałach laserowych.

Dość powszechne jest obecnie na świecie zainteresowanie stabilnymi wzmacniaczami laserowymi dużej mocy. Aby uniknąć efektów ponownego wzbudzenia,

\* Referat wygłoszony na I Ogólnopolskiej Konferencji Optyki Stosowanej, Bierutowice, 20—25 września 1971 r.

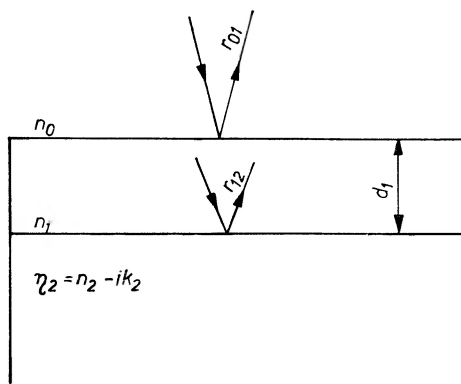
jest rzeczą konieczną wyeliminowanie odbić od powierzchni wejściowej oraz wyjściowej materiału wzmacniającego, czyli zastosowanie warstw przeciwo-  
blaskowych. W materiale laserowym (aktywnym) następuje wzmocnienie na-  
tężenia fali zależne eksponencjalnie od współczynnika wzmocnienia  $\alpha$  i grubości  
materiału  $I_0 e^{\alpha z}$ . W materiale absorbującym (metal, półprzewodnik) wraz  
z grubością następuje spadek natężenia fali zgodnie z wyrażeniem  $I = I_0 e^{-Kz}$ ,  
gdzie  $K$  jest współczynnikiem absorpcji ośrodka. Rozwiązanie teoretyczne za-  
gadnienia rozchodzenia się fali w ośrodku laserowym jest podobne do roz-  
wiązania dla ośrodka absorbującego z ujemnym współczynnikiem absorpcji.

Celem referatu jest przedstawienie na podstawie literatury warunków dla  
ekstremalnego odbicia światła ( $R_{\max}$ ,  $R_{\min}$ ), oraz zerowego odbicia, które muszą  
spełniać warstwy dielektryczne na podłożu absorbującym i laserowym. Opubli-  
kowano dotychczas kilka prac teoretycznych [1, 2, 3, 4], eksperymentalnych  
danych jest niewiele.

### Warstwy dielektryczne na podłożu absorbującym dające ekstremalne odbicie oraz $R = 0$

#### 1) Pojedyncza warstwa dielektryczna

Rys. 1 przedstawia pojedynczą cieką warstwę dielektryczną o współczyn-  
niku załamania  $n_1$ , grubości geometrycznej  $d_1$ , znajdującą się między ośrodkami  
rozciągniętymi o współczynnikach załamania  $n_0$  (powietrze) oraz  $\eta_2 = n_2 - ik_2$



Rys. 1. Pojedyncza warstwa dielektryczna na podłożu absorbującym

(podłoże absorbujące). Jeżeli na taki układ pada prostopadle fala monochro-  
matyczna o długości fali  $\lambda$ , to ulega ona wielokrotnym odbiciom na powierz-  
chniach granicznych. Współczynniki odbicia Fresnela, określające stosunek am-  
plitudy fali odbitej do amplitudy fali padającej na powierzchniach granicznych  
oznaczono na rys. 1 przez  $r_{01}$  i  $r_{12}$ . Uwzględniając wielokrotne odbicie fali na  
powierzchniach granicznych i sumując amplitudy oraz fazy, otrzymuje się

znane z literatury [10-13] wyrażenie (1) na wypadkowy współczynnik odbicia Fresnela ( $r_{02}$ ) dla układu, przy grubości fazowej warstwy  $\beta_1$ .

$$r_{02} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{-2i\beta_1}}{1 + r_{01} r_{12} e^{-2i\beta_1}}, \quad (1)$$

gdzie  $\beta_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda}$ ,  $\lambda$  — długość fali w próżni.

Wypadkowy współczynnik odbicia Fresnela  $r_{02}$ , zapisany w postaci (1) odnosi się zarówno do warstwy dielektrycznej ( $n_1$ ) na podłożu dielektrycznym ( $n_2$ ), jak i do warstwy dielektrycznej ( $n_1$ ) na podłożu absorbującym oraz na materiale laserowym o zespolonym współczynniku załamania ( $\eta_2$ ). W pierwszym przypadku współczynniki odbicia Fresnela na powierzchniach granicznych  $r_{02}$  oraz  $r_{12}$  są rzeczywiste, w drugim przypadku  $r_{01}$  jest rzeczywisty,  $r_{12}$  jest zespolony. Dla prostopadłego padania światła ( $\alpha = 0$ ), w przypadku podłoża absorbującego, współczynniki Fresnela  $r_{01}$  oraz  $r_{12}$  podają wyrażenia (2) i (3).

$$r_{01} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} = \frac{1 - n_1}{1 + n_1}, \quad (2)$$

gdzie  $n_0 = 1$  dla powietrza

$$r_{12} = \frac{n_1 - \eta_2}{n_1 + \eta_2} = \frac{n_1 - (n_2 - ik_2)}{n_1 + (n_2 - ik_2)} = \varrho_{12} e^{-i\alpha_{12}}. \quad (3)$$

Moduł tego zespolonego współczynnika Fresnela określa (4)

$$\varrho_{12}^2 = \frac{(n_1 - n_2)^2 + k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2}. \quad (4)$$

Argument ( $\alpha_{12}$ ) określa wyrażenie (5)

$$\operatorname{tg} \alpha_{12} = \frac{-2n_1 k_2}{n_1^2 - n_2^2 - k_2^2}. \quad (5)$$

Wstawiając (2) i (3) do wzoru (1) oraz mnożąc to wyrażenie przez wartość zespoloną sprzężoną otrzymuje się rzeczywisty współczynnik odbicia  $R$  od układu, zwany często energetycznym współczynnikiem odbicia. Współczynnik  $R$  określa stosunek natężenia światła odbitego do natężenia światła padającego na układ

$$R = \frac{r_{01}^2 + \varrho_{12}^2 + 2r_{01} \varrho_{12} \cos \chi_1}{1 + r_{01}^2 \varrho_{12}^2 + 2r_{01} \varrho_{12} \cos \chi_1}, \quad (6)$$

gdzie faza

$$\chi_1 = 2\beta_1 + \alpha_{12}. \quad (7)$$

W wyrażeniu (6)  $r_{01}^2$  oraz  $\varrho_{12}^2$  są współczynnikami odbicia (energetycznymi) na powierzchniach granicznych i można je oznaczyć przez  $R_{01}$  oraz  $R_{12}$ . Wówczas  $r_{01} \cdot \varrho_{12} = \sqrt{R_{01} \cdot R_{12}}$ . Na podstawie wzorów (6) i (7) można obliczyć odbicie

światła  $R$  od układu, jeżeli znane są: grubość optyczna warstwy dielektrycznej ( $n_1 \cdot d_1$ ), stałe optyczne ( $n_0, n_2, k_2$ ) i długość fali światła  $\lambda$ .

Park [1] przeprowadził analizę wyrażenia (6) w celu podania warunków, które musi spełniać warstwa dielektryczna na podłożu absorbującym, dla ekstremalnych wartości współczynnika odbicia  $R$ . Warunki te otrzymuje się obliczając 1. i 2. pochodne cząstkowe współczynnika  $R$  względem fazy  $\chi_1$ .  $R_{\min}$  będzie, jeżeli

$$\chi_1 = 2\beta_1 + \alpha_{12} = (2j + 2)\pi, \quad (8)$$

gdzie  $j = 0, 1, 2, 3, \dots$

Podstawiając do (8) za  $\beta_1$  oraz  $\alpha_{12}$  odpowiednie wyrażenia, otrzymuje się warunek na grubość optyczną warstwy dla minimalnego odbicia światła — wzór (9)

$$n_1 d_1 = (j+1) \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{4\pi} \operatorname{arctg} \frac{-2n_1 k_2}{n_1^2 - n_2^2 - k_2^2}. \quad (9)$$

$R = 0$  (warstwa przeciwodblaskowa) wymaga oprócz warunku (9) na grubość optyczną, dodatkowego warunku na współczynnik załamania warstwy dielektrycznej (10).

$$n_1 = \sqrt{n_2 + \frac{k_2^2}{n_2 - 1}}. \quad (10)$$

Wyrażenie (10) otrzymał Park, przy założeniu, że energetyczne współczynniki odbicia na powierzchniach granicznych (01) i (12) są sobie równe, tzn.  $r_{01}^2 = \rho_{12}^2$ . Mac Swan [2] także podał warunki dla warstwy przeciwodblaskowej na metalu posługując się przy opisie układu z warstwą metodą impedancji (oporności pozornej).

Warunki (9) i (10) różnią się od znanych warunków dla warstwy przeciwodblaskowej na podłożu nieabsorbującym  $n_1 d_1 = (2j+1)\lambda/4$  oraz  $n_1 = \sqrt{n_2}$ .

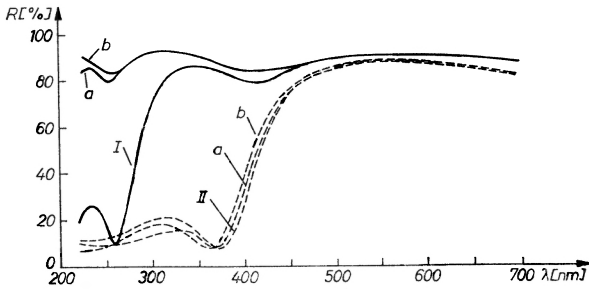
Analizując warunek (10) dla metali widać, że dla tych metali dla których  $n_2 < 1$  (np. Al oraz Ag w części widzialnej widma), warunek ten nie może być spełniony. Oznacza to, że pojedyncza warstwa dielektryczna nie może być warstwą przeciwodblaskową dającą  $R = 0$  na metalu, jeżeli  $n_2 < 1, k_2 > 0$ . Natomiast dla podłoża absorbującego, gdy  $n_2 > 1, k_2 > 0$ , warunek (10) może być spełniony.

$$R_{\max} \text{ będzie, jeżeli } \chi_1 = 2\beta_1 + \alpha_{12} = (2j+1)\pi.$$

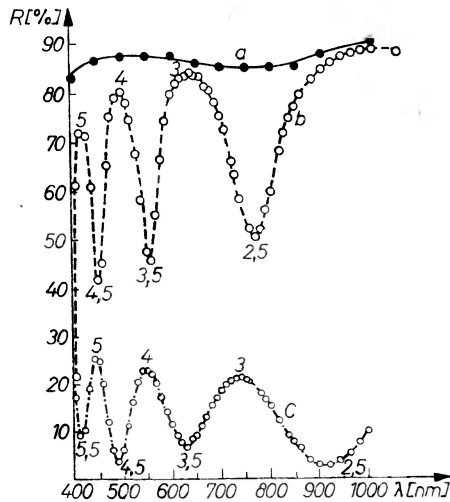
Wstawiając za  $\beta_1$  oraz  $\alpha_{12}$  odpowiednie wyrażenia, otrzymuje się warunek (11) na grubość optyczną warstwy dielektrycznej dla maksymalnego odbicia światła od układu

$$n_1 d_1 = (2j+1) \frac{\lambda}{4} - \frac{\lambda}{4\pi} \operatorname{arctg} \left( \frac{-2n_1 k_2}{n_1^2 - n_2^2 - k_2^2} \right). \quad (11)$$

Warstwy metalowe (Al, Ag, Au), używane na zwierciadła, są mniej odporne mechanicznie i chemicznie od warstw dielektrycznych [15]. Dlatego zabezpieczenie zwierciadeł metalicznych warstwą dielektryczną jest problemem ważnym. W praktyce zwierciadeł srebrnych nie zabezpiecza żadna warstwa dielektryczna. Zwierciadła Au można zabezpieczyć warstwą SiO, ale warstwa ta silnie absorbuje w podczerwieni powyżej 8  $\mu\text{m}$ . Zwierciadła Al zabezpiecza się pojedynczą warstwą dielektryczną z materiału:  $\text{MgF}_2$ , SiO,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  albo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Warstwy  $\text{SiO}_2$  odparowuje się w wysokiej próżni przy pomocy działła elektronowego. Warstwy SiO odparowuje się w atmosferze tlenu (5). Ponadto, aby zwiększyć współczynnik odbicia zwierciadła w części ultrafioletowej widma, Hass [5] naświetla zwierciadła Al+SiO promieniami ultrafioletowymi. Rys. 2 ilustruje uzyskane przez niego efekty. Szczegóły technologiczne dotyczące warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i innych można znaleźć w [16, 5, 17].



Rys. 2.  $R = f(\lambda)$  dla zwierciadła Al z warstwą SiO (wykresy I oraz II) i dla zwierciadła Al z warstwą SiO po naświetlaniu promieniami ultrafioletowymi przez 1 godzinę (wykresy a) oraz przez 5 godzin (wykresy b). Krzywe ciągłe dotyczą napyłania SiO w atmosferze tlenu ( $p = 9 \times 10^{-5}$  Tr), krzywe przerywane przy ciśnieniu powietrza  $p = 4 \times 10^{-6}$  Tr [5]

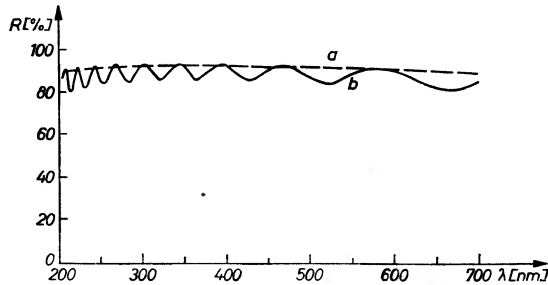


Rys. 3.  $R = f(\lambda)$  dla zwierciadła Al (wykres a) oraz dla zwierciadła Al z warstwą  $\text{CeO}_2$  (wykres b). Grubość warstwy  $\text{CeO}_2$ ,  $d = 4330$  Å. Wykres (c)  $R = f(\lambda)$  dla warstwy  $\text{CeO}_2$  [7]

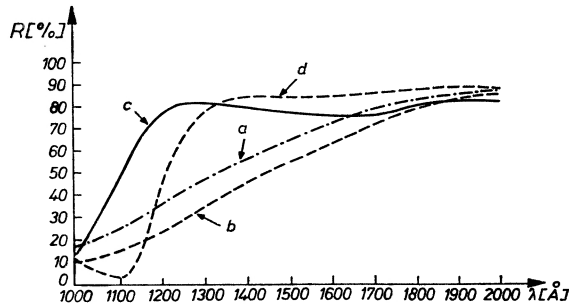


Jaka powinna być grubość warstwy dielektrycznej zabezpieczającej zwierciadło aluminiowe?

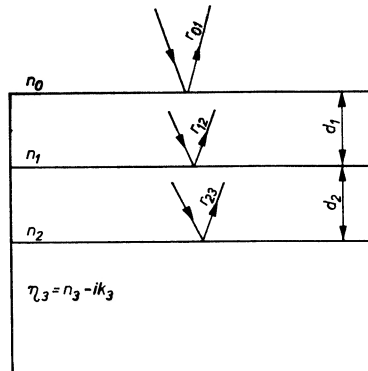
Warstwy dielektryczne grube, niezależnie od ich współczynników załamania ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiF}$ ), dają efekty interferencyjne widoczne na rys. 3 z pracy



Rys. 4.  $R = f(\lambda)$  dla zwierciadła Al (wykres a) oraz dla zwierciadła Al z grubą warstwą  $\text{SiO}_2$  (wykres b) [5]



Rys. 5.  $R = f(\lambda)$  dla zwierciadła Al po jednym dniu od naporowania (wykres a) i po 6 miesiącach (wykres b). Wykres (c) dla zwierciadła Al z warstwą  $\text{MgF}_2$  o grubości  $250 \text{ \AA}$ , oraz wykres (d) z warstwą  $\text{MgF}_2$  o grubości  $380 \text{ \AA}$  [14]



Rys. 6. Podwójna warstwa dielektryczna na podłożu absorbującym

Dobierzewskiej [7] i na rys. 4 z pracy Hassa [5]. Należy podkreślić, że dla całego przedziału widma widzialnego oraz bliskiej podczerwieni pojedyncza warstwa dielektryczna nie poprawia własności optycznych zwierciadła Al. Optymalną grubością warstwy zabezpieczającej zwierciadło aluminiowe jest

grubość optyczna warstwy nieco mniejsza od  $\lambda/2$ . Taka warstwa nie pogarsza własności optycznych zwierciadła w stosunku do czystego Al. Natomiast warstwa dielektryczna o grubości optycznej  $n_1 d_1 = \lambda/4$  obniża współczynnik odbicia  $R$ , tym bardziej im wyższy jest współczynnik załamania warstwy ( $n_1$ ). Ogólnie zależy to od stałych optycznych materiału absorbującego w danym przedziale widma, np. dla Al w dalekim ultrafiolecie, warstwa  $\text{MgF}_2$  ( $d_1 = 250 \text{ \AA}$  oraz  $d_2 = 380 \text{ \AA}$ ) o grubości optycznej  $\lambda/2$  dla tego przedziału widma podnosi znacznie wartość  $R$ . Ilustruje to rys. 5 z pracy Berninga [14].

## 2) Podwójna warstwa dielektryczna na podłożu absorbującym

Rys. 6 przedstawia podwójną warstwę dielektryczną na podłożu absorbującym o zespolonym współczynniku załamania  $\eta_3 = n_3 - ik_3$ . Kolejno  $n_0, n_1, n_2$  oznaczają współczynniki załamania powietrza i warstw dielektrycznych,  $d_1, d_2$  — grubości geometryczne warstw. Współczynniki odbicia Fresnela na powierzchniach granicznych oznaczono przez  $r_{01}, r_{12}, r_{23}$ . Dla obliczenia współczynnika odbicia  $R$  od tego układu Park [1] zastosował metodę Rouarda-Vašička [11, 13]. Metoda ta polega na założeniu, iż ośrodek  $n_1$  jest bardzo rozciągnięty (pomija się ośrodek  $n_0$ ) i obliczeniu wypadkowego współczynnika Fresnela  $r_{13}$ , który podaje wzór (12)

$$r_{13} = \frac{r_{12} + \varrho_{23} \cdot e^{-i\chi_2}}{1 + r_{12} \varrho_{23} \cdot e^{-i\chi_2}} = \varrho_{13} \cdot e^{-i\delta_{13}}, \quad (12)$$

gdzie  $\chi_2 = 2\beta_2 + \alpha_{23}$

$$\beta_2 = \frac{2\pi n_2 d_2}{\lambda} \quad \alpha_{23} = \arctg \frac{-2n_2 k_3}{n_2^2 - n_3^2 - k_3^2} \quad (13)$$

oraz

$$r_{12} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}. \quad (14)$$

Wtedy

$$\varrho_{13}^2 = \frac{r_{12}^2 + \varrho_{23}^2 + 2r_{12} \varrho_{23} \cos \chi_2}{1 + r_{12}^2 \varrho_{23}^2 + 2r_{12} \varrho_{23} \cos \chi_2}, \quad (15)$$

$$\text{tg } \delta_{13} = \frac{-\varrho_{23}(1 - r_{12}^2) \sin \chi_2}{r_{12}(1 + \varrho_{23}^2) + \varrho_{23}(1 + r_{12}^2) \cos \chi_2}. \quad (16)$$

Następnie bierze się pod uwagę ośrodek  $n_0$  (powietrze) i współczynnik Fresnela  $r_{01}$ .

Wypadkowe odbicie od warstwy podwójnej na podłożu absorbującym wyraża wzór (17)

$$R = \varrho_{03}^2 = \frac{r_{01}^2 + \varrho_{13}^2 + 2r_{01} \varrho_{13} \cos(2\beta_1 - \delta_{13})}{1 + r_{01}^2 \varrho_{13}^2 + 2r_{01} \varrho_{13} \cos(2\beta_1 - \delta_{13})}, \quad (17)$$

gdzie  $\beta_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda}$ .

Aby otrzymać wartości ekstremalne  $R$ , należy obliczyć 1. i 2. pochodną cząstkową  $R$  względem  $\beta_1$  z wyrażenia (17). Druga pochodna wykazuje, że  $R_{\max}$

będzie, jeżeli faza  $(2\beta_1 - \delta_{13})$  jest nieparzystą wielokrotnością  $\pi$ ,  $R_{\min}$ , jeżeli faza jest parzystą wielokrotnością  $\pi$ .

a) Maximum odbicia ( $R_{\max}$ ). Najwyższe odbicie będzie, kiedy następujące warunki będą spełnione:

$$r_{12} > 0, \quad \text{tzn. } n_1 > n_2$$

$$2\beta_1 = (2j+1)\pi \quad \text{oraz} \quad \delta_{13} = (2j+2)\pi.$$

Wówczas grubość optyczna warstwy 1. jest nieparzystą wielokrotnością  $\lambda/4$  [18]

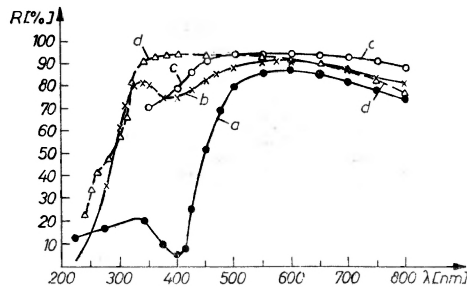
$$n_1 d_1 = (2j+1) \frac{\lambda}{4}. \quad (18)$$

Również  $\chi_2 = (2j+2)\pi$ , więc grubość optyczna warstwy drugiej jest określona przez wyrażenie (19).

$$n_2 d_2 = (j+1) \frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{4\pi} \arctg \frac{-2n_2 k_3}{n_2^2 - n_3^2 - k_3^2}. \quad (19)$$

Jak widać z wzoru (19) grubość optyczna warstwy najbliższej podłoża absorbującego (drugiej) musi być dopasowana do podłoża, aby skompensować zmianę fazy przy odbiciu na powierzchni granicznej metal — warstwa dielektryczna.

Czy układ podwójnej warstwy dielektrycznej jest stosowany do zabezpieczenia zwierciadeł aluminiowych? Tak, zgłoszono nawet kilka patentów dotyczących technologii otrzymywania takich warstw, m. in. patent Geffckena [8]. Rys. 7 ilustruje efekty zastosowania podwójnej warstwy dielektrycznej przez Andersa [6] dla zwierciadła Al. Na tym samym rysunku są przedstawione dla porównania własności optyczne zwierciadła Al z pojedynczą warstwą SiO.



Rys. 7.  $R = f(\lambda)$  dla zwierciadła Al z pojedynczą warstwą SiO (wykres a oraz b) oraz z podwójną warstwą dielektryczną typu  $N(\lambda/4) \bar{W}(\lambda/4)$  wykresy c i d. Wykres (a) zwierciadło Al z warstwą SiO, czas napyłania 1,5 min. Wykres (b) zwierciadło Al z warstwą SiO, czas napyłania 10 min [6]

Warstwa 1. o wysokim współczynniku załamania ( $n_1 = 2,4$ ) posiada grubość optyczną  $n_1 d_1 = \lambda/4$  dla  $\lambda = 550$  nm. Warstwa druga, najbliższa podłożu ( $n_2 = 1,52$ ) posiada grubość optyczną nieco mniejszą od  $\lambda/4$ . Stałe optyczne Al dla  $\lambda = 550$  nm, wynoszą  $n_3 = 0,76$   $k_3 = 5,5$ . Materiałów dielektrycznych nie podano. Niewątpliwie muszą to być materiały odporne mechanicznie i chemicznie. Te warunki spełniają materiały:  $\text{CeO}_2$  oraz  $\text{TiO}_2$  (wysoki współczynnik),  $\text{ThF}_4$  oraz  $\text{SiO}_2$  (niski współczynnik).

W celu zwiększenia współczynnika odbicia  $R$  od podłoża nieabsorbującego stosuje się obecnie często układ warstw zwany  $W(\lambda/4)$ ,  $N(\lambda/4)$ , gdzie  $W$  oznacza 1. warstwę dielektryczną o wysokim współczynniku załamania,  $N$  — drugą warstwę o niskim współczynniku. Obydwie warstwy mają grubości optyczne równe  $\lambda/4$ . Układ typu  $W(\lambda/4)$ ,  $N(\lambda/4)$  jest układem chromatycznym, tzn. tylko w wąskim przedziale długości fal współczynnik odbicia jest wysoki, poza tym przedziałem maleje. Pragnę zwrócić uwagę na drugi typ układu warstw zwany  $W(\lambda/4)$ ,  $N(\lambda/2)$ , który jest układem achromatyzującym. Jak wykazały badania nad dielektrycznymi oraz dielektryczno-metalowymi dzielnikami światła [9], układ ten jest achromatyczny w szerokim przedziale widma, zarówno dla prostopadłego padania światła na warstwę, jak i dla kąta padania  $\alpha = 45^\circ$ .

b) Warunki dla  $R = 0$ . W literaturze [5, 13, 17, 18] szczegółowo były analizowane warunki dla układu 2 warstw dielektrycznych na podłożu nieabsorbującym ( $k_3 = 0$ ), zapewniające  $R = 0$ . Istnieje wiele wariantów takich warstw przeciwodblaskowych. Z praktycznego punktu widzenia należy wyróżnić 3 przypadki.

1. Obydwie warstwy dielektryczne mają tę samą grubość optyczną równą nieparzystej wielokrotności  $\lambda/4$ , dla wybranej  $\lambda$ , tzn.  $n_1 d_1 = n_2 d_2 = (2j+1)\frac{\lambda}{4}$ . Układ warstw typu  $(\lambda/4)$ ,  $(\lambda/4)$  wymaga spełnienia warunku na współczynniki załamania ośrodków, określonego przez (20)

$$n_2^2 = n_1^2 \cdot n_3. \quad (20)$$

Z tego warunku widać, że  $n_2 > n_1$ .

2. Warstwa druga (bliższa podłożu) posiada grubość optyczną  $\lambda/2$ , warstwa 1. grubość  $\lambda/4$ . Układ typu  $(\lambda/4)$ ,  $(\lambda/2)$  wymaga spełnienia warunku na współczynniki załamania identycznego z warunkiem dla pojedynczej warstwy dielektrycznej przeciwodblaskowej  $n_1 = \sqrt{n_3}$ .

3. Obydwie warstwy dielektryczne mają różne grubości optyczne, nie będące wielokrotnościami  $(\lambda/4)$  ani  $(\lambda/2)$ .

Park [1] przeprowadził analizę wzoru (17) dla warstw przeciwodblaskowych na podłożu absorbującym, zapewniających  $R = 0$  dla wybranej długości fali  $\lambda$ . Posługując się metodą Vašíčka [13] przeanalizował zarówno układ warstw typu  $(\lambda/4)$ ,  $(\lambda/4)$ , jak i układ warstw typu  $(\lambda/4)$ ,  $(\lambda/2)$ . Ponadto rozważył także przypadek dwóch warstw dielektrycznych dowolnej grubości.

Przy układzie warstw dielektrycznych typu  $(\lambda/4)$ ,  $(\lambda/4)$  lub  $(\lambda/4)$ ,  $(\lambda/2)$ , aby  $R = 0$ , musi być dodatkowo spełniony warunek  $\varrho_{02}^2 = \varrho_{23}^2$ . Istnieje 6 różnych przypadków możliwych przy tym warunku. Dla przykładu omówię 2 przypadki dla układu, w którym warstwa 1. ma grubość optyczną określoną wzorem (18). Wówczas grubość optyczna warstwy 2. określona przez  $\chi_2$  musi być „dopasowana“ do podłoża. Zależy ona od wartości granicznych współczynników odbicia Fresnela.

Jeżeli  $r_{12} < 0$  tzn.  $n_1 < n_2$ , ale  $|r_{01}| < |r_{12}|$ , to wówczas grubość optyczna warstwy drugiej określona jest wzorem (19).

Jeżeli  $r_{12} < 0$ , ale  $|r_{01}| > |r_{12}|$ , to wówczas  $\chi_2 = (2j+1)\pi$ , tzn.

$$n_2 d_2 = \frac{\lambda}{4} (2j+1) - \frac{\lambda}{4\pi} \operatorname{arctg} \frac{-2n_2 k_3}{n_2^2 - n_3^2 - k_3^2}. \quad (21)$$

Aby  $R = 0$  dla tego typu warstw, musi być spełniony warunek na współczynniki załamania określony przez (22).

$$n_2^2 = n_1^2 \left( n_3 + \frac{k_3^2}{n_3 - n_1} \right). \quad (22)$$

Podkreślić należy, że w przypadku podłoża absorbującego konieczny warunek (22) dotyczy zarówno warstw przeciwoodblaskowych typu  $(\lambda/4)$ ,  $(\lambda/2)$ , jak i  $(\lambda/4)$ ,  $(\lambda/4)$ .

Jeżeli  $k_3 = 0$ , to z wyrażenia (22) otrzymuje się warunek (20) dotyczący tylko układu warstw przeciwoodblaskowych typu  $(\lambda/4)$ ,  $(\lambda/4)$  na podłożu nieabsorbującym.

Warstwy podwójne dowolnej grubości, zapewniające  $R = 0$ , przy założeniu, że  $\epsilon_{13}^2 = r_{01}^2$ , winny spełniać wyrażenia (23)

$$n_1 d_1 = \frac{\lambda}{4\pi} [(2j+2)\pi + \delta_{13}^2], \quad (23)$$

$$n_2 d_2 = \frac{\lambda}{4\pi} (\chi_2 - \alpha_{23}).$$

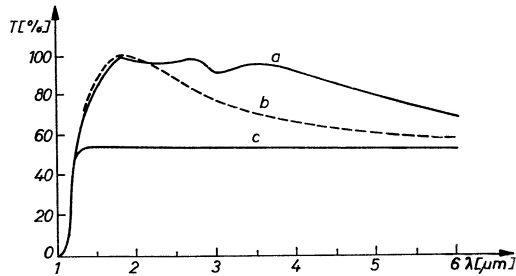
W tym przypadku warunek na współczynniki załamania zależy od znaku współczynnika odbicia Fresnela na powierzchni granicznej (1,2). Jeżeli  $r_{12} > 0$ , tzn.  $n_1 > n_2$ , to warunek ten określa nierówność (24).

$$n_2^2 \leq n_1^2 \left( n_3 + \frac{k_3^2}{n_3 - n_1} \right). \quad (24)$$

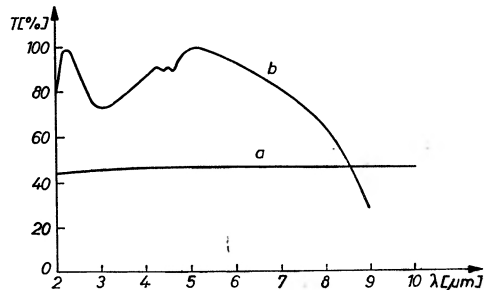
Znak górny nierówności odnosi się do przypadku, gdy  $n_1^2 > n_3$ , znak dolny nierówności, jeżeli  $n_1^2$  mniejsze od  $n_3$ .

Należy podkreślić, że otrzymane przez Parka warunki na grubości warstw dielektrycznych i współczynnik załamania zapewniają ekstremalne odbicie światła oraz  $R = 0$  dla wybranej długości fali  $\lambda$ . W praktyce potrzebny jest szeroki przedział widma, w którym układ będzie posiadał wysoki współczynnik  $R$  (zwierciadła), względnie  $R = 0$  (warstwy przeciwoodblaskowe). Rozszerzenie przedziału ekstremalnego odbicia osiąga się przez powiększenie liczby warstw. Zagadnienie to zostało opracowane zarówno teoretycznie, jak i doświadczalnie dla układu warstw na podłożach nieabsorbujących [13, 6, 17]. Nie oznacza to, że problem jest już całkowicie rozwiązany, gdyż rozwój nauki i techniki stawia coraz wyższe wymagania układom optycznym. Problem warstw dielektrycznych na podłożach absorbujących został tylko częściowo opracowany teoretycznie przez Parka oraz MacSwana. Obecnie są duże trudności z dobraniem materiałów spełniających określone warunki na współczynnik załamania, nawet

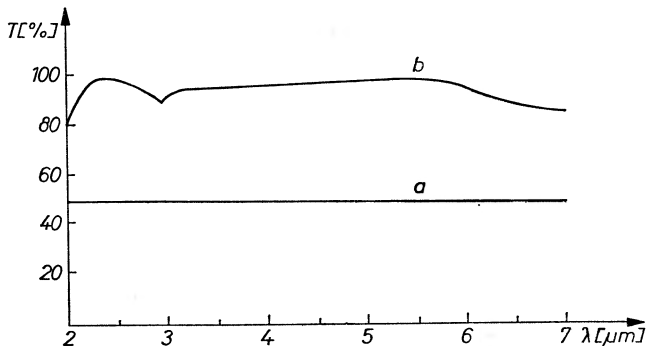
dla podłoża nieabsorbującego. Dlatego stosuje się rozwiązania kompromisowe. Najczęściej używanym pokryciem przeciwodblaskowym dla półprzewodników jest bądź pojedyncza warstwa dielektryczna o grubości  $(\lambda/4)$ , albo podwójna lub potrójna warstwa  $(\lambda/4)$ ,  $(\lambda/4)$ ,  $(\lambda/4)$ . Rys. 8, 9, 10 ilustrują uzyskane przez Hassà [5] wyniki dla płytki Si oraz Ge pokrytej warstwami przeciwodblaskowymi. Z rysunków widać, że zwiększenie liczby warstw poszerza przedział widma, w którym przepuszczalność układu  $T$  jest wysoka, a tym samym odbicie niskie.



Rys. 8.  $T = f(\lambda)$  dla płytki Si ( $d = 1,5$  mm) z podwójną warstwą przeciwodblaskową typu  $(\lambda/4)(\lambda/4)$  dla  $\lambda = 2,2$   $\mu\text{m}$  z materiałów  $\text{MgF}_2 + \text{CeO}_2$  — wykres (a). Płytki Si z pojedynczą warstwą  $\text{SiO}$  typu  $(\lambda/4)$  dla  $\lambda = 1,8$   $\mu\text{m}$  wykres (b) oraz niepokryta płytka (c) [5]



Rys. 9.  $T = f(\lambda)$  dla płytki Ge ( $d = 0,5$  mm) niepokrytej (wykres a) oraz pokrytej podwójną warstwą przeciwodblaskową typu  $(\lambda/4)(\lambda/4)$  dla  $\lambda = 3,3$   $\mu\text{m}$  z materiałów  $\text{SiO} + \text{ZnS}$  (wykres b) [5]



Rys. 10.  $T = f(\lambda)$  dla płytki Ge niepokrytej (wykres a) oraz pokrytej potrójną warstwą typu  $(\lambda/4)(\lambda/4)(\lambda/4)$  dla  $\lambda = 3,5$   $\mu\text{m}$ . Materiały:  $\text{MgF}_2 + \text{CeO}_2 + \text{Si}$  [5]

## Warstwy przeciwodblaskowe na podłożach laserowych

Jak wspomniano we wstępie, prawidłowe działanie wzmacniacza laserowego wymaga wyeliminowania odbić na powierzchni wejściowej oraz wyjściowej materiału laserowego. Obecnie stosuje się pojedyncze warstwy przeciwodblaskowe spełniające znane warunki wyprowadzone dla warstwy dielektrycznej na podłożu nieabsorbującym

$$\begin{aligned} n_1 &= \sqrt{n_2}, \\ n_1 d_1 &= (2j+1) \frac{\lambda_0}{4}, \end{aligned} \quad (25)$$

gdzie  $\lambda_0$  — długość fali w próżni.

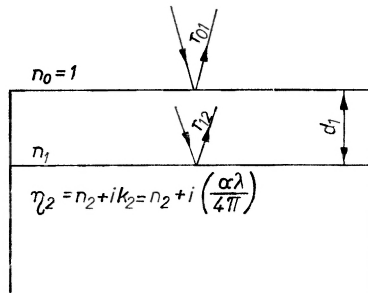
Pojedyncza warstwa dielektryczna nie zapewnia zerowego odbicia światła od podłoża materiału laserowego. Warstwę tę nazywa się „niedopasowaną”. Smiley [3, 4] podał warunki dla warstw przeciwodblaskowych na podłożach wzmacniających zapewniających  $R = 0$ .

### 1. Pojedyncza warstwa dielektryczna

Rys. 11 przedstawia warstwę dielektryczną o współczynniku załamania  $n_1$ , grubości  $d_1$  na materiale laserowym o zespolonym współczynniku załamania  $\eta_2$  określonym przez (26).

$$\eta_2 = n_2 + i \left( \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \right) = n_2 + ik_2, \quad (26)$$

gdzie:  $n_2$  — część rzeczywista współczynnika załamania,  $k_2$  — część urojona współczynnika załamania,  $\alpha$  — współczynnik wzmocnienia, albo ujemny współczynnik absorpcji,  $k_2 = \alpha \lambda / 4\pi$ ,  $\lambda$  — długość fali.



Rys. 11. Pojedyncza warstwa dielektryczna na materiale laserowym (optycznie aktywnym)

Warstwa dielektryczna z drugiej strony graniczy z ośrodkiem o współczynniku  $n_0$  (powietrze). Jeżeli na taki układ pada prostopadle do powierzchni wiązka promieniowania o długości fali  $\lambda$ , to wypadkowy współczynnik odbicia Fresnela podaje wzór (1).

Dla prostopadłego padania światła współczynniki odbicia Fresnela na powierzchniach granicznych oznaczamy tak jak poprzednio przez  $r_{01}$  oraz  $r_{12}$ .

Współczynnik  $r_{01}$  określa wzór (2). Współczynnik  $r_{12}$  określa wzór (27) — jest to znów zespolony współczynnik odbicia Fresnela

$$r_{12} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_1 - (n_2 + ik_2)}{n_1 + (n_2 + ik_2)} = \varrho_{12} e^{+i\alpha_{12}}. \quad (27)$$

Moduł zespolonego współczynnika Fresnela  $\varrho_{12}^2$  będzie określony wzorem (4), podobnie argument  $\alpha_{12}$  wyrażeniem (5). Wstawiając do wzoru (1) wartości współczynników odbicia Fresnela na powierzchniach granicznych  $r_{01}$  oraz  $r_{12}$  oraz mnożąc przez wartość zespoloną sprzężoną otrzymuje się rzeczywisty współczynnik odbicia  $R$  w postaci niezmienionej (6)

$$R = \frac{r_{01}^2 + \varrho_{12}^2 + 2r_{01}\varrho_{12}\cos\chi_1}{1 + r_{01}^2\varrho_{12}^2 + 2r_{01}\varrho_{12}\cos\chi_1}, \quad (6)$$

z tym, że faza  $\chi_1$  jest inna

$$\chi_1 = 2\beta_1 - \alpha_{12}. \quad (28)$$

Smiley [4] podaje wyrażenie na  $R$  w innej postaci, ale jest ona równoważna z wzorem (6).

Analizując wzór (6), odbicie od układu z warstwą będzie  $R = 0$ , jeżeli faza  $\chi_1$  będzie parzystą wielokrotnością  $\pi$  (warunek grubości warstwy przeciwodblaskowej) oraz jeżeli energetyczne współczynniki odbicia na powierzchniach granicznych (01) i (12) będą sobie równe (warunek na współczynnik załamania). Czyli:

$$\chi_1 = 2\beta_1 - \alpha_{12} = 2j\pi, \quad j = 1, 2, 3, \dots, \quad (29)$$

gdzie  $\beta_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda}$

$$\alpha_{12} = \arctg \frac{-2n_1 k_2}{n_1^2 - n_2^2 - k_2^2}$$

$$k_2 = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$$

oraz

$$r_{01}^2 = \varrho_{12}^2 \quad \text{tzn.} \quad \left( \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \right)^2 = \frac{(n_1 - n_2)^2 + k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2}. \quad (30)$$

Wstawiając odpowiednie wyrażenia i przyjmując, że  $n_0 = 1$  (powietrze), otrzymuje się warunki na grubość optyczną warstwy dielektrycznej „dopasowanej“ oraz jej współczynnik załamania ( $n_1$ ) w postaci (31) i (32)

$$n_1 d_1 = \frac{\lambda}{4} \left\{ 2j + \frac{1}{\pi} \arctg \frac{-2n_1 \left( \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \right)}{n_1^2 - n_2^2 - \left( \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \right)^2} \right\}, \quad (31)$$

$$n_1 = \sqrt{n_2 + \frac{\left( \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \right)^2}{n_2 - 1}}. \quad (32)$$



Jak widać z wzoru (32) warunek na współczynnik załamania jest identyczny z warunkiem dla podłoży absorbujących, natomiast warunek na grubość optyczną zależy od znaku przy  $k_2$ .

Dla małych wartości  $\alpha\lambda/4\pi$  Smiley podaje uproszczone wzory w postaci (33)

$$n_1 d_1 \cong \frac{\lambda}{4} \left\{ (2j_1 + 1) + \frac{1}{\pi} \left[ \frac{-2n_1 \left( \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \right)}{n_1^2 - n_2^2 - \left( \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \right)^2} \right] \right\}, \quad (33)$$

$$n_1 \cong \sqrt{n_2} + \frac{\left( \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \right)^2}{2(n_2 - 1)} \sqrt{\frac{1}{n_2}}.$$

## 2. Współczynnik odbicia przy użyciu pojedynczej warstwy dielektrycznej „niedopasowanej“

Jeżeli zastosuje się na materiale warstwę spełniającą warunki (25), to współczynnik odbicia  $R$  od układu dla  $\lambda = \lambda_0$  określony jest wzorem

$$R = \frac{\left( \frac{\alpha\lambda_0}{4\pi} \right)^2}{4n_2^2 + \left( \frac{\alpha\lambda_0}{4\pi} \right)^2}. \quad (34)$$

Ze wzoru (34) widać, że dla współczynnika wzmocnienia  $\alpha \rightarrow 0$ ,  $R \rightarrow 0$  Smiley [3], posługując się wzorem (34), przedstawił na wykresach  $R = f(\alpha\lambda_0/4\pi)$  dla zadanych wartości współczynnika materiału laserowego  $n_2$ . Wszystkie wykresy Smileya wykonano na podstawie obliczeń z maszyny elektronowej. W przypadku materiałów laserowych (aktywnych) problemem ważnym jest współczynnik odbicia  $R$  układu z warstwą przy odstępstwie od środka linii laserowej  $\lambda_0$ . Dlatego omawiane poniżej wykresy Smileya [4] są wykresami  $R = f(\omega)$ , gdzie  $\omega = \lambda/\lambda_0$ , przy czym  $\omega = 1$  odpowiada środkowi linii laserowej.

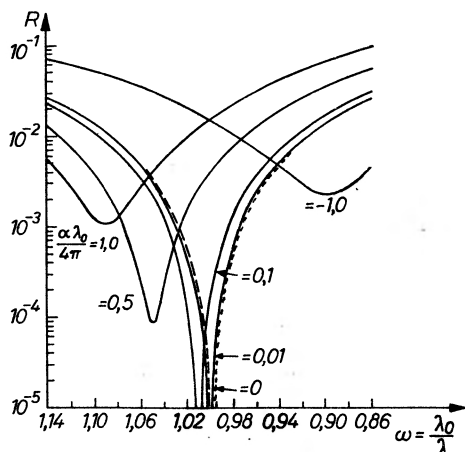
Na rys. 12 przedstawiono  $R = f(\omega)$  dla różnych wartości  $\alpha\lambda_0/4\pi$  w przypadku warstwy przewodzącej „niedopasowanej” o grubości  $\lambda/4$ , współczynnika załamania  $n_1 = 2$ , na podłożu o współczynniku  $n_2 = 4$ . Dla porównania przedstawiono także materiał absorbujący  $\alpha\lambda/4\pi = -1$ . Z wykresów widać, że ze wzrostem  $\omega$ ,  $R_{\min}$  rośnie i przesuwa się w stronę fal krótszych.

W rzeczywistych sytuacjach współczynnik wzmocnienia ( $\alpha$ ) jest silnie zmieniającą się funkcją ( $\omega$ ) w pobliżu środka linii laserowej ( $\omega = 1$ ). Ponadto  $n_2$  może zmieniać się wraz z ( $\omega$ ). Rys. 13 przedstawia  $R = f(\omega)$  dla przyjętego modelu, spełniającego następujące założenia:

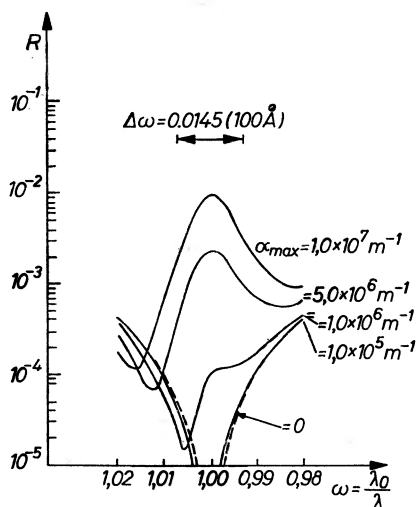
- 1) warstwa dielektryczna  $n_1 d_1 = \lambda_0/4$ ,
- 2) (podłoże)  $n_2 = 2,75$  przy  $\lambda = \lambda_0$ ,

- 3) (warstwa)  $n_1 = \sqrt{n_2} = 1,6583$ ,
- 4) uwzględniono dyspersję podłoża. Założono, że jest liniowa w obszarze  $\omega$  i wynosi  $\partial n_2 / \partial \lambda = -5,0 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ ,
- 5)  $\lambda_0 = 6900 \text{ \AA}$ ,
- 6) Lorentzowski kształt linii laserowej,
- 7)  $\Delta\omega = 100 \text{ \AA}$  (szerokość linii).

Na rys. 13 przyjęto różne wartości  $\alpha$ . Jak widać z rysunku,  $R_{\min}$  małe dla  $\alpha \approx 0$  zamienia się na  $R_{\max}$  dla dużych  $\alpha$ . Wartość  $\alpha_{\max}$  odpowiada zmierzonej przez Parsonsa wartości dla lasera CdSe w temp.  $-190^\circ\text{C}$ .  $R_{\min}$  przesuwają się znów w stronę fal krótszych ze wzrostem  $\omega$ .



Rys. 12.  $R = f(\omega)$  dla układu z pojedynczą warstwą przeciwodblaskową „niedopasowaną“ do aktywnego podłoża. Współczynnik załamania  $n_2 = 4,00$ ,  $n_1 = 2,00$ . Nie uwzględniono dyspersji [4]



Rys. 13.  $R = f(\omega)$  dla układu z pojedynczą warstwą przeciwodblaskową „niedopasowaną“ do aktywnego podłoża ( $n_2 = 2,75$ ). Uwzględniono dyspersję  $n_2$  oraz  $\alpha$  [4]

Analizując rys. 13 widać, że  $R_{\max} = 1\%$  dla  $\alpha_{\max}$ . Nasuwa się pytanie czy konieczne jest zmniejszenie odbicia poniżej  $1\%$ . Smiley [4] przypomina warunek pracy wzmacniacza laserowego. Przy symetrycznej wnęce rezonansowej, dopuszczalna wartość odbicia dla danego  $\omega$  określona jest wzorem (35)

$$R_{\text{kryt}} = e^{-ad} = \frac{1}{G_0}, \quad (35)$$

gdzie  $a$  — współczynnik wzmocnienia,  $d$  — długość wzmacniacza,  $G_0$  jest zyskiem przy pojedynczym przejściu wiązki.

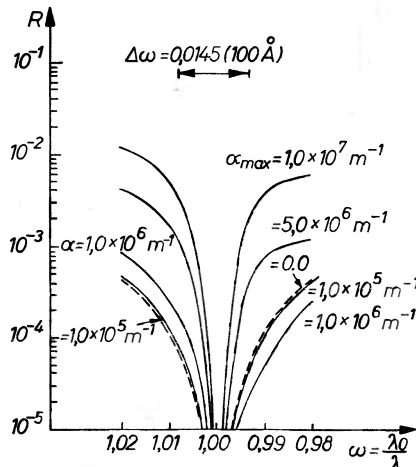
Jeżeli odbicie  $R$  jest mniejsze od  $R_{\text{kryt}}$ , wzmacniacz pracuje prawidłowo i nie należy oczekiwać oscylacji, przy  $R > R_{\text{kryt}}$  mogą wystąpić oscylacje.

### 3. Pojedyncza warstwa dielektryczna „dopasowana“

W tabeli (Smileya) podano wartości  $n_1$  oraz grubości optyczne warstwy  $n_1 d_1$ , aby  $R = 0$  w środku linii laserowej  $\omega = 1$  dla różnych wartości  $\alpha \lambda_0 / 4\pi$ . Podłoże  $n_2 = 4,00$  oraz  $j = 1$ . Jak widać z tabeli, dla dużych wartości  $\alpha \lambda_0 / 4\pi$ ,  $n_1$  oraz  $n_1 d_1$  różnią się od wartości z wzoru (25) o  $(\Delta n_1)$  oraz  $\Delta(n_1 d_1)$ .

Tabela 1

$\frac{\alpha \lambda_1}{4\pi}$	$n_1$	$n_1 d_1$	$\Delta n_1$	$\Delta(n_1 d_1)$
0	2,0000	0,2500	0	0,0000
0,1	2,0008	0,2527	0,0008	0,0027
0,25	2,0052	0,2566	0,0052	0,0066
0,50	2,0208	0,2631	0,0208	0,0131
1,00	2,0817	0,2753	0,0817	0,0253
2,00	2,3094	0,2947	0,3094	0,0447



Rys. 14.  $R = f(\omega)$  dla układu z pojedynczą warstwą przeciwoodblaskową „dopasowaną“ do aktywnego podłoża ( $n_2 = 2,75$  dla  $\omega = 1$ ). Uwzględniono dyspersję  $n_2$  oraz  $a$  [4]

Na rys. 14 przedstawiono  $R = f(\omega)$  dla różnych wartości  $\alpha$ , dla układu z warstwą dielektryczną „dopasowaną“. Przy obliczeniach przyjęto ten sam model co na rys. 13, z tym, że uwzględniono jeszcze zmianę grubości oraz współczynnika załamania warstwy dla różnych wartości  $\alpha$ . Z rys. 14 widać wyraźnie zmniejszenie się odbicia w stosunku do układu z warstwą „niedopasowaną“.

#### 4. Cztero-warstwowe pokrycie przeciwoodblaskowe

Jaki będzie wpływ na wartość  $R$  dla 4-warstwowego pokrycia dielektrycznego na materiale laserowym? Smiley [4] wykonał obliczenia dla układu warstw typu  $(\lambda/4)$ ,  $(\lambda/2)$ ,  $(\lambda/4)$ ,  $(\lambda/4)$ . Rys. 15 przedstawia ten układ warstw. W przypadku podłoża dielektrycznego,  $R = 0$  wymaga warunku na współczynniki załamania, podanego przez Jupnika (36), [5]

$$n_1 \cdot n_4 = n_3 \sqrt{n_0 \cdot n_5} \quad (36)$$

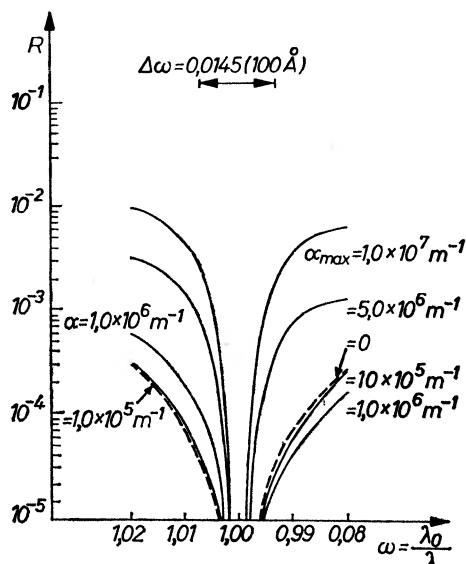
$n_0$	
$n_1$	$\frac{\lambda_0}{4}$
$n_2$	
$n_3$	$\frac{\lambda_0}{4}$
$n_4$	$\frac{\lambda_0}{4}$
$\eta_5 = n_5 + i \left( \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \right)$	

Rys. 15. 4-warstwowe pokrycie przeciwoodblaskowe na materiale laserowym

Jakkolwiek  $R = 0$  dla wybranej  $\lambda$  nie zależy od wartości współczynnika załamania warstwy 2. ( $n_2$ ), to szerokość przedziału widma, dla którego odbicie jest małe, zależy od wartości  $n_2$ . Odpowiednią analizę dla układu warstw na podłożu dielektrycznym przeprowadzili Cox i Hass [5]. Podobnie Smiley przeprowadził analizę w celu właściwego wyboru  $n_2$ . Przyjął on następujące wartości współczynników załamania dla tego układu:  $n_0 = 1$ ,  $n_1 = 1,38$ ,  $n_2 = 2,35$ ,  $n_3 = 1,6643$ ,  $n_4 = 2,00$ ,  $n_5 = 2,75$ . Obliczenia i wykresy wykazały, że takie 4-warstwowe pokrycie dielektryczne „niedopasowane“ dla materiału laserowego nie daje lepszych rezultatów niż pojedyncza warstwa dielektryczna „niedopasowana“. Następnie Smiley zmodyfikował ten układ, aby  $R = 0$  w środku linii laserowej, przez zmianę grubości i współczynnika załamania

warstwy (4.), tzn. najbliższej podłoża. Grubości 1., 2., 3. warstwy bez zmiany. Grubość optyczna czwartej dopasowanej warstwy jest określona tym samym warunkiem, co dla pojedynczej warstwy „dopasowanej“, a współczynnik załamania wzorem (37).

$$n_4 = \frac{n_3}{n_1} \sqrt{\left[ n_5 + \frac{\left(\frac{\alpha\lambda}{4\pi}\right)^2}{n_5 - \left(\frac{n_3}{n_1}\right)^2 n_0} \right] n_0}. \quad (37)$$



Rys. 16.  $R = f(\omega)$  dla układu z 4-warstwowym pokryciem przeciwoodblaskowym „dopasowanym“ do aktywnego podłoża. Uwzględniono dyspersję podłoża ( $n_5$ ) oraz  $\alpha$  [4]

Na rys. 16 przedstawiono wykres  $R = f(\omega)$  dla różnych  $\alpha$  4-warstwowego pokrycia dielektrycznego „dopasowanego“. Z rysunku widać, że obszar minimalnego odbicia znacznie się rozszerzył nawet dla dużych wartości  $\alpha$ .

Obecnie używane najczęściej materiały laserowe rubin i neodym mają małe współczynniki wzmocnienia w stosunku do materiałów półprzewodnikowych. Używa się wobec tego długich prętów laserowych. Według informacji, które uzyskałam od specjalistów,  $\alpha = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Dla długości pręta laserowego  $d = 40 \text{ cm}$ ,  $R_{\text{kryt}} = 1,8\%$ . Stąd wniosek, że obecnie wystarczy pojedyncza warstwa przeciwoodblaskowa „niedopasowana“. Gdyby jednak udało się uzyskać wzmocnienie  $\alpha = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ , to dla długości pręta  $d = 20 \text{ cm}$ ,  $R_{\text{kryt}} = 0,004\%$ , a wtedy będą niezbędne warstwy „dopasowane“.

Warstwy przeciwoodblaskowe dla materiałów laserowych są trudnym problemem doświadczalnym, ponieważ

a) niezbędne są materiały o określonym współczynniku załamania dla danego podłoża, odporne na duże gęstości promieniowania,

b) konieczna jest precyzyjna kontrola grubości warstw naporowywanych w próżni dla długości linii laserowej.

Ilość opublikowanych informacji o pracach doświadczalnych jest mała. Ostatnia opublikowana bardzo ciekawa praca Edmondsa [19] dotyczy pojedynczej warstwy przeciwodblaskowej na laserze półprzewodnikowym GaAs. Kontrola grubości naporowywanej warstwy SiO w wysokiej próżni ( $p = 10^{-7}$  Tr) odbywała się metodą optyczną poprzez pomiar ekstremalnych wartości odbicia światła od warstwy. Źródłem światła do kontroli grubości było pasmo emisji spontanicznej ( $\Delta\omega = 100 \text{ \AA}$ ) z tej samej diody laserowej, na którą naporowywano warstwę przeciwodblaskową. Za pomocą warstwy o grubości optycznej  $\lambda/4$  udało się uzyskać  $R_{\min}$  poniżej 1% w szerokim przedziale widma.

#### Literatura

- [1] K. C. Park, *Appl. Optics*, **3**, 877 (1964).
- [2] A. M. MacSwan, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **72**, 742 (1958).
- [3] V. N. Smiley, *Appl. Optics*, **7**, 986 (1968).
- [4] V. N. Smiley, *J. Opt. Soc. Amer.*, **58**, 1469 (1968).
- [5] G. Hass, *Physics of Thin Films*, t. II, Academic Press, New York 1964.
- [6] H. Anders, *Dünne Schichten für die Optik*, Wiss. Verlagsgesellschaft, MBH, Stuttgart 1965.
- [7] E. Dobierzewska-Mozrzyimas, praca doktorska 1965; *Acta Phys. Polon.*, **34**, 277 (1968).
- [8] W. Geffcken, *Schweizer Patent* 304437 (1955), Schott a. Gen.
- [9] C. Wesołowska, E. Dobierzewska, E. Ideczak, T. Marcinów, J. Pietrasik, B. Stołlecki, *Optica Applicata*, **2**, 17 (1972).
- [10] H. Myer, *Physik Dünner Schichten*, Teil I, Wiss. Verlagsgesellschaft MBH, Stuttgart 1950.
- [11] P. Rouard, *Propriétés Optiques des Lames Minces Solides*, Mem. Sci., Paris 1952.
- [12] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Butterworths Sci. Publ., London 1955.
- [13] A. Vašiček, *Optics of Thin Films*, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1960.
- [14] P. H. Berning, G. Hass, R. P. Madden, *J. Opt. Soc. Amer.*, **50**, 586 (1960).
- [15] G. Hass, *J. Opt. Soc. Amer.*, **45**, 945 (1955).
- [16] L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman a. Hall., London 1956.
- [17] H. A. MacLeod, *Thin-Film Optical Filters*, Adam Hilger Ltd, London 1969.
- [18] A. Musset, A. Thelen, *Multilayer Coatings, Progress in Optics*, Vol. VIII, p. 203, Edit. E. Wolf, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam—London 1970.
- [19] H. D. Edmonds, C. De Palma, E. P. Harris, *Appl. Optics*, **10**, 1591 (1971).

*Karol Musiol*Instytut Fizyki  
Uniwersytetu Jagiellońskiego  
Kraków

## Holograficzne siatki dyfrakcyjne

### Holographic Diffractive Gratings

**Abstract:** In the paper some properties of traditional and holographic gratings are compared. Spectrum from holographic gratings, produced by laboratory Jobin-Yvon from 1969, are free of ghosts and in the Rowland mounting the stigmatic imaging may be obtained.

### 1. Wstęp

Zasada działania siatek dyfrakcyjnych znana jest od dawna. Już w 1785 r. Rittenhouse opublikował pierwszą pracę na ten temat. Nie zwracano wtedy jednak większej uwagi na te problemy i pomysł ten nie został wykorzystany przez przeszło sto lat. Ze znacznie większym zainteresowaniem przyjęto prace Fraunhofera z 1819 r. o działaniu i zastosowaniu siatek dyfrakcyjnych. On też konstruuje pierwsze siatki z cienkiego drucika nawiniętego na dwa równoległe gwinty. Później, używając specjalnej maszyny, robił siatki nacinając rysy na cienkiej warstewce złota napyłonej na szklaną płytkę. Dużym osiągnięciem w dziedzinie produkcji siatek dyfrakcyjnych było skonstruowanie przez Rowlanda (około 1883 r.) maszyny do precyzyjnego nacinania rys siatki. Maszyną Rowlanda można było nacinąć około 560 rys na milimetrze, na siatkach o długości 15 cm i wysokości 10 cm. Rowland zrobił też pierwsze wklęsłe siatki dyfrakcyjne i opracował teoretyczny opis ich działania.

Pierwsze nacinane siatki dyfrakcyjne były układem nieprzezroczystych i przezroczystych (lub odbijających dla siatek odbiciowych) pasków. Taka siatka dzieli energię światła padającego na wiele rzędów dyfrakcji tak, że poszczególne rzędy zawierają małą część energii padającej na siatkę. Ta cecha utrudnia lub nawet uniemożliwia pracę z takimi siatkami przy małym natężeniu źródła światła. Tę trudność udało się pokonać Woodowi (około 1910 r.),

który nacinał siatki o ściśle zadanym profilu rys. Powoduje to uprzywilejowanie pewnych rzędów dyfrakcji, w których natężenie światła ugiętego jest o wiele większe niż w pozostałych rzędach. Poprawiło to wyraźnie sprawność energetyczną siatek dyfrakcyjnych. W oparciu o ten pomysł, stosunkowo niedawno, zostały opracowane metody precyzyjnego nacinania dużej liczby rys na milimetrze, o zadanym (najczęściej trójkątnym) profilu. Takie siatki, nazywane siatkami profilowymi (lub echeletami), pozwalają otrzymać widma o dużym natężeniu zwykle dla małych rzędów dyfrakcji.

Prócz sprawności energetycznej, innym ważnym czynnikiem charakteryzującym siatkę dyfrakcyjną, jest jakość otrzymywanego przy użyciu siatki odwzorowania. Wszystkie siatki nacinane mechanicznie wykonane są z pewnymi niedokładnościami, których powodem jest niedoskonałość maszyny nacinającej. Do niedokładności tych można zaliczyć: głębsze (lub płytsze) nacięcie niektórych rys, periodyczne opuszczanie rysy, zmiana odległości między rysami itp. Te defekty powodują pojawienie się w widmie dodatkowych linii widmowych, tzw. „duchów“. Linie te, czasami trudne do odróżnienia od prawdziwych linii spektralnych, utrudniają bardzo pracę z siatkami dyfrakcyjnymi.

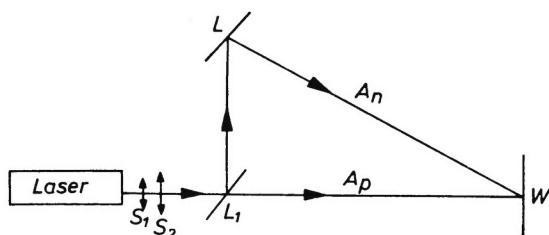
Obok płaskich siatek dyfrakcyjnych często używane są siatki wklęsłe o różnych rodzajach krzywizny. Najbardziej rozpowszechnione są siatki sferyczne, ustawione na kole Rowlanda lub w którejś z odmian tego układu. Wielką zaletą wklęsłych siatek jest to, że nie wymagają użycia optycznych układów ogniskujących. Staje się to szczególnie ważne przy badaniach ultrafioletowej części widma ze względu na brak odpowiednich materiałów, z których można by zrobić elementy ogniskujące. Z tych samych powodów co siatki płaskie, siatki wklęsłe wytwarzają widma z „duchami“. Inną poważną wadą wklęsłych siatek jest astygmatyzm odwzorowania. Pomimo ciągłego udoskonalania procesu produkcji siatek nacinanych, nie udało się całkowicie wyeliminować niedokładności przy nacinaniu. Oznacza to, że wszystkie siatki nacinane wytwarzają „duchy“ i dają astygmatyczne obrazy.

Od 1969 roku laboratorium Jobin-Yvon produkuje, w oparciu o proces holograficzny, płaskie i wklęsłe siatki dyfrakcyjne, które nie mają wyżej wspomnianych wad. Są to tak zwane siatki holograficzne. Jakość odwzorowania tych siatek jest o wiele lepsza niż dla klasycznych siatek nacinanych. Proces wytwarzania siatek holograficznych całkowicie eliminuje niedokładności w położeniach i wymiarach rowków. Dzięki temu widma otrzymywane przy pomocy siatek tego rodzaju nie zawierają „duchów“. Inną zaletą siatek holograficznych jest małe względne natężenie światła rozproszonego, o wiele mniejsze niż dla siatek klasycznych o tej samej liczbie rys na milimetrze. Dla wklęsłych siatek holograficznych można otrzymać stygmatyczne odwzorowanie dla określonej długości fal, w określonym miejscu przestrzeni. W dalszej części tego artykułu, po opisanu sposobu wytwarzania siatek holograficznych, zostaną przedstawione najważniejsze własności tych siatek, ze szczególnym uwzględnieniem sprawności (strumieniowej) siatki oraz warunków otrzymania stygmatycznego odwzorowania dla wklęsłych siatek holograficznych.



## 2. Wytwarzanie holograficznych siatek dyfrakcyjnych

Metoda wytwarzania odbiciowych siatek dyfrakcyjnych z wykorzystaniem procesu holograficznego została opracowana przez A. Laberie'go, a rozwinięta w laboratorium Jobin-Yvon. Podstawą procesu wytwarzania takich siatek jest holograficzna rejestracja prążków interferencyjnych powstających przy nakładaniu się dwóch koherentnych (laserowych) fal świetlnych, na cienkiej światłoczułej warstwie specjalnego typu [1] [2]. Prosty schemat układu rejestrującego przedstawiony jest na rysunku 1. Wiązka światła laserowego dzielona jest na dwie części (w odpowiednim stosunku natężeń) półprzepuszczalnym lustrem  $L_1$ . Tak wytworzone dwie koherentne fale oświetlają powierzchnię  $W$  pokrytą specjalną światłoczułą warstwą. Obydwie fale wytwarzają na tej płaszczyźnie układ prążków interferencyjnych, których kształt zależy od postaci



Rys. 1. Schemat układu rejestrującego.  $S_1 S_2$  — soczewki,  $L_1$  — lustro półprzepuszczalne,  $L$  — lustro całkowicie odbijające,  $A_n$  — fala nośna,  $A_p$  — fala przedmiotowa,  $W$  — płytka z warstwą światłoczułą

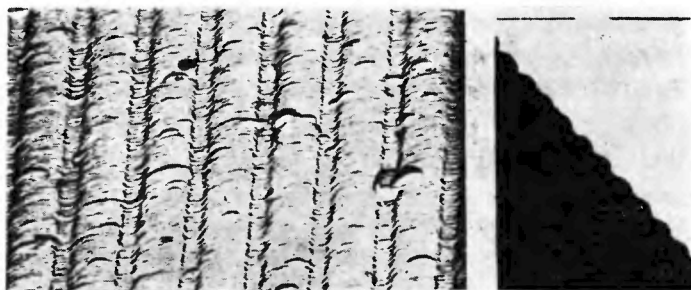
fal  $A_p$  i  $A_n$ . Maksymalne naświetlenie warstwy światłoczułej nastąpi w punktach, dla których różnica dróg optycznych fal  $A_p$  i  $A_n$  będzie wielokrotnością długości fali światła użytego do rejestracji. W punktach, dla których ta różnica będzie wielokrotnością  $\lambda/2$ , natężenie światła będzie minimalne. Jeżeli fale  $A_p$  i  $A_n$  będą falami płaskimi, to w wyniku interferencji otrzyma się układ równoległych prążków, których wzajemna odległość zależy od kąta nachylenia



Rys. 2. Powierzchnia i profil nacinanej siatki dyfrakcyjnej o 1200 rysach/mm

fal interferujących. Przy innym kształcie fal padających (np. sferycznym) układ prążków będzie bardziej skomplikowany. Zawsze jednak maksymalnie naświetlone będą punkty, dla których różnica dróg optycznych będzie wielo-

krotnością długości fali. Naświetloną warstwę światłoczułą poddaje się następnie odpowiedniej obróbce chemicznej (wywoływanie i utrwalanie specjalnego rodzaju). Po tym zabiegu otrzymuje się warstwę o zmodulowanym profilu, której wypukłości (miejsca najbardziej naświetlone) i rowki (miejsca nie-naświetlone) odpowiadają rysom klasycznej nacinanej siatki dyfrakcyjnej. Wygląd powierzchni i przekroju siatki klasycznej i holograficznej przedstawiony jest na rysunkach 2 i 3. Poprzez metalizację (napylenie pod próżnią)

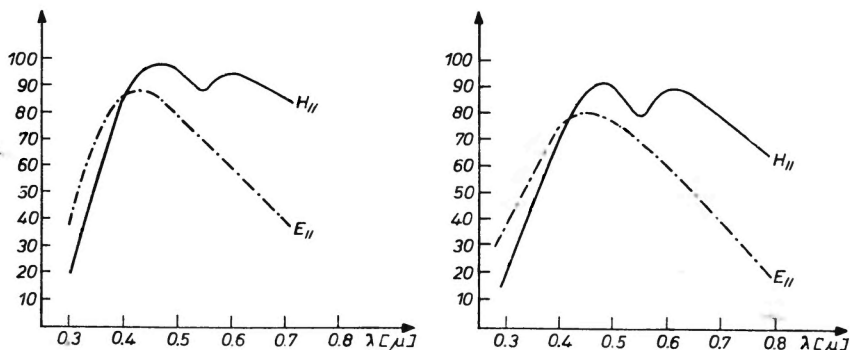


Rys. 3. Powierzchnia i profil holograficznej siatki dyfrakcyjnej o 1200 rowkach/mm

takiej zmodulowanej powierzchni, otrzymuje się odbiciową siatkę dyfrakcyjną. W zależności od potrzeb, dla różnych przedziałów widmowych, do napylenia warstwy odbijającej można użyć różnych metali lub dielektryków o odpowiednio dużych współczynnikach odbicia.

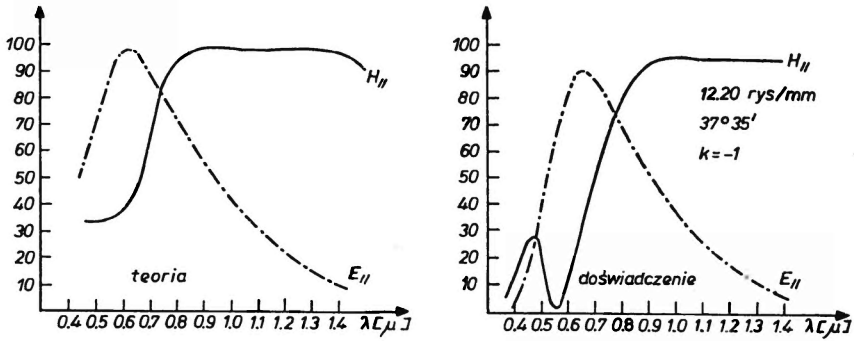
### 3. Sprawność siatek dyfrakcyjnych

Sprawność (strumieniowa) siatki dyfrakcyjnej, określona jako stosunek strumienia ugiętego do strumienia padającego, zależy między innymi od długości fali i stanu polaryzacji światła padającego. Zwykle rozpatruje się dwa przypadki polaryzacji. Pierwszy, gdy wektor elektryczny  $\vec{E}$  fali elektromagnetycznej jest równoległy do kierunku rys siatki (przypadek  $E_{\parallel}$ ). Drugi, gdy



Rys. 4. Teoretyczny (z lewej strony) i doświadczalny (z prawej strony) przebieg krzywej sprawności, w zależności od długości fali, dla nacinanej siatki dyfrakcyjnej, o 1200 rysach/mm, kącie blasku  $\alpha = 17^{\circ}45'$ , dla rzędu  $k = -1$  w układzie Littrowa

wektor  $\vec{H}$  tej fali jest równoległy do kierunku rys (przypadek  $H_{\parallel}$ ). Dla klasycznych siatek profilowanych o trójkątnym profilu rys (rys. 3), teoretycznie wyliczone wartości sprawności są w dobrej zgodności z wartościami doświadczalnymi. Można się o tym przekonać oglądając rysunki 4 i 5, na których przed-



Rys. 5. Zależność sprawności od długości fali jak na rysunku 4, dla innego kąta blasku  $\alpha = 37^{\circ} 35'$

stawione są teoretyczne i doświadczalne przebiegi zależności sprawności od długości fali  $\lambda$  światła padającego. Gdy stosunek długości fali  $\lambda$  światła padającego do stałej siatki  $d$  jest mniejszy od około 0,3, krzywe sprawności dla  $E_{\parallel}$  i  $H_{\parallel}$  są takie same (pokrywają się). Dla ustalonego rzędu dyfrakcji  $k$ , maksymalną sprawność otrzymuje się wtedy dla:

$$\lambda_B = \frac{2d \sin \alpha}{k}$$

gdzie  $\alpha$  oznacza kąt blasku (oznaczony na rysunku 12).

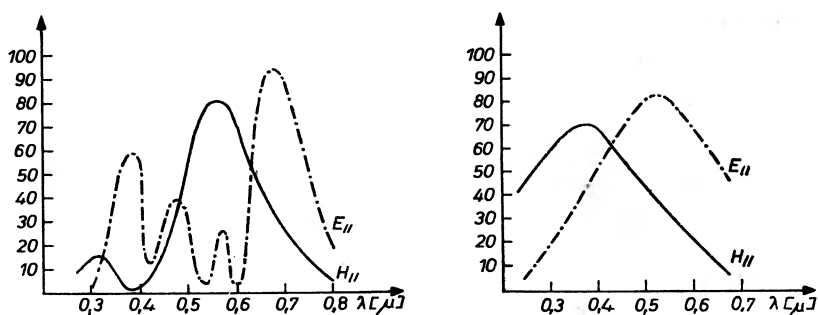
Ten przypadek dyfrakcji można opisać przy pomocy skalarnej teorii światła, opartej na zasadzie Huyghensa-Fresnela, nie uwzględnia się w tym przypadku stanu polaryzacji światła padającego [1].

Kiedy stosunek  $\lambda/d$  jest bliski jedności (lub większy), zależności sprawności  $E_{\parallel}$  i  $H_{\parallel}$  od  $\lambda$  różnią się znacznie. Każda z tych krzywych ma swoją długość fali  $\lambda_{E_{\parallel}}$  i  $\lambda_{H_{\parallel}}$ , dla których sprawność jest największa. Do teoretycznego opisu tych zależności nie wystarcza już poprzednia skalarna teoria dyfrakcji. W tym przypadku korzysta się z równań Maxwella z uwzględnieniem polaryzacji światła [1]. Doświadczenie i rachunki teoretyczne wykazują, że  $\lambda_{E_{\parallel}} < \lambda_{H_{\parallel}} < \lambda_B$ .

Sprawność siatek dyfrakcyjnych zależy także od kąta blasku. Zauważyć to można porównując rysunki 4 i 5, które przedstawiają zależność sprawności dla siatek o różnych kątach blasku, przy tej samej liczbie rys na milimetrze. Z wykresów widać, że dla światła o określonej polaryzacji i długości fali, sprawność może osiągać duże wartości (około 90%). Zwykle jednak w analizie spektralnej używa się światła niespolaryzowanego. W tym przypadku sprawność siatki określa się jako średnią wartość sprawności dla  $E_{\parallel}$  i  $H_{\parallel}$ , dla danej długości fali. Średnia sprawność jest zwykle mniejsza od 50%.

Sprawność holograficznych siatek dyfrakcyjnych wykazuje podobne zależności co sprawność siatek klasycznych. Nie udało się jednak jeszcze do tej

pory opracować teorii, która pozwalałaby określać teoretycznie wielkości sprawności. Spowodowane to jest przede wszystkim niedostateczną znajomością profilów rowków siatki holograficznej. Kształt rowków siatki holograficznej zależy od wielu czynników. Między innymi od: czasu naświetlania przy rejestracji hologramu, sposobu obróbki chemicznej, jakości warstwy światłoczułej, sposobu naporowywania warstwy odbijającej itp. Od tych samych czynników będzie więc zależała sprawność siatek holograficznych, gdyż tak jak dla siatek klasycznych zależy ona od kształtu rowków. Teoretyczny opis tych wszystkich zależności jest bardzo skomplikowany, tak że do tej pory dostępne są tylko dane doświadczalne o sprawności siatek holograficznych. Jeden z takich wykresów doświadczalnych, zależności sprawności siatki holograficznej od długości fali światła padającego, przedstawiony jest na rysunku 6



Rys. 6. Doświadczalne krzywe zależności sprawności  $E_{||}$  i  $H_{||}$  dla holograficznych siatek dyfrakcyjnych o 1300 rowkach/mm — wykres z lewej strony, i 2000 rowkach/mm — wykres z prawej strony

Na rysunku wyraźnie widać zależność sprawności od polaryzacji światła padającego, krzywe dla  $E_{||}$  i  $H_{||}$  znacznie się od siebie różnią. Ze względu na występujące różnice w przebiegu zależności sprawności od długości fali dla siatek tego samego rodzaju, krzywe takie robione są dla każdej siatki oddzielnie. Z danych doświadczalnych wynikają następujące prawidłowości:

w przypadku, gdy stała siatki jest większa od długości fali światła padającego (tj. około 1200 rowków/mm dla światła widzialnego), sprawność siatek holograficznych jest większa od sprawności przewidzianej przez skalarną teorię dyfrakcji dla siatek o tej samej liczbie rys na milimetrze i wynosi 50-60% w pierwszym rzędzie dyfrakcji. Dla siatek o stałej siatki porównywalnej z długością fali światła padającego (tj. około 2000 rowków/mm dla światła widzialnego), sprawność siatek holograficznych jest mniej więcej taka sama jak sprawność siatek klasycznych o tej samej liczbie rys na milimetrze. Dla polaryzacji  $E_{||}$  lub  $H_{||}$  sprawność może osiągać wartości nawet do 90%, średnie wartości sprawności nie przekraczają jednak zwykle 40-50%. Ogólnie powiedzieć można, że sprawności siatek klasycznych i holograficznych są porównywalne. Nie w sprawności tkwi jednak przewaga siatek holograficznych nad klasycznymi. Główną ich zaletą jest o wiele lepsza jakość odwzorowania.

#### 4. Odwzorowania siatek holograficznych

Jak to już zostało zauważone we wstępie, klasyczne siatki dyfrakcyjne, na skutek niedokładności powstających przy nacinaniu rys, wytwarzają tzw. „duchy“. Dzięki zupełnie innej technologii wytwarzania siatek holograficznych, niedokładności położenia i kształtów rowków w tych siatkach nie występują. Dzięki temu w widmach otrzymanych przy pomocy tych siatek „duchy“ nie pojawiają się.

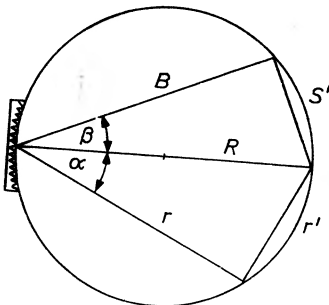
Płaskie siatki dyfrakcyjne wymagają użycia optycznych układów ogniskujących, które pomniejszają światłość przyrządu i powodują zniekształcenia obrazu. Dlatego bardzo rozpowszechnione są wklęsłe siatki dyfrakcyjne, nie wymagające użycia układów ogniskujących.

Wklęsłe siatki klasyczne same jednak też zniekształcają obraz na skutek astygmatyczności odwzorowania (siatki holograficzne, jak się to zaraz okaże, mogą dawać odwzorowania stygmatyczne). Astygmatyzm powoduje odwzorowanie punktu szczeliny wejściowej w dwóch różnych miejscach w przestrzeni (w tzw. ogniskach astygmatycznych), w postaci odcinków o kierunkach prostopadłych względem siebie. Jeżeli siatka i szczeliny (wejściowa i wyjściowa) umieszczone są na okręgu Rowlanda (rys. 7), to pierwsze ognisko astygmatyczne położone jest na tym okręgu, a odcinek, w którym odwzorowany jest punkt szczeliny wejściowej, jest równoległy do kierunku rys siatki.

Długość  $l$  astygmatycznego ogniska jest równa [5]:

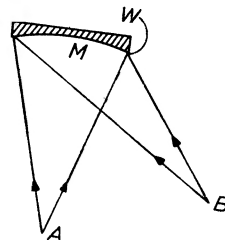
$$l = H \left( \frac{\cos \beta}{\cos \alpha} \sin^2 2\alpha + \sin^2 \beta \right) = \frac{H}{R^2} \left( \frac{S}{r} r'^2 + S'^2 \right)$$

gdzie  $H$  oznacza wysokość siatki.



Rys. 7.

Rys. 7. Schemat ustawienia siatki i szczelin na kole Rowlanda



Rys. 8.

Rys. 8. Schemat układu rejestrującego przy wytwarzaniu sferycznej siatki holograficznej

Astygmatyzm wklęsłych siatek dyfrakcyjnych jest szczególnie duży, gdy używa się ich do badania widma w dalekim nadfiolecie. W tym zakresie długości fal, materiały z których robi się siatki, mają mały współczynnik odbicia dla małych kątów padania. Można ten współczynnik powiększyć zwiększając kąt padania ( $\approx 90^\circ$ ). Przy takim warunku szczelina wejściowa, na kole Rowlanda, umieszczona jest blisko siatki dyfrakcyjnej, a kasetka z kliszą umieszczona jest

po drugiej stronie siatki. Z rysunku 1 widać, że wtedy  $r' \approx S' \approx R$  i długość ogniska stygmatycznego  $l$

$$l \approx H \left( \frac{S}{r} + 1 \right) > 2H$$

rośnie i może być kilka razy większa od długości dla mniejszych kątów padania.

Astygmatyzm, jako zjawisko niepożądane, próbowano pomniejszać w rozmaity sposób, przez stosowanie odpowiednich układów kompensujących. Główną przyczyną powstawania astygmatyzmu tkwi w siatkach dyfrakcyjnych. Rowland pokazał, że wklęsła siatka będzie dawała stygmatyczne odwzorowanie, jeżeli rysy siatki będą „warstwicami“ drogi optycznej mierzonej od punktu źródła do miejsca, w którym powstaje obraz. W oparciu o zasadę Fermata warunek ten można wyrazić w następujący sposób:

Odwzorowanie będzie stigmatyczne, jeżeli droga optyczna  $CD$ , mierzona od punktu  $C$  źródła poprzez każdą rysę siatki do punktu  $D$ , w którym powstaje obraz, będzie stała. Przy przejściu od dowolnej rysy do następnej, droga optyczna zmieni się o  $k\lambda$  ( $k$  — liczba całkowita), ale wartość wyrażenia  $CD + nk\lambda$  musi pozostać stała ( $n$  — oznacza numer rysy). Spełnienie tego warunku w przypadku siatek wklęsłych wymaga nacinania rys o odpowiednio zmiennej odległości między nimi. Mechaniczne nacięcie tak skomplikowanej siatki jest na tyle trudne, że do tej pory nie doniesiono o zrobieniu takiej siatki tym sposobem [2].

Siatki takie udało się wytworzyć przez wykorzystanie do tego celu procesu holograficznego. Jeżeli światłoczułą warstwę  $W$ , o kształcie sferycznym, oświetlić dwiema koherentnymi falami rozchodzącymi się z punktów  $A$  i  $B$ , tak jak na rysunku 8, to warstwa zostanie naświetlona w miejscach, dla których różnica dróg optycznych  $AM - BM = k\lambda$  ( $M$  oznacza punkt położony na płaszczyźnie  $W$ ) jest długością fali światła użytego do rejestracji. Miejsca na kliszy, dla których  $AM - BM = (2k+1)\lambda/2$ , pozostaną nienaświetlone. Po zabiegach opisanych w punkcie 2, z takiego hologramu otrzymuje się holograficzną siatkę dyfrakcyjną. Zgodnie z własnościami hologramów, taka siatka-hologram, oświetlona z punktu  $B$  światłem o długości fali  $\lambda$ , odtworzy dokładnie falę  $A$  użytą przy rejestracji. Takie odwzorowanie punktu  $B$  w punkt  $A$  będzie w pełni stygmatyczne.

Niech  $I$  i  $M$  oznaczają dwa dowolne prążki na powierzchni hologramu. Podczas rejestracji światłem o długości fali  $\lambda_0$ , fala przedmiotowa rozchodziła się z punktu  $A$ , fala nośna z punktu  $B$ . Przy odtwarzaniu źródło światła umieszczone jest w punkcie  $C$ , a obraz powstaje w punkcie  $D$ . Zgodnie z wcześniejszymi uwagami prawdziwe są następujące zależności:

$$\begin{aligned} MA - MB &= N\lambda_0 \\ IA - IB &= N_0\lambda_0 \end{aligned} \quad N_0, N \text{ — liczby całkowite.}$$

Liczba prążków między punktami  $M$  i  $I$  jest równa:

$$n = N - N_0 = [(MA - IA) - (MB - IB)] \frac{1}{\lambda_0}.$$

Jeżeli siatkę (hologram) oświetlić falą o długości  $\lambda$ , to warunek stygmatyczności odwzorowania przyjmie postać:

$$MC + MD = IC + ID + nk\lambda.$$

Lub inaczej:

$$(MC - IC) + (MD - ID) = \frac{k\lambda}{\lambda_0} [(MB - IB) - (MA - IA)]. \quad (1)$$

W przypadku gdy do rejestracji i odtwarzania użyty został układ przedstawiony na rysunku 8, dla którego punkty  $A$  i  $D$  położone są w ognisku sfery siatki, a punkty  $C$  i  $B$  pokrywają się, równanie (1) spełnione jest dla  $\lambda = \lambda_0$  (gdy punkt  $D$  pokrywa się z punktem  $A$ ), oraz dla  $\lambda = 2\lambda_0$  (gdy punkt  $D$  pokrywa się z punktem  $B$ ). Flamand wykazał, że istnieje jeszcze jeden punkt ( $H$ ), dla którego równanie (1) jest spełnione. Dla tego trzeciego punktu stygmatyczności spełniony jest warunek:

$$\frac{MD}{MC} = I - \frac{k\lambda}{\lambda_0}. \quad (2)$$

Istnienie tego punktu jest szczególnie ważne dlatego, że długość fali  $\lambda$ , dla której odwzorowanie będzie stygmatyczne w tym punkcie, może być wybrana w zależności od potrzeb. Zmianę tej długości fali osiąga się przez zmianę położenia punktu  $B$  przy rejestracji hologramu z którego powstaje siatka. Jeżeli warunek (1) spełniony jest tylko z pewnym przybliżeniem, to wielkość  $\varepsilon$  odchylenia od tego warunku charakteryzuje stopień zniekształcenia obrazu. Z  $\varepsilon$  można też wyliczyć poprzeczną aberrację [2]

$$\varepsilon = (MC - IC) + (MD - ID) - \frac{k\lambda}{\lambda_0} [(MB - IB) - (MA - IA)]. \quad (3)$$

Interesujące jest prześledzenie zależności  $\varepsilon$  od współrzędnych biegunowych punktów  $A, B, C, D$ . Rachunkowe opracowanie tego problemu podał Maréchal w 1952 r. [6]. Niech powierzchnia rejestracji będzie sferą o równaniu:

$$X^2 + Y^2 + Z^2 - 2RX = 0.$$

Odległość punktu  $A(xyz)$  od punktu  $M(XYZ)$  na sferze może być wyrażona w następujący sposób:

$$MA = l_A - \frac{1}{l_A} (yY + 2Z) + \frac{1}{2l_A^2} \left[ Y^2 \left( 1 - \frac{x}{R} - \frac{y^2}{l_A^2} \right) + Z^2 \left( 1 - \frac{x}{R} - \frac{z^2}{l_A^2} \right) - 2 \frac{y^2}{l_A^2} YZ \right] + \frac{1}{2l_A^3} [yY + zZ] \left[ Y^2 \left( 1 - \frac{x}{R} - \frac{y^2}{l_A^2} \right) + Z^2 \left( 1 - \frac{x}{R} - \frac{z^2}{l_A^2} \right) - 2yz \frac{y}{l_A^2} \right].$$

Niech punkt  $A$  znajduje się na płaszczyźnie  $x, y$ , a współrzędne biegunowe tego punktu będą następujące:

$$x = l_A \cos \alpha$$

$$y = l_A \sin \alpha$$

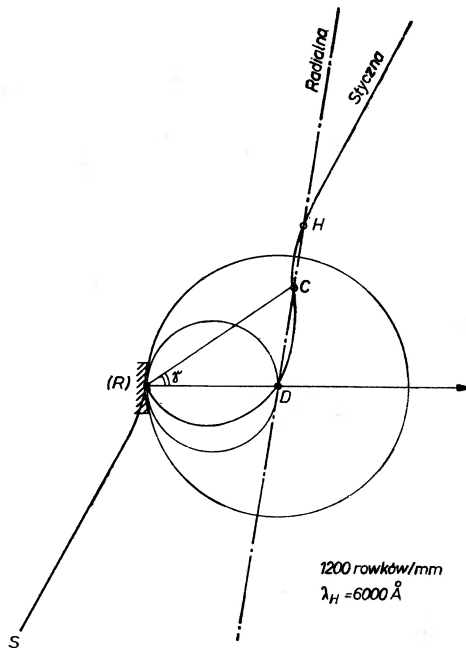
$$z = 0.$$

Wobec tego:

$$MA = l_A - Y \sin \alpha + \frac{Y^2}{2} \left( \frac{\cos^2 \alpha}{l_A} - \frac{\cos \alpha}{R} \right) + \frac{Z^2}{2} \left( \frac{1}{l_A} - \frac{\cos \alpha}{R} \right) + \\ + \frac{\sin \alpha}{2l_A} \left[ Y^3 \left( \frac{\cos^2 \alpha}{l_A} - \frac{\cos \alpha}{R} \right) + YZ^2 \left( \frac{1}{l_A} - \frac{\cos \alpha}{R} \right) \right].$$

Podobne wyrażenia dostaje się dla punktów  $B$  ( $x = l_B \cos \beta$ ,  $y = l_B \sin \beta$ ,  $0$ ),  $C$  ( $x = l_C \cos \gamma$ ,  $y = l_C \sin \gamma$ ,  $0$ ),  $D$  ( $x = l_D \cos \delta$ ,  $y = l_D \sin \delta$ ,  $0$ ), także znajdujących się na płaszczyźnie  $x, y$ . Wzór (3) można więc napisać w następującej postaci:

$$\varepsilon = -Y \left[ \sin \gamma + \sin \delta - k \frac{\lambda}{\lambda_0} (\sin \beta - \sin \alpha) \right] + \\ + Y^2 \left[ \frac{\cos^2 \gamma}{l_C} - \frac{\cos \gamma}{R} + \frac{\cos^2 \delta}{l_D} - \frac{\cos \delta}{R} - \frac{\lambda}{\lambda_0} \left( \frac{\cos^2 \beta}{l_B} - \frac{\cos \beta}{R} - \frac{\cos^2 \alpha}{l_A} + \frac{\cos \alpha}{R} \right) \right] + \\ + Z^2 \left[ \frac{1}{l_C} - \frac{\cos \gamma}{R} + \frac{1}{l_D} - \frac{\cos \delta}{R} - \frac{\lambda}{\lambda_0} \left( \frac{1}{l_B} - \frac{\cos \beta}{R} - \frac{1}{l_A} + \frac{\cos \alpha}{R} \right) \right] + \\ + Y^3 \left[ \frac{\sin \gamma}{l_C} \left( \frac{\cos^2 \gamma}{l_C} - \frac{\cos \gamma}{R} \right) + \frac{\sin \delta}{l_D} \left( \frac{\cos^2 \delta}{l_D} - \frac{\cos \delta}{R} \right) \right] - \\ - \frac{\lambda}{\lambda_0} \left[ \frac{\sin \beta}{l_B} \left( \frac{\cos^2 \beta}{l_B} - \frac{\cos \beta}{R} \right) - \frac{\sin \alpha}{l_A} \left( \frac{\cos^2 \alpha}{l_A} - \frac{\cos \alpha}{R} \right) \right].$$



Rys. 9. Krzywe ogniskowe, ogniska południkowego i równoleżnikowego, dla siatki o 1200 rowkach/mm.  $\lambda_H = 6000 \text{ \AA}$  — oznacza długość fali dla której otrzymuje się stygmatyczne odzorowanie w punkcie  $H$

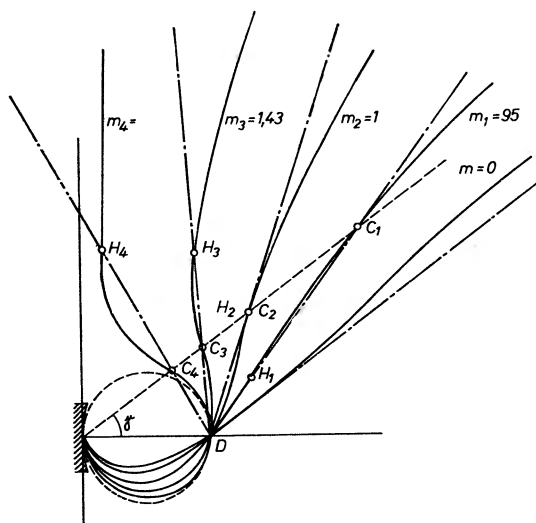


Równania biegunowe dla ognisk południkowego i równoleżnikowego otrzymuje się przez zaniedbanie wyrazów odpowiednio z  $Y^2$  i  $Z^2$ . Wykresy przedstawiające przebieg tych krzywych ogniskowych przedstawione są na rysunku 9. Obydwie krzywe ogniskowe przecinają się w trzech punktach. W punkcie  $D$ , który jest środkiem krzywizny siatki, oraz w punktach  $C$  i  $H$ , których położenie w przestrzeni zależy od położenia punktu  $B$  przy rejestracji oraz od długości fali światła użytego do rejestracji hologramu z którego powstała siatka. Dla tych trzech punktów spełniony jest warunek stygmatyczności odwzorowania, gdy źródło światła przy odtwarzaniu umieszczone jest w jednym z tych punktów. Długość fali, dla których odwzorowanie w punktach  $D$ ,  $C$ ,  $H$  jest stygmatyczne, zależy od tego, w którym z tych punktów umieszczone jest źródło światła oraz od długości fali światła koherentnego (laserowego) użytego do rejestracji. Zależność ta przedstawiona jest w tabeli 1.

Tabela 1

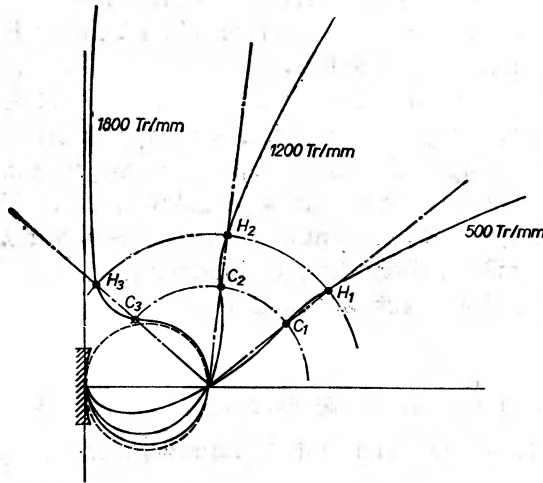
$\lambda_H$  — długość fali, dla której otrzymuje się stygmatyczne odwzorowanie w punkcie  $H$ ,  $k$  — rząd widma,  $m = \frac{\lambda_H}{\lambda_0}$ ,  $\lambda_0$  — długość fali światła laserowego użytego przy produkcji siatki

Położenie stygmatyzmu	Położenie źródła	$D$	$C$	$H$
$D$		$\lambda = 0 \text{ \AA}$	$\lambda = 4880/k \text{ \AA}$	$\lambda = m \cdot 4880/k \text{ \AA}$
$C$		$\lambda = 4880/k \text{ \AA}$	$\lambda = 2 \cdot 4880/k \text{ \AA}$	$\lambda = m+1 \cdot 4880/k \text{ \AA}$
$H$		$\lambda = m \cdot 4880/k \text{ \AA}$	$\lambda = m+1 \cdot 4880/k \text{ \AA}$	$\lambda = 2m \cdot 4880/k \text{ \AA}$



Rys. 10. Zależność położenia w przestrzeni punktów stygmatyczności  $D$ ,  $C$ ,  $H$ , od wartości  $m = \lambda_H/\lambda_0$ , dla siatki o 1200 rowkach/mm

W laboratorium Jobin-Yvon do produkcji holograficznych siatek dyfrakcyjnych używa się światła lasera argonowego o długości fali  $\lambda_0 = 4880 \text{ \AA}$ . Zależność położenia punktów  $D, C, H$ , w przestrzeni od  $m = \lambda_H/\lambda_0$ , dla ustalonej



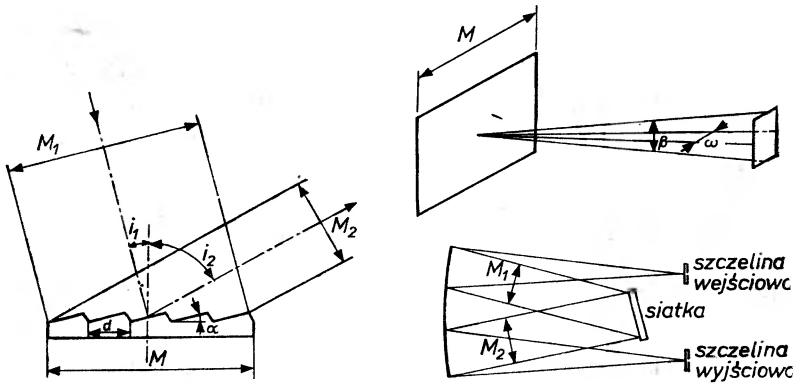
Rys. 11. Położenie punktów  $D, C, H$ , dla siatek o 1800, 1200, 500 rowkach/mm, dla ustalonego  $m = \lambda_H/\lambda_0 = 1,23$ ,  $\lambda_H = 6000 \text{ \AA}$

stałej siatki  $d$ , pokazana jest na rysunku 10. Natomiast rysunek 11 przedstawia zależność położenia tych punktów od stałej siatki  $d$ , dla ustalonego  $m = 1,23$  ( $\lambda_H = 6000 \text{ \AA}$ ). Z rysunków widać, że krzywa południkowego ogniska wklęsłych siatek holograficznych nie pokrywa się na ogół z okręgiem Rowlanda. Kształt tej krzywej zależy od liczby rys na milimetrze i  $m = \lambda_H/\lambda_0$ . Pomiedzy punktami stygmatyczności jakość obrazu lekko się pogarsza, ale zniekształcenia są mniejsze (około 10 razy) w porównaniu ze zniekształceniami obrazów klasycznych siatek dyfrakcyjnych. Można też holograficznie wytwarzać siatki przystosowane do użycia w układzie Rowlanda. W tym przypadku punkty  $A, B, C, D$  znajdują się na tym okręgu, a krzywa ogniska południkowego pokrywa się z tym okręgiem.

## 5. Dobieranie odpowiednich siatek dyfrakcyjnych

Przy badaniach spektralnych wielkościami decydującymi o przydatności przyrządu do danego eksperymentu są: zdolność rozdzielcza i świetlność (strumieniowa) przyrządu. Niech siatka dyfrakcyjna o wysokości  $H$  i długości  $M$ , użyta będzie jako element dyspersyjny w przyrządzie spektralnym zbudowanym według schematu Litrowa, jak na rysunku 12. W tym układzie szczelina wejściowa i wyjściowa ma takie same wymiary. Niech  $\omega$  oznacza szerokość kątową, a  $\beta$  wysokość kątową szczelin, mierzoną ze środka siatki dyfrakcyjnej. Zdolność rozdzielcza  $R = d/\lambda$  określa stosunek długości fali  $\lambda$  do przedziału  $d\lambda$ , dla którego linie  $\lambda$  i  $\lambda + d\lambda$  są rozdzielone zgodnie z kryterium Rayleigha.

Światłość strumieniową przyrządu określa się jako stosunek strumienia promieniowania  $\Phi(\lambda)$ , dochodzącego do detektora, do luminancji  $B(\lambda)$  źródła światła [4].



Rys. 12. Ustawienie siatki o stałej  $d$  i kącie blasku  $\alpha$ , w układzie Littrowa

W układzie Litrowa rolę źródła światła odgrywa szczelina wejściowa. Jeżeli założyć, że współczynnik przepuszczalności całego przyrządu równy jest praktycznie sprawności siatki, to światłość i zdolność rozdzielcza przyrządu będzie określona przez sprawność i zdolność rozdzielczą siatki dyfrakcyjnej. Można pokazać, że przy powyższych założeniach zdolność rozdzielcza  $R$  spektrometru jest równa: [3] [4]

$$R = M \frac{k}{d} \frac{\varepsilon}{\omega} = R_0 \frac{\varepsilon}{\omega},$$

gdzie:  $k$  — rząd widma,  $\varepsilon$  — połowkowa szerokość katowa głównego maksimum obrazu dyfrakcyjnego,  $R_0 = M \frac{k}{d}$  — teoretyczna zdolność rozdzielcza siatki.

Światłość  $L$  przyrządu można wyrazić w następującej postaci:

$$L = \frac{\Phi(\lambda)}{B(\lambda)} = E \left( k, \frac{\lambda}{d}, \alpha \right) H \beta \frac{\omega}{\varepsilon} \lambda,$$

gdzie  $\alpha$  — kąt blasku,  $E \left( k, \frac{\lambda}{d}, \alpha \right)$  — sprawność siatki.

Iloczyn tych dwóch wielkości jest wielkością stałą i równa się:

$$LR = E H \beta k \frac{\lambda}{d} M = E H M \beta \lambda R_0 = L_0 R_0.$$

Ta zależność zdolności rozdzielczej i światłości jest bardzo ważna z praktycznego punktu widzenia. Wynika z niej, że zwiększenie zdolności rozdzielczej odbywa się kosztem światłości i na odwrót.

Oplaca się więc tak dobrać różne parametry  $\alpha$ ,  $\frac{\lambda}{d}$ ,  $k$ , aby wartość iloczynu

$LR$  była jak największa. Oznacza to, że trzeba dobrać optymalną wartość wyrażenia:

$$k \frac{\lambda}{d} E \left( k, \frac{\lambda}{d}, \alpha \right)$$

(zgodnie z wcześniejszymi uwagami, sprawność siatki  $E$  zależy od: rzędu dyfrakcji  $k$ , stosunku długości fali  $\lambda$  do stałej siatki  $d$ , kąta blasku  $\alpha$ ).

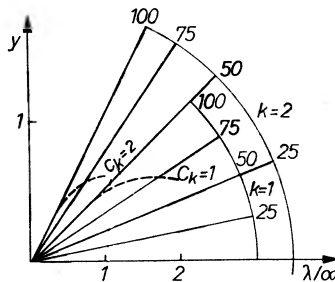
Korzystając z metod numerycznych, można dla każdego typu siatki wykreślić krzywe:

- zależności sprawności od  $\lambda/d$  dla ustalonego  $\alpha$  i  $k$ ,
- zależności sprawności od  $\alpha$  dla ustalonego  $\lambda/d$  i  $k$ .

Używając tych ostatnich wykresów można określić wartość  $\alpha_M \left( k, \frac{\lambda}{d} \right)$ , dla której sprawność osiąga wartość maksymalną  $E_M \left( k, \frac{\lambda}{d} \right)$ . Bardzo przydatne do celów praktycznych jest narysowanie na wspólnym wykresie różnych krzywych  $C_k$ , które dla ustalonego  $k$  przedstawiają wykres funkcji:

$$y_k = k \frac{\lambda}{d} E_M \left( k, \frac{\lambda}{d} \right)$$

gdzie zmienną niezależną jest  $x = \lambda/d$ . Dwie krzywe dla  $k = 1$  i  $k = 2$  pokazane są na rysunku 13. Sprawność siatki dyfrakcyjnej, odpowiadającą punktowi  $M_k \left( \frac{\lambda}{d}, y_k \right)$  można łatwo odczytać z tego wykresu. Jest ona równa rzędnej punktu przecięcia prostej  $OM_k$  z prostą o równaniu  $x = 1/k$  (równoległą do osi  $y$ ). Sprawność jest więc tym większa im wyżej leży punkt  $M_k$ . Wykres z rysunku 13 ułatwia wybranie z katalogu najodpowiedniejszej siatki (o największej sprawności) do danego problemu doświadczalnego.



Rys. 13. Wykres ułatwiający dobranie odpowiedniej siatki dyfrakcyjnej

Niech światło badane ma długość fali  $\lambda$ , wymagana jest zdolność rozdzielcza  $R$ , ustalona jest wysokość siatki  $H$  i wysokość kątowa szczeliny  $\beta$ . Przy takich zadanych parametrach, pozostaje do wybrania: stała siatki  $d$ , kąt blasku  $\alpha$ , długość siatki  $M$  i rząd dyfrakcji  $k$ .

Można wtedy postąpić w następujący sposób: dla różnych katalogowych wartości stałej siatki  $d$ , tworzy się stosunek  $\lambda/d$ . Każdej wartości  $\lambda/d$  odpowiada punkt  $M_k\left(\frac{\lambda}{d}, y_k\right)$ . Punkt  $M_k$ , którego rzędna jest największa, określa optymalną sprawność siatki, stałą siatki i rząd dyfrakcji. Kąt blasku można wyznaczyć z zależności sprawności od  $\alpha$ , dla ustalonego  $\lambda/d$  i  $k$ . Jeżeli wymagana jest zdolność rozdzielcza  $R$ , to:

$$R = R_0 \frac{\varepsilon}{\omega} \quad \text{czyli} \quad R_0 = R \frac{\omega}{\varepsilon} = M \frac{k}{d}.$$

Zależność ta pozwala określić wymaganą długość siatki  $M$  [1].

Oprócz wszystkich podanych wyżej parametrów, konieczne jest czasem uwzględnienie ceny siatki. Ceny siatek holograficznych zależą od: wymiarów siatki, jej kształtu i ilości rowków na milimetrze. W tabeli 2 podane są ceny

Tabela 2a

Płaskie siatki holograficzne (ceny)

Wymiary	mm	Kwadrat	Okragła	Prostokątna	Kwadrat	Prostokątna
		$34 \times 34 \times 10$	$50 \times 10$	$30 \times 40 \times 10$	$110 \times 110 \times 16$	$120 \times 140 \times 20$
Liczba rowków/mm	Przedział spekt. dla 1 rzędu	HM 21	HM 22	HM 23	HSM 211	HSM 212
3600	2500 Å do 4500 Å	2500	2900	3000	14000	20000
2400	2500 Å do 7000 Å	2100	2100	2200	11000	15000
1800	2500 Å do 8000 Å	830	950	1000	6500	9000
1200	3000 Å do 10000 Å	830	950	1000	4600	6700

Tabela 2b

Wklęsłe siatki holograficzne (ceny)

Promień krzywizny w mm		500		2063	
Wymiary w mm		Kwadrat	Kwadrat	Kwadrat	Prostokątna
		$58 \times 58 \times 9$	$110 \times 110 \times 15$	$110 \times 110 \times 16$	$165 \times 220 \times 35$
Liczba rowków/mm	Przedział spekt. dla 1-go rzędu	HC 51	HC 52	HC 91	HC 92
3600	2500 Å do 4500 Å	9000	48000	43500	72000
2400	2500 Å do 7000 Å	6700	36000	32500	54000
1800	2500 Å do 8000 Å	4500	24000	21700	36000
1200	3000 Å do 10000 Å	3000	16000	14500	24000

Ceny siatek podane są na przecięciu wierszy (podających liczbę rowków na milimetrze oraz przedział spektralny dla pierwszego rzędu dyfrakcji) i kolumn (podających wymiary i symbol siatki). Ceny podane są we frankach francuskich.

kilku rodzajów siatek holograficznych, produkowanych przez laboratorium Jobin-Yvon (dokładny adres: Laboratoire de Recherche de la Société Jobin-Yvon, 26 rue Barthollet — F 94 — Arcueil, Francja). Produkuje się tam różnorodny zestaw siatek holograficznych płaskich, wklęsłych (prostokątne, kwadratowe, okrągłe) o różnych wymiarach. Siatki mogą mieć od 1200 do ponad 3000 rowków na milimetr.

#### Literatura

- [1] J. Cordelle, J. P. Laude, R. Petit, G. Pieuchard, *Novv. Rev. d'Optique appliquée*, 1970, 1, n 3, str. 149—159.
- [2] J. Cordelle, J. Flamand, G. Pieuchard, A. Laberie, *Optical Instruments and Techniques*, 1969, Oriel Press 1970, str. 117—124.
- [3] A. Girard, P. Jacquinot, *Advanced Optical Techniques*, pod redakcją ACS van Heel, str. 71—121.
- [4] M. D. Kunisz, *Postępy Fizyki*, 21, 542 (1970).
- [5] K. I. Tarasow, *Spektralnyje Pribory*, Izdatielstwo Maszynostrojenie, Leningrad 1968.
- [6] A. Maréchal, *Imagerie Géométrique — Aberrations*, Rev. d'Optique, 1952.

*Mirostawa Frąckowiak, Rudolf Konopka*

Zakład Fizyki Ciała Stałego  
Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego  
Katowice

## Wyznaczanie stałych optycznych metodą spektroskopii refleksyjnej ATR w obszarze podczerwieni

**Determination of Optical Constants in Infrared Range by Reflection Spectroscopy ATR Method**

**Abstract:** Different methods of obtaining absorption reflectance spectra are presented in the paper. The five usually presented in a literature methods of determining the optical constants of substances being investigated by means of an analysis of the infrared absorption spectra detected in the ATR or the MRATR techniques are also thoroughly discussed.

Technika odbiciowych widm absorpcyjnych w obszarze podczerwonym znana była już w latach dwudziestych. Dopiero jednak opracowana i wprowadzona przez Fahrenforta w 1959 roku metoda pomiaru osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia, znana obecnie jako metoda ATR (attenuated total reflectance) lub NPWO (naruszennoje połnoje wnutriennieje otryażenie), wzbogaciła metody badań spektroskopowych w podczerwieni w sposób zasadniczy. Wskazuje na to przede wszystkim duża liczba publikowanych prac, w których stosowanie metody ATR lub jej pochodnej, metody MRATR, pozwoliły autorom rozwiązać problemy nierozwiązalne przy stosowaniu znanej transmisyjnej metody badania widm absorpcyjnych.

Nagromadzony dotąd bardzo bogaty materiał eksperymentalny oraz duża różnorodność rozwiązań konstrukcyjnych stosowanych aktualnie przystawek ATR i MRATR, spowodowały iż metody te, z tak dużym powodzeniem stosowane zarówno w chemii analitycznej, jak i przy rozwiązywaniu zagadnień fizykochemicznych, doczekały się za granicą już poważnych opracowań monograficznych [1, 2, 3, 4, 5].

W uzupełnieniu nielicznych publikacji krajowych [6], [7], chcielibyśmy przedstawić szczegółowo aktualnie stosowane sposoby wyznaczania stałych optycznych metodą spektroskopii refleksyjnej ATR w obszarze podczerwieni. Cytowana literatura pozwoli ponadto zorientować czytelnika chociaż w części problemów, w których technika ta znalazła zastosowanie.

## 1. Wstęp

Własności optyczne wszystkich jednorodnych faz można scharakteryzować przez określenie stałych optycznych — współczynnika załamania światła  $n$  i wskaźnika absorpcji  $k$ . Stałe te występują np. we współczynniku absorpcji  $\alpha = 4\pi nk/\lambda$  prawa Lamberta-Bougera  $I = I_0 \exp(-\alpha x)$ .

Jeżeli ośrodek absorbuje padającą falę elektromagnetyczną, to współczynnik załamania tego ośrodka można zapisać w postaci zespolonej

$$\bar{n} = n(1 - ik). \quad (1)$$

$n = n_2/n_1$  określa rzeczywistą część współczynnika załamania,  $n_1$  to bezwzględny współczynnik załamania ośrodka, z którego pada fala elektromagnetyczna, natomiast  $n_2$  to bezwzględny współczynnik załamania światła ośrodka badanego,  $k$  oznacza wskaźnik absorpcji ośrodka badanego.

Uwzględniając zespolony współczynnik załamania we wzorach Fresnela i prawie Snelliusa otrzymamy równania wiążące stałe optyczne  $n$  i  $k$  ze współczynnikiem odbicia  $R$ , który oznacza kwadrat modułu stosunku amplitudy wektora elektrycznego odbitej fali świetlnej do amplitudy tego wektora fali padającej, wyznaczony z widma odbiciowego jako stosunek natężenia światła odbitego do natężenia światła padającego. Równania te mają postać [8]:

$$R_s = \frac{a^2 + b^2 - 2a \cos \vartheta + \cos^2 \vartheta}{a^2 + b^2 + 2a \cos \vartheta + \cos^2 \vartheta}, \quad (I)$$

$$R_p = R_s \frac{a^2 + b^2 - 2a \sin \vartheta \operatorname{tg} \vartheta + \sin^2 \vartheta \operatorname{tg}^2 \vartheta}{a^2 + b^2 + 2a \sin \vartheta \operatorname{tg} \vartheta + \sin^2 \vartheta \operatorname{tg}^2 \vartheta}, \quad (II)$$

gdzie

$$a^2 + b^2 = \{[n^2(1 - k^2) - \sin^2 \vartheta]^2 + 4n^4 k^2\}^{1/2},$$

$$a = (\frac{1}{2})^{1/2} [n^2(1 - k^2) - \sin^2 \vartheta + \{[n^2(1 - k^2) - \sin^2 \vartheta]^2 + 4n^4 k^2\}^{1/2}]^{1/2},$$

$\vartheta$  oznacza kąt padania promieniowania. Indeks  $s$  odpowiada fali świetlnej spolaryzowanej prostopadle do płaszczyzny padania, indeks  $p$  — fali świetlnej spolaryzowanej równolegle. Traktując światło naturalne jako wynik złożenia dwóch niespójnych fal spolaryzowanych liniowo w kierunkach prostopadłych i przyjmując, że moduły amplitud tych fal są równe, można pokazać, że współczynnik odbicia dla światła naturalnego  $R_{\text{NAT}}$  wyrazi się jako średnia arytmetyczna współczynników odbicia dla światła spolaryzowanego prostopadle i równolegle,

$$R_{\text{NAT}} = \frac{1}{2}(R_s + R_p).$$

Korzystając ze wzorów (I) i (II) otrzymamy następujące wyrażenie na współczynnik odbicia dla światła naturalnego

$$R_{\text{NAT}} = R_s \frac{a^2 + b^2 + \sin^2 \vartheta \operatorname{tg}^2 \vartheta}{a^2 + b^2 + 2a \sin \vartheta \operatorname{tg} \vartheta + \sin^2 \vartheta \operatorname{tg}^2 \vartheta}. \quad (III)$$



Otrzymane równania (I), (II) i (III) są funkcjami trzech zmiennych: stałych optycznych  $n$  i  $k$  oraz kąta padania  $\vartheta$ . Ponieważ jednak kąt padania jest w eksperymencie ustalony, równania te zawierają tylko dwie niewiadome  $n$  i  $k$ .

Okazuje się jednak, że stałe optyczne nie zawsze można dokładnie określić z obserwowanych wartości współczynników odbicia [9]. Jeżeli wartość współczynnika załamania zawarta jest w przedziale  $1 \leq n \leq 2$ , to faktyczna wartość wskaźnika absorpcji może być określona tylko wtedy, gdy jest ona większa od  $k = 0,2$ . W związku z tym, technika odbiciowa zawodzi dla substancji wykazujących słabą absorpcję, co powoduje znaczne ograniczenie jej zastosowania. Tak jest dla większości pasm absorpcyjnych organicznych substancji.

## 2. Eksperymentalne metody otrzymywania absorpcyjnych widm odbiciowych

Fahrenfort [9], opierając się na zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia, opracował nową metodę odbiciową pozwalającą otrzymywać intensywne widma poczerwone substancji wykazujących małe wartości wskaźnika absorpcji ( $0,002 \leq k \leq 0,2$ ) zwaną metodą ART (attenuated total reflectance).

Zjawisko całkowitego odbicia zachodzi wówczas, gdy względny współczynnik załamania badanej substancji jest mniejszy lub równy sinusowi kąta padania ( $n \leq \sin \vartheta$ ).

Ponieważ większość substancji spotykanych w przyrodzie ma współczynnik załamania względem powietrza większy od jedności, należy celem spełnienia warunku całkowitego odbicia zastąpić graniczną powierzchnię próbka—powietrze powierzchnią graniczną próbka—optycznie gęsty dielektryk.

Eichenwald [10] wykazał teoretycznie, a doświadczalnie potwierdził między innymi Harrick [11], że przy całkowitym wewnętrznym odbiciu wiązka światła przenika do ośrodka o mniejszej gęstości optycznej na głębokość rzędu długości fali padającego promieniowania. Jeżeli ośrodek o mniejszej gęstości optycznej ma wskaźnik absorpcji równy zero, to cała padająca energia zostaje odbita. Jeżeli jednak ośrodek o mniejszej gęstości optycznej ma wskaźnik absorpcji różny od zera, to następuje częściowe zaabsorbowanie energii padającego promieniowania przez warstwę powierzchniową i odbicie przestaje być całkowite. Przypadek całkowitego odbicia przy  $k$  różnym od zera nazywa się osłabionym całkowitym odbiciem.

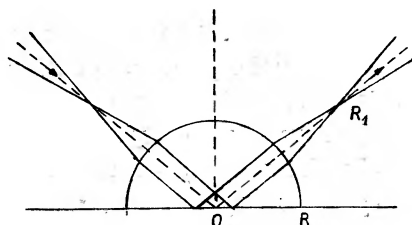
Okazuje się, że przy zjawisku całkowitego osłabionego odbicia energia wiązki zostaje zaabsorbowana nawet w przypadku małych wartości wskaźnika absorpcji. To osłabienie odbitej energii odzwierciedla się w widmie jako pasmo absorpcyjne. Widmo otrzymane metodą ATR jest podobne do widma transmisyjnego. Pasma absorpcyjne otrzymane metodą ATR i metodą transmisyjną różnią się nieco kształtem, co jest spowodowane różną rolą obu stałych optycznych  $n$  i  $k$  w tych zjawiskach.

Kontrast widm bardzo słabo absorbujących substancji można zwiększyć stosując technikę MRATR (multi-reflectance attenuated total reflectance),

zaproponowaną przez Harricka [12]. Metoda ta wykorzystuje wielokrotne wewnętrzne całkowite odbicia wiązki światła. Następująca przy każdym odbiciu absorpcja prowadzi do zwiększonego kontrastu widm absorpcyjnych [13]. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że przy każdym odbiciu następuje osłabienie energii wszystkich padających długości fal, głównie w wyniku rozproszenia. Spowodować to może w pewnych wypadkach poważne osłabienie mierzonych pasm absorpcyjnych [14].

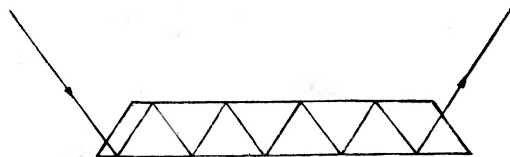
W praktyce warunek całkowitego odbicia uzyskuje się umieszczając badaną próbkę pod kryształem o dużym współczynniku załamania. Najczęściej stosowane kryształy w metodzie ATR to: AgCl, AgBr, KRS-5, KRS-6, Si i Ge. Jak już wspomniano, w metodach odbiciowych stosować można jednokrotne lub wielokrotne odbicia.

Pojedyncze odbicie stosuje się głównie wtedy, gdy wymagana jest dokładna znajomość kąta padania  $\theta$ . Większość kryształów ATR stosowanych w metodzie pojedynczego odbicia ma kształt hemicylindra wprowadzony przez Fahrenforta [9, 15] (rys. 1). Taki kształt pozwala używać skolimowanej wiązki światła w dużym zakresie kątów padania  $\theta$ . Układ dla pojedynczego odbicia przydatny jest przy badaniu bardzo małych ( $0,2 \times 1$  mm) powierzchni odbijających [16], w związku z czym może służyć jako sonda do badania powierzchni niejednorodnych.



Rys. 1. Kształt kryształu stosowanego w technice jednokrotnego ATR.  $R$  — promień hemicylindra,  $R_1$  — długość ogniskowej stosowanego układu optycznego

Układ wielokrotnego odbicia stosuje się głównie dla zwiększenia kontrastu widm substancji słabo absorbujących. Kryształy wielokrotnego odbicia mają przeważnie kształt płaskorównoległych płytek zakończonych wejściowymi okienkami nachylnymi zazwyczaj pod kątem  $45^\circ$  (rys. 2) [17].



Rys. 2. Kształt kryształu stosowanego w technice MRATR

Dokładność wyznaczania stałych optycznych z widm ATR zależy w dużym stopniu od kontrastu widma, który z kolei zależy od rodzaju kryształu stosowanego w metodzie ATR oraz od wyboru kątów padania.

Zołotariew i Kisłowski [18] wykazali, że przy odpowiednim wyborze kątów padania i kryształu, widma ATR badanej substancji mają w szerokim przedziale wartości wskaźnika absorpcji ( $10^{-5} < k < 10^{-1}$ ) wysoki kontrast mało odbiegający od optymalnego kontrastu w widmach transmisyjnych. Sugerują oni, aby kąt padania  $\vartheta$  wybierać zazwyczaj nieco większy od krytycznego kąta padania w związku z anomalną dyspersją współczynnika załamania  $n$  w pasmach absorpcyjnych. Z przytoczonych przez Zołotariewa i Kisłowskiego danych wynika, iż optymalny kontrast widma uzyskuje się stosując kąt padania większy od kąta krytycznego o około  $10^\circ$ . Przy badaniu substancji o wskaźniku absorpcji z przedziału  $10^{-5} < k < 10^{-3}$ , należy pracować w bezpośrednim sąsiedztwie krytycznego kąta padania. Kontrast widma ATR można także polepszyć przez zwiększenie krytycznego kąta padania, tj. przez zwiększenie względnego współczynnika załamania  $n = n_2/n_1$ . Dwa ostatnie fakty można wyjaśnić tym, że wraz ze zbliżaniem się kąta padania do kąta krytycznego rośnie głębokość przenikania padającego promieniowania do badanego ośrodka (kilka dziesiątych długości fali padającego promieniowania) oraz tym, że w pobliżu krytycznego kąta padania głębokość przenikania rośnie wraz ze wzrostem względnego współczynnika załamania  $n = n_2/n_1$ . Oba te czynniki prowadzą do zwiększenia absorpcji padającego promieniowania, a tym samym do uzyskania widma o lepszym kontraście.

Optymalne warunki pomiaru, prowadzące do zwiększenia dokładności wyznaczania stałych optycznych z widm ATR, badali także Gilby, Burr i Crawford [19]. Pokazali oni, że dla osiągnięcia optymalnych wyników należy stosować w różnych zakresach tego samego pasma absorpcyjnego zarówno szeroką kombinację kątów padania, jak i materiałów kryształu ATR; należy także unikać obszarów o stromej zależności  $R$  od  $\vartheta$ .

Ogólnie można stwierdzić, że obszar małej absorpcji należy badać przy dwóch kątach padania bliskich sobie i bliskich krytycznemu kątowi padania, natomiast obszar dużej absorpcji należy badać przy kątach padania znacznie oddalonych od siebie i od kąta krytycznego. Dodatkowo zwiększenie kontrastu widma ATR można uzyskać przez stosowanie promieniowania spolaryzowanego równolegle. Szczególnie dobre wyniki (kontrast dwa razy większy w porównaniu z zastosowaniem promieniowania spolaryzowanego prostopadle) uzyskuje się w zakresie niedużych kątów padania (do  $50^\circ$ ) [18].

Spełniając wyżej wymienione warunki rejestracji widm ATR uzyskuje się najlepszą zgodność z widmami transmisyjnymi. Kształt pasm absorpcyjnych w widmach ATR jest nieco różny od kształtu tych pasm w widmach transmisyjnych [20]. Przede wszystkim można zauważyć niewielkie przemieszczenie środka pasma i poszerzenie długofalowego skrzydła tego pasma, co można wyjaśnić zależnością widma ATR od wartości obu stałych optycznych  $n$  i  $k$ . Kontur pasma w widmie ATR jest istotnie zniekształcony, w porównaniu z lorentzowskim kształtem pasma, gdy kąt padania jest bardzo bliski kątowi krytycznemu, a wskaźnik absorpcji duży. Minimum tego pasma przesunięte jest w kierunku długofalowym widma i to tym silniej, im bardziej względny

współczynnik załamania jest bliski jedności. Przesunięcie związane jest z tym, że w długofalowym skrzydle pasma absorpcji współczynnik załamania ma maksimum, a więc zbliża się do wartości współczynnika załamania kryształu ATR i tym samym rośnie krytyczny kąt padania. Prowadzi to do zwiększonego przenikania padającego promieniowania do badanego ośrodka powodując przy  $k$  różnym od zera większą absorpcję. Zniekształcenie konturu słabego pasma w widmie ATR jest najmniejsze, gdy kąt padania jest znacznie większy od kąta krytycznego, wtedy bowiem anomalna dyspersja mało wpływa na wartość współczynnika odbicia. Widma o wysokim kontraście i bez dodatkowych zniekształceń konturu uzyskać można metodą wielokrotnego całkowitego wewnętrznego odbicia (MRATR).

### 3. Metody określania stałych optycznych badanych substancji

W metodzie ATR współczynnik odbicia określają wzory (I), (II) lub (III), w których nieznanymi parametrami są tylko stałe optyczne  $n$  i  $k$ , gdyż kąt padania  $\vartheta$  ustalony jest warunkami eksperymentalnymi.

Stale optyczne określić można przeprowadzając dwa oddzielne eksperymenty, z których przy ustalonych kątach padania uzyskuje się układ dwóch równań na dwie niewiadome  $n$  i  $k$ . Układ tych dwóch równań można otrzymać stosując jedną z następujących metod eksperymentalnych:

- a) pomiar  $R_{\text{NAT}}$  przy dwóch różnych kątach padania,
- b) pomiar  $R_s$  przy dwóch różnych kątach padania,
- c) pomiar  $R_p$  przy dwóch różnych kątach padania,
- d) pomiar  $R_s$  i  $R_p$  przy tym samym kącie padania,
- e) pomiar  $R_s$  i  $dR_s/d\vartheta$ .

#### 3.1. Metoda graficzna Simona

Metodę graficznego rozwiązywania równań (I), (II) i (III) wprowadzoną przez Simona [8] stosować można w pierwszych czterech ww. metodach eksperymentalnych.

Aby móc określić stałe optyczne przy pomocy tej metody, należy sporządzić najpierw tablice wartości współczynników odbicia  $R_{\text{NAT}}$ ,  $R_s$  i  $R_p$  przy ustalonych kątach padania, w funkcji stałych optycznych  $n$  i  $k$  [21]. Wartości współczynników odbicia wylicza się zgodnie z równaniami I, II lub III zmieniając w odpowiednim zakresie stałe optyczne  $n$  i  $k$ . Jednakże posługiwanie się takimi tablicami byłoby żmudne i czasochłonne i dlatego korzysta się z określonych wykresów. Najczęściej korzysta się z krzywych  $R(n, k)_{k=\text{const}}$  wykreślonych dla odpowiednich wartości wskaźnika absorpcji  $k$ .

Pomiary eksperymentalne dostarczają pary wartości współczynników odbicia (obie wartości uzyskane dla światła naturalnego lub spolaryzowanego w wybranych kierunkach) dla dwóch różnych kątów padania  $R(\vartheta_1)$  i  $R(\vartheta_2)$ . Dla wartości współczynnika odbicia wyznaczonej eksperymentalnie przy danym

kącie padania istnieje bardzo dużo par stałych optycznych  $(n, k)$ , które spełniają tę wartość, ale istnieje tylko jedna taka para  $(n, k)$ , która spełnia równanie dla  $R(\vartheta_1)$  i  $R(\vartheta_2)$ .

Podobnie zachodzi w przypadku pomiaru  $R_s$  i  $R_p$  przy jednym kącie padania  $\vartheta$ .

Aby ułatwić w praktyce odszukiwanie tej koincydencyjnej pary stałych optycznych, należy odpowiednie wykresy, jeden pod drugim, umieścić pod przezroczystą płytą zaopatrzoną w dające przesuwac się dwie linie poziome i jedną pionową. Linie poziome należy nastawić na wyznaczone wartości współczynników odbicia, a linię pionową przesuwac tak długo, aż jej przecięcie się z liniami poziomymi wskaże takie same pary stałych optycznych.

### 3.2. Metoda iteracji Gilby'ego

Odmianą graficznej metody Simona są metody iteracji. Gilby, Burr i Crawford [19] zastosowali do wyznaczania stałych optycznych z pomiarów  $R_{\text{NAT}}$ , przy dwóch różnych kątach padania, metodę zwaną metodą "brute force". W metodzie tej najpierw zakłada się przybliżone wartości stałych optycznych  $n_2$  i  $n_2 k$  badanej substancji (co można łatwo zrobić dla skrzydła pasma absorpcyjnego, ponieważ iloczyn  $n_2 k$  jest mały, a przybliżoną wartość współczynnika załamania  $n_2$  można otrzymać przez oszacowanie krytycznego kąta padania), a następnie oblicza się  $R_{\text{NAT}}^1$  i  $R_{\text{NAT}}^2$  zgodnie z równaniem (III), i porównuje z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie. W przypadku rozbieżności między tymi wartościami, należy zmieniać wartości par stałych optycznych tak długo, dopóki nie otrzyma się wystarczającej zgodności teoretycznie wyznaczonych współczynników odbicia z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie. Za przybliżone wartości stałych optycznych następnego punktu widma przyjmuje się stałe optyczne znalezione dla punktu poprzedniego. Metoda ta, jak wszystkie metody iteracji, wymaga stosowania maszyny cyfrowej.

### 3.3. Metoda numeryczna Fahrenforta i Vissera

Fahrenfort i Visser [22, 23] podali rozwiązanie równania Fresnela dla promieniowania spolaryzowanego prostopadle, w przypadku pomiaru współczynnika odbicia  $R_s$  przy dwóch różnych kątach padania  $\vartheta_1$  i  $\vartheta_2$ .

Powiązanie równania Fresnela dla światła spolaryzowanego prostopadle z prawem Snelliusa, uwzględniającym zespolony współczynnik załamania, daje wzór na zespolony stosunek amplitudy wektora elektrycznego fali odbitej do amplitudy tego wektora fali padającej

$$r_s = [(\bar{n}^2 - \sin^2 \vartheta)^{1/2} - \cos \vartheta][(\bar{n}^2 - \sin^2 \vartheta)^{1/2} + \cos \vartheta]^{-1}. \quad (3.3.1)$$

Korzystając z przedstawienia liczby zespolonej w postaci funkcji eksponencjalnej, można stosunek  $r_s$  zapisać następująco

$$r_s = \rho \exp(i\varphi). \quad (3.3.2)$$

Podstawiając do funkcji  $-\{1 + [(1 + r_s)/(1 - r_s)]^2\} \{1 - [(1 + r_s)/(1 - r_s)]^2\}^{-1}$  równanie (3.3.1), a następnie równanie (3.3.2) i porównując prawe strony otrzymanych równań dostaniemy zależność

$$\frac{1 + \varrho^2 \exp(2i\varphi)}{2\varrho \exp(i\varphi)} = \frac{\bar{n}^2 - \sin^2\vartheta + \cos^2\vartheta}{1 - \bar{n}^2}. \quad (3.3.3)$$

Rozkładając obie strony równania (3.3.3) na część rzeczywistą i urojoną, a następnie podstawiając

$$\begin{aligned} u &= 1 - n^2 + n^2 k^2 \\ w &= 2kn^2, \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

można z otrzymanego układu równań wyliczyć

$$\cos\varphi = \frac{2u \cos^2\vartheta - (u^2 + w^2)}{u^2 + w^2} \cdot \frac{2\varrho}{1 + \varrho^2} \quad (3.3.5a)$$

oraz

$$\sin\varphi = \frac{2w \cos^2\vartheta}{u^2 + w^2} \cdot \frac{2\varrho}{1 - \varrho^2}. \quad (3.3.5b)$$

Podstawiając

$$\begin{aligned} u^2 + w^2 &= M \\ \varrho^2 &= R_s, \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

a następnie podnosząc do kwadratu równania (3.3.5a) i (3.3.5b) i dodając je stronami, otrzymamy następujące równanie

$$-\frac{1}{4}M^2A + 4BM - 4CuM - 16u^2D = 0, \quad (3.3.7)$$

gdzie

$$\begin{aligned} A &= (1 - R_s)^4 / R_s, & B &= (1 + R_s)^2 \cos^4\vartheta, \\ C &= (1 - R_s)^2 \cos^2\vartheta, & D &= R_s \cos^4\vartheta. \end{aligned}$$

Wykonując pomiary przy dwóch różnych kątach padania uzyskuje się z równania (3.3.7) układ dwóch równań, przy pomocy którego można wyliczyć

$$u = -\frac{1}{16}PM + Q, \quad (3.3.8)$$

gdzie

$$P = \frac{A_1 D_2 - A_2 D_1}{C_1 D_2 - C_2 D_1}, \quad Q = \frac{B_1 D_2 - B_2 D_1}{C_1 D_2 - C_2 D_1}.$$

Wstawiając wyrażenie (3.3.8) do równania (3.3.7) otrzymamy równanie kwadratowe na  $M$

$$XM^2 + YM + Z = 0,$$

gdzie

$$\begin{aligned} X &= \frac{1}{4}(A_1 - C_1 P + \frac{1}{4}D_1 P^2) \\ Y &= 4(-B_1 + C_1 Q - \frac{1}{2}D_1 PQ) \\ Z &= 16D_1 Q^2. \end{aligned}$$

Rozwiązaniem tego równania jest

$$M = \frac{-Y - [Y^2 - 4XZ]^{1/2}}{2X}. \quad (3.3.9)$$

Teraz można wyliczyć z równania (3.3.8) wartość  $u$ , a z równania (3.3.6) wartość  $w$ . Rozwiązując następnie układ dwóch równań (3.3.4) ze względu na dwie niewiadome  $n$  i  $k$ , otrzymujemy

$$k = \frac{-(1-u) + [(1-u)^2 + w^2]^{1/2}}{w} \quad n = \left(\frac{w}{2k}\right)^{1/2}. \quad (3.3.10)$$

Ostateczna postać równań na współczynnik załamania  $n$  i wskaźnik absorpcji  $k$ , podana przez Fahrenforta i Vissera [22], jest analitycznie nieokreślona, gdy  $k$  zmierza do zera, a poza tym, dla małych wartości  $k$  obliczenia  $w$  ze wzoru  $w = (M - u^2)^{1/2}$  są niedokładne, co wpływa na niedokładność obliczenia  $n$  i  $k$ . Hansen [24] zaproponował, żeby obliczenia stałych optycznych przeprowadzać w odwrotnej kolejności, co przyczyni się do usunięcia nieokreśloności. Korzystając mianowicie z równania (3.3.4) Fahrenforta i Vissera  $u = 1 - n^2 + n^2k^2$  i  $w = 2n^2k$ , otrzymamy

$$n = \left(\frac{1-u + [(1-u)^2 + w^2]^{1/2}}{2}\right)^{1/2} \quad (a) \quad |k = \frac{[|w|^2]^{1/2}}{1-u + [(1-u)^2 + w^2]^{1/2}} \quad (b).$$

Dokładność liczenia  $n$  tą metodą nie zależy od wielkości  $w^2$ . Zaproponowane przez Hansena równanie jest określone analitycznie nawet dla  $w = 0$ , jednakże dokładność obliczenia  $k$  w dalszym ciągu maleje wraz z wartością  $k$ . Jeżeli w wyniku błędów eksperymentalnych  $w^2$  przyjmuje małą ujemną wartość, to  $n^2$ , wg Fahrenforta i Vissera [23], najlepiej przybliżyć równanie  $n^2 = 1 - u$ , a  $k$  obliczyć należy z przybliżenia (4) Hansena [24]:

$$k = - \frac{(1-n^2)(\sin^2\vartheta - n^2)^{1/2}}{4n^2 \cos\vartheta} \ln R_s. \quad (c)$$

Hansen [24] proponuje, aby przy obliczaniu  $k > 0,005$  stosować wzór (b), a wyznaczając  $k < 0,005$  stosować wzór (c).

### 3.4. Metoda przybliżona Hansena

Hansen [25] opublikował przybliżone rozwiązanie równań Fresnela w przypadku pomiaru  $R_s$  i  $R_p$  przy stałym kącie padania. Zastosowane do otrzymania rozwiązania przybliżenia funkcji  $\ln(1/R_s)$  i  $\ln(1/R_p)$  ograniczyły stosowalność metody do wyznaczania wskaźnika absorpcji  $k \ll 1,0$ .

a) Przybliżone rozwiązywanie równań Fresnela metodą Hansena. Współczynniki odbicia światła od powierzchni granicznej między dwiema izotropowymi fazami, z których jedna jest przezroczysta, można zapisać następująco [26]

$$R_s = \frac{\xi - \eta}{\xi + \eta} \quad R_p = \frac{u - v}{u + v}, \quad (3.4.1)$$

gdzie

$$\begin{aligned}\xi &= \alpha^2 + (x^2 + y^2)^{1/2}, & \eta &= \sqrt{2}\alpha[(x^2 + y^2)^{1/2} - x]^{1/2}, \\ u &= \alpha^2[(\sin^2\vartheta - x)^2 + y^2] + (x^2 + y^2)^{1/2}, \\ v &= 2\alpha\left[(n^2 - n^2k^2)\left(\frac{(x^2 + y^2)^{1/2} - x}{2}\right)^{1/2} + y\left(\frac{(x^2 + y^2)^{1/2} + x}{2}\right)^{1/2}\right], \\ x &= \beta + n^2k^2, & y &= 2n^2k, & \alpha &= \cos\vartheta, & \beta &= \sin^2\vartheta - n^2.\end{aligned}$$

Zakładając, że  $\vartheta > \vartheta_{kr}$  i  $k \ll 1$  i uwzględniając te założenia we wzorach na  $\xi$  i  $\eta$  otrzymamy, że  $n \ll \xi$ , co pozwala rozwinąć funkcję  $\ln(1/R_s)$  w szereg

$$\ln \frac{1}{R_s} = \ln \frac{\xi + \eta}{\xi - \eta} = 2\left[\eta/\xi + \frac{1}{3}(\eta/\xi)^3 + \frac{1}{5}(\eta/\xi)^5 + \dots\right]. \quad (3.4.2)$$

Wyrażając funkcję  $\eta$  i  $\xi$ , występujące w równaniu (3.4.2), za pomocą  $n$  i  $k$  z dokładnością do  $k^4$  (taka dokładność wystarczy ze względu na to, że  $k \ll 1$ ) otrzymamy

$$\eta = \frac{2n^2\alpha}{\beta^{1/2}} \left[ k + \left( -\frac{n^2}{2\beta} - \frac{n^4}{2\beta^2} \right) k^3 + \dots \right] \quad (3.4.3)$$

$$\xi = 1 - n^2 + \left( n^2 + \frac{2n^4}{\beta} \right) k^2 + \dots \quad (3.4.4)$$

Teraz można wyznaczyć wielkość zwaną absorpcją

$$A_s = \log \frac{1}{R_s} = \frac{2Pk}{\ln 10} - \frac{2P}{\ln 10} \left\{ \frac{n^2}{2\beta} \left( 1 + \frac{n^2}{\beta} \right) + \frac{n^2}{1-n^2} \left( 1 + \frac{2n^2}{\beta} \right) - \frac{1}{3} P^2 \right\} k^3 + \dots \quad (3.4.5)$$

gdzie

$$P = 2n^2\alpha/[(1-n^2)\beta^{1/2}]. \quad (3.4.5a)$$

W analogiczny sposób można otrzymać podobne wyrażenie dla fali spolaryzowanej równolegle

$$\begin{aligned}A_p &= \frac{2Q}{\ln 10} \left( 1 + \frac{2\beta}{n^2} \right) k - \frac{2Q}{\ln 10} \left[ \left\{ \frac{n^2}{2\beta} \left( \frac{n^2}{\beta} - 1 \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{n^2 + 2\beta}{\alpha^2 n^4 + \beta} \left[ 1 + 2n^2 \left( \alpha^2 + \frac{1}{\beta} \right) \right] \right\} - \frac{1}{3} Q^2 \left( 1 + \frac{2\beta}{n^2} \right)^2 \right] k^3 + \dots, \quad (3.4.6)\end{aligned}$$

gdzie

$$Q = 2\alpha n^4/[\beta^{1/2}(\alpha^2 n^4 + \beta)].$$

Szereg (3.4.6), podobnie jak szereg (3.4.5), jest szybko zbieżny, gdy

$$[k/(\sin^2\vartheta - n^2)] \ll 1.$$



gdzie

$$\begin{aligned}\xi &= \alpha^2 + (x^2 + y^2)^{1/2}, & \eta &= \sqrt{2}\alpha[(x^2 + y^2)^{1/2} - x]^{1/2}, \\ u &= \alpha^2[(\sin^2\vartheta - x)^2 + y^2] + (x^2 + y^2)^{1/2}, \\ v &= 2\alpha\left[(n^2 - n^2k^2)\left(\frac{(x^2 + y^2)^{1/2} - x}{2}\right)^{1/2} + y\left(\frac{(x^2 + y^2)^{1/2} + x}{2}\right)^{1/2}\right], \\ x &= \beta + n^2k^2, & y &= 2n^2k, & \alpha &= \cos\vartheta, & \beta &= \sin^2\vartheta - n^2.\end{aligned}$$

Zakładając, że  $\vartheta > \vartheta_{kr}$  i  $k \ll 1$  i uwzględniając te założenia we wzorach na  $\xi$  i  $\eta$  otrzymamy, że  $n \ll \xi$ , co pozwala rozwinąć funkcję  $\ln(1/R_s)$  w szereg

$$\ln \frac{1}{R_s} = \ln \frac{\xi + \eta}{\xi - \eta} = 2\left[\eta/\xi + \frac{1}{3}(\eta/\xi)^3 + \frac{1}{5}(\eta/\xi)^5 + \dots\right]. \quad (3.4.2)$$

Wyrażając funkcję  $\eta$  i  $\xi$ , występujące w równaniu (3.4.2), za pomocą  $n$  i  $k$  z dokładnością do  $k^4$  (taka dokładność wystarczy ze względu na to, że  $k \ll 1$ ) otrzymamy

$$\eta = \frac{2n^2\alpha}{\beta^{1/2}} \left[ k + \left( -\frac{n^2}{2\beta} - \frac{n^4}{2\beta^2} \right) k^3 + \dots \right] \quad (3.4.3)$$

$$\xi = 1 - n^2 + \left( n^2 + \frac{2n^4}{\beta} \right) k^2 + \dots \quad (3.4.4)$$

Teraz można wyznaczyć wielkość zwaną absorpcją

$$A_s = \log \frac{1}{R_s} = \frac{2Pk}{\ln 10} - \frac{2P}{\ln 10} \left\{ \frac{n^2}{2\beta} \left( 1 + \frac{n^2}{\beta} \right) + \frac{n^2}{1-n^2} \left( 1 + \frac{2n^2}{\beta} \right) - \frac{1}{3} P^2 \right\} k^3 + \dots \quad (3.4.5)$$

gdzie

$$P = 2n^2\alpha/[(1-n^2)\beta^{1/2}]. \quad (3.4.5a)$$

W analogiczny sposób można otrzymać podobne wyrażenie dla fali spolaryzowanej równoległe

$$\begin{aligned}A_p &= \frac{2Q}{\ln 10} \left( 1 + \frac{2\beta}{n^2} \right) k - \frac{2Q}{\ln 10} \left[ \left\{ \frac{n^2}{2\beta} \left( \frac{n^2}{\beta} - 1 \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{n^2 + 2\beta}{\alpha^2 n^4 + \beta} \left[ 1 + 2n^2 \left( \alpha^2 + \frac{1}{\beta} \right) \right] \right\} - \frac{1}{3} Q^2 \left( 1 + \frac{2\beta}{n^2} \right)^3 \right] k^3 + \dots, \quad (3.4.6)\end{aligned}$$

gdzie

$$Q = 2\alpha n^4/[\beta^{1/2}(\alpha^2 n^4 + \beta)].$$

Szereg (3.4.6), podobnie jak szereg (3.4.5), jest szybko zbieżny, gdy

$$[k/(\sin^2\vartheta - n^2)] \ll 1.$$

Jeżeli jest spełniony warunek szybkiej zbieżności szeregów (3.4.5) i (3.4.6), to każdy z tych szeregów można urwać na pierwszym wyrazie. W ten sposób otrzymuje się układ dwóch równań liniowych względem wskaźnika absorpcji  $k$ .

$$A_s = \frac{2P}{\ln 10} k + \dots \quad A_p = \frac{2S}{\ln 10} k + \dots, \quad (3.4.7)$$

gdzie  $S = Q \left( 1 + \frac{2\beta}{n^2} \right)$ .

Wykonując więc pomiary współczynników odbicia dla światła spolaryzowanego prostopadle  $R_s$  i równolegle  $R_p$  przy tym samym kącie padania (różnym od  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  i  $0^\circ$ ) w warunkach, w których słuszne są równania (3.4.7) otrzymamy równanie

$$\frac{A_p}{A_s} = \frac{2 \sin^2 \vartheta - n^2}{(1 + n^2) \sin^2 \vartheta - n^2}, \quad (3.4.8)$$

z którego można wyliczyć współczynnik załamania badanej substancji względem ośrodka o większej gęstości optycznej

$$n = \left[ \left( 2 - \frac{A_p}{A_s} \right) \sin^2 \vartheta \right]^{1/2} \left[ 1 - \cos^2 \vartheta \frac{A_p}{A_s} \right]^{-1/2}. \quad (3.4.9)$$

Wskaźnik absorpcji  $k$  badanej substancji wyznaczyć można z jednego z równań (3.4.7). Korzystając z równania dla światła spolaryzowanego prostopadle otrzymamy na wskaźnik absorpcji  $k$  następujący wzór

$$k = \frac{\ln 10}{2P} A_s. \quad (3.4.10)$$

Aby zwiększyć dokładność wyznaczania stałych optycznych  $n$  i  $k$ , należy wartości  $n$  i  $k$  wyznaczone ze wzorów (3.4.9) i (3.4.10) podstawić do drugich członów wzorów (3.4.5) i (3.4.6), a następnie tak obliczone człony odjąć od wartości  $A_s$  i  $A_p$  wyznaczonych z eksperymentu.

W ten sposób otrzymuje się poprawione wartości na  $A_s$  i  $A_p$ . Korzystając z nich można ze wzoru (3.4.9) wyznaczyć współczynnik załamania  $n$ , zaś ze wzoru (3.4.10) wskaźnik absorpcji  $k$ . Występującą we wzorze (3.4.10) wielkość  $P$  wyznacza się ze wzoru (3.4.5a), w którym wielkość  $n$  określona jest równaniem (3.4.9).

Korzystając ze wzorów (3.4.5) i (3.4.6) oraz rozwinięcia w szereg funkcji eksponencjalnej  $e^x = 1 + x + \left( \frac{x^2}{2!} \right) + \dots$  można otrzymać rozwinięcia w szereg samych współczynników odbicia  $R_s$  i  $R_p$

$$R_s = 1 - 2Pk + 2P^2k^2 + \dots \quad (3.4.11)$$

$$R_p = 1 - 2Sk + 2S^2k^2 + \dots \quad (3.4.12)$$

Na podstawie wzorów (3.4.11) i (3.4.12) można rozwinąć w szereg współczynnik odbicia dla światła naturalnego

$$R_{\text{NAT}} = \frac{1}{2}(R_s + R_p) = 1 - (P + S)k + (P^2 + S^2)k^2 + \dots \quad (3.4.13)$$

Korzystając z rozwinięcia w szereg funkcji  $e^x$  można z kolei przejść od wzoru (3.4.13) do wyrażenia na absorpcję

$$(\ln 10) A_{\text{NAT}} = (P + S)k - \frac{(S - P)^2}{2} k^2 + \dots \quad (3.4.14)$$

Dla częściowo spolaryzowanego promieniowania  $I_p = \gamma I_s$ , a stąd

$$R = \frac{R_s + \gamma R_p}{1 + \gamma} = 1 - \frac{2P + 2\gamma S}{1 + \gamma} k + \frac{2P^2 + 2\gamma S^2}{1 + \gamma} k^2 + \dots \quad (3.4.15)$$

Wówczas

$$(\ln 10) A = \frac{2P + 2\gamma S}{1 + \gamma} k - \frac{2\gamma}{(1 + \gamma)^2} (S - P)^2 k^2 + \dots \quad (3.4.16)$$

Dla  $[k/(\sin^2 \theta - n^2)] \ll 1$  można drugi człon we wzorze (3.4.16) zaniedbać. Uzyskuje się wtedy proste równanie liniowe ze względu na  $k$ , co pozwala przy znajomości współczynnika załamania próbki  $n$  i stopnia polaryzacji  $\gamma$  na szybkie obliczenie wskaźnika absorpcji  $k$  z danych eksperymentalnych.

Dokładne rozwiązanie równań Fresnela, w przypadku pomiaru  $R_s$  i  $R_p$  przy tym samym kącie padania, po raz pierwszy podał Abeles [27], a później Heilmann [28] i Hirschfeld [29].

Hansen [25] opracował także przybliżone rozwiązanie równań Fresnela dla przypadku, gdy wielkością wyznaczaną eksperymentalnie jest współczynnik odbicia  $R_s$  lub  $R_p$  dla dwóch różnych kątów padania  $\vartheta_1$  i  $\vartheta_2$ .

Hirschfeld [30] przeprowadził liniowe obliczenia  $n$  i  $k$  korzystając z metody pomiaru  $R_s$  i  $dR_s/d\vartheta$ .

### 3.5. Iteracyjna metoda Newtona-Raphsona

Metoda Newtona-Raphsona [31, 32] zastosowana do równań Fresnela przez P. F. Rusha i in. [33] pozwala określić stałe optyczne z absorpcyjnego widma odbiciowego zarówno przy użyciu metody dwóch kątów padania i światła spolaryzowanego w jednym kierunku, jak i przy użyciu metody jednego kąta padania i światła spolaryzowanego prostopadle i równolegle. Rozwiązanie daje się zastosować zarówno dla absorpcyjnego widma odbiciowego otrzymanego przy całkowitym odbiciu, jak i odbiciu zewnętrznym. Metodę tę nie ogranicza wielkość wskaźnika absorpcji. Stałe optyczne metodą Newtona-Raphsona określa się rozwiązując następujący układ równań [33].

$$U(n, k, \vartheta) = R_1^c(n, k, \vartheta) - R_1^0(n, k, \vartheta) = 0 \quad (3.5.1)$$

$$V(n, k, \vartheta) = R_2^c(n, k, \vartheta) - R_2^0(n, k, \vartheta) = 0, \quad (3.5.2)$$

gdzie  $R_1^c$  i  $R_2^c$  określają współczynniki odbicia wyliczone teoretycznie z równań (I), (II); w przypadku metody dwóch kątów padania reprezentują one  $R_s$  lub  $R_p$ , w przypadku metody jednego kąta padania i światła spolaryzowanego prostopadle i równolegle odnoszą się do dwóch stanów polaryzacji światła;

$R_1^0$  i  $R_2^0$  określają współczynniki odbicia wyznaczone z widma zależnie od wyboru metody eksperymentalnej.

Oznaczając przez  $n_0$  i  $k_0$  przybliżone wartości oczekiwanych pierwiastków równań (3.5.1) i (3.5.2), a przez  $h$  i  $l$  odpowiednie poprawki, które należy dodać do  $n_0$  i  $k_0$  aby otrzymać dokładne wartości pierwiastków, funkcje (3.5.1) i (3.5.2) zapisać można równaniami

$$U(n_0 + h, k_0 + l, \vartheta) = 0 \quad (3.5.3)$$

$$V(n_0 + h, k_0 + l, \vartheta) = 0. \quad (3.5.4)$$

Rozwijając funkcje (3.5.3) i (3.5.4) w szereg Taylora i zanedbując wyrazy zawierające wyższe potęgi  $h$  i  $l$ , jako że  $h$  i  $l$  są małe w otoczeniu pierwiastków równania (3.5.1) i (3.5.2), otrzymamy układ dwóch równań, z którego wyznaczyć można pierwsze poprawki do stałych optycznych  $n$  i  $k$ . Powtarzając rozumowanie z poprawionymi wartościami  $n$  i  $k$  otrzymamy następne przybliżenia na stałe optyczne. Funkcje iteracji dla  $i+1$ -go przybliżenia mają następującą postać

$$\begin{aligned} n_{i+1} &= n_i + \frac{1}{\Delta} \left[ V_i \left( \frac{\partial U}{\partial k} \right)_i - U_i \left( \frac{\partial V}{\partial k} \right)_i \right] \\ k_{i+1} &= k_i + \frac{1}{\Delta} \left[ U_i \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_i - V_i \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_i \right] \\ \Delta &= \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_i \left( \frac{\partial V}{\partial k} \right)_i - \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_i \left( \frac{\partial U}{\partial k} \right)_i. \end{aligned}$$

Wskaźnik  $i$  oznacza, że wartości funkcji  $U$ ,  $V$  i pochodnych cząstkowych wyznaczone są przy użyciu wartości  $i$ -tej pary  $(n, k)$  dla wyliczenia pary  $i+1$ -szej.

Jak w każdej technice iteracji, tak również i tutaj, muszą być ustalone pewne kryteria dla określenia iterowania. W metodzie Newtona-Raphsona iterowanie przy danym punkcie trwa tak długo, aż spełnione zostanie jedno z trzech następujących kryteriów:

- 1)  $i > 100$
- 2)  $|n_{i+1} - n_i| < 0,0001$   
 $|k_{i+1} - k_i| < 0,0001$
- 3)  $|U| < 0,000001$   
 $|V| < 0,000001$ .

Zbieżność metody Newtona-Raphsona, podobnie jak większości metod iterowania, jest wysoce uzależniona od zerowego przybliżenia zmiennych. Dla wszystkich punktów widma, oprócz pierwszego, wystarczalne jest użycie poprzednio wyliczonej pary  $(n, k)$  jako początkowych wartości do iterowania. Aby zapewnić zbieżność tej metody w zakresie widma, konieczny jest odpowiedni wybór zerowego przybliżenia stałych optycznych  $n$  i  $k$  dla pierwszego punktu widma. W takiej parze  $(n, k)$ , zarówno  $n$ , jak i  $k$  muszą mieć odpowiedni rząd wielkości i określone dwie znaczące cyfry. Poza tym współczynnik odbicia wyliczony przy pomocy takiej pary stałych optycznych musi leżeć w za-

kresie eksperymentalnego błędu mierzonego współczynnika odbicia. Zerowe przybliżenie stałych optycznych można znaleźć przy pomocy omówionej poprzednio, graficznej metody Simona [8].

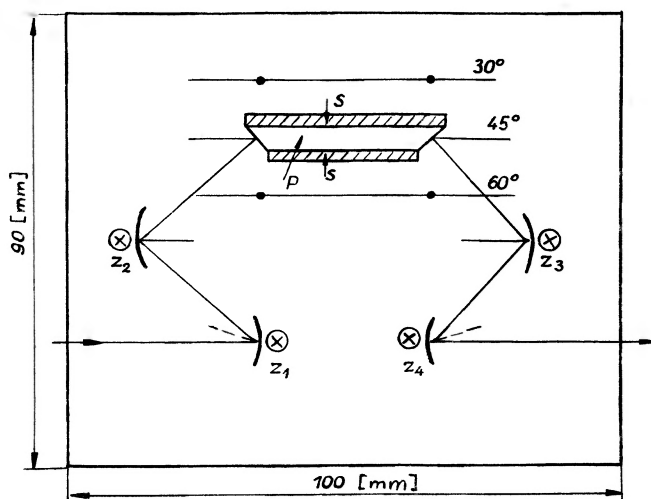
#### 4. Przystawka ATR TR-25 do spektrofotometru Unicam SP-1200

Do licznie stosowanych urządzeń rejestrujących refleksyjne widma ATR w zakresie podczerwieni, należy przystawka TR-25 do spektrofotometru firmy Unicam SP-1200.

Przystawka ta pozwala rejestrować podczerwone widma absorpcyjne techniką wielokrotnego osłabionego wewnętrznego odbicia (MRATR).

Kąt padania promieniowania na powierzchnię graniczną kryształ ATR — badana substancja przyjąć może  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  i  $60^\circ$ .

Przystawka TR-25 wyposażona jest w trzy pryzmaty ATR z AgCl, KRS-5 i Ge o kształcie płaskorównoległych płytek zakończonych wejściowymi okienkami nachylonymi pod kątem  $45^\circ$  (rys. 2).



Rys. 3. Schemat przystawki TR-25. *P* — pryzmat ATR, *S* — badana substancja, *Z*<sub>1</sub>, *Z*<sub>2</sub>, *Z*<sub>3</sub>, *Z*<sub>4</sub> — sferyczne zwierciadła

Korzystając z przystawki TR-25 wyposażonej w kryształ KRS-5 zapisano na spektrofotometrze Unicam SP 1200 dla dwóch kątów padania podczerwone widma pasma absorpcji  $1035\text{ cm}^{-1}$  benzenu. Dla kilku częstości w obrębie tego pasma policzono stałe optyczne  $n$  i  $k$  benzenu korzystając z danych widm refleksyjnych zarejestrowanych przy użyciu światła naturalnego padającego na powierzchnię graniczną pod kątami  $45^\circ$  i  $60^\circ$ . Do wyznaczenia stałych optycznych zastosowano metodę graficzną Simona [8], co przedyskutowano szczegółowo we wstępie do „Tablic do określania stałych optycznych z refleksyjnych widm podczerwonych“ [21]. Wyniki zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Wartości stałych optycznych w obrębie pasma  $1035\text{ cm}^{-1}$  benzenu wyznaczone metodą graficzną Simona [21] i podane przez Gilby'ego [19]

$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Wartości wg metody graficznej [21]			Wartości wg metody iteracji Gilby'ego [19]		
	$k$	$n$	$n_2$	$k$	$n$	$n_2$
1022	0,009	0,62	1,47	0 0085	0,622	1,4765
1030	0,025	0,63	1,49	0,0250	0,626	1,4866
1040	0,025	0,59	1,40	0,0260	0,597	1,4170
1044	0,012	0,60	1,42	0,0118	0,600	1,4252

## 5. Zakończenie

Jak już wspomnieliśmy we wstępie, od chwili wprowadzenia w 1959 roku metody ATR, odniosła ona znaczny sukces w wielu dziedzinach badań spektroskopii podczerwonej.

We wszystkich przypadkach, w których badany ośrodek ma grubość większą niż jedna lub kilka długości fali padającego promieniowania, widmo ATR nie zależy od grubości badanego ośrodka, a mierzona warstwa jest tym cieńsza, im większą wartość przyjmuje ( $\sin^2\theta - n^2$ ). W związku z powyższym, metodę ATR z powodzeniem wykorzystuje się do rejestracji widm silnie absorbujących substancji, dla których technika transmisyjna jest związana z użyciem ekstremalnie cienkich próbek [34]. Metodę ATR można nie tylko stosować w spektroskopii próbek stałych [35, 36, 37, 38, 39], ale także w spektroskopii wodnych roztworów [40]. Opublikowano jakościowe widma kwasów aminowych [41] oraz jakościowe i ilościowe badania różnych organicznych i nieorganicznych kwasów i soli [42, 43, 44].

Dobry przykład zastosowania metody ATR do analizy ilościowej stanowi praca Malone'a i Flournoya [45] nad wodnymi roztworami alkoholi. Wilks [46] przedyskutował warunki wymagane do przeprowadzenia dokładnej analizy ilościowej. Zastosowanie metody ATR do badań materiałów anizotropowych można znaleźć, między innymi, w pracach Flournoya [47], Gottlieba i Schradera [48] oraz Yamada i Suzuki [49]. Metoda ATR znalazła także szerokie zastosowanie do badania błon [50, 51, 52, 53]. Procedura obliczeniowa dla błon wieloskładnikowych została opisana w pracy Reicherta [55]. Opublikowano szerokie zastosowanie metody ATR w przemyśle papierniczym [13, 55, 56, 57].

Podsumowując, można stwierdzić, że przy pomocy metody ATR otrzymuje się zarówno wiadomości o własnościach optycznych gęstego ośrodka, jak i o molekułach w ekstremalnie cienkich warstwach powierzchniowych.

Z powodzeniem została ona zastosowana jako narzędzie do analizy, szczególnie w spektroskopii roztworów silnie absorbujących rozpuszczalników i w badaniach warstw powierzchniowych na nieprzezroczystym podłożu.

## Literatura

- [1] S. E. Polchlopek, *Applied Infrared Spectroscopy*, ed. D. E. Kendall Reinhold, New York 1966, ch. 15, p. 462.
- [2] W. W. Wendlandt, H. G. Hecht, *Reflection Spectroscopy*, Interscience, New York 1966.
- [3] N. J. Harriek, *IR Spectroscopy*, Wiley and Sons, New York 1967.
- [4] P. A. Wilks, T. Hirschfeld, *Applied Spectroscopy Reviews*, ed. E. G. Brame, Marcel Dekker, New York 1967.
- [5] *Modern Aspects Reflection Spectroscopy*, W. Wendlandt (ed.), Plenum Press 1968.
- [6] J. Borucka, R. Mierzecki, Z. Kęcki, *Wiadomości Chem.*, **25**, 769 (1971).
- [7] J. Borucka, Z. Kęcki, *Roczniki Chem.*, **45**, z. 12 (1971).
- [8] I. Simon, *J. Opt. Soc. Amer.*, **41**, 336 (1951).
- [9] J. Fehrenfort, *Spectrochim. Acta*, **17**, 698 (1961).
- [10] A. A. Eichenwald, *Izbrannyje raboty*, Gostiechizdat, M. 1956.
- [11] N. J. Harriek, *J. Phys. Chem.*, **64**, 110 (1960).
- [12] N. J. Harriek, *Phys. Rev. Letters*, **4**, 224 (1960).
- [13] B. H. Baxter, N. A. Puttnam, *Nature*, **207**, 288 (1965).
- [14] C. G. Ford, *Nature*, **212**, 5057, 72 (1966).
- [15] J. Fahrenfort, *European Conference on Molecular Spectroscopy*, Bologna 1959, *Chemie-Ing.-Tech.*, **32**, 364 (1960).
- [16] J. Fahrenfort, *Proc. Xth Coll. Spectrosc. Int. Univ. of Maryland*, 1962, Spartan Books 1963.
- [17] a. N. J. Harriek, *Anal. Chem.*, **36**, 188 (1964); b. W. N. Hansen, J. A. Horton, *Anal. Chem.*, **36**, 783 (1964).
- [18] W. M. Zołotariew, Ł. D. Kisłowski, *Opt. i Spekt.*, **19**, 623 (1965).
- [19] A. C. Gilby, J. Burr, Jr., B. Crawford, Jr., *J. Phys. Chem.*, **70**, 5, 1520 (1966).
- [20] W. M. Zołotariew, Ł. D. Kisłowski, *Opt. i Spekt.*, **19**, 809 (1965).
- [21] M. Frąckowiak, R. Konopka, B. Maciuk, *Tablice do określamia stałych optycznych z refleksyjnych widm podczerwonych* (przygotowane do druku).
- [22] J. Fahrenfort, W. M. Visser, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1103 (1962).
- [23] J. Fahrenfort, W. M. Visser, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1433 (1965).
- [24] W. N. Hansen, *Spectrochim. Acta*, **21**, 209 (1965).
- [25] W. N. Hansen, *Spectrochim. Acta*, **21**, 815 (1965).
- [26] W. N. Hansen, L. Lynds, R. A. Osteryoung, *Raport No. AI-8118*, October 1962.
- [27] F. Abeles, *Rev. Opt.*, **31**, 127 (1952).
- [28] G. Heilmann, *Z. Naturforsch.*, **16A**, 714 (1961).
- [29] T. Hirschfeld, *Appl. Opt.*, **6**, 715 (1967).
- [30] T. Hirschfeld, *Spectrochim. Acta*, **21**, 209 (1965).
- [31] R. H. Pennington, *Introductory Computer Methods and Numerical Analysis*, Macmillan 1965, p. 244.
- [32] J. B. Scarborough, *Numerical Mathematical Analysis*, John Hopkins 1962, p. 213.
- [33] P. F. Rush, W. H. Koehler, J. J. Lagowski, *Spectrochim. Acta*, **25A**, 1527 (1969).
- [34] J. D. S. Goulden, D. J. Manning, *Nature*, **203**, 403 (1964).
- [35] Connecticut Instrument Co., Wilton Conn., *Newsletter No. 15*, January 1962.
- [36] *Ibid.*, *Newsletter No. 16*, June 1962.
- [37] *Ibid.*, *Newsletter No. 17*, July—August 1962.
- [38] R. L. Harris, G. R. Svoboda, *Anal. Chem.*, **34**, 1655 (1962).
- [39] Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn., *Data Sheet, D-406* (1963).
- [40] W. N. Hansen, *ISA Trans.*, **4**, 263 (1965).
- [41] F. P. Robinson, S. N. Vinogradov, *Appl. Spectrosc.*, **18**, 62 (1964).
- [42] R. N. Wilhite, R. F. Ellis, *Appl. Spectrosc.*, **17**, 168 (1963).
- [43] B. Katlafsky, R. E. Keller, *Anal. Chem.*, **35**, 1665 (1963).
- [44] G. B. E. Y. Ahlijah, E. F. Mooney, *Spectrochim. Acta*, **22**, 547 (1966).

- [45] C. P. Malone, P. A. Flournoy, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1361 (1965).
- [46] P. A. Wilks, *Appl. Spectr.*, **23**, No. 1, 63 (1969).
- [47] P. A. Flournoy, *Spectrochim. Acta*, **22**, 5, 15 (1966).
- [48] K. Gottlieb, B. Schrader, *Z. analyt. Chem.*, **216**, 21 (1966).
- [49] H. Yamada, K. Suzuki, *Spectrochim. Acta*, **23A**, 1735 (1967).
- [50] W. Fischer, G. Leukroth, *Adhesion*, **11**, 247 (1967).
- [51] A. E. Rheineck, R. H. Peterson, G. M. Sastry, *J. Paint Technol. (US)*, **39**, 484 (1967).
- [52] T. S. Hermann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3953 (1965).
- [53] J. Fahrenfort, *Molecular Spectroscopy*, London, Peter Hepple 1968, p. 111.
- [54] K. H. Reichert, *Farbe Lacke*, **72**, 13 (1966).
- [55] J. P. Deley, R. J. Gigi, A. J. Liotti, *TAPPI*, **46**, 188A (1963).
- [56] O. Schwab, *Darmstadt*, **19**, 115 (1965).
- [57] G. Jayme, E. M. Rohman, Papier, *Darmstadt*, **19**, 497 (1965); **20**, 1 (1966).



*Jerzy Głowacki*  
*Wielisław Olejniczak*

Instytut Fizyki  
 Uniwersytetu Łódzkiego

## **Komory iskrowe w fizyce wysokich energii.**

### **Cz. IV. Układy zasilania komór iskrowych**

**Spark Chambers in High-Energy Physics. Part IV. Supply Systems of the Spark Chambers**

*Abstract:* Permissible Parameters of the high-voltage pulses securing the correct work of different types of the spark chambers have been discussed.

Examples of the technological solutions of the particular elements of the supply-generator and their influence on the work of the spark chamber have been presented basing in the circuit diagrams of the supply-generator and the spark chamber.

Methods of control of the spark chambers supply have been discussed.

The cascade generators of the high-voltage pulses used in the spark chamber technique have been discussed. The supply of streamer chambers by means of the "Blumlein" generator has been described separately.

#### **1. Zasilanie komór iskrowych**

Zasilanie komór iskrowych wiąże się z budową specjalnych generatorów impulsów elektrycznych o bardzo dużej mocy. Dla komór z małym odstępem międzyelektrodowym wystarczająca jest amplituda impulsu rzędu 3 kV. Dla komór z dużym odstępem międzyelektrodowym, a szczególnie dla komór strimerowych, konieczne są impulsy o amplitudzie przekraczającej nawet 500 kV. Praca komory w bardzo dużym stopniu jest zależna od długości impulsu, a szczególnie od jego czasu narastania. Nadmierne wydłużenie tego czasu prowadzi do poważnych zniekształceń geometrycznych obserwowanych śladów cząstek. Można to wyjaśnić zmianą położenia elektronów pozostawiających wzdłuż śladu cząstki wcześniej niż nateżenie pola będzie wystarczające do zainicjowania rozwoju wyładowania. Zniekształcenie to jest wyraźnie obserwowane w komorach z małą odległością międzyelektrodową.

Umieszczenie komory w polu magnetycznym powoduje powstanie dodat-

kowych błędów spowodowanych tzw.  $(E \times B)$  efektem. Wielkość przesunięcia jest proporcjonalna do czasu narastania

$$\Delta S \sim (E \times B) \cdot \Delta t.$$

Długość impulsu przykładanego do elektrod dla zwykłych komór jest rzędu  $10^{-7}$  sek. Komory strimerowe pracują poprawnie przy czasach trwania impulsów  $10^{-8} \div 3 \cdot 10^{-8}$  sek, przy czym kształt impulsu winien być możliwie zbliżony do prostokątnego. Widzimy stąd, iż czas narastania i zaniku impulsu nie może być dłuższy niż 2-3 nanosekundy. Specjalnych wymagań dotyczących stabilności amplitudy impulsów w tym przypadku nie ma, ponieważ w komorze po przekroczeniu progu rejestracji daje się zaobserwować dość długi obszar *plateau*, przy którym wydajność detekcji komory nie ulega zmianie.

Moc wyjściowa generatora zasilającego komory jest zwykle bardzo duża. Dla przykładu rozpatrzmy komorę o objętości  $0,5 \text{ m}^3$  pracującą przy natężeniu pola  $10^4 \text{ V/cm}$ , przy czym czas narastania impulsu w komorze  $\tau = 10^{-8}$  sek. Całkowita energia będzie równa:

$$W = 1/2 \varepsilon E^2 V = 2,2 \text{ J}.$$

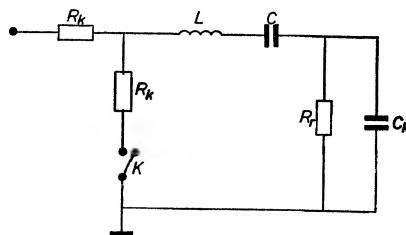
Moc w impulsie:

$$P = W/\tau = 2,2 \cdot 10^8 \text{ W}.$$

Stosunkowo prostym zagadnieniem jest zapewnienie stałego pola elektrycznego służącego do wychwytywania jonów z objętości czynnej komory w celu zmniejszenia czasu martwego.

## 2. Podstawowy układ pracy generatora

Z zastępczego schematu generatora połączonego z komorą widać, że energia potrzebna do naładowania pojemności elektrycznej komory zgromadzona jest w kondensatorze  $C$ . W czasie przyścia impulsu wyzwalającego komutator  $K$



Rys. 1. Ogólny schemat zastępczy generatora impulsów wysokiego napięcia

powoduje połączenie jednej z okładek kondensatora z ziemią, co w konsekwencji powoduje powstanie impulsu wysokiego napięcia na elektrodach komory. Obwód rozładowania kondensatora posiada jednak szereg parametrów wpływających szkodliwie na charakterystykę impulsu wysokiego napięcia. Oporność urządzenia komutującego i indukcyjność połączeń powodują zwiększenie czasu

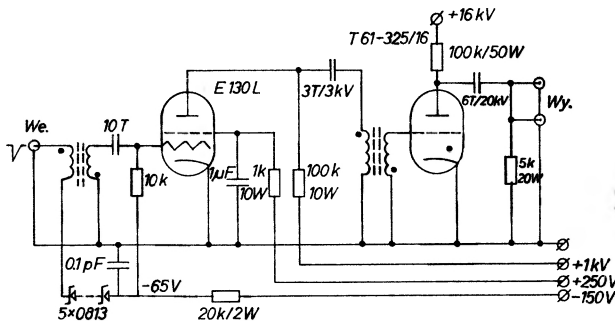
narastania impulsu oraz mogą spowodować powstanie serii drgań tłumionych zamiast pojedynczego impulsu. Dla komory o elektrodach izolowanych od gazu wypełniającego jej objętość czynną, opornik włączony równolegle do elektrod komory stanowi wraz z kondensatorem  $C$  obwód różniczkujący. Wartość jego rzadko przekracza  $50 \Omega$ . W przypadku komory z elektrodami wewnętrznymi opornik ten nie jest konieczny.

### 2.1. Komutator

Najczęściej używanym elementem komutującym w układach zasilających komory z małą odległością międzyelektrodową jest tyratron wodorowy.

Od elementu takiego wymagana jest duża prędkość działania, napięcie dopuszczalne rzędu kilkunastu kilowoltów oraz możliwość przewodzenia bardzo dużego prądu w impulsie. Oporność własna komutatora w czasie przewodzenia winna być bardzo mała. Np. komora iskrowa o pojemności  $1000 \text{ pF}$  wymaga dla uzyskania czasu narastania impulsu na jej elektrodach  $10^{-8}$  sek i amplitudy  $10 \text{ kV}$ , oraz przepływu prądu o natężeniu około  $1000 \text{ A}$ . Produkowane obecnie tyratrony wodorowe umożliwiają przewodzenie prądu rzędu  $1000 \text{ A}$  przy dopuszczalnym napięciu stałym na anodzie około  $25 \text{ kV}$  (np. radziecki tyratron metalowo-ceramiczny typu TGI-1000/25).

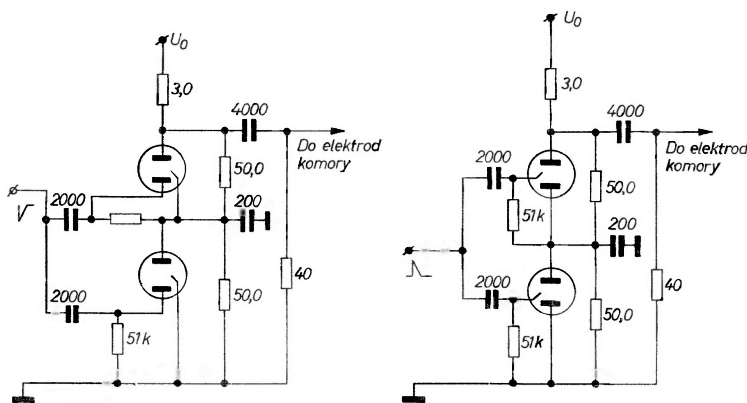
Poważną wadą tyratronów wodorowych jest stosunkowo duże opóźnienie pomiędzy podaniem dodatniego impulsu na siatkę tyratronu, a przepływem prądu anodowego. Czas ten można zmniejszyć stosując impulsy startowe o bardzo dużej amplitudzie (co jest dopuszczalne przy rzadkim wyzwalaniu) oraz podwyższając napięcie żarzenia. Zbudowany przez nas układ sterowania generatora Marksa z tyratronem wodorowym TGI-325/16 przy amplitudzie impulsów startowych  $1 \text{ kV}$  i nominalnym napięciu żarzenia wprowadzał opóźnienie  $250\text{-}300 \text{ nsek}$  w zależności od egzemplarza. Schemat układu przedstawia rys. 2.



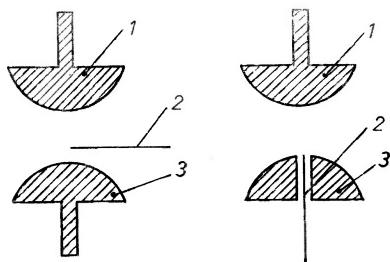
Rys. 2. Impulsator dla sterowania generatorem Marksa

Innym elementem pozwalającym szybko przełączać prądy o natężeniu do kilku tysięcy amperów jest tzw. próżniowy wyłącznik iskrowy (brak polskiej nazwy). Elementy te produkowane fabrycznie stanowią niewielkich rozmiarów bańkę szklaną z dwiema elektrodami głównymi oraz trzecią dodatkową [2].

Wyładowanie główne w tego typu przyrządach między anodą i katodą zachodzi pod wpływem pomocniczego wyładowania zachodzącego między katodą a elektrodą zapłonową po powierzchni mikowej przekładki. Ważną zaletą tych przyrządów jest bardzo mała, w porównaniu z tyratronem, indukcyjność wyprowadzeń elektrod, oraz czas opóźnienia równy 20-30 nsek. Czas pracy próżniowych wyłączników iskrowych jest jednak dość ograniczony. Innym niedostatkim jest stosunkowo duży opór kanału iskry wewnątrz przyrządu, co nie pozwala na obciążanie dużą pojemnością komory [1]. Na rys. 3 mamy przykład włączenia szeregowego dwóch wyłączników.



Rys. 3. Próżniowe wyłączniki iskrowe



Rys. 4. Iskierniki sterowane

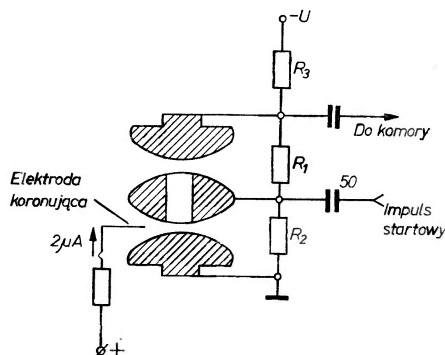
## 2.2. Iskierniki sterowane (trygatrony)

Iskiernik taki posiada oprócz dwóch podstawowych elektrod trzecią dodatkową elektrodę sterującą. Przykłady wykonania iskierników sterowanych przedstawione są na rys. 4 [1, 3, 4]. Impuls ujemny o dostatecznie dużej amplitudzie przyłożony do elektrody sterującej powoduje wyładowanie iskrowe między nią a uziemioną elektrodą. Wyładowanie to inicjuje wyładowanie między podstawowymi elektrodami iskiernika. Iskierniki takie przy stosunkowo niewielkich rozmiarach mogą przepuszczać bardzo znaczne prądy dochodzące do kilkudziesięciu tysięcy amperów. Przestrzeń między elektrodami może być wypełniona powietrzem, choć lepsze rezultaty daje użycie sprężonego azotu. Zmniejsza to korozję elektrod spowodowaną działaniem iskry elektrycznej

w atmosferze tlenu, jak również umożliwia regulację warunków pracy iskiernika przy stałej odległości elektrod przez zmianę ciśnienia gazu. Ponieważ przy zwiększaniu ciśnienia gazu odległość elektrod wymagana dla poprawnej pracy iskiernika maleje, maleje również czas rozwoju wyładowania, co w konsekwencji daje istotne zmniejszenia czasu zadziałania iskiernika. Przy napięciu na elektrodach głównych o 5-10% mniejszym od napięcia przebicia statycznego i dostatecznie dużej amplitudzie impulsu sterującego, udaje się uzyskać opóźnienie iskiernika rzędu  $2 \cdot 10^{-8}$  sek. Dalsze zwiększenie napięcia na elektrodach głównych powoduje zmniejszenie opóźnienia, ale iskiernik zaczyna wykazywać skłonności do samoistnych wyładowań.

Istotnego wpływu materiału elektrod na pracę urządzenia nie udało się stwierdzić. Najczęściej wykonuje się je ze stali nierdzewnej. Dla zapewnienia odpowiedniego kształtu elektrody sterującej (ostrze) w całym okresie eksploatacji należy je wykonać z trudnotopliwego metalu, np. wolframu.

Amplituda impulsów koniecznych do sterowania iskiernika może być równa nawet 10 kV. Autor pracy [5] podaje, iż przy użyciu iskiernika o specjalnej konstrukcji, w którym między elektrodą sterującą a katodą umieszczony jest materiał o dużej stałej dielektrycznej, np. tytanian baru  $BaTiO_3$ , udało się uzyskać bardzo znaczne obniżenie amplitudy impulsu sterującego (wyładowanie przebiega po powierzchni dielektryka [6]).



Rys. 5. Iskiernik sterowany o małym czasie opóźnienia przebicia iskrowego

Inne rozwiązanie konstrukcyjne iskiernika, pozwalające uzyskać szczególnie małe opóźnienie przebicia iskrowego, przedstawione jest na rys. 5. Środkowa elektroda, zaopatrzona w kanał, posiada potencjał równy połowie różnicy potencjałów między głównymi elektrodami. Przy podaniu na elektrodę środkową impulsu sterującego o takiej samej jak na głównych elektrodach polaryzacji, wyładowanie powstaje najpierw w dolnej przerwie, co w konsekwencji powoduje przebicie iskrowe w górnej przerwie. Ostrze umieszczone w pobliżu dolnej przerwy i połączone przez duży opór z zasilaczem wysokiego napięcia powoduje wstrzykiwanie do przerwy iskrowej elektronów (wyładowanie koronowe). Pozwala to znacznie zmniejszyć statystyczny rozrzut czasu rozwoju wyładowania iskrowego.

Innym środkiem zmierzającym do zmniejszenia czasu opóźnienia jest użycie impulsowego źródła promieniowania ultrafioletowego podświetlającego w odpowiednim momencie przerwę iskrową. Opis takiego źródła pracującego również metodą wykorzystania przebiecia iskrowego po powierzchni dielektryka przy stosunkowo niskiej amplitudzie impulsu sterującego podaje praca [7]. Wg danych autorów pracy [1] przy zastosowaniu wszystkich omówionych metod udaje się obniżyć czas zadziałania do 5-10 nsek przy dobrej stabilności pracy oraz małej (ok. 2 kV) amplitudzie impulsów startowych. Powoduje to bardzo szerokie stosowanie tego typu wyłączników iskrowych.

Pewną wadą iskierników jest stosunkowo duży opór kanału iskry. Powoduje to pewne ograniczenie zastosowania wyłączników w przypadku użycia komór w bardzo wielkich pojemnościach. Zaleca się wtedy dzielenie obciążenia na sekcje w ten sposób, aby pojemność każdej z nich nie przekraczała 1000 pF. Każda z nich sterowana jest przez oddzielny wyłącznik [3].

Oddzielnym problemem jest zapewnienie zasilania dla komór, w których odczyt informacji odbywa się na drodze elektronicznej. Często od komór tych wymaga się wielokrotnego zadziałania w czasie trwania jednego impulsu akceleratora. Impulsy wysokiego napięcia muszą być przykładane do elektrod średnio co kilka mikrosekund. Jako elementów komutujących używa się wtedy zwykle (pojemność komory jest stosunkowo mała) próżniowych wyłączników iskrowych, lub też specjalnych lamp próżniowych przystosowanych do pracy impulsowej [8, 9].

### 2.3. Kondensator

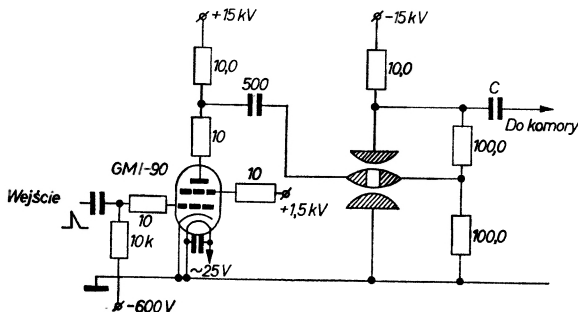
Jako kondensatora  $C$ , będącego źródłem energii potrzebnej dla działania komory, użyć należy wysokonapięciowego kondensatora o małej indukcyjności własnej. Pojemność kondensatora winna być znacznie większa niż pojemność komory. Najlepsze do tego celu są kondensatory z dielektrykiem wykonanym z tytanianu baru, np. radzieckie typu KOB. Przy niemal zerowej indukcyjności własnej, niewielkich wymiarach gabarytowych, kondensatory te niestety cechuje duża częstość występowania uszkodzeń.

### 2.4. Układy sterowania iskierników oraz generatorów Marksa

Iskierniki sterowane wymagają podania na elektrodę sterującą impulsu o amplitudzie kilku, a nawet kilkunastu kilowoltów. Pożądane jest uzyskanie możliwie krótkiego czasu narastania tego impulsu oraz krótkiego czasu opóźnienia między podaniem na wejście układu impulsu (np. z układu koincydencyjnego) a pojawieniem się na wyjściu impulsu wysokiego napięcia. Czas opóźnienia winien być mniejszy niż 50 nsek.

W urządzeniach, w których czas opóźnienia nie jest zbyt krytyczny, z powodzeniem stosuje się układy tyratronowe opisane w punkcie 2.1. Zaletą tych układów jest prostota konstrukcji, mała liczba napięć zasilania wymaganych do pracy, oraz możliwość przewodzenia dużego prądu (do 1000 A). W przypadku

konieczności zapewnienia szybkiego działania aparatury konieczne jest zastosowanie specjalnych lamp elektronowych. Na rys. 6 przedstawiony jest schemat układu sterowania iskiernika z lampą próżniową typu GMI-90. Dla dobrego wysterowania wymaga ona podania na siatkę sterującą impulsu dodatniego o amplitudzie  $U > 1000$  V.

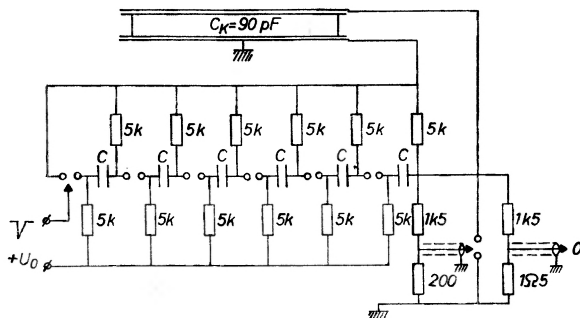


Rys. 6. Układ sterowania iskiernika z lampą próżniową GMI-89 lub GMI-90

W literaturze zachodniej często spotyka się układy sterowania iskierników z użyciem tranzystorów lawinowych. Połączenie szeregowe (dla zasilania) odpowiedniej liczby tych tranzystorów pozwala uzyskać impulsy o amplitudzie ok. 5 kV i czasie opóźnienia ok. 5-10 nsek.

### 3. Kaskadowe generatory impulsów wysokiego napięcia

Komory iskrowe o dużym odstępem między elektrodami (ponad 10 cm) wymagają zasilania impulsami wysokiego napięcia o amplitudzie od kilkudziesięciu do kilkuset kV i czasie trwania od kilkunastu do kilkudziesięciu nsek.



Rys. 7. Generator Marksa ( $C = 7500$  pF)

Narzuca to stosowanie metody kaskadowego powielania stosunkowo niskiego napięcia stałego. Najczęstszym w praktyce rozwiązaniem konstrukcyjnym jest oparcie się na schemacie generatora Marksa. Zaznaczone na rys. 7 kondensatory w położeniu początkowym naładowane są do napięcia źródła zasilania  $U_0$ , nieco niższego od napięcia statycznego przebiecia w pierwszym iskierniku.

Między elektrody pierwszego iskiernika wprowadzona jest elektroda sterująca w kształcie ostrza (elektroda „podpalająca“) — podanie impulsu wysokiego napięcia na tę elektrodę powoduje przebiecie iskrowe wskutek obniżenia napięcia przebiecia. Obniżenie to wywołane jest jonizującym działaniem promieniowania nadfioletowego, pochodzącego z wyładowania koronowego na ostrzu elektrody sterującej [9].

Okładka pierwszego kondensatora, naładowana początkowo do potencjału źródła zasilania, zostaje zwarta do ziemi dobrze przewodzącym kanałem iskry, wobec czego następuje odpowiednia zmiana potencjału na drugiej okładce i różnica potencjału na drugim iskierniku podwaja się. Przy dużej wartości oporu łączącego drugą okładkę pierwszego kondensatora z ziemią, czas spadku potencjału na tej okładce do zera przewyższa czas opóźnienia przebiecia iskrowego i dochodzi do wyładowania w drugim iskierniku. Po wyładowaniach iskrowych kolejno w  $k$  iskiernikach różnica potencjału na pozostałych osiąga wartość  $U_0 \times n/[n-k]$ , gdzie  $U_0$  — napięcie zasilania,  $n$  — liczba stopni w generatorze. Ostatecznie na wyjściu generatora pojawia się impuls napięcia o amplitudzie  $nU_0$  (o ile brak jest w obwodzie strat ładunkowych). Dla kilkukilunastostopniowego generatora pojemność w wyładowaniu wynosi

$$C = C_0/n.$$

Generator przedstawiony na rys. 7 wykonany został w naszej Katedrze na krajowych elementach i służy do zasilania układów komór iskrowych wypełnionych neonem o odległości międzyelektrodowej 10 cm. Generator obciążony komorą o pojemności 90 pF pozwala na uzyskanie impulsów o maksymalnej amplitudzie 180 kV i regulowanym czasie trwania od 50 do 200 nsek.

Analiza matematyczna pełnego schematu zastępczego generatora Marksa prowadzi do rozwiązań skomplikowanego równania różniczkowego, dlatego znacznie wygodniej jest posłużyć się schematem uproszczonym, wystarczająco dokładnym dla celów praktycznych:

$C_1 = C_0/n$  — pojemność generatora w impulsie,  $R_1$  — oporność aktywna kondensatorów, przewodów łączących, iskry w komorze i przewodzących iskierników generatora,  $C_2$  — pojemność komory,  $R_2$  — opór bocznikujący komorę. Na podstawie schematu uproszczonego otrzymać można następującą zależność:

$$\tau_1 \approx 2,73 \frac{c_1 c_2}{c_1 + c_2} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (1)$$

$$\tau_2 \approx 0,7(c_1 + c_2)(R_1 + R_2), \quad (2)$$

gdzie  $\tau_1$  — czas narastania impulsu,  $\tau_2$  — długość fali na wyjściu generatora. Rozwiązując w sposób analogiczny schemat obwodu uwzględniającego parametry  $R$ ,  $L$ ,  $C$ , gdzie  $R$  — opór obciążenia,  $L$  — indukcyjność obwodu  $C = C_1 C_2/[C_1 + C_2]$  dochodzimy do związków:

$$\tau_1 \approx 2,73L/R \quad (3)$$

$$\tau_2 \approx 0,7RC \quad (4)$$



przy spełnionym warunku pracy aperiodycznej generatora

$$R \geq 2\sqrt{L/C}. \quad (5)$$

Wynika stąd, że czas narastania impulsu zależy od indukcyjności obwodu i dla danego generatora czas ten regulować można zmianą wartości oporu  $R$  do minimum, określonego przez związek (5) [10]. Zmiana obciążenia pojemnościowego generatora (np. przez podłączenie do niego większej ilości komór iskrowych) przy niewielkiej zmianie indukcyjności doprowadzeń i elektrod komór spowoduje wzrost długości czoła i czasu trwania impulsu zgodnie z wzorami (1), (2). Jeżeli wszystkie parametry  $L$ ,  $R$ ,  $C$  są już ustalone dla obwodu generatora i komory iskrowej, to o czasie narastania impulsu decyduje czas opóźnienia przebiccia iskierników.

Istnieją dwie metody zmniejszenia opóźnienia przebiccia iskrowego: wprowadzenie swobodnych elektronów przez oświetlenie iskierników promieniami nadfioletowymi i użycie iskierników ciśnieniowych. Metoda pierwsza została zastosowana w wykonanym w naszej Katedrze generatorze — iskierniki umieszczone są na linii prostej, aby zachodzące w nich wyładowania iskrowe podświetlały następne przerwy iskrowe. Dodatkowe oświetlenie lampą kwarcową dało zmniejszenie czasu narastania i czasu trwania impulsu w granicach od 10% do 25%. Druga metoda wypływa z reguły Teplera dla oporności kanału iskrowego i prawa Paschena dla wyładowań elektrycznych w gazach.

Dla odległości międzyelektrodowej  $S_0$ , napięcia statycznego  $U$  i stałej iskrowej  $k = 1 \div 2 \cdot 10^{-4}$  Vsek/cm maksimum nachylenia czoła znajduje się na połowie zbocza, a jego wartość wynosi:

$$[dU/d\tau]_{\max} = [27 \times U^{2n}] / kS_0,$$

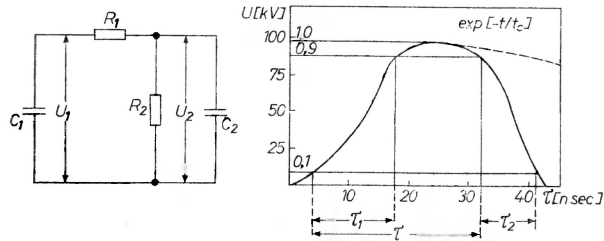
gdzie:  $n = p/p_0$ ,  $p$  — ciśnienie robocze w przerwie iskrowej,  $p_0$  — ciśnienie atmosferyczne.

A więc, im mniejsza odległość międzyelektrodowa przy stałym napięciu lub im większe napięcie przy stałej odległości — tym zbocze impulsu jest bardziej strome.

Tylne zbocze impulsu wysokiego napięcia na wyjściu generatora posiada kształt eksponencjalny i zachodzi potrzeba jego ukształtowania tak, aby impuls był bardziej zbliżony do prostokątnego. W generatorze, przedstawionym na rys. 7, rolę elementu formującego tylne zbocze impulsu pełni powietrzny iskiernik o regulowanej odległości międzyelektrodowej. Czas opóźnienia przebiccia iskrowego w tzw. iskierniku „obcinającym“ reguluje się poprzez zmianę odległości elektrod oraz przez ewentualną zmianę długości linii opóźniającej w postaci przewodu koncentrycznego, doprowadzającego na elektrodę ostrzową impuls z dzielnika napięciowego. Zmianę długości impulsu wraz ze wzrostem odległości międzyelektrodowej iskiernika formującego ilustruje rys. 8. Innym rozwiązaniem sterowania iskiernika formującego jest wykorzystanie zjawiska odbijania się impulsów w linii długiej zawartej na końcu [10].

Korzystając z kondensatorów o małej indukcyjności, ale i niskim do-

puszczalnym napięciu roboczym, musimy znacznie powiększyć liczbę stopni generatora. Powoduje to powolne narastanie napięcia na poszczególnych przezwach iskrowych, co zwiększa statystyczne opóźnienia przebieg iskrowych. Opóźnienia te zmniejszyć można wprowadzając do układu dodatkowe przyspieszające kondensatory o pojemności pośredniej między pojemnością podstawowego kondensatora a pojemnością pasożytniczą iskiernika. Kondensatorami tymi łączymy w układzie przeciwległe elektrody dwóch kolejnych iskierników.



Rys. 8. Schemat zastępczy generatora Marksa oraz kształt impulsu wysokiego napięcia na wyjściu generatora o małej indukcyjności zasilającego komorę strimerową

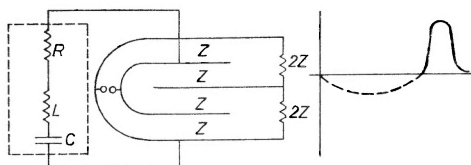
Impulsy o czasie narastania poniżej 1 nsek uzyskuje się łącząc na wyjściu generatora Marksa przewody koncentryczne z ferrytowym wypełnieniem. W przewodach tych rozchodzą się elektromagnetyczne fale uderzeniowe w postaci impulsów o bardzo stromym czole i stosunkowo łagodnym tylnym zboczu. Złożenie na oporze obciążenia dwóch takich impulsów o przeciwnej bieguności oraz nieco przesunięty w fazie, daje w efekcie impuls niemal dokładnie prostokątny [11, 12].

Zostały również skonstruowane generatory wytwarzające impulsy o amplitudzie do 1 MV i czasie narastania 5 nsek opierające się na  $n$ -krotnym powieleniu amplitudy pierwotnego impulsu przy pomocy niejednorodnej linii długiej. Linia długa ma postać przewodu koncentrycznego o malejącym stopniowo przekroju wewnętrznego przewodnika. Przekrój tego przewodnika maleje tak, aby opór falowy przewodu zwiększał się od  $Z_1$  do  $Z_k$ , gdzie  $n = Z_k/Z_1$ , co jest warunkiem  $n$ -krotnego wzrostu amplitudy [13]. Istnieje także inny sposób powielania amplitudy impulsu pierwotnego. Otóż, jeżeli na wejściu  $n$  przewodów koncentrycznych połączonych równolegle, a mających wyjścia połączone w szereg, podany zostanie impuls o amplitudzie  $U_0$ , to na wyjściu pojawi się impuls o amplitudzie  $nU_0$ . Warunkiem koniecznym  $n$ -krotnego powielenia napięcia jest spełnienie równości  $R_0 = nZ_0$ , gdzie  $R_0$  — opór obciążenia,  $Z_0$  — opór falowy przewodu.

Wadą tego układu jest trudność w uzyskaniu odpowiednio dużego  $n$ , gdyż wielkość amplitudy impulsu wyjściowego określona jest także stosunkiem  $[Z_0/Z_s]$  (opór falowy oplotu przewodu —  $Z_s$ ) i dla danej wartości tego stosunku istnieje optymalne  $n$  [1].

#### 4. Układy zasilania komór strimerowych [14]

Komory strimerowe wymagają szczególnie precyzyjnego formowania impulsów. Spotykane w literaturze opisy układów kształtujących impulsy przy pomocy obwodów  $RC$ , iskierników obcinających i układów przewodów uznaje należy obecnie za przestarzałe. Najbardziej zadowalającą metodę opracowano w Laboratorium Stanfordzkim (SLAC). Rys. 9 przedstawia schemat zasilania komory strimerowej według tej metody. Zaznaczone na rysunku elementy  $R$   $L$   $C$  symbolizują zastępcze parametry generatora Marksa wraz z szeregowo włączoną indukcyjnością. Po prawej stronie widoczne jest schematyczne przedstawienie podwójnej linii paskowej o oporności falowej  $Z_0$ . Komora sama wykonana jest w ten sposób, że stanowi ona przedłużenie linii paskowej z zachowaniem odpowiedniej oporności falowej ( $2Z_0$ ).



Rys. 9. Generator Blumlein wykorzystujący linię paskową. Po prawej stronie rysunku pokazano kształt impulsu ładowania (linia przerywana) i impulsu rozładowania (linia ciągła)

Jak stąd widać, komora w tym układzie posiada symetryczny układ elektrod. Końce elektrod komory zwarte są bezindukcyjnym oporem o wartości  $2Z_0$ . Indukcyjność włączona szeregowo z generatorem Marksa powoduje wydłużenie impulsu ładowania tak, aby uzyskać możliwie mały impuls przechodzący przez pojemność własną linii (patrz II część rysunku). Impuls ten poprzedza właściwy impuls wysokiego napięcia podawany na elektrody komory. Po osiągnięciu odpowiedniej różnicy potencjałów następuje wyładowanie iskiernika  $S$  (samostne lub sterowane) i w konsekwencji rozładowanie linii. Na elektrody komory zostaje podany impuls, którego długość jest równa czasowi przebiegu impulsu w linii. Iskiernik  $S$  wykonany jest zwykle jako ciśnieniowy. Wadą tego rozwiązania jest duże opóźnienie zadziałania komory spowodowane koniecznością powolnego ładowania linii. Dużą zaletą jest możliwość zasilania nawet dużych objętościowo komór (przy zachowaniu warunków dopasowania) oraz stałość parametrów impulsu.

Nota dodana w druku: Praca niniejsza wpłynęła do Redakcji 30 marca 1970 roku.

#### Literatura

- [1] M. I. Dajon, B. A. Dołgoszejn, W. I. Jefremienko, G. A. Leksin, W. A. Liubimow, *Iskrowaja kamiera*, Moskwa 1967.
- [2] A. A. Brisz i inni, *Pribory i technika eksperymentu*, 5, 53 (1958).

- [3] *Proc. of the 1962 Conference on Instrumentation for High Energy Physics*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1963.
- [4] G. A. Worobiew, G. A. Miesjac, *Tiechnika formirowanija wysokowoltnych nanosekundnych impulsow*, Moskwa 1963.
- [5] L. Lavoie i inni, *Rev. Sci. Instrum.*, **35**, 1567 (1964).
- [6] Pisariew, Szieszunow, *Preprint ZIBJ Dubna P-13-3570* (1967).
- [7] G. Schrank i inni, *Rev. Sci. Instrum.*, **35**, 1326 (1964).
- [8] I. A. Gołutwin i inni, *Preprint ZIBJ Dubna Nr 4229* (1964).
- [9] I. M. Meek, I. D. Craggs, *Electrical Breakdown of Gases*, tłumaczenie rosyjskie 1960.
- [10] A. A. Worobiew, *Wysokowoltnoje ispytatielnoje obarudowanije i izmierienija*, Moskwa 1960.
- [11] M. J. Gielcew i inni, *Pribory i tiechnika ekspierimienta*, **3**, 101 (1966).
- [12] A. N. Mieszkow, *Pribory i tiechnika ekspierimienta*, **5**, 136 (1965).
- [13] G. A. Worobiew i inni, *Pribory i tiechnika ekspierimienta*, **1**, 126 (1968).
- [14] Stanford Linear Accelerator Center, 74 Bulos F. a. o., Streamer Chamber Development, Stanford 1967.

## N O W A A P A R A T U R A

*Eugeniusz Bodio, Bogdan Sujak*Instytut Niskich Temperatur  
i Badań Strukturalnych PAN  
Zakład Kriotechniki, Wrocław**Mikroskraplarka azotu typu Hampsona****Nitrogen Microliquefier of Hampson Type**

*Abstract:* A new version of a nitrogen microliquefier of Hampson type has been constructed in the Laboratory of Kriotechniki in Wrocław. The apparatus is described in detail.

Jak powszechnie wiadomo, przeciskaniu realnego gazu przez porowatą przegrodkę lub zwężkę towarzyszy zmiana jego temperatury. Temperatura gazu rozprężonego podwyższa się lub obniża zależnie od warunków doświadczenia i rodzaju użytego gazu.

Jeśli proces Joule'a-Thomsona prowadzić w warunkach adiabatycznych, a temperatura początkowa gazu równa się temperaturze pokojowej, to temperatura np. azotu, tlenu, argonu, powietrza, dwutlenku węgla ulega obniżeniu, natomiast temperatura wodoru, neonu i helu — podwyższeniu. W przypadku więc azotu, tlenu, powietrza czy argonu o temperaturze pokojowej prosty ten proces, zwany ekspansją Joule'a-Thomsona (J-T) lub też dławieniem izoenthalpowym, jest procesem chłodniczym.

Zmianę temperatury jednego mola rozprężonego gazu w procesie dławienia opisuje współczynnik:

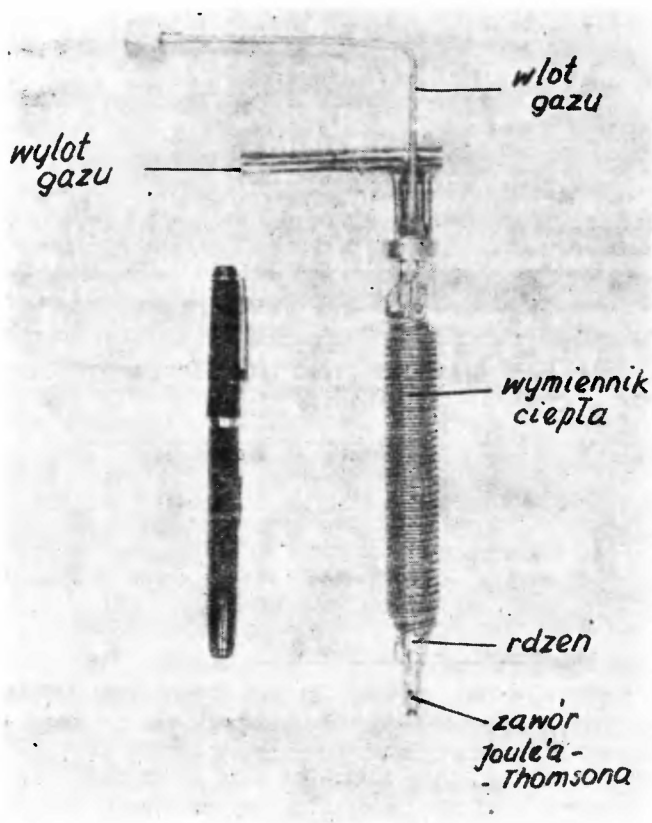
$$\mu = \left[ \frac{\Delta T}{\Delta p} \right]_{H=\text{const}},$$

zwany całkowym adiabatycznym efektem J-T. Dla przykładu azot rozprężając się w procesie J-T od 200 do 1 ata obniża swoją temperaturę jedynie o około 31°. Aby przy tak małym efekcie chłodniczym procesu J-T osiągnąć niską temperaturę, należy stosować wydajne wymienniki ciepła, w których wprowadzany gaz o wysokim ciśnieniu oziębi się wstępnie do takiej temperatury, że po zdławieniu przynajmniej część jego ulegnie skropleniu. Mimo konieczności stosowania wymiennika ciepła proces dławienia cechuje duża prostota, co spowodowało, że znalazł on szerokie zastosowanie w skraplaniu gazów.

Prostota ziębniczego procesu J-T umożliwiła także budowę miniaturowych skraplarek, które znalazły szerokie zastosowanie w chłodzeniu detektorów podczerwieni, maserów, w kriochirurgii, w fizyce ciała stałego, a więc wszędzie tam, gdzie w bardzo krótkim czasie, przy małej

objętości obiektu chłodzonego oraz małej mocy chłodniczej, należy osiągnąć temperatury rzędu 80—100 K.

W Zakładzie Kriotechniki INTiBS PAN we Wrocławiu opanowano technologię konstruowania mikroskraplarek ekspansyjnych. W przedkładanym doniesieniu opiszemy przykładowo jeden z typów konstruowanych mikroskraplarek (rys. 1).

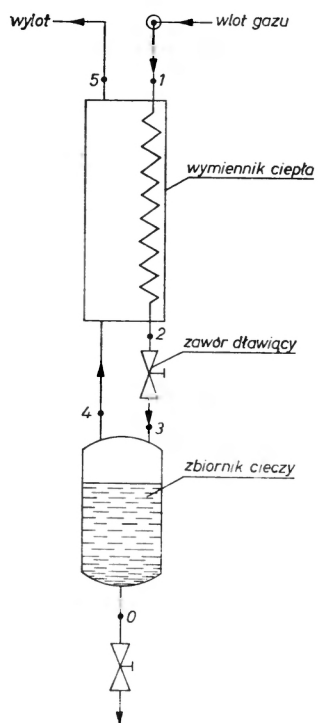


Rys. 1

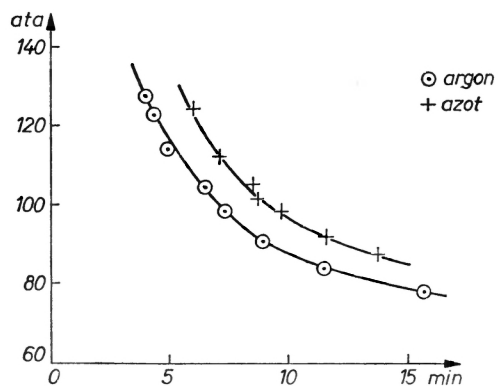
Mikroskraplarka schematycznie pokazana na rys. 2, jest w zasadzie zminiaturyzowaną skraplarką Lindego-Hampsona. Jest ona przeznaczona do skraplania gazów o temperaturze inwersji wyższej od temperatury otoczenia, a więc przede wszystkim azotu, powietrza czy argonu. Ze względu na możliwość występowania zagrożenia pożarowego nie zaleca się używania jej do skraplania tlenu.

Skraplarka waży 115 g, a jej wymiary wynoszą: średnica 18 mm, długość 150 mm. Mikrowymiennik ciepła typu Hampsona wykonano z czterech warstw kapilar nawiniętych na rdzeniu z rurki monelowej o średnicy 9 mm. Do wykonania wymiennika ciepła użyto miedzianej kapilary o średnicy zewnętrznej 1,2 mm i o grubości ścianki 0,4 mm. Dwie kolejno nawijane kapilary, pierwsza i trzecia (licząc od rdzenia) ożebrowano drutem miedzianym. Ożebrowanie kapilar zapewniło przelot rozprężonego gazu o niskim ciśnieniu w przestrzeni międzyrurowej oraz zwiększyło powierzchnię wymiany ciepła. Parametry eksploatacyjne tej skraplarki wynikają z wykresów przytoczonych na rys. 3, 4, 5, 6.

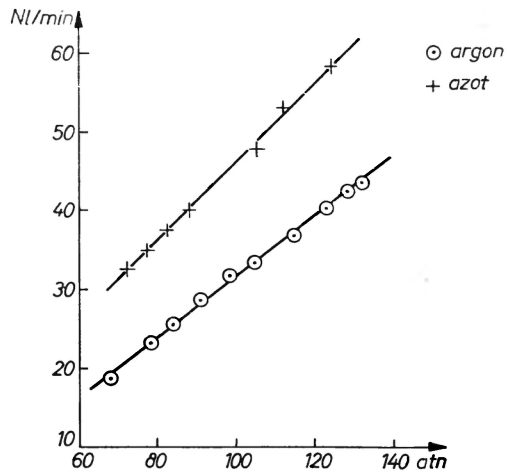
Skraplarkę zasila się gazem, o czystości technicznej, sprężonym do ciśnienia ok. 150 ata. Azot przed wprowadzeniem do skraplarki należy starannie oczyścić z pary wodnej, CO<sub>2</sub> oraz



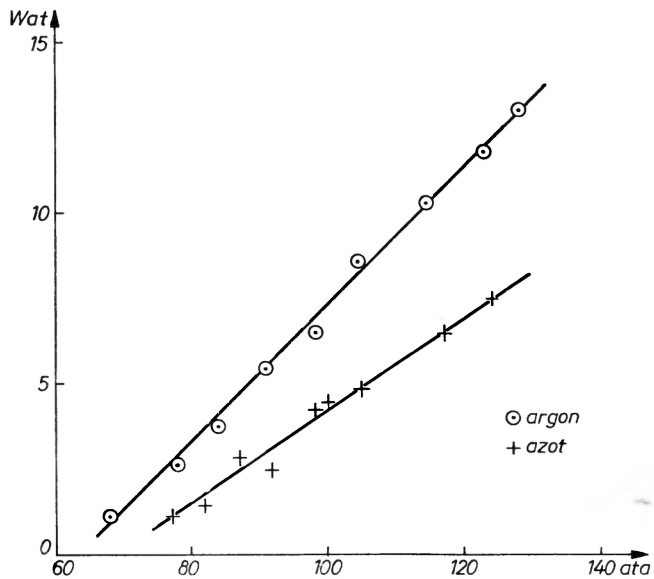
Rys. 2. Schemat skraplarki Lindego-Hampsona



Rys. 3. Zależność czasu otrzymania cieczy od ciśnienia gazu



Rys. 4. Zużycie gazu w zależności od ciśnienia



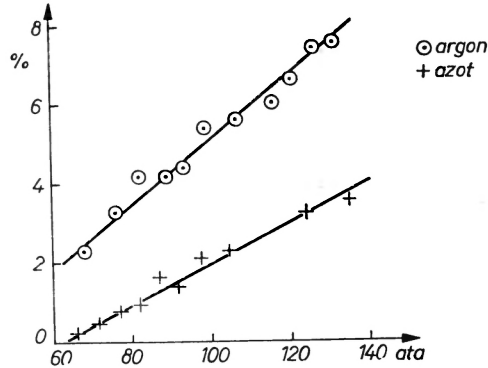
Rys. 5. Efektywna moc chłodnicza skraplarki w zależności od ciśnienia



innych zanieczyszczeń. W przeciwnym razie zanieczyszczenia te powodują zatykanie kapilar skraplarki i przerwanie jej działania. Szczególnie niebezpieczne są cząstki ciał stałych (pył), które mogą w sposób nieodwracalny zczopować kapilary mikrowymiennika ciepła.

Do oczyszczania gazu można użyć dowolnej oczyszczarki o bardzo dużej efektywności działania. Opisy takich oczyszczarek można znaleźć w literaturze np. [1], [2], [3].

Przytoczona skraplarka może również służyć jako przyrząd do demonstrowania procesu skraplania gazu.



Rys. 6. Efektywna wydajność skraplania (w %) w zależności od ciśnienia

#### Literatura

- [1] G. K. White, *Technika doświadczalna w fizyce niskich temperatur*, PWN 1965.
- [2] R. B. Scott, *Technika niskich temperatur*, WNT 1963.
- [3] E. J. Antonov i inni, *Ustrojstwa dla ochładzania přijomnikow izlučenija*, Mšinostrojenije, Moskwa 1969.

## Z E Z J A Z D Ó W I K O N F E R E N C J I

Halina Chęcińska

Instytut Fizyki  
Politechniki Warszawskiej

## II Konferencja Europejskiego Towarzystwa Fizycznego w Wiesbaden

W dniach 3—6 października 1972 r. odbyła się w Wiesbaden (NRF) II Konferencja Europejskiego Towarzystwa Fizycznego. Po raz pierwszy, od czasu przynależności Polskiego Towarzystwa Fizycznego do Europejskiego Towarzystwa Fizycznego, wzięła w niej udział delegacja polska w składzie: prof. dr Marian Mięśowicz — przewodniczący delegacji, prof. prof.: Wiesław Czyż, Roman Ingarden, Andrzej Hrynkiewicz, Jerzy Pniewski, Jan Rzewuski, Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska oraz doc. dr Halina Chęcińska — sekretarz delegacji. Poza tym w kongresie wzięli udział następujący fizycy z Polski: S. Chojnacki, F. Kaczmarek, T. Persek oraz doc. dr Z. Szymański zaproszony do wygłoszenia referatu *Theoretical predictions of the existence of superheavy nuclei*. Głównym zadaniem delegacji polskiej było nawiązanie bliższych kontaktów z władzami European Physical Society. Ze względu na ogromny udział fizyków — przeszło 1500 uczestników oraz rozległą tematykę można by konferencję potraktować jako szereg konferencji specjalistycznych objętych wspólnym tytułem „Trends in Physics”. Wykładów plenarnych było 15, a obejmowały tak różnorodne tematy jak np.: „The origin of the Universe”, „Environment, scientific research and economic policy”, „Recent developments in high energy physics”, „Nonlinear optics and short light pulses”, „Application of superconductivity”, „Physics and Society”, „Physical aspects of displays”, „Polarised neutrons and nuclei: nuclear pseudomagnetism”, „Origin of biological information”, „Lasers and the atmospheric sciences”, „Atoms dressed by photons”, „Exotic atoms”, „The computer and the teaching of physics”.

Oprócz tego jednocześnie w 5 równoległych sekcjach odbywały się wykłady na tematy specjalistyczne jak: fizyka atomowa, fizyka molekularna, fizyka w astronomii, materia w stanie skondensowanym, fizyka niskich temperatur, fizyka plazmy, elektronika kwantowa, fizyka wysokich energii. Była to w zasadzie rewia młodych fizyków, gdyż wśród wykładowców i uczestników przewagę liczebną mieli ludzie poniżej 40 lat. Przygotowanie referatów plenarnych i sekcyjnych powierzono czolowym specjalistom europejskim, a jednocześnie utalentowanym wykładowcom. Obrady i wszystkie imprezy kongresu odbywały się od godz. 9 rano do późnego wieczora (ok. 22). Wszystko działo się na terenie jednego wielkiego kompleksu hal zwanego Rhein-Main-Halle. Rozkład zajęć sesyjnych i imprez kongresowych odbywających się równoległe uniemożliwiał uczestniczenie we wszystkich wydarzeniach kongresu. Obowiązywała zasada swobodnego wyboru „dla każdego coś interesującego”. Należało jedynie starannie prześledzić program i od razu wybierać żądane imprezy. Ilość miejsc na niektóre imprezy była ograniczona i obowiązywało prawo pierwszeństwa zgłoszeń. Jedynie uczestnictwo w wykładach było dla wszystkich zapewnione bez ograniczeń; wstęp na salę obrad był jednak kontrolowany przy pomocy kart uczestnictwa.

Program imprez obejmował zarówno wycieczki krajoznawcze, jak i naukowe. Były to imprezy bardzo różnorodne, np.: całodzienna wycieczka do centrum badań jądrowych w Karlsruhe, wycieczka do Instytutu Badawczego „Battele” we Frankfurcie. Odbyło się również

## Z E Z J A Z D Ó W I K O N F E R E N C J I

Halina Chęcińska

Instytut Fizyki  
Politechniki Warszawskiej

## II Konferencja Europejskiego Towarzystwa Fizycznego w Wiesbaden

W dniach 3—6 października 1972 r. odbyła się w Wiesbaden (NRF) II Konferencja Europejskiego Towarzystwa Fizycznego. Po raz pierwszy, od czasu przynależności Polskiego Towarzystwa Fizycznego do Europejskiego Towarzystwa Fizycznego, wzięła w niej udział delegacja polska w składzie: prof. dr Marian Mięśowicz — przewodniczący delegacji, prof. prof.: Wiesław Czyż, Roman Ingarden, Andrzej Hrynkiewicz, Jerzy Pniewski, Jan Rzewuski, Bogusława Jeżowska-Trzebiatowska oraz doc. dr Halina Chęcińska — sekretarz delegacji. Poza tym w kongresie wzięli udział następujący fizycy z Polski: S. Chojnacki, F. Kaczmarek, T. Persek oraz doc. dr Z. Szymański zaproszony do wygłoszenia referatu *Theoretical predictions of the existence of superheavy nuclei*. Głównym zadaniem delegacji polskiej było nawiązanie bliższych kontaktów z władzami European Physical Society. Ze względu na ogromny udział fizyków — przeszło 1500 uczestników oraz rozległą tematykę można by konferencję potraktować jako szereg konferencji specjalistycznych objętych wspólnym tytułem „Trends in Physics”. Wykładów plenarnych było 15, a obejmowały tak różnorodne tematy jak np.: „The origin of the Universe”, „Environment, scientific research and economic policy”, „Recent developments in high energy physics”, „Nonlinear optics and short light pulses”, „Application of superconductivity”, „Physics and Society”, „Physical aspects of displays”, „Polarised neutrons and nuclei: nuclear pseudomagnetism”, „Origin of biological information”, „Lasers and the atmospheric sciences”, „Atoms dressed by photons”, „Exotic atoms”, „The computer and the teaching of physics”.

Oprócz tego jednocześnie w 5 równoległych sekcjach odbywały się wykłady na tematy specjalistyczne jak: fizyka atomowa, fizyka molekularna, fizyka w astronomii, materia w stanie skondensowanym, fizyka niskich temperatur, fizyka plazmy, elektronika kwantowa, fizyka wysokich energii. Była to w zasadzie rewia młodych fizyków, gdyż wśród wykładowców i uczestników przewagę liczebną mieli ludzie poniżej 40 lat. Przygotowanie referatów plenarnych i sekcyjnych powierzono czołowym specjalistom europejskim, a jednocześnie utalentowanym wykładowcom. Obrady i wszystkie imprezy kongresu odbywały się od godz. 9 rano do późnego wieczora (ok. 22). Wszystko działo się na terenie jednego wielkiego kompleksu hal zwanego Rhein-Main-Halle. Rozkład zajęć sesyjnych i imprez kongresowych odbywających się równolegle uniemożliwiał uczestniczenie we wszystkich wydarzeniach kongresu. Obowiązywała zasada swobodnego wyboru „dla każdego coś interesującego”. Należało jedynie starannie prześledzić program i od razu wybierać żądane imprezy. Ilość miejsc na niektóre imprezy była ograniczona i obowiązywało prawo pierwszeństwa zgłoszeń. Jedynie uczestnictwo w wykładach było dla wszystkich zapewnione bez ograniczeń; wstęp na salę obrad był jednak kontrolowany przy pomocy kart uczestnictwa.

Program imprez obejmował zarówno wycieczki krajoznawcze, jak i naukowe. Były to imprezy bardzo różnorodne, np.: całodzienna wycieczka do centrum badań jądrowych w Karlsruhe, wycieczka do Instytutu Badawczego „Battele” we Frankfurcie. Odbyło się również

zwiedzenie urzędu statystycznego wyposażonego w nowoczesne komputery, klinik diagnostyki medycznej z pokazami aparatury elektronicznej, ośrodków TV, rozdzielni pocztowych wyposażonych w automatyczne czytniki, segregatory itp. Pokazano również próbną jazdę pociągiem wyposażonym w aparaturę kontrolną, gdzie można było obserwować zjawiska ruchu, wstrząsy itp.

Czynna podczas kongresu wystawa aparatury naukowej była wydarzeniem samym w sobie, mogącym zaabsorbować uczestnika na cały czas zjazdu. Około sto wielkich firm zaprezentowało aparaturę wraz z demonstracjami i wykładami na związane z nowoczesnymi pomiarami tematy. Prezentowano również urządzenia do pokazów dydaktycznych z fizyki i nauk pokrewnych, modele, skrzynki do majsterkowania, zestawy do demonstracji. Wystawa była otwarta w dniach trwania kongresu w godzinach od 8,30 do 18 bez przerwy. W imprezie tej zaangażowano kilkaset osób personelu.

Gospodarzem kongresu było Niemieckie Towarzystwo Fizyczne z NRF. Koszta pobytu delegacji polskiej (i niektórych innych krajów) pokrywała organizacja Deutsche Akademische Austauschdienst. Zarówno część oficjalna konferencji, jak i wszystkie imprezy przebiegały sprawnie i planowo. Oprócz biura kongresu zatrudniającego liczny personel, na terenie kongresu działała specjalna służba informacyjna, utrzymująca w stałej aktualności wielką tablicę ogłoszeń i komunikatów, urząd pocztowy, bank, restauracja i bary. Działała również „skrzynka spotkań“, ułatwiająca znalezienie się w tym olbrzymim tłumie.

Reasumując można powiedzieć, że był to nie tylko kongres, lecz Festiwal Fizyki, który jak głosił tytuł "Trends in Physics" pokazał nie tylko drogi rozwoju współczesnej fizyki, ale prężność i dynamiczny rozrost organizacji European Physical Society.



Delegacja polska na posiedzeniu Zarządu EPS w Wiesbaden

*Robert R. Gałązka*

Instytut Fizyki PAN  
Warszawa

## XI Międzynarodowa Konferencja Fizyki Półprzewodników w Warszawie

W dniach 25—29 lipca 1972 r. odbyła się w Warszawie jedenasta z kolei Międzynarodowa Konferencja Fizyki Półprzewodników. Konferencje tego typu odbywają się co dwa lata i są miejscem spotkań fizyków reprezentujących wszystkie specjalności w obrębie fizyki półprze-

wodników. Międzynarodowa Unia Fizyki Czystej i Stosowanej (IUPAP) decyduje, kto będzie miał zaszczyt organizować każdą kolejną konferencję aprobując jedną z kilku przedstawionych propozycji. Materiały konferencji są wydawane w formie książkowej i stanowią podsumowanie światowego dorobku w dziedzinie fizyki półprzewodników z okresu ostatnich dwóch lat. Pierwsza tego typu konferencja odbyła się w Reading — Anglia, poprzednia w Cambridge — USA, a następna w 1974 r. będzie miała miejsce w Stuttgarcie — NRF.

Dnia 25 lipca 1972 r. prof. Leonard Sosnowski — gospodarz Warszawskiej Konferencji i przewodniczący Komitetu Organizacyjnego otworzył obrady pierwszej plenarnej sesji. Konferencję zorganizowali: Instytut Fizyki PAN oraz Uniwersytet Warszawski, a profesorowie Jerzy Kołodziejczak — IF PAN i Wiesław Wardzyński — UW pełnili funkcje wice-przewodniczących Komitetu Organizacyjnego.

Obrady toczyły się na terenie Uniwersytetu Warszawskiego, a organizatorzy wprowadzili cały szereg usprawnień zarówno technicznych, jak i merytorycznych, które zyskały wysoką ocenę 800 uczestników z 28 krajów. Obrady odbywały się w trzech równoległych sekcjach, przy czym referaty przeglądowe były przesunięte w czasie, aby umożliwić uczestnikom wysłuchanie wszystkich tego typu referatów z różnych sekcji. Na całym terenie obrad istniała bieżąca informacja telewizyjna, a z ekranu telewizora można było odczytać co i gdzie aktualnie się odbywa.

Na konferencji wygłoszono 150 referatów z prac własnych, 21 referatów przeglądowych-sekcyjnych (innowacja wprowadzona z inicjatywy organizatorów) oraz 8 referatów plenarnych. Te 150 referatów zostało wybrane z przeszło 450 prac nadesłanych na konferencję. Nielatwą pracą wyselekcjonowania najlepszych 150 prac wykonały wspólnie Międzynarodowy i Polski Komitet Programowy na specjalnym spotkaniu w kwietniu w Warszawie. Trzeba dodać, że wszyscy członkowie Międzynarodowego Komitetu Programowego nie oszczędzali się pracując przez kilka dni od rana do późnego wieczora — czytając i dyskutując nadesłane prace.

Rzadko zdarza się okazja oglądać kilkunastu wybitnych specjalistów z fizyki półprzewodników pracujących razem i dyskutujących — często bardzo żywo — problemy, teorie i eksperymenty z różnych gałęzi fizyki półprzewodników.

Miło jest również wspomnieć, że Międzynarodowy Komitet Programowy zaaprobował w 100% polskie propozycje referatów plenarnych i przeglądowych — sekcyjnych.

Ponieważ ostateczny podział na sekcje tematyczne został ustalony po nadesłaniu prac, program konferencji odzwierciedla dość wiernie tendencje i natężenie prac prowadzonych na świecie w różnych działach fizyki półprzewodników. Jest czymś w rodzaju pomniejszonego obrazu sytuacji fizyki półprzewodników w chwili obecnej.

Można postawić pytanie czy rozwój fizyki półprzewodników odbywa się harmonijnie i równomiernie we wszystkich kierunkach, czy też istnieją materiały półprzewodnikowe, efekty i problemy, które skupiają uwagę i wysiłek badawczy w znacznie większym stopniu niż pozostałe zagadnienia. Nie ma żadnej wątpliwości, że rozwój fizyki półprzewodników nie jest równomierny. Jest to zresztą typowa cecha nauki młodej, rozwijającej się szybko i burzliwie.

Zacznijmy od nowych materiałów półprzewodnikowych. Sekcja o takiej nazwie istniała tradycyjnie od 1954 r., kiedy to na konferencji w Amsterdamie po raz pierwszy pojawiły się związki półprzewodnikowe. Dwa lata temu sekcja ta zmalała do pół-sekcji o nazwie — niezwykle materiały. W Warszawie nie było sekcji materiałów półprzewodnikowych, ale za to były aż cztery sekcje materiałowe: dwie materiałów amorficznych, półprzewodników magnetycznych oraz półprzewodników z wąską przerwą energetyczną.

Nie brakowało również na konferencji prac prezentujących badania prowadzone na trój- i czteroskładnikowych związkach, często o b. skomplikowanych wzorach chemicznych, ale nie cecha nowości materiału decydowała o przyjęciu pracy, lecz własności próbek. Własności wymienionych wyżej trzech grup materiałów — różne od innych, a wspólne danej grupie — stworzyły potrzebę wydzielenia odrębnych sekcji. Badania półprzewodników amorficznych rozwijają się intensywnie od kilku lat, szczególnie od momentu, kiedy stwierdzono możliwość wykorzystania warstw amorficznych jako elementów pamięci i przełączania w układach elektronicznych.

Półprzewodniki magnetyczne i półprzewodniki z wąską przerwą mają pewną cechę wspólną — są to jak gdyby dwa wiązania fizyki półprzewodników z dwoma sąsiednimi działami fizyki ciała stałego: fizyką magnetyków i fizyką metali. Już sam ten fakt pozwala uważać obie te grupy materiałowe za bardzo perspektywiczne i interesujące. Znajduje to pełne uzasadnienie we własnościach tych materiałów.

Sekcja półprzewodników z wąską przerwą pojawiła się po raz pierwszy na konferencji w Warszawie. Specyficzne własności tych materiałów — szczególnie materiałów o tzw. odwróconej strukturze energetycznej — oraz ich opracowanie teoretyczne wniosło nowe spojrzenie na zagadnienie struktury pasmowej w półprzewodnikach. Również w dziedzinie zastosowań jako szybkie detektory i lasery półprzewodnikowe promieniowania podczerwonego są to materiały, w chwili obecnej, bezkonkurencyjne.

Badania półprzewodników z wąską przerwą rozpoczęto w Polsce wiele lat temu w Zakładzie Fizyki Półprzewodników IF PAN. Wyrazem międzynarodowego uznania dla wkładu polskich fizyków jest nazywanie czasami tej dziedziny fizyki polską specjalnością.

Jakie efekty i problemy są rozwijane bardziej od innych? Tu opinia może być bardziej subiektywna ze względu na zawodowe zainteresowania piszącego, niemniej wydaje mi się, że można wyróżnić trzy główne trendy:

problem spinu i oddziaływań spinowych w półprzewodnikach, ekscytony — w szczególności molekuly i krople ekscytonowe,

problem tak stary jak półprzewodniki ale ciągle nowy, domieszki i poziomy domieszkowe.

Problem spinu i oddziaływań spinowych wkracza do fizyki półprzewodników na dwu drogach: ewolucyjnej i rewolucyjnej. Na skutek ciągłego i szybkiego ulepszania aparatury pomiarowej coraz częściej można obserwować działanie spinu jako efekt słaby, drugiego rzędu ale obserwowalny. Jest to droga naturalna, ewolucyjna.

Ale jednocześnie obserwujemy efekty, w których oddziaływania spinowe grają rolę decydującą. Takim efektem jest np. rozpraszanie ramanowskie elektronów przewodnictwa z odwróceniem spinu — magnetooptyka ramanowska. Ten dział optyki rozwija się b. intensywnie z perspektywą zastosowań przy przestrajaniu laserów przez pole magnetyczne. W Warszawie mieliśmy jedną sesję poświęconą wyłącznie tym zagadnieniom. Drugą sesją, gdzie pierwszorzędna rola oddziaływań spinowych jest zawarta niemalże w tytule sesji, są półprzewodniki magnetyczne. Na większości posiedzeń w co najmniej jednym referacie była mowa o spinie. Uwzględnienie oddziaływań spinowych nie tylko wzbogaca i uzupełnia obraz półprzewodnika, ale również stwarza nowe możliwości poznawcze i nowe perspektywy zastosowań.

Ekscytony „pojawiły się“ w fizyce półprzewodników na początku lat pięćdziesiątych. Od tej pory zainteresowanie problemami ekscytonów przeżywało swoje maksima i minima, ale cały czas było jednym z najważniejszych zagadnień optyki półprzewodników. Zastosowanie światła laserowego do pobudzenia luminescencji w półprzewodnikach (szczególnie w materiałach z dużą przerwą energetyczną) stworzyło możliwość obserwacji dużych kompleksów ekscytonowych tzw. molekuli i kropli. Postęp w technice eksperymentalnej oraz towarzyszące postępy teorii spowodowały kolejne maksimum w zainteresowaniu problemami ekscytonów. Na konferencji dwie sekcje były poświęcone tym zagadnieniom, z czego jedną poświęcono wyłącznie problemowi ekscytonów przy dużych gęstościach. Zagadnienie ekscytonów szybko się rozszerza obejmując coraz to nowe zjawiska.

Temat domieszek i poziomów domieszkowych w półprzewodnikach jest prawie tak szeroki, jak cała fizyka półprzewodników. Można powiedzieć, że struktura pasmowa i domieszki decydują o własnościach materiału. Każda konferencja półprzewodnikowa poszerza naszą wiedzę o tym zagadnieniu. Warszawska konferencja dodała kilka istotnych informacji na ten temat. Ponieważ te informacje mają raczej charakter kolejnego, ważnego kroku naprzód niż zupełnie nowego odkrycia, pozwolę sobie tylko na wyszczególnienie zagadnień, w których osiągnięto większy postęp niż w innych.

- 1) Zagadnienie zlokalizowanych poziomów domieszkowych zdegenerowanych z pasmem.
- 2) Rola domieszek magnetycznych w zjawiskach optycznych i zjawiskach transportu.
- 3) Wpływ grup domieszek (*cluster*) na własności materiału.

4) Zagadnienie wpływu rodzaju atomu stanowiącego centrum donorowe na wartość ruchliwości.

5) Przejście metal-półprzewodnik, tzw. przejście Motta.

Oczywiście, we wszystkich innych działach fizyki półprzewodników zrobiono dalszy krok do przodu. Nowe metody eksperymentalne: technika modulacyjna, silne pola elektryczne i magnetyczne, zastosowanie laserów, technika impulsowa nanosekundowa; wszystko to w połączeniu z teorią pozwala na obserwację i rozumienie nowych zjawisk i efektów fizycznych przedtem nie osiągalnych. (Np. b. ładne zjawisko unoszenia fotonowego). Wiele bardzo interesujących prac i tematów nawet nie wspomniano w tym artykule. Nie jest to jednak streszczenie wyników konferencji, a raczej komentarz czy refleksja pokonferencyjna.

W artykule tym nie pisałem prawie wcale o wkładzie polskich fizyków ani nie streszczałem polskich prac. Aby częściowo nadrobić ten brak, na zakończenie kilka faktów jako komentarz.

W 1947 r. prof. Leonard Sosnowski rozpoczął samotnie, w nowo utworzonej katedrze na Uniwersytecie Warszawskim, pracę w dziedzinie fizyki półprzewodników.

W 1972 r., 25 lat potem, w Warszawie, odbyła się XI Międzynarodowa Konferencja Fizyki Półprzewodników pod patronatem IUPAP. Międzynarodowy Komitet Programowy zakwalifikował do wygłoszenia 10 prac polskich autorów oraz jeden referat plenarny — dr hab. W. Zawadzkiego.

Klasyfikacja wg ilości przyjętych prac daje polskiej fizyce półprzewodników 5 miejsce w Europie i 7 w świecie.

*Maciej Suffczyński*

Institut Fizyki PAN  
Warszawa

## Dyskusja na temat kondensacji ekscytonów w półprzewodnikach

W czasie XI Międzynarodowej Konferencji Fizyki Półprzewodników w Warszawie odbyły się w czwartek 27 lipca 1972 r. o godz. 21 dwie dyskusje specjalne na temat: *Metal-Nonmetal Transitions* oraz *Pure Versus Applied Research in Developed and Developing Countries*. Tę pierwszą dyskusję warto choćby w największym skrócie wspomnieć.

Do stołu przy tablicy zostali zaproszeni przez doc. dra W. Zawadzkiego: J. C. Hensel (Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, N. J.) jako przewodniczący, C. Benoit à la Guillaume (Ecole Normale Supérieure, Paryż), Ya. Pokrovsky (Institute of Radioengineering and Electronics, Moskwa), A. L. Efros (A. F. Ioffe Physico-Technical Institute, Leningrad) i M. Glicksman (Brown University, Providence, R. I.).

W dyskusji C. Benoit à la Guillaume, który poprzedniego dnia wygłosił referat przeglądowy *Kondensacja swobodnych ekscytonów w krople elektronowo-dziurowe*, podkreślił raz jeszcze trudność zadowalającej teorii energii korelacji w układzie elektronów i dziur o dużej koncentracji. Wiadomo, że uwzględnienie korelacji w układzie cząstek oddziałujących siłami kulombowskimi jest bardzo poważnym zagadnieniem.

Przytoczone z pracy C. Benoit à la Guillaume'a, M. Voosa i F. Salvana [1] teoretyczne wartości energii rydberga efektywnego  $Ry$ , średnich energii kinetycznych elektronów  $E_{kin}^e$  i dziur  $E_{kin}^h$  oraz energii korelacji  $E_{corr}$  i wreszcie koncentracji krytycznej  $n_c$ , która odpowiada minimum średniej energii, są

Ry	$E_{\text{kin}}^e + E_{\text{kin}}^h$ [meV]	$E_{\text{corr}}$ [meV]	$n_c$ [cm <sup>-3</sup> ]
Ge 3,6	3,7	- 6,75	$1,9 \cdot 10^{17}$
Si 14,7	14,7	-24,3	$3,7 \cdot 10^{18}$

Widać, że energia korelacji przewyższa średnią wartość energii kinetycznej o czynnik mniejszy niż 2. Wystarcza to do pojawienia się fazy skondensowanej czyli metalizacji ekscytonów. Koncentracja krytyczna, przy której obserwuje się przejście od rekombinacji ekscytonów swobodnych do rekombinacji kropli elektronowo-dziurowych, okazuje się w doświadczeniu nieco większa od teoretycznej. Istnieją pewne różnice zdań na temat, o ile większa.

Nowsze rachunki energii korelacji przeprowadzili Brinkman, Rice, Anderson i Chui [2] (Bell Telephone Laboratories) oraz Ph. Nozières i Mme. M. Combescat (Ecole Normale Supérieure, nie opublikowane). Grupa w Bell obliczyła energię korelacji używając modyfikacji Hubbarda przybliżenia faz przypadkowych i uwzględniając cztery elipsoidalne doliny pasma przewodnictwa w germanie oraz degenerację wierzchołka pasma walencyjnego. Stwierdzono, że szczególna struktura pasm w Ge powiększa energię korelacji tak, iż w pewnym zakresie koncentracji krople elektronowo-dziurowe są stabilne. Pod ciśnieniem jednoosiowym z czterech równoważnych minimów pasma przewodnictwa tylko jedno pozostaje najniższe i krople zanikają.

Ya. Pokrovsky, który poprzedniego dnia wygłosił referat plenarny *Kondensacja ekscytonów w półprzewodnikach*, zwrócił uwagę, iż w doświadczeniach z krótkotrwałymi impulsami laserowymi stosowanymi do wzbudzania dużych koncentracji ekscytonów mamy do czynienia ze stanami przejściowymi raczej niż ustalonymi. Z równań kinetycznych wynikają proste zależności pomiędzy koncentracją ekscytonów  $n_{\text{ex}}$ , biekscytonów  $n_B$ , średnim promieniem  $R$  kropli elektronowo-dziurowych i natężeniem  $I_{\text{ex}}$  promieniowania rekombinacyjnego,

$$n_B \sim n_{\text{ex}}^2, \quad I_{\text{ex}} \sim n_{\text{ex}} \sim R.$$

W istocie, te proste zależności stosują się do stanu ustalonego. W warunkach krótkotrwałych wzbudzeń powinny być zastąpione zależnościami odpowiadającymi efektom przejściowym.

T. I. Galkina i Gładkow podawali interesujące szczegóły doświadczeń wykonywanych w laboratoriach Związku Radzieckiego, zwłaszcza w laboratoriach Instytutu Lebedewa, gdzie pracuje teoretyk L. V. Keldysh, który zaproponował ideę kropli elektronowo-dziurowych [3]. Najsilniejszych dowodów doświadczalnych istnienia kropli elektronowo-dziurowych dostarczają pomiary absorpcji promieniowania podczerwonego i jej zmiany w silnych polach magnetycznych.

Przy rekombinacji skośnych ekscytonów o dużych koncentracjach obserwuje się generację fononów, których temperatury efektywne są bardzo wysokie.

J. C. Hensel, który na Konferencji referował wyniki pomiarów fotoprzewodnictwa w prądzie stałym i w zakresie mikrofalowym przy znacznych koncentracjach ekscytonów, nie wykluczał możliwości obserwacji biekscytonów. Zwracał uwagę na konieczność sprecyzowania warunków, w jakich biekscytony są obserwowalne. B. V. Zubov, reprezentujący na Konferencji prace grupy: Asnin, Murina, A. M. Prokhorov, A. A. Rogachev i Sablina [4], powtórzył argumenty doświadczalne na rzecz biekscytonów zebrane w doświadczeniach nad rekombinacją przy średnich i wysokich koncentracjach ekscytonów w Ge i Si.

M. Suffczyński zwrócił uwagę, iż energia wiązania biekscytonu zależy monotonicznie od stosunku mas efektywnych elektronu i dziury [5]. Rachunek wariacyjny Akimoto i Hanamury [6] wskazał, że względne energie wiązania biekscytonów w Ge i Si są bliskie energii wiązania molekuly positronium. Wobec tego interesujące staje się pytanie, czy można obserwować biekscytony w półprzewodnikach AIBVI, w których stosunek mas efektywnych elektronu i dziury jest rzędu 0,1—0,2. Na Konferencji J. Bille, T. Fischer, H. Liebing i W. Ruppel (Uniwersytet w Karlsruhe) referowali obserwację biekscytonu w CdSe z energią wiązania 1, 2 meV. Szczególnie ważne w rachunku wiązania energii biekscytonu w półprzewodnikach AIBVI byłoby uwzględnienie anizotropowych mas efektywnych dziur.



J. C. Hensel, a także M. Glicksman, zwrócili uwagę na rolę grzania się, przynajmniej lokalnego, próbki pod działaniem impulsu laserowego dużej mocy. Przez staranne odprowadzanie ciepła można zmniejszyć czas relaksacji grzania, ale trudno je kontrolować i zaburza ono warunki doświadczenia.

Dyskusja wykazała, jak bardzo potrzeba dalszych prac na temat rekombinacji ekscytonów przy dużych koncentracjach. Przejście od fazy gazu ekscytonowego do fazy kropli elektronowo-dziurowych obserwujemy tylko w najniższych helowych temperaturach. Celowe byłoby podjęcie doświadczeń w temperaturach poniżej 1°K, aby uchwycić ilościowo zależności temperaturowe wielkości charakteryzujących kinetykę, takich jak współczynnik dyfuzji kropli, czasy wzrostu kropli, czasy relaksacji itd. Konieczne jest dokładniejsze poznanie wykresów fazowych między fazą gazu ekscytonowego i kroplami.

Technika wzbudzenia laserowymi impulsami nanosekundowymi powinna być uzupełniona techniką najniższych temperatur, rzędu ułamka stopnia Kelvina. Użyteczne będzie także wykorzystanie dla gazu ekscytonowego doświadczeń znanych z fizyki plazmy w gazach, metalach i półprzewodnikach.

Kilku uczestników dyskusji Metal-Nonmetal Transitions twierdziło, iż była ona najciekawszym wydarzeniem XI Międzynarodowej Konferencji Fizyki Półprzewodników.

#### Literatura

- [1] C. Benoit a la Guillaume, M. Voos, F. Salvan, *Phys. Rev.*, B 5, 3079 (1972).
- [2] W. F. Brinkman, T. M. Rice, P. W. Anderson, S. T. Chui, *Phys. Rev. Letters*, 28, 961 (1972).
- [3] L. V. Keldysh, *Uspekhi. Fiz. Nauk*, 100, 514 (1970).
- [4] B. M. Asnin, B. V. Zubov, T. M. Murzina, A. M. Prokhorov, A. A. Rogachev, N. I. Sablina, *ZhETF*, 62, 737 (1972).
- [5] J. Adamowski, S. Bednarek, M. Suffczyński, *Solid State Communs.*, 9, 2037 (1971).
- [6] O. Akimoto, E. Hanamura, *Solid State Communs.*, 10, 253 (1972).

*Maria Pollak-Stachura*

Instytut Fizyki Jądrowej  
Kraków

### V Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i jego Zastosowań

Wzorem lat ubiegłych w dniach 1 i 2 grudnia 1972 roku Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie gościł zainteresowanych metodami badawczymi i zastosowaniami magnetycznego rezonansu jądrowego. Organizatorem i gospodarzem Seminarium była Pracownia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego IFJ. Wśród 120 uczestników: fizyków, chemików, biofizyków, inżynierów reprezentujących 30 ośrodków krajowych udział w Seminarium wzięli przedstawiciele dwu ośrodków czechosłowackich: Wyższej Szkoły Technicznej w Koszycach i Tesli w Brnie.

W czterech działach tematycznych przedstawiono następujące referaty przeglądowe i z prac własnych:

#### Magnetyczna relaksacja jądrowa

Z. Pająk, J. Jurga, K. Jurga, W. Suchański (Instytut Fizyki UAM, Poznań), *Magnetyczna relaksacja jądrowa w metylopochoдных benzenu i pirydyny*.

E. Szcześniak, Z. Pająk, S. Jurga (Instytut Fizyki UAM, Poznań), *Magnetyczna relaksacja jądrowa w kwasach karboksylowych.*

J. Jurga, S. Jurga, Z. Pająk, K. Jurga (Instytut Fizyki UAM, Poznań), *Magnetyczna relaksacja jądrowa w roztworach pikolin w czterochlorku węgla.*

J. Angerer, E. Szcześniak (Instytut Fizyki UAM, Poznań), *Magnetyczna relaksacja jądrowa w związkach heterocyklicznych.*

B. Błaszkiwicz, Z. Pająk (Instytut Fizyki UAM, Poznań), *Badanie kompleksów chloroformu z cyklicznymi donorami elektronów.*

W. Suchański, Z. Pająk, J. Jurga, K. Jurga (Instytut Fizyki UAM, Poznań), *Rotacja wewnętrzna w metylopo pochodnych benzenu i pirydyny.*

W. Suchański, Z. Pająk, J. Radomski, K. Jurga (Instytut Fizyki UAM, Poznań), *Oddziaływanie spinowo-rotacyjne na molekułach typu  $CH_37$ .*

A. Gutsze (Instytut Fizyki UMK, Toruń), *Analiza relaksacyjna wody zaadsorbowanej na czystych X zeolitach.*

A. Wronkowska, A. Gutsze, A. Wronkowski (Instytut Fizyki UMK, Toruń), *Wpływ różnorodnych powierzchni na czasy relaksacji w JRM.*

N. Piślewski, W. Leszczyński, W. Buksiński, M. Latanowicz (Instytut Fizyki PAN, Poznań), *Pomiary współczynnika dyfuzji z wykorzystaniem elektromagnesu o dużej niejednorodności.*

#### MRJ w ciałach stałych

M. Rakos, O. Bartko, M. Jelsina (Katedra Fizyki UST, Kosice, CSSR), *Apparatus for a Direct Determination of the Second Moment of the NMR Lines.*

K. Jurga, Z. Pająk, S. Jurga (Instytut Fizyki UAM, Poznań), *Impulsowy spektrometr JRP do badania ciała stałego.*

S. Sagnowski (Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie), *Anizotropia tensora przesunięć chemicznych w stałym  $BF_3$ .*

B. Blicharska (Instytut Fizyki UJ, Kraków), *Badanie uwodnienia białek globularnych metodą szerokich linii MRJ.*

Z. T. Lalowicz, K. J. Bienkiewicz, A. Koryciński, B. Salamon, *Rodzaje wody związanej w kolagenie.*

E. Zipper (Instytut Fizyki UŚ, Katowice), *Zmodyfikowane równania Blocha dla przypadku ferromagnetyka jednorodnego.*

J. S. Blicharski (Instytut Fizyki UJ, Kraków), *Efekt interferencji w ciałach stałych.*

J. W. Hennel (Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie), *Badanie reorientacji jonów  $NH_4$  w solach amonowych.*

Z. T. Lalowicz, J. W. Hennel (Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie), *Próba systematyki niskotemperaturowych widm soli amonowych.*

#### Rezonans kwadrupolowy

B. Nogaj, J. Pietrzak, M. Ostafin (Instytut Fizyki UAM, Poznań), *Kwadrupolowy rezonans jądrowy w polikrystalicznym  $Cu_2O$ .*

J. Pietrzak, M. Ostafin (Instytut Fizyki UAM, Poznań), *Zmiany temperaturowe częstości kwadrupolowego rezonansu jądrowego  $^{35}Cl$  w para-dwuchlorobenzenu.*

M. Ostafin, J. Pietrzak (Instytut Fizyki UAM, Poznań), *Zastosowanie synchronizowanego detektora superreakcyjnego w spektrometrze kwadrupolowego rezonansu jądrowego.*

#### Wysoka zdolność rozdzielcza MRJ

Z. Varga (Katedra Fizyki VST, Kosice, CSSR), *High resolution NMR investigations of adsorbed molecules.*

S. Maciaszek, W. Jasiobędzki (Z-d Aparatury Unikalnej, PW, Warszawa), *Badanie budowy kwasu alfa fenylcynimonowego za pomocą NMR.*

- A. Bernacka-Pierzchlewska, S. Połowiński (Instytut Włókien Sztucznych, Politechnika Łódzka, Łódź), *Badanie rozkładu sekwencji merów w kopolimerach styrenu i metakrylanu metylu.*
- I. Karczewska, Z. Kęcki (Wydział Chemii UW, Warszawa), *Badanie wpływu chlororku cynku na wiązania wodorowe w wodzie, metanolu i etanolu metodą JRM.*
- W. Kołodziejcki, Z. Kęcki (Wydział Chemii UW, Warszawa), *Wpływ oddziaływań międzymolekularnych na przesunięcie  $^{19}\text{F}$  w jonach  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{F}^-$ .*
- K. Jackowski, Z. Kęcki (Wydział Chemii UW, Warszawa), *Mechanizm delokalizacji gęstości spinowych w grupie karbonylowej w kompleksach  $\text{Ni(II)}$  i  $\text{Co(II)}$ .*
- G. Skawińska, E. Kluk, H. Kluk (Instytut Fizyki UŚ, Katowice), *Badanie wpływu oddziaływań międzymolekularnych na przesunięcie chemiczne w pochodnych benzenu metodą NMR*
- M. Skarżyński (Instytut Chemii Przem. PW, Warszawa), *Oznaczanie amidu i nityrylu kwasu nikotynowego metodą protonowego rezonansu magnetycznego.*
- II. Kluk (Instytut Fizyki UŚ, Katowice), *Temperaturowe badania procesów asocjacji rozтворów niektórych alkoholi alifatycznych za pomocą MRJ.*
- E. Jereczek, P. Sowiński, B. Borowski (Z-d Techn. Leków i Biochemii Politech. Gdańskiej, Gdańsk), *Zastosowanie  $\text{Eu(dpm)}_3$  w badaniu niektórych elementów struktury antybiotyków z grupy makrolidów polienowych metodą NMR.*
- A. Postawka, L. Prajer-Janczewska, G. Rusek (Instytut Chemii U. Wrocław, Wrocław), *Identyfikacja kwasów halogenofalowych metodą  $^1\text{H-n.m.r.}$*
- L. Skulski, W. Cetner (Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa), *Widma protonowego rezonansu magnetycznego ftalimidydy i jej pochodnych.*
- W. Cetner, A. Wachal (Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa), *Zastosowanie magnetycznego rezonansu jądrowego do badania składu strukturalno-grupowego asfaltów i związków asfaltowo-żywiczych.*
- D. Bózek (Zakład Petro i Karbochemii, Gliwice), *Zastosowanie rezonansu jądra  $^{13}\text{C}$  do badania struktury węglowodanów.*
- Referaty te podobnie jak w roku ubiegłym zostaną opublikowane w specjalnym wydaniu Reportów IFJ.
- O potrzebie takiej imprezy świadczy wzrost w porównaniu z rokiem ubiegłym liczby uczestników, jak i liczby wygłaszanych referatów (o ponad 50%), a także zainteresowanie kularowymi dyskusjami na temat dalszych możliwości wykorzystania rezonansu jądrowego.

Witold Łaniccki

Instytut Fizyki  
Politechnika Warszawska

## Konferencja na temat dyspersyjnych własności dielektryków

Dnia 2 i 3 czerwca 1972 roku odbyła się w Karłowie k. Kudowy konferencja naukowa pt. „Badanie dyspersyjnych własności dielektryków”. Została ona zorganizowana przez Instytut Podstaw Elektroniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej.

Sesja przedpołudniowa, piątek 2 czerwca 1972 r.

Przewodniczącym konferencji obrano profesora dr L. Badiana. Po przemówieniu wstępnym wygłosił on referat inauguracyjny pt. *Dyspersyjne własności dielektryków*, po czym rozwinęto podstawowy temat konferencji.

1) L. Badian, *Wpływ polaryzacji wolnorelaksacyjnej na pomiary rezystywności  $\rho(\nu)$* . 2) A. Maisson, *Relaksacja dielektryczna polichlororku winylu o różnym stopniu zmiękczenia w stałym polu*

elektrycznym. 3) Z. Zboiński, *Pomiary ruchliwości nośników prądu w dielektrykach organicznych*. 4) W. Mielus, *Badania potencjału powrotnego niektórych kondensatorów elektronicznych*. Dyskusja.

Sesja popołudniowa: Mierniki i miernictwo dyspersyjnych własności.

5) M. Pluciński, B. Szadkowski, T. Szadkowska, *Propozycje udoskonalenia aparatury pomiarowej do badania własności dielektrycznych w zakresie częstotliwości podakustycznych*. 6) M. Maćczeński, J. Rogowski, *Aparatura do pomiaru przenikalności zespolonej dielektryków w pasmie małych częstotliwości*. 7) L. Badian, D. Lange, *Badanie cienkowarstwowych kondensatorów w pasmie małych częstotliwości*. 8) J. Gromek, *Pomiar przenikalności elektrycznej w ośrodku ciągłym*. 9) L. Badian, *Aktualny stan miernictwa dielektryków w pasmie częstotliwości radiowych*. Dyskusja.

Sesja przedpołudniowa, sobota 3 czerwca 72 r.: Badania dyspersyjne dielektryków w nauce i technice.

10) L. Lorenz, *Półprzewodnikowe własności materiałów organicznych*. 11) J. Świątkiewicz, *Przewodnictwo elektryczne d-Kamfory*. 12) J. Sworakowski, *Wpływ stanów pulapkowych na własności elektryczne kryształów molekularnych*. 13) L. Badian, G. Danilo, T. Roszkowska, *Przebiegi dyspersyjne dla starzonej folii poliestrowej*. 14) L. Badian, J. Kędzia, *Polaryzacja wolnorelaksacyjna jako kryterium zjawisk starzeniowych w dielektrykach*. 15) L. Badian, J. Gałeczki, *Rozkłady czasów relaksacji w dielektrykach*. 16) M. Bełłowska, *Wykorzystanie dyspersyjnych charakterystyk dielektryków przy badaniach pola lokalnego*. 17) W. Łaniecki, *Dyspersja przenikalności elektrycznej półprzewodników*. 18) W. Łaniecki, *Relaksacja dielektryczna ciekłych kryształów*. Dyskusja.

Sesja popołudniowa. Badanie dielektryków w pasmie mikrofalowym.

19) L. Badian, A. Milewski, *Badanie dielektryków w pasmie 100—1000 MHz*. 20) A. Jasnorzewska, *Rozwój metody czwórnikowej pomiaru  $\hat{\epsilon}$  i  $\hat{\mu}$  dielektryków w pasmie wielkiej częstotliwości*. 21) K. Dzieciolowski, J. Dobosz, *Zimna plazma jako dielektryk o własnościach żyotropowych — analiza parametrów w funkcji częstotliwości*. 22) S. Olech, *Dyspersyjne własności stratnych powierzchni odbijających, metody pomiaru i wyniki badań*. 23) E. Paczkowski, *Niektóre wyniki badań materiałów radioceramicznych w pasmie do 100 MHz*. 24) J. Bekisz, A. Jeleński, L. Kozłowski, J. Twardowski, *Zmodyfikowana ceramika cyrkonowostrontowa dla celów mikrofalowych*. Dyskusja.

Tematem konferencji były zagadnienia fizyczne zbyt mało u nas opracowywane. Fizycy, nawet ci, którzy zajmują się tą swoistą spektroskopią ciała stałego, nie wszyscy brali udział w konferencji i większość prelegentów stanowili pracownicy naukowcy Instytutów Politechnicznych.

Konferencja odbyła się w ramach współpracy z Komitetem Elektrotechniki Polskiej Akademii Nauk.

A. Bartecki: *Spektroskopia elektronowa związków nieorganicznych i kompleksowych*, PWN, Warszawa 1971 r., stron 332, cena zł 78.—

Tytuł książki Barteckiego *Spektroskopia elektronowa związków nieorganicznych i kompleksowych* oraz tekst reklamowy wydawcy sugerują czytelnikowi, że omawiane są w niej zagadnienia spektroskopii elektronowej w zastosowaniu do badania związków nieorganicznych i kompleksowych, a w rzeczywistości w książce opisywane są tylko niektóre zagadnienia spektroskopii optycznej, a nie elektronowej, w zastosowaniu do badań związków nieorganicznych i kompleksowych.

Zgodnie z przyjętą polską terminologią fizyczną oraz terminologią stosowaną w innych językach pod pojęciem spektroskopii elektronowej rozumie się badanie obiektów i zjawisk fizycznych na podstawie badania własności emitowanego lub rozpraszanego promieniowania elektronowego. Dla przykładu można tu przytoczyć monograficzne opracowanie zagadnień spektroskopii elektronowej w zastosowaniu do badania związków chemicznych: *Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, K. Siegbahn i in., Uppsala 1967 r. W roku 1971 ukazał się przekład rosyjski tej monografii pod tytułem *Elektronowa spektroskopia*.

Stosowana w książce Barteckiego podstawowa terminologia fizyczna nie jest zgodna również ze *Słownikiem terminów fizycznych* wydanym przez PWN pod redakcją M. Jeżewskiego, w Warszawie w 1961 r. Z przedmowy autora wynika, że książka ta ma spełniać rolę monografii poświęconej „całości zagadnień spektroskopii związków nieorganicznych“. A więc jako monografia książka ta powinna służyć szerokiemu kręgowi czytelników, specjalistów spektroskopistów oraz pracownikom stosującym metody spektroskopii optycznej, jak również studentom. Z tego względu wprowadzanie niewłaściwej i niepoprawnej terminologii jest wysoce szkodliwe. O tym, jakie znaczenie posiada rozwój języka dla nauki i ogólnego rozwoju kultury narodowej, nikogo przekonywać nie trzeba. Jedną z form rozwoju tego języka jest rozwój języka nauki z jego różnorodnością systemów terminologii naukowej. Nie można pozwalać na dowolne wprowadzanie nowych terminów lub przypisywanie powszechnie stosowanym terminom nowej treści.

W kraju odczuwa się brak podręczników dotyczących spektroskopii optycznej. Dlatego ukazanie się na półkach księgarskich książki Barteckiego należałoby uznać za pozytywny objaw, gdyby książka ta, dotycząca zastosowań metod spektroskopii optycznej do badania związków chemicznych, była dopracowana i odpowiadała polskiej terminologii fizycznej.

Zaczynając od pierwszego zdania przedmowy książki Barteckiego roi się jeśli nie od niedorzecznych to przynajmniej dziwnych sformułowań jak np.: *Spektroskopia jest klasyczną nauką graniczną, należącą zarówno do fizyki, jak do chemii. Z tych to głównie nauk, a w ostatnich latach także z biochemii, astrofizyki i astronomii, spektroskopia czerpała i czerpie zarówno materiał doświadczalny, jak i nowe idee...*

Autor wprowadza podział spektroskopii między innymi „według zakresu promieniowania“ — *spektroskopia kosmiczna, spektroskopia gamma, spektroskopia rentgenowska, spektroskopia optyczna, radiospektroskopia*. Błąd zawarty w tym podziale pochodzi z niezrozumienia istoty zagadnienia i błędnego przekładu fragmentu cytowanej przez autora monografii — poz. [14]. Autor podając systematykę różnych rodzajów spektroskopii nie umieszcza w niej terminu *spektroskopia elektronowa*, a w książce swojej używa tego pojęcia zamiast właściwego określenia spektroskopia optyczna lub spektroskopia powłoki elektronowej. Na stronie 18 autor

wprowadza błędne definicje spektroskopii i spektrofotometrii. Ponadto w książce spotyka się takie wyrażenia jak np. *ruch elektronowy, multipletowość przejść, współdziałanie spin orbita* itp.

Marian Gąsior  
Henryk I. Lizurej

**Podwodnaja akustika \***, pod redakcją Ł. Brechowskiego, Izdatielstwo Mir, Moskwa 1970, stron 496

Podwodna akustyka lub inaczej: hydroakustyka, rozwinęła się bardzo szybko w czasie drugiej wojny światowej. W początkowej fazie swojego rozwoju została wykorzystana do celów wojskowych, a dopiero później zastosowano ją w nawigacji, rybołówstwie i oceanografii fizycznej.

Wymieniona pozycja jest zbiorem 17 wykładów, przeprowadzonych na kursach NATO w roku 1961, przez wykładowców amerykańskich, angielskich, duńskich, kanadyjskich i włoskich. Została przetłumaczona na szereg języków, a między innymi i na język rosyjski, w którym doczekała się dwóch wydań (1965, 1970). W ostatnim wydaniu Ł. Brechowskij wprowadził szereg poprawek i uzupełnień dotyczących współczesnej wiedzy z zakresu hydroakustyki.

Obecne wiadomości w tej dziedzinie są bardzo rozległe i trudno by było je zebrać i umieścić w książce o tej objętości, tym bardziej, że opracowano w niej obok podstawowych wiadomości z hydroakustyki, zastosowania w różnych dziedzinach techniki i biologii morza.

Pod względem matematycznym nie tworzy jednolitego układu i poziomu.

Do bardzo ciekawych zagadnień, poruszonych w omawianej książce, należą zjawiska bioakustyczne. Omówione zostały organy dźwiękowe niektórych zwierząt morskich, zakres częstotliwości wytwarzanych przez nie dźwięków oraz akustyka ryb posiadających pęcherz pławny.

Z zasadniczych zagadnień hydroakustyki umieszczono: teorię fal wewnętrznych, hydrodynamiczne szумы, przenoszenie energii przez fale akustyczne i ciśnienie nimi wywołane, rozprzestrzenianie się dźwięku pod lodem. W poszczególnych wykładach szczegółowo rozpracowano: kawitację, rozpraszanie dźwięków w oceanie w zależności od częstotliwości fali akustycznej, kształtu dna i warunków fizycznych panujących w wodzie morskiej. Oddzielnym problemem jest rozprzestrzenianie się dźwięków w Morzu Śródziemnym.

Trzy wykłady zostały poświęcone współczesnym osiągnięciom w konstrukcji przetwarzaczy drgań, wytwarzaniu fal cylindrycznych i sferycznych, ich wzajemnemu na siebie oddziaływaniu, generacji fal przez układy antenowe, wzbudzaniu fal przez drgające belki i złożone układy drgające.

Obok wymienionych też, szereg wykładów obejmuje zastosowanie hydroakustyki w geofizyce i geologii morskiej. Pokazano metody zdejmowania profilu dna morskiego, określania jego rodzaju i grubości osadów dennych przy pomocy fal odbitych i echogramów, poszukiwanie ławic rybnych i wykorzystanie w podwodnej nawigacji.

Dwa wykłady omawiają telemetrię i łączność pod wodą.

Każdy wykład ilustrowany jest dużą ilością wykresów, rysunków i zdjęć. Każdy z nich uzupełniony jest obszernym wykazem literatury.

Szeroki wachlarz zagadnień, poruszanych w podanej pozycji, przeznaczony jest dla pracowników naukowych i inżynierów, pracujących w następujących dziedzinach: hydroakustyka, hydrobiologia, oceanografia, geofizyka, geologia i innych.

*Podwodna akustyka* nie omawia zjawisk akustycznych zachodzących na powierzchni mórz i oceanów oraz w warstwach przydennych.

Henryk Gurgul

\* Tytuł oryginału: V. M. Albers, *Underwater Acoustics*, Plenum Press, New York 1967 r.

## POSTĘPY FIZYKI

(dwumiesięcznik)

### *Warunki prenumeraty czasopisma*

Instytucje państwowe, społeczne, zakłady pracy, szkoły itp. mogą zamówić prenumeratę wyłącznie w miejscowych Oddziałach i Delegaturach RSW „Prasa — Książka — Ruch“.

Prenumeratory indywidualni mogą opłacać w urzędach pocztowych i u listonoszy lub dokonywać wpłat na konto PKO 4-4-777 RSW „Prasa — Książka — Ruch“ Przedsiębiorstwo Upowszechniania Prasy i Książki, 31-548 Kraków, Al. Pokoju 5 w terminie do 10 dnia miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

Cena prenumeraty: półrocznie zł 45.—

rocznie zł 90.—

Prenumeratę na zagranicę, która jest o 40% droższa, przyjmuje RSW „Prasa — Książka — Ruch“, Biuro Kolportażu Wydawnictw Zagranicznych, ul. Wronia 23, 00-840 Warszawa, tel. 20-46-88, konto PKO nr 1-6-100024.

Egzemplarze numerów zdezaktualizowanych można nabywać w RSW „Prasa — Książka — Ruch“, Przedsiębiorstwo Upowszechniania Prasy i Książki w Krakowie, Al. Pokoju 5, 31-548 Kraków, konto PKO nr 4-6-777.

Bieżące i archiwalne numery można nabywać lub zamówić w księgarniach naukowych „Domu Książki” oraz w Ośrodku Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych Polskiej Akademii Nauk — Wzorcownia Wydawnictw Naukowych PAN — Ossolineum — PWN, 00-901 Warszawa, Pałac Kultury i Nauki (wysoki parter).

**Tylko prenumerata zapewnia regularne otrzymywanie czasopisma**

## TREŚĆ

A. Trautman — Kopernik a współczesna fizyka i kosmologia . . . . .	141
J. Klamut, K. Durczewski, J. Sznajd — Przejście fazowe II rodzaju w ferromagnetykach w obecności zewnętrznego pola magnetycznego . . . . .	145
E. Kotlicka — Wpływ promieniowania na niektóre własności siarczanu trójglicynny . . . . .	167
S. Urban — Plastikne kryształy . . . . .	177
C. Wesołowska — Cienkie warstwy dielektryczne na podłożach absorbujących i materiałach laserowych . . . . .	189
K. Musioł — Holograficzne siatki dyfrakcyjne . . . . .	209
M. Frąckowiak, R. Konopka — Wyznaczanie stałych optycznych metodą spektroskopii refleksyjnej ATR w obszarze podczerwieni . . . . .	225
J. Głowacki, W. Olejniczak — Komory iskrowe w fizyce wysokich energii. Cz. IV. Układy zasilania komór iskrowych . . . . .	243
NOWA APARATURA	
E. Bodio, B. Sujak — Mikroskraplarka azotu typu Hampsona . . . . .	255
ZE ZJAZDÓW I KONFERENCJI	
H. Chęcińska — II Konferencja Europejskiego Towarzystwa Fizycznego w Wiesbaden . . . . .	261
R. R. Gałązka — XI Międzynarodowa Konferencja Fizyki Półprzewodników w Warszawie. . . . .	262
M. Suffczyński — Dyskusja na temat kondensacji ekscytonów w półprzewodnikach. . . . .	265
M. Pollak-Stachura — V Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i Jego Zastosowań. . . . .	267
W. Łaniecki — Konferencja na temat Dyspersyjnych Własności Dielektryków	269
RECENZJE	
A. Bartecki — Spektroskopia elektronowa związków nieorganicznych i kompleksowych ( <i>M. Gąsior, H. I. Lizurej</i> ) . . . . .	271
Podwodnaja akustika — pod red. Ł. Brechowskiego ( <i>H. Gurgul</i> ) . . . . .	272

## CONTENTS

A. Trautman — Copernicus and Contemporary Physics and Cosmology . . .	141
J. Klamut, K. Durczewski, J. Sznajd — Second-Order Phase Transitions in Ferromagnets in the Presence of an External Magnetic Field . . . . .	145
E. Kotlicka — Radiation Influence on Some Properties of Triglycine Sulphate . . . . .	167
S. Urban — Plastic Crystals . . . . .	177
C. Wesołowska — Thin Dielectric Films on Absorbing Substrates and Laser Materials . . . . .	189
K. Musioł — Holographic Diffractive Gratings . . . . .	209
M. Frąckowiak, R. Konopka — Determination of Optical Constants in Infrared Range by Reflection Spectroscopy ATR Method . . . . .	225
J. Głowacki, W. Olejniczak — Spark Chambers in High-Energy Physics. Part IV. Supply Systems of the Spark Chambers . . . . .	243
LABORATORY EQUIPMENT AND TECHNIQUES	
E. Bodio, B. Sujak — Nitrogen Microliquefier of Hampson Type . . . . .	255
REVIEWS OF BOOKS	