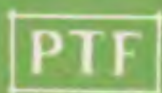


POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ



TOM XXIV

ZESZYT 4

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 CHĘCIŃSKA

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 PRZEMYSŁAW ZIELIŃSKI

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Prof. dr EUDOKIA OSTASZEWICZ (*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 4

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
1973

RADA REDAKCYJNA

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

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny — Przemysław Zieliński (Warszawa)
Członkowie Redakcji — Andrzej Kisiel (Kraków), Henryk Lizurej (Kraków), Jerzy Pietruszka (Kraków)

Adres Redakcji

00-681 Warszawa, ul. Hoża 69
tel. 21-94-44

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 2756 + 100 egz. Ark. wyd. 6,5 Ark. druk. 5³/₄
Papier ilustr. sat. kl. III. 70×100, 80 g.
Oddano do składania w maju 1973
Podpisano do druku w sierpniu 1973
Druk ukończono w sierpniu 1973
Zam. 467/73, B-5. Cena zł 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Czapskich 4

B. B. Goodman

British Oxygen Company
London

Zastosowania nadprzewodnictwa *

Applications of Superconductivity

Abstract: While, in the past, numerous applications of superconductivity have been suggested, those which now appear capable of competing effectively with other technologies are grouped into just three main areas. By far the most important at present is in the use of Type 2 superconductors to produce large static (or slowly time dependent) magnetic fields for use in research, in novel types of electrical machinery and possibly in magnetically levitated trains. In this area the advantage of using superconductors appears to be greatest for large scale projects. Secondly superconductivity is of interest in two types of application which do not specifically require high fields, linear accelerators and power cables. Finally the Josephson effect is leading to the development of a rich harvest of electronic devices with unique properties of sensitivity and accuracy. Technological factors outside superconductivity are outlined in each case and an attempt is made to forecast which applications are likely the soonest to contribute to the building up of an industry based on superconductivity.

1. Wstęp

W ciągu 60 lat, które upłynęły od czasu odkrycia nadprzewodnictwa, zaproponowano już tak wiele jego zastosowań [1, 2], że nie da się w krótkim artykule przedstawić wszystkich i opisać ich zasady, dlatego też ograniczono się tu do pewnego wyboru.

Decyzja zastosowania nowej technologii, jaką jest nadprzewodnictwo, może być podjęta z dwóch powodów:

1. aby osiągnąć efekty, które były dotychczas technicznie niemożliwe, bez względu na koszt, lub
2. by powiększyć określoną wartość tych efektów w sposób opłacalny w porównaniu z innymi technologiami.

* Referat plenarny wygłoszony na II Ogólnej Konferencji Europejskiego Towarzystwa Fizycznego w Wiesbaden, NRF 1972, przetłumaczony za zgodą Autora.

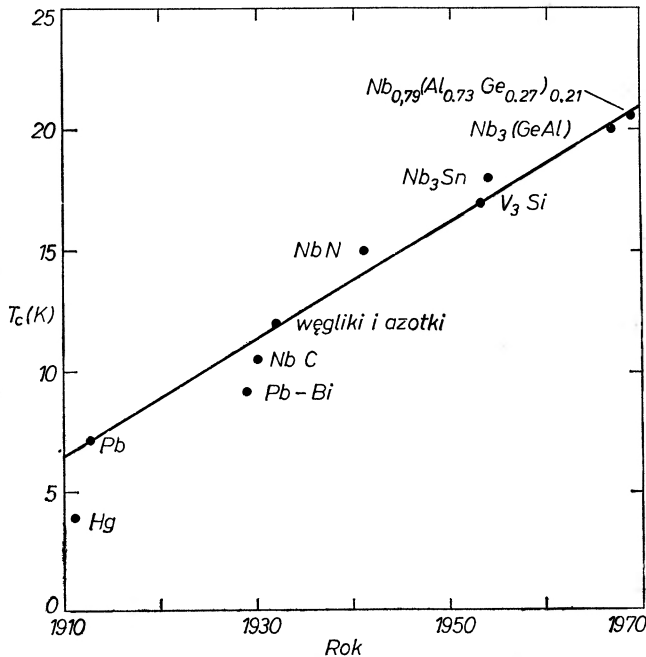
Podczas gdy w pierwszej kategorii umieszczamy głównie zastosowania badawcze nadprzewodnictwa, takie jak np. zastosowanie złącz Josephsona do ustalania wzorców, drugą kategorię musimy przeanalizować bardziej skrupulatnie w celu wyselekcjonowania zastosowań, które pozwoliłyby na szybką budowę przemysłu opartego na nadprzewodnictwie.

Jest więc rzeczą konieczną mieć na uwadze czynniki ekonomiczne. Podejście takie, mówiąc nawiasem, jest jak najbardziej zgodne z uwagą, jaką ta konferencja przypisuje roli fizyki w społeczeństwie. Ponadto badanie niektórych czynników ekonomicznych jest konieczne, jeśli ma się wytworzyć opinię o tym, który kierunek badań w nadprzewodnictwie wydaje się najbardziej obiecujący w dążeniach do nowych zastosowań lub do awansu już istniejących.

Zanim przystąpimy do rozważania różnych kategorii zastosowań nadprzewodnictwa musimy najpierw omówić ograniczenia dotyczące ogólnie ich wszystkich.

2. Ograniczenia w zastosowaniach nadprzewodnictwa

Najpoważniejszym ograniczeniem jest niewątpliwie potrzeba pracy w temperaturze poniżej temperatury przejścia danego nadprzewodnika. Rys. 1 pokazuje wzrost najwyższej znanej w danym okresie czasu temperatury przejścia w ciągu 60 lat [3]. Wzrost ten jest w przybliżeniu jednostajny i przebiega z szybkością 2—3 K na 10 lat; obecny rekord wynoszący 20,7 K należy do



Rys. 1. Najwyższe znane temperatury przejścia

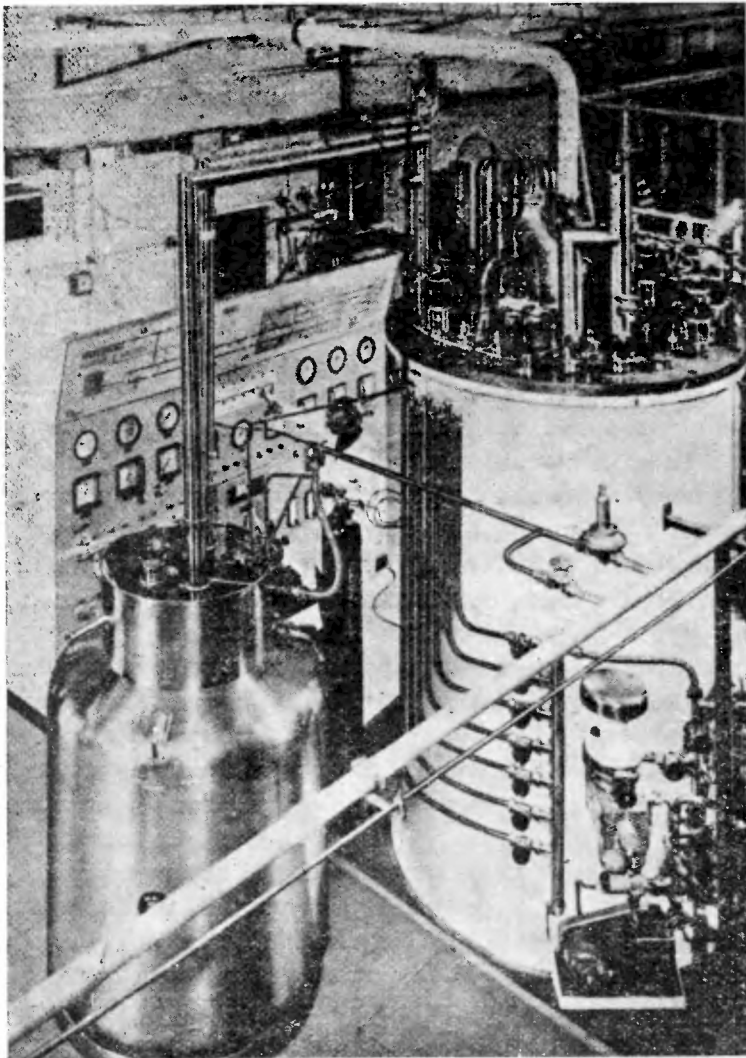
$Nb_{0,79}(Al_{0,73}Ge_{0,27})_{0,21}$. Pozostawiając na razie kwestię czy nadprzewodnik z wyższą temperaturą krytyczną jest przydatny z innego punktu widzenia dla danego zastosowania, warto by się zorientować, czy istnieje szansa odkrycia nadprzewodnika ze znacznie wyższą niż dotąd temperaturą krytyczną.

Sytuacja przedstawia się następująco. McMillan [4] wyprowadził teoretyczne wyrażenie wiążące temperaturę przejścia nadprzewodnika z pewnymi własnościami jego struktury pasmowej, charakterem widma fononowego oraz stałymi oddziaływania elektron-elektron i elektron-fonon. Sugeruje on, że temperatury przejścia do 40 K są możliwe do osiągnięcia. Z drugiej strony jednak nie istnieje dotychczas teoria, która pozwoliłaby obliczyć z pierwszych zasad wymagane parametry z taką dokładnością, aby odpowiednio dokładnie przewidzieć temperaturę przejścia nadprzewodnika. Sytuacja jest jeszcze mniej jasna, jeśli chodzi o hipotetyczne dwu- trój-, a nawet czteroskładnikowe stopy nadprzewodzące, których samo istnienie może być ustalone wyłącznie przez eksperyment.

Z drugiej strony warto zaznaczyć, że wiele spośród najwyższych temperatur krytycznych mają nadprzewodniki posiadające strukturę krystaliczną typu A-15. Wiele spośród nich (np. Nb_3Sn) doznaje metalurgicznej przemiany fazowej w temperaturze nieco wyższej niż temperatura przejścia w stan nadprzewodzący. W związku z tym zaproponowano na gruncie teorii [62] powiązanie wysokiej temperatury przejścia z metalurgiczną przemianą fazową. Sugerowano nawet [5], że wszystkie nadprzewodniki metaliczne, które mogłyby mieć wysokie temperatury przejścia powinny mieć niestabilną strukturę krystaliczną. Ostatnie słowo w tej sprawie będą mieli niewątpliwie fizycy stanów skondensowanych. W ich bowiem gestii leży możliwość policzenia z pierwszych zasad temperatury przejścia nadprzewodnika.

Wracając do zagadnień praktycznych; często sugerowano, że jeśliby mieć nadprzewodnik z temperaturą przejścia nieco powyżej punktu wrzenia wodoru, tj. 20,4 K, można by używać tej cieczy zamiast ciekłego helu, a tym samym zmniejszyć koszty chłodzenia. Jest to oczywiście zbytne uproszczenie problemu. W większości zastosowań nadprzewodnictwa wydajność nadprzewodnika powiększa się przy obniżaniu temperatury (np. rośnie prąd krytyczny). Optymalna temperatura pracy określona jest zależnością: a) kosztów chłodzenia oraz b) wydajności nadprzewodnika, od temperatury; w większości przypadków jest ona rzędu połowy temperatury przejścia lub nawet jest jeszcze niższa. Wynika z tego, że nadprzewodnik, który miałby być stosowany ekonomicznie w połączeniu z ciekłym wodorem, powinien mieć temperaturę przejścia co najmniej 25—30 K.

Rozwiązanie problemu samego chłodzenia łączy się ściśle z wymaganą wydajnością chłodzenia oraz z efektywnym czasem pracy urządzenia. Jeśli wymagana sprawność chłodzenia przekracza kilka watów, albo gdy czas chłodzenia przewyższa kilkaset godzin na rok, bardziej ekonomiczne jest włączenie zamkniętego cyklu chłodziarki helowej do ogólnego projektu całego systemu nadprzewodzącego. W przeciwnym wypadku lepiej jest korzystać z ciekłego helu dostarczanego z zewnątrz.



Rys. 2. Chłodziarka helowa firmy BOC zainstalowana w CERL, Leatherhead, Wielka Brytania

Pomimo że koszt zamkniętego cyklu chłodziarki helowej zależy w konkretnym przypadku od wielu technicznych szczegółów, to jednak można uczynić dwie następujące ogólne uwagi. Po pierwsze, koszt jest z grubsza wykładniczą funkcją w potęgze $3/5$ wymaganej wydajności chłodzenia przy określonej temperaturze [6]. Oznacza to, że dla zastosowań na małą skalę koszt chłodzenia będzie poważniejszym czynnikiem odstrasającym od stosowania nadprzewodnictwa aniżeli byłby dla dużych zastosowań w inżynierii elektrycznej. Po drugie, dzięki doświadczeniu, jakie nabyto w ciągu ostatnich kilku lat w projektowaniu urządzeń chłodzących, odczuwa się znaczną redukcję kosztów oraz polepszenie ich niezawodności. W przeszłości temperatury helowe uzyskiwano głównie przy pomocy maszyn tłokowych, dziś natomiast stosuje się już szeroko w helowych

chłodziarkach i skraplarkach bardziej niezawodne turbiny. Rys. 2 pokazuje chłodziarkę turbinową firmy BOC, która od czterech lat pracuje bez remontu turbin. Może ona produkować albo 50 l/godz. ciekłego helu, albo też pracować jako chłodziarka o sprawności 175 watów przy 4,3 K.

Dalszym ograniczeniem stosowania nadprzewodników jest konieczność budowy odpowiednich kriostatów. Problemy, które należy pokonać przy uwzględnianiu kriostatu w projekcie całego systemu, są oczywiście zależne od konkretnego zastosowania.

Na koniec warto zaznaczyć, że mimo dużego kosztu produkcji nadprzewodnika w żądanej postaci końcowej (np. stopu z wysokim polem krytycznym i prądem krytycznym lub wnąki mikrofalowej) podstawowe surowce, głównie niob, nie są trudno dostępne i ich udział w kosztach całego urządzenia nie przekracza kilku procent.

3. Zastosowania nadprzewodnictwa

Najważniejszą obecnie grupą zastosowań nadprzewodnictwa są zastosowania wykorzystujące do wytwarzania silnych pól magnetycznych nadprzewodniki II rodzaju [3, 9], wykryte około 10 lat temu [7].

3.1. Magnesyny nadprzewodzące

Nadprzewodzące stopy stosowane przy wytwarzaniu silnych pól muszą spełniać trzy podstawowe kryteria:

- a) muszą mieć wysokie wartości pola krytycznego B_{c2} ,
- b) musi istnieć możliwość wprowadzenia w strukturę stopu defektów służących za centra lokalizujące strukturę wirową charakteryzującą stan mieszaniny nadprzewodnika [10]; daje to stopowi wysokie gęstości prądu krytycznego — zwykle rzędu kilku kA/mm²,
- c) musi istnieć możliwość wbudowania stopu nadprzewodzącego w masę przewodnika o kształcie drutu. Przewodnikiem tym jest zwykle metal normalnie przewodzący np. miedź. Wbudowanie to daje mechaniczne podłoże nadprzewodnikowi oraz chroni go przed przegrzaniem i w konsekwencji trwałym zniszczeniem w razie przekroczenia prądu krytycznego.

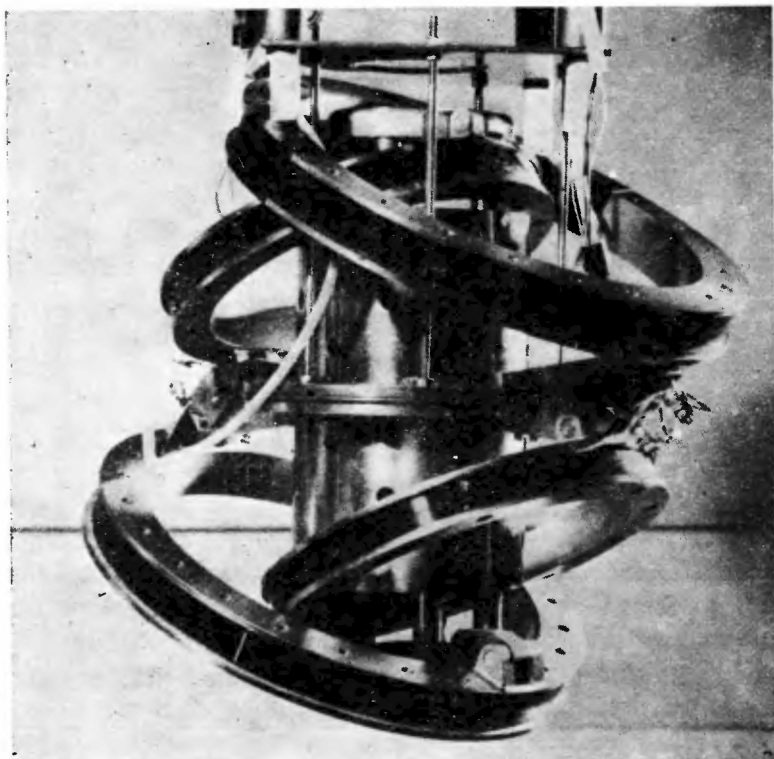
Kriogeniczna stabilizacja nadprzewodnika stosowana dawniej [12] polegała na pokrywaniu nadprzewodnika II rodzaju dużą ilością metalu normalnego oraz zadbanie o to, by każdy zwój magnesu był otoczony ciekłym helem. W ten sposób tzw. gorące miejsca, które mogły powstawać w magnesie, były szybko wygaszane i nie mogły rozprzestrzeniać się w całym uzwojeniu. Technika ta prowadziła jednak do zmniejszenia całkowitej gęstości prądu o rząd wielkości w stosunku do gęstości prądu w samym stopie nadprzewodzącym i wobec tego nie była ona wykorzystywana w magnesach o średnicach mniejszych niż 100–200 mm. Istniały więc trudności w otrzymaniu małych magnesów, które

pracowałyby powtarzalnie przy polach i prądach przewidzianych ze znajomości zależności prądu krytycznego od pola dla krótkiego odcinka drutu. To zjawisko znane jest jako degradacja.

W ciągu ostatnich dwu lat problem degradacji małych magnesów został rozwiązany poprzez równoczesne zastosowanie dwóch technik, które zapobiegają powstawaniu gorących miejsc:

a) drut nadprzewodzący składa się obecnie z dużej ilości włókien splatanych przed umieszczeniem w matrycy z metalu normalnego. Zabezpiecza to przed lawinowym rozprzestrzenianiem się skoków strumienia [11], które przy tej konstrukcji drutu nie nastąpi nawet w obecności powoli zmieniającego się pola zewnętrznego [13];

b) ruchy zwojów i wynikające stąd ciepło, wytwarzane przez tarcie, są eliminowane przez impregnację magnesu woskiem lub żywicą epoksydową. W ten sposób zostaje usunięty drugi powód powstawania gorących miejsc w uzwojeniu.



Rys. 3. Magnes nadprzewodzący do pomiarów podatności magnetycznej; centralny solenoid daje jednorodne pole 5 T, a boczne cewki wytwarzają bardzo jednorodny gradient pola 10 T/m^{-1}

Obecnie dobrze rozpracowana jest technologia ciągłych stopów niobu i tytanu ($B_{c2} = 9\text{--}12 \text{ T}$ przy 4,2 K). Używa się ich do wytwarzania pól 8–10 T. Do wytwarzania silniejszych pól stosuje się V_3Ga i Nb_3Sn ($B_{c2} = 21\text{--}22 \text{ T}$).

Niestety jednak w produkcji wielożyłowego przewodu na bazie tych stopów natrafia się na wiele poważnych trudności ze względu na ich brak ciągliwości. W bardziej zaś użytecznej formie taśmy wykazują wiele wad.

3.1.1. Magnesy do badań naukowych w silnych polach

W zakresie pól magnetycznych do 12 lub 15 T nadprzewodniki są najlepszym narzędziem do wytwarzania pól potrzebnych w szeregu kierunków badań naukowych, głównie w fizyce ciała stałego. Obecnie istnieje już na pewno ponad tysiąc takich magnesów. Jeden z nich, magnes specjalnego typu, pokazany jest na rys. 3.

Oprócz takich cech jak niski koszt i małe rozmiary magnesy nadprzewodzące posiadają jeszcze wiele zalet technicznych; przede wszystkim jednorodność pola rzędu 10^{-9} , którą można osiągnąć przez odpowiednią konstrukcję cewki oraz niski poziom dryfu rzędu 1 na 10^6 na tydzień, jaki można uzyskać przy pracy w reżimie tzw. prądu trwałego¹. Te zalety są bardzo istotne w badaniach MRJ w silnych polach.

Szczególnie interesujące jest zastosowanie magnesu nadprzewodzącego do strojonego lasera ramanowskiego typu spin-flip [14]. W urządzeniu tym przez przyłożenie do kryształu antymonku indu pola magnetycznego rzędu 10 T uzyskuje się możliwość zamiany promieniowania o długości fali 10,6 nm z lasera z dwutlenkiem węgla na promieniowanie mające ściśle określoną długość fali, którą można przestrajac między 11,5 nm a 14,0 nm. To urządzenie ma jednak konkurentów, chociażby w postaci strojonych laserów parametrycznych, których zastosowanie również zdaje się być obiecujące.

Zastosowanie magnesów nadprzewodzących może być obecnie rozciągnięte do jeszcze silniejszych pól przez użycie hybrydowego systemu magnesu, w którym wewnętrzny konwencjonalny solenoid, pobierający moc kilku MW, uzupełnia pole zewnętrznego magnesu nadprzewodzącego [15]. Również rozwój prac nad metalurgią stopów może dać szansę innym stopom np. $V_2Hf_{0,5}Zr_{0,5}$ ($B_{c2} = 23$ T przy 4,2 K) [16] lub $Nb_{0,79}(Al_{0,78}Ge_{0,27})_{0,21}$ ($B_{c2} = 41$ T przy 4,2 K) [17], by mogły być one wykorzystane do budowy magnesów o jeszcze silniejszych polach.

3.1.2. Magnesy do badań w słabszych polach

Dotychczas rozważaliśmy magnesy nadprzewodzące służące celom, które specjalnie wymagały silnych pól. Poza nimi jest jeszcze inna kategoria magnesów do badań, w których nie są konieczne tak silne pola, i tu szczegółowe rozważania konkretnych rozwiązań mogą określić czy w danym przypadku najbardziej przydatny jest magnes nadprzewodzący, czy też nie. Poniższa tabela podaje szereg różnych typów dużych magnesów, które zostały już zbudowane albo są obecnie budowane, lub też będą budowane w przyszłości [3, 18–20].

¹ bez zasilacza (przyp. tłum.).

Ilość magnesów nadprzewodzących, istniejących, będących w budowie lub planowanych przeznaczonych do badań nie wymagających silnych pól magnetycznych

Komory pęcherzykowe i inne magnesy do analizy toru cząstek	8
Magnesy do badania reakcji termojądrowych	10
Magnesy kwadrupolowe (ogniskujące)	3
Magnesy do badania zjawiska MHD	3
Magnesy dipolowe	2

Energia magnetyczna zmagazynowana w większości tych magnesów przekracza 1 MJ. I tak przykładowo, energia ta dla największych spośród istniejących już magnesów wynosi: magnesy komór pęcherzykowych w Argonne — 80 MJ, w Batawia — 400 MJ, w Brookhaven — 64 MJ, w CERN-ie — 800 MJ, oraz 50 MJ dla magnesu OMEGA w CERN-ie.

Szczególnie imponujący jest projekt Wielkiej Europejskiej Komory Pęcherzykowej (Big European Bubble Chamber, BEBC) w CERN-ie. Magnes składa się z dwóch cewek, każda z nich o wysokości 1,6 m i o średnicy wewnętrznej 4,6 m, szczelina między nimi ma być równa 1,0 m. Prąd o natężeniu 6 kA będzie wytwarzał w centrum pole 3,5 T.

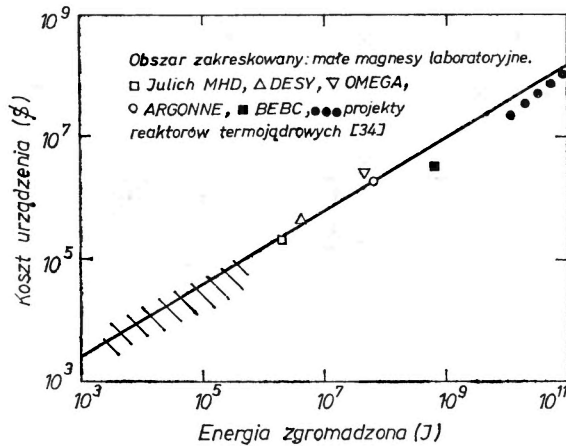
Ważnym czynnikiem przy wszystkich wielkich magnesach nadprzewodzących jest konieczność utrzymywania rozproszonego pola magnetycznego w granicach dopuszczalnych. I tak cała komora pęcherzykowa BEBC zamknięta będzie w cylindrycznym pudle z żelaza, natomiast magnesy z Argonne, Brookhaven i magnes OMEGA posiadają konwencjonalne żelazne jarzma i dlatego pracują przy nieco niższych polach.

Oczywista korzyść ekonomiczna stosowania nadprzewodników do magnesów komór pęcherzykowych wynika z danych projektowych 80 MJ-owego magnesu z Argonne [21]; pokazują one, że całkowity spodziewany koszt dziesięcioletniej eksploatacji stanowi 1/3 kosztu eksploatacji konwencjonalnego magnesu posiadającego te same parametry.

Z drugiej strony, w przypadku projektu magnesu o energii zmagazynowanej równej tylko 4 MJ [22], system nadprzewodzący byłby tańszy od konwencjonalnego o znacznie mniejszy procent.

To porównanie wskazuje, że korzyści ekonomiczne przy stosowaniu magnesów nadprzewodzących są maksymalne w przypadku potrzeby wielkiego magnesu. To twierdzenie jest zgodne z danymi o generalnych kosztach magnesów nadprzewodzących różnych wielkości, przedstawionymi na rys. 4. Koszt takiego urządzenia musi oczywiście zależeć od dokładności, z jaką ma być osiągnięty żądany profil pola. Można jednak z grubsza stwierdzić, że istnieje zależność między kosztem a zmagazynowaną energią magnetyczną. Zależność ta jest w przybliżeniu funkcją wykładniczą o potędze 0,6. Daje to dalsze podstawy twierdzeniu, że duże systemy oparte na magnesach nadprzewodzących będą w stanie konkurować z magnesami konwencjonalnymi.

Nie ma oczywiście mowy o konkurencji, gdy rozważa się zastosowania w urządzeniach opartych na zjawisku magnetohydrodynamicznym lub wykorzystujących kontrolowane reakcje termojądrowe; w obu przypadkach bowiem



Rys. 4. Całkowity koszt systemu jako funkcja energii zgromadzonej dla różnych magnesów nadprzewodzących

już charakter samych badań wymaga dużych magnesów. Japoński magnes generatora MHD opisany ostatnio [18] ma wytwarzać poprzeczne pole 5 T przy zastosowaniu dwóch specjalnych uzwojeń, każde o szerokości 1,8 m i długości 2,8 m; energia zgromadzona w tym magnesie ma wynosić 70 MJ, a kriostat ma mieścić 4 m³ ciekłego helu.

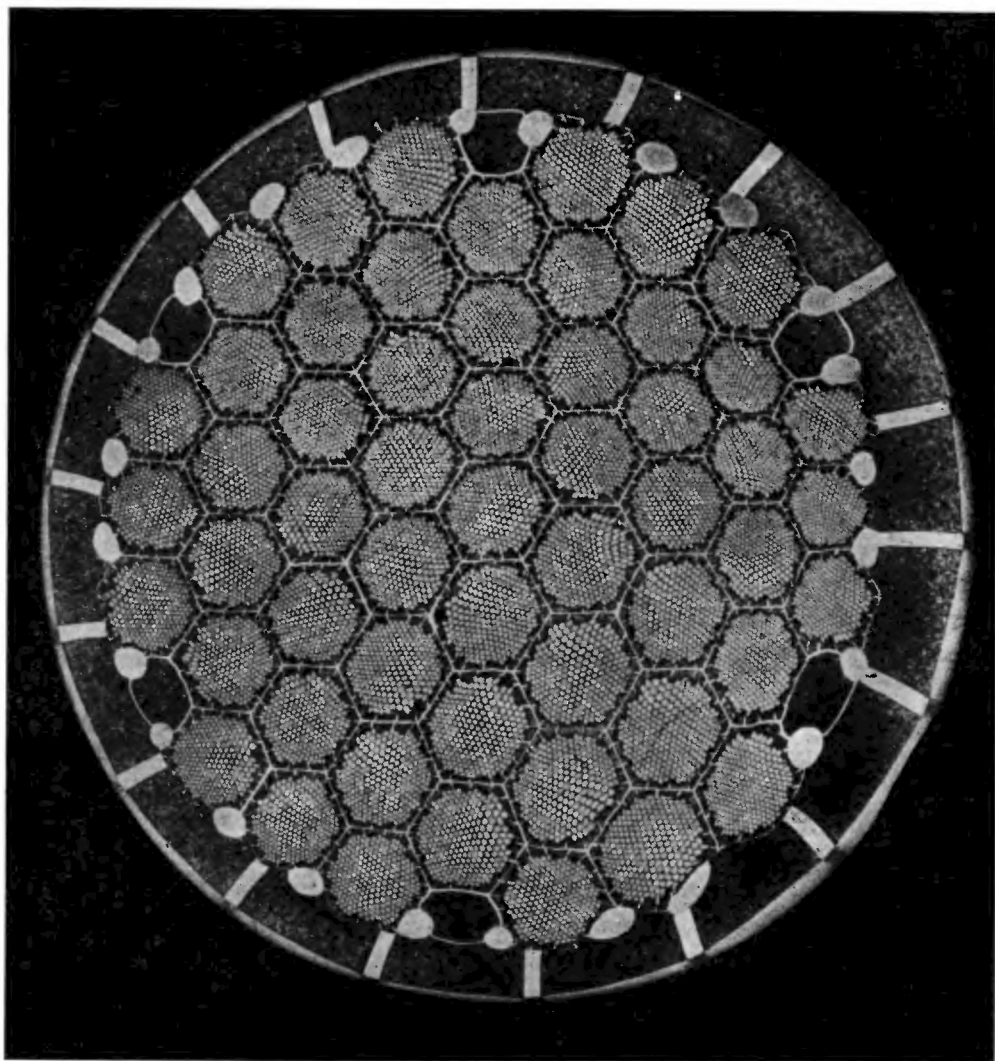
Zastosowanie magnesów nadprzewodzących w pracach nad reakcjami termojądrowymi pozwala badać zachowanie się plazmy przy konfiguracjach pola oraz w czasach utrzymywania plazmy nieosiągalnych innymi metodami [23].

Jednakże, pomimo interesujących badań przeprowadzonych nad zjawiskiem MHD, oraz roli jaką magnesy nadprzewodzące mogłyby odegrać w jego powszechnej eksploatacji, nie wydaje się, ażeby urządzenia MHD dostarczyły opłacalnej metody wytwarzania energii w najbliższej przyszłości. Podobnie mało prawdopodobne jest, by kontrolowana reakcja termojądrowa stała się poważniejszym źródłem energii elektrycznej wcześniej niż przed końcem bieżącego stulecia [63]. Chociaż obiecujący postęp w badaniach na tym polu jest widoczny, to jednak wiele problemów pozostaje jeszcze nie rozwiązanych.

Jeszcze jednym polem zastosowań magnesów nadprzewodzących w badaniach przy użyciu niezbyt wysokich pól są zastosowania w laboratoriach fizyki wysokich energii. Zbudowano szereg magnesów nadprzewodzących do prowadzenia wiązki (dipolowe magnesy odchylające i soczewki kwadrupolowe). Jednakże pomimo że mają one dawać wyższe pola niż konwencjonalne magnesy, próby zastosowania ich w europejskim modelu 300 GeV [24] stwierdziły, że obecnie „nie są one rozwiązaniem ekonomicznym, z wyjątkiem przypadków, gdy potrzebne są skrajnie krótkie wiązki”. Ta konkluzja odzwierciedla trzy szczególne czynniki. Po pierwsze, magnesy te magazynują niewielką energię — typowo rzędu 10³ J — w porównaniu z energią w magnesach do komór pęcherykowych (powyżej 50 MJ). Po drugie, od tych magnesów wymaga się dużego stopnia liniowości pola albo gradientu pola, a to wymaga aby uzwojenia nawi-

jane były stosunkowo dokładnie, co jest szczególnie kosztowne w przypadku uzwojeń o niekołowych przekrojach. Po trzecie, w ostatnich kilku latach poczyniono znaczne postępy w technologii seryjnej produkcji magnesów konwencjonalnych do prowadzenia wiązki.

Interesującym szczególnym przypadkiem, do którego te zastrzeżenia wydają się nie stosować, jest dublet kwadrupolowy OGA skonstruowany ostatnio w Sacley [20]. Poszczególne kwadrupole mają średnice wewnętrzne odpowiednio 0,20 i 0,30 m, oraz następujące parametry wspólne: maksymalne pole magnetyczne we wnętrzu 3,5 T, długość magnetyczna 0,68 m, energia zgromadzona



Rys. 5. Przekrój poprzeczny przewodnika składającego się z 13255 włókien. Matryca miedziana jest ciemno-szara, jasno-szare są włókna Nb-Ti. Fotografia wykonana za uprzejmą zgodą firmy IMI Ltd.

0,8 MJ. Przy pomocy tego dubletu kwadrupolowego można będzie czterokrotnie powiększyć wydajność cząstek wtórnych w synchrotronie 3 GeV z Sacley [20].

Pojawia się duże zainteresowanie możliwością zastosowania impulsowych magnesów nadprzewodzących do konstrukcji synchrotronu na energię do 1000 GeV lub więcej. Nad tym problemem pracują naukowcy w Karlsruhe, w Rutherford High Energy Laboratory, w Sacley, w Berkeley i w Brookhaven. Jeśli chodzi o prace europejskie, to tu przedmiotem rozważań jest problem czy zgodnie z zasadą „missing magnet” europejski akcelerator na 300 GeV w CERN-ie powinien być w połowie lat siedemdziesiątych lub później wyposażony w magnesy nadprzewodzące [25].

Jednym z najnowszych problemów naukowych do rozwiązania w związku z badaniem takiego akceleratora jest problem zrozumienia mechanizmu strat prądu zmiennego we włóknach wielożyłowego nadprzewodnika, oraz problem wyprodukowania drutu zdolnego do stabilnego działania z małymi stratami w polu, które ma pulsować między zerem a około 5 T raz na kilka sekund [26]. Konieczne jest zapewnienie równomiernego rozkładu prądu pomiędzy wszystkie pasma w nadprzewodniku wielożyłowym. Jak wykazały prace w Rutherford Laboratory, można to osiągnąć, jeśli pasma są splecione ze skokiem, który jest krótszy niż pewna wartość krytyczna, która z kolei sama jest funkcją zarówno oporności metalu normalnego użytego do stabilizacji nadprzewodnika, jak i częstotliwości prądu. Przewód rozpracowany ostatnio przez IMI przy współpracy RHEL (pokazany na rys. 5) zawiera 13255 włókien niobowo-tytanowych, każdy o średnicy około 5 nm [27]. Przewód jako całość składa się z 55 „komórek” heksagonalnych, z których każda zawiera 241 pasm niobowo-tytanowych oblanych miedzią. Każda z tych 55 „komórek” jest pokryta wysokooporowym stopem miedź-nikiel przed spleceniem ich w jeden drut o ostatecznej średnicy 1 mm. Ponieważ pokrywanie miedzią wewnątrz każdej komórki stabilizuje już zarówno termicznie, jak i elektrycznie poszczególne pasma niobowo-tytanowe, bariera wysokiej oporności stopu miedź-nikiel, która oddziela każdą „komórkę” od sąsiednich, minimalizuje prądy cyrkulujące między parami „komórek” i zapewnia, że przewód jako całość posiada zarówno duży stopień stabilności, jak i małe straty mocy prądu zmiennego w zmieniających się polach magnetycznych.

Ostatnio przekonano się [28], że napromieniowanie szybkimi neutronami w dawce około 10^{19} n/cm² znacznie obniża prąd krytyczny stopu niob-tytan. Powinno się więc w projektach akceleratorów uwzględniać konieczność zabezpieczenia nadprzewodnika przed przypadkowym zniszczeniem na skutek napromieniowania.

Dr Heinz z Karlsruhe przedstawił śmiały projekt synchrotronu nadprzewodzącego. Powstanie tego projektu stało się możliwe dzięki postępowi zarówno w technologii drutów nadprzewodzących dla prądów zmiennych niskiej częstotliwości ($\sim 0,1$ Hz), jak i w konstrukcji szczegółów elektromagnetycznych i kriogenicznych [29].

3.1.3. Przemysłowe zastosowania magnesów nadprzewodzących

Pośród przemysłowych zastosowań magnesów nadprzewodzących nielato jeszcze znaleźć wiele takich, które mogłyby usprawiedliwić koszty chłodzenia helum. A więc w dziedzinie przyrządów naukowych zbudowano dotychczas tylko kilka nadprzewodzących spektrometrów MRJ oraz nadprzewodzących strojonych laserów ramanowskich typu spin-flip. Te ostatnie jednak psują się zbyt często w przeciwieństwie do strojonych laserów parametrycznych nie wymagających magnesów nadprzewodzących.

Dalszym sygnalizowanym zastosowaniem przemysłowym jest użycie magnesów nadprzewodzących w magnetycznych separatorach rud. Ale przecież istniejące konwencjonalne separatory magnetyczne mogą łatwo wytwarzać gradienty pola rzędu kilkaset Tesla na metr. Wątpliwe jest więc czy istnieje potrzeba budowy na tyle dużego nadprzewodzącego separatora rud, aby był on bardziej ekonomiczny niż separator konwencjonalny dający taki sam gradient pola.

Z drugiej zaś strony znane jest znaczne polepszenie działania 15 GHz-owego masera z falą biegnącą po zastąpieniu magnesu stałego magnesem nadprzewodzącym pracującym w reżimie prądu trwałego [31]. Istnieją również nadzieje na poprawienie zdolności rozdzielczej mikroskopów elektronowych dzięki zastosowaniu magnesów nadprzewodzących [30].

Ale obecnie uwaga skupia się na dwóch zastosowaniach na wielką skalę magnesów nadprzewodzących w przemyśle; a mianowicie w maszynach elektrycznych oraz kolei unoszonej magnetycznie.

a) Maszyny nadprzewodzące

Znanym już obecnie faktem jest wykonanie w IRD silnika homopolarnego o mocy 2,5 MW [32] zawierającego magnes nadprzewodzący o średnicy wewnętrznej 2,4 m. Staje się teraz jasne, że przez zastosowanie nadprzewodzących generatorów i motorów homopolarnych do przekazywania mocy od turbin o stałym przepływie do śrub o zmiennej prędkości można wprowadzić pewien stopień elastyczności do projektów szybkich statków morskich [33]. Ponieważ motory homopolarne działają przy wysokim prądzie i małych napięciach, oporność na stykach szczotek powinna być możliwie mała. Problem ten w Laboratoire Central des Industries Electriques badany jest na silniku, w którym kontakt elektryczny z rotorem zapewniony jest poprzez ciekły stop indu i rtęci [35].

Ostatnio pojawia się duże zainteresowanie zastosowaniem nadprzewodnictwa w prądnicach prądu zmiennego. Badania w tym zakresie prowadzone są w IRD [36], MIT [37], Westinghouse [38] i EDF [39]. Dwie wyżej wymienione firmy amerykańskie zbudowały już takie prądnice. Doniesiono właśnie [40], że 5 MVA-owa dynamomaszyna z Westinghouse bardzo niedawno przebyła z dobrym wynikiem 525-godzinną próbę przy obwodzie otwartym. W projektach rozważa się głównie prądnice, w których cewka nadprzewodząca razem ze swoim kriostatem wiruje z zadaną częstotliwością wewnątrz statoru znajdują-

cego się w temperaturze pokojowej. Można pokazać, że prądy indukowane w statorze wytwarzają pole magnetyczne, które wiruje w fazie z rotorem nadprzewodzącym; tak więc projekt taki unika fundamentalnego problemu strat mocy prądu zmiennego w nadprzewodnikach II rodzaju. Badania wykazują, że korzyści wynikające z zastosowania nadprzewodzącej prądnicy prądu zmiennego w porównaniu z konwencjonalną, a w szczególności redukcja rozmiarów i ciężaru oraz wyeliminowanie strat mocy w uzwojeniach rotorów, będą znaczne dla prądnic o mocy 500 MW, a jeszcze większe dla prądnic 1300-megawatowych.

W przypadku zastosowań na mniejszą skalę Hayden [41] stwierdził, że nadprzewodzące prądnice na 400 Hz dla lotnictwa nie są w stanie konkurować z konwencjonalnymi przy mocach mniejszych niż 1 MVA. W Westinghouse zaś [42] przebadano silnik samolotowy o mocy 5 MVA. Takie wielkie moce wyjściowe nie są jednak jeszcze potrzebne w dzisiejszym lotnictwie.

b) Pociągi unoszone magnetycznie

W dziedzinie pociągów unoszonych magnetycznie najobszerniejsze są projekty niemiecki i japoński. Ten ostatni został opisany wyczerpująco na IV Międzynarodowej Konferencji Inżynierii Kriogenicznej [43]. Japońskie Koleje Państwowe przydzieliły sumę około 1 miliarda dolarów na badania nad magnetycznie unoszonym pociągiem o prędkości do 500 km/godz. Podczas gdy przy małych szybkościach pociąg będzie jechał na kołach, już przy szybkościach nieco poniżej 100 km/godz. siła odpychania pomiędzy magnesami nadprzewodzącymi w każdym z wagonów a ich odbiciem indukowanym w torach, zacznie przewyższać ciężar pociągu. W ten sposób omija się problem osiągnięcia dobrej przyczepności kół, który ogranicza szybkości pociągów konwencjonalnych. Powstają jednak inne problemy, a mianowicie chłodzenie magnesów nadprzewodzących oraz rozwiązanie systemu napędowego. Przewiduje się, że będzie stosowany napęd motorowy prawdopodobnie w formie silnika synchronicznego przekazującego siłę napędową na magnesy nadprzewodzące. Obecnie konstruowany jest mały próbnny pociąg, który w końcu bieżącego roku ma być poddany próbom.

c) Magazynowanie energii

Pomimo że rozważano już możliwość stosowania w sieciach energoelektrycznych toroidalnych nadprzewodzących zbiorników energii [44], to jednak sceptycznie oceniono ich możliwość konkurowania z innymi typami zbiorników energii [39], takimi jak np. zbiornik hydroelektryczny [45]. W tym ostatnim przypadku ogólny koszt może wynosić zaledwie 6 dolarów na 1 MJ dla zbiornika o pojemności 3×10^7 MJ. Taki koszt jest tylko kilkuprocentową częścią kosztu zbiornika nadprzewodzącego o tej samej pojemności; widać to z ekstrapolacji linii prostej z rys. 4. Z drugiej strony jednak nadprzewodzące zbiorniki energii

dopuszczają gęstość energii o rząd wielkości większą aniżeli gęstość osiągnięta w kondensatorach, dlatego też mogą one służyć jako atrakcyjne rozwiązanie w niektórych układach impulsowych [46], w szczególności wobec postępu w dziedzinie nadprzewodników nadających się do pracy przy częstotliwościach rzędu 1 Hz.

3.2. Zastosowania techniczne nie wymagające silnych pól

Korzyści wynikające ze stosowania nadprzewodzących przerywaczy i prostowników nie są tak duże jak wydawało się do niedawna [39]. Dużą uwagę zwraca się natomiast na nadprzewodzące kable do przesyłania mocy. Ze względu na poważne straty mocy prądu zmiennego w stanie mieszanym nadprzewodnika II rodzaju przy częstotliwościach sieci energetycznych (które również wykluczają ich zastosowanie w transformatorach) bada się dwa typy kabli. Są to:

- a) kable prądu stałego z nadprzewodników II rodzaju,
- b) kable prądu zmiennego, w których każdy przewód jest rurą pokrytą niobem; pole działające jest tu wystarczająco niskie aby pozostawał on w stanie Meissnera.

Ponieważ konwencjonalna napowietrzna linia transmisyjna jest tańsza w porównaniu z linią podziemną, najkorzystniejsze dla kabla nadprzewodzącego wydaje się zastosowanie w strefach miejskich, a ponieważ krótkie odległości, rzędu kilku kilometrów, nie byłyby w stanie zrównoważyć kosztów prostowników i konwerterów, które są potrzebne przy kablach stałoprądowych, powinny to być kable zmiennoprądowe.

Wszystkie dotychczasowe badania wskazują, że kabel nadprzewodzący nie może konkurować, pod względem ekonomicznym, z konwencjonalnymi kablami nadziemnymi instalowanymi obecnie [2, 39, 64, 65]. Ale przy mocach, które prawdopodobnie trzeba będzie przesyłać za dziesięć lub dwadzieścia lat, tj. mocach rzędu kilku tysięcy MVA, dojdą na pewno do głosu nadprzewodzące kable zmiennoprądowe [64, 65]. Problemy, na które należy zwrócić przy tym uwagę, to zabezpieczenie przed przeciążeniami, rozszerzalność termiczna oraz sprawy izolacji.

Podobnie jak w przypadku kabli zmiennoprądowych poprawne działanie nadprzewodzących akceleratorów liniowych jest uwarunkowane znikaniem oporności elektrycznej w stanie Meissnera w polach zmieniających się w czasie. Jednakże, ponieważ częstość robocza akceleratora liniowego wynosi typowo kilka GHz, trzeba pracować w temperaturze dużo poniżej temperatury przejścia, aby uniknąć absorpcji mocy przez wzbudzenia normalne w nadprzewodniku. Ta sprawa oraz potrzeba zmaksymalizowania przyrostu energii na jednostkę długości akceleratora spowodowały, że uwagę skoncentrowano na dwóch czystych pierwiastkach o wysokich polach krytycznych i temperaturach przejścia, tj. ołowiu i niobie. Zaletą nadprzewodzącego akceleratora liniowego jest to, że powinien działać on z cyklem pracy wielokrotnie dłuższym niż akcelerator konwencjonalny. W Stanford mają nadzieję osiągnąć gradienty energii 13 MeV na metr albo więcej [66], lub co najmniej dwa razy więcej niż obecny akcelerator elektronowy [67]. Gradienty energii do 26 MeV/m uzyskano dla wnek

rezonansowych z obszaru X, a postępujące prace prowadzi się dla otrzymania gradientu energii w całym rozmiarze wnęki [68]. W Karlsruhe pracują nad protonowym nadprzewodzącym akceleratorem liniowym [67]. Również w Karlsruhe, a także w RHEL, rozważa się problemy dotyczące nadprzewodzących separatorów RF.

3.3. Nadprzewodzące urządzenia elektroniczne

Wiele spośród nadprzewodzących pomysłów elektronicznych, takich jak kriotrony (jako elementy maszyn cyfrowych) lub bolometry, z powodu niewygodności pracy w temperaturze helowej nie znalazło dotychczas szerszego zastosowania. Natomiast niezwykle własności złącz Josephsona zasługują na szczególną uwagę.

Aby zrozumieć sens fizyczny pomysłów Josephsona zaczniemy od przypomnienia, że stan nadprzewodzący charakteryzuje kondensacja elektronów w związane pary cooperowskie, których zachowanie się można opisać makroskopową funkcją falową o określonej amplitudzie i fazie θ . Wewnątrz nadprzewodnika gęstość prądu J_s opisana jest równaniem Ginsburga-Landaua [7]:

$$\mu_0 \lambda^2 J_s = (\hbar/4\pi e) \text{grad } \theta - A, \quad (1)$$

gdzie λ jest tzw. głębokością przenikania, \hbar — stałą Plancka, e — ładunkiem elektronu oraz A — potencjałem wektorowym. Ponieważ w rozgałęzieniach nadprzewodzących θ musi zmieniać się o $2\pi n$ przy każdym obejściu oczka (n — całkowite) równanie (1) pokazuje, że strumień przechodzący przez oczko jest $n\Phi_0$ gdzie

$$\Phi_0 = \hbar/2e = 2,07 \times 10^{-15} \text{ Wb} \quad (2)$$

jest kwantem strumienia.

Lecz co zdarzy się, gdy do zamkniętego pierścienia nadprzewodzącego wstawimy cienką (~ 1 nm) warstwę tlenku lub innego dielektryka? W 1962 r. Josephson [47] przewidział, że pary cooperowskie będą tunelować przez barierę, a gęstość bezoporowego „superprądu” wewnątrz bariery będzie

$$J_s = J_c \sin(\Delta\theta), \quad (3)$$

gdzie J_c jest gęstością prądu krytycznego tego złącza josephsonowskiego, a $\Delta\theta$ jest różnicą faz istniejącą w poprzek niego. Równanie (3) odnosi się do tzw. stałoprądowego efektu Josephsona; ma ono szereg potencjalnych zastosowań w pomiarach bardzo słabych pól, prądów oraz napięć.

Całkowita gęstość prądu J może przewyższać J_c jeśli przyłożyc napięcie V , które daje gęstość prądu normalnego $J_n = G(V)V$ oraz prądu przesunięcia $J_d = CV$; $G(V)$ oraz C są tu odpowiednio przewodnością i pojemnością przypadającą na jednostkę pola złącza. Mamy wówczas:

$$J = J_s + J_n + J_d = J_c \sin(\Delta\theta) + G(V)V + CV\dot{V}. \quad (4)$$

Drugim zjawiskiem przewidzianym przez Josephsona był efekt pulsacji różnicy faz $\Delta\theta$ przy stałym napięciu na złączu. Szybkość zmian $\Delta\theta$ jest dana:

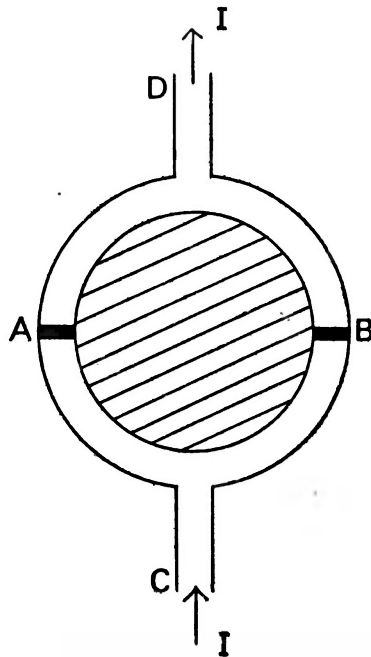
$$\frac{d}{dt}(\Delta\theta) = \frac{4\pi eV}{h} = \frac{2\pi V}{\Phi_0}. \quad (5)$$

Ponieważ złącze Josephsona jest elementem nieliniowym, pulsacja fazy $d(\Delta\theta)/dt$ prowadzi do pojawienia się małego napięcia zmiennego o częstotliwości V/Φ_0 oraz jej harmonicznych i podharmonicznych. To zjawisko nazwane jest zmiennoprądowym efektem Josephsona. Ma ono zastosowania w detekcji, wytwarzaniu oraz mierzeniu długości fali promieniowania o częstotliwości mikrofalowej oraz z podczerwieni, a także daje możliwość dokładnego określenia stosunku e/h oraz ustalenia wzorców napięcia.

W zagadnieniach tunelowania Josephsona za prądy stałe uważa się prądy o częstotliwościach f takich, że $J_s \ll J_n$, tj. $f \ll J_c/G\Phi_0 \sim 10^9$ Hz.

3.3.1. Urządzenia oparte na stałoprądowym efekcie Josephsona

Wyobraźmy sobie złącze Josephsona w postaci „przekładańca” znajdującego się w słabym polu magnetycznym B równoległym do jego płaszczyzny. Ponieważ efekt Meissnera zapewnia, że J_s jest zaniedbywalne w każdej z elektrod, z równania (1) wynika, że $\Delta\theta$ zmienia się liniowo, jeśli przesuwamy złącze w kierunku prostopadłym do zarówno J_s , jak i pola; szybkość zmian $\Delta\theta$ ze zmianą położenia jest proporcjonalna do pola. Dzięki członowi $\sin(\Delta\theta)$ w równaniu (3)



Rys. 6. Schemat podwójnego złącza Josephsona. Całkowity prąd I jest sumą prądów przez złącza A i B , a prąd krytyczny I_c jest periodyczną funkcją strumienia zawartego w zamkniętym polu

obliczenie całkowitego prądu będzie analogiczne do wyznaczenia w optyce obrazu interferencyjnego na pojedynczej szczelinie. Jednym z pierwszych eksperymentalnych potwierdzeń przewidywań Josephsona było zaobserwowanie przez Rowella [48], że zmiany prądu z polem B mają rzeczywiście taki sam charakter jak obraz Fraunhofera dla pojedynczej szczeliny. Eksperyment ten nie doprowadził do żadnych zastosowań, ale sytuacja staje się inna, gdy rozpatrzmy dwa złącza Josephsona połączone równolegle, jak to pokazano na rys. 6; tutaj mamy analogię z interferencją na dwóch szczelinach [49].

Prąd krytyczny, jaki można przepuszczać między zaciskami C i D takiego podwójnego złącza Josephsona zwanego stałoprądowym SQUID-em od Superconducting Quantum Interferometric Device), zmienia się periodycznie z przyłożonym polem; przechodzi przez maksimum za każdym razem, gdy strumień zamknięty obydwoma ramionami urządzenia równa się $n\Phi_0$. Konstruując podwójne złącze tak, aby zawarte w nim pole było ok. 1 cm^2 , oraz używając czułych metod do pomiaru zmian prądu krytycznego, udało się zarejestrować zmiany pola rzędu 10^{-13} T [50].

Jeszcze większą czułość osiągnięto w tzw. SQUID-ach zmiennoprądowych. Działanie takiego urządzenia polega na tym, że prąd krytyczny pętli z nadprzewodnika zawierającej pojedyncze złącze Josephsona jest również periodyczny przy zmianie strumienia przenikającego przez nią. Gdy pętla sprzężona jest magnetycznie z indukcyjnością obwodu LC, poziom oscylacji tego obwodu zmienia się również periodycznie ze zmianami strumienia zewnętrznego przenikającego pętlę. Urządzenia tego typu udoskonalono obecnie do takiego stanu, że mają czułość rzędu 10^{-15} T [51].

Zastosowania tych bardzo czułych urządzeń są właściwie dopiero wprowadzane; na razie tylko w badaniach podatności magnetycznych w biochemii [52] oraz w magnetokardiografii [53].

Warto wspomnieć w końcu, że dzięki bardzo krótkim czasom narastania ($<10^{-15} \text{ s}$) przewiduje się użycie złącz Josephsona w komputerach [54].

3.3.2. Urządzenia oparte na zmiennoprądowym efekcie Josephsona

Charakterystyka prądowo-napięciowa złącza Josephsona naświetlanego mikrofalanami o częstotliwości f wykazuje zmienność schodkową ze zmianą prądu dla f będącego całkowitą wielokrotnością zmiany fazy danej przez równanie (5), tj. przy napięciach równych $V = (nh/2e)f$.

Pierwszy pomiar e/h tą metodą przeprowadzony był przez grupę Langenberg, Parker i Taylor [55] w 1966 r. Od tej pory zespoły w różnych krajach powtarzały i udoskonalowały pomiary, a obecnie, po standaryzacji ogniwa normalnego, można było stwierdzić zgodność tych wyników z dokładnością 1 na 10^7 [56]. Ta nowa precyzja w pomiarze e/h miała dwie ważne konsekwencje. Po pierwsze, doprowadziła do wyjaśnienia elektrodynamicznych odchyłeń od stałej struktury subtelnej oraz do weryfikacji stałej h . Po drugie, umożliwi wielu krajom w sposób należyty wyrazić swoje zalegalizowane jednostki napięcia poprzez częstotliwości złącza Josephsona.

Złącza Josephsona znalazły już zastosowanie w wytwarzaniu lub detekcji mikrofal. Jako elementy nieliniowe używane mogą być również jako mieszacze częstości.

Złącze Josephsona użyto w jednym z eksperymentów do wyznaczenia częstości f_2 lasera ze znajomości częstości klistronu f_1 poprzez pomiar zdudnień o częstości $f_b = f_2 - nf_1$ wytwarzanych przez złącze Josephsona. McDonald i inni [57] byli w stanie porównać częstość f_2 lasera HCN (891 GHz) z 84 harmoniczną sygnału w paśmie X o częstości f_1 . Ostatnio demonstrowano również mieszanie częstości przy 3,8 THz [58]. W świetle sukcesów tego typu eksperymentów zaproponowano, aby złącza Josephsona użyć do pomiaru częstości nasyconego lasera absorpcyjnego, urządzenia o stabilności 3 na 10^{14} . Ponieważ stabilność ta o wiele przewyższa dokładność obecnego wzorca częstości opartego na Cs^{133} , zwrócono uwagę na to [59], że dzięki złączom Josephsona można będzie zastosować nasycony laser absorpcyjny jako zunifikowany standard długości i czasu.

Na zakończenie warto wspomnieć o zastosowaniu złączy Josephsona w termometrii szumów, szczególnie w temperaturach poniżej 0,1 K. Napięcie V przykłada się do opornika R i złącza Josephsona połączonych równolegle. Promieniowanie wysyłane przez złącze ma średnią częstość V/Φ_0 , modulowaną przez szumy johnsonowskie opornika. Szerokość widma wynosi [60] $\Delta f = 4\pi kTR/\Phi_0^2$, gdzie k jest stałą Boltzmana, a T temperaturą opornika. Z pomiaru Δf udało się ostatnio określić temperaturę przejścia nadprzewodzącego berylu na $22,8 \pm \pm 0,5$ mK [61].

4. Konkluzje

Chociaż zastosowania nadprzewodnictwa nie rozwijały się tak szybko, ani też dokładnie w tych kierunkach, jak sugerowały pierwsze badania [8], jednakże pokryły one bardzo szeroki zakres od techniki dużej mocy aż po bardzo czułe urządzenia elektroniczne. Obecnie da się wydzielić trzy jasno sprecyzowane pola zainteresowań:

a) Zastosowanie magnesów nadprzewodzących do badań naukowych oraz do konstrukcji unikalnej aparatury staje się coraz powszechniejsze, a rozwój nowych typów maszyn elektrycznych postępuje dynamicznie. Coraz więcej uwagi poświęca się również kolei unoszonej magnetycznie.

b) W zastosowaniach wykorzystujących zerową oporność nadprzewodników w średnio silnych polach bada się wnętrza mikrofalowe, a prawdopodobne są również zastosowania w kablach przesyłowych.

Dla obu tych kategorii zastosowań ekonomiczne ograniczenia stają się coraz lepiej znane, świadcząc na korzyść zastosowań na dużą skalę. Przedstawione tu zastosowania wskazują bardzo jasno, że postęp w dziedzinie urządzeń nadprzewodzących będzie zależał głównie od dalszego rozwoju techniki kriogenicznej i metalurgii. Pokazują one również jak rozwój zastosowań nadprzewodnictwa może być wrażliwy na postęp w technologiach konkurencyjnych.

c) Efekt Josephsona, którego znaczenie dla elektroniki zaczynamy dopiero doceniać, wniósł już znaczny wkład do techniki laboratoryjnej, a zastosowania na szerszą skalę są oczekiwane z zainteresowaniem.

Praca powyższa jest publikowana za zgodą British Oxygen Company Ltd.

Tłumaczyl Stanisław Sagnowski

Literatura

- [1] D. B. Montgomery, *Mech. Eng.*, **89**, 36 (1967).
- [2] G. Bogner, *Proceedings of the 3rd International Cryogenic Engineering Conference*, Berlin 1970, p. 35.
- [3] M. S. Lubell, *State of the Art of Superconducting Magnets*, to be published in *Cryogenics* (1972).
- [4] M. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **167**, 331 (1968).
- [5] B. T. Matthias, E. Corenzwit, A. S. Cooper, L. D. Longinotti, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **68**, 56 (1971).
- [6] H. Brechna, *Stanford Linear Accelerator Report SLAC-PUB-528* (1968); A. Sellmaier, *Kältechnik-Klimatisierung*, **22**, 193 (1970).
- [7] B. B. Goodman, *Rep. Prog. Phys.* **29**, 448 (1966).
- [8] D. C. Freeman, *Advances in Cryogenic Engineering*, **13**, 9 (1967).
- [9] G. Bogner, *Proceedings of the Applied Superconductivity Conference*, Annapolis 1972, to be published.
- [10] D. Dew-Hughes, *Rep. Prog. Phys.*, **34**, 821 (1971).
- [11] P. F. Chester, *Rep. Prog. Phys.*, **30**, 561 (1967).
- [12] Z. J. J. Stekley, *J. Appl. Phys.*, **37**, 324 (1966).
- [13] Superconducting Applications Group (RHEL), *Brit. J. Phys. D.*, **3**, 1517 (1970).
- [14] W. Kaiser, *Proceedings of this Conference*.
- [15] P. E. Hanley, *Proceedings of the Applied Superconductivity Conference*, Annapolis 1972, to be published.
- [16] K. Inoue, K. Tachikawa, *ibid.*
- [17] S. Foner, E. J. McNiff, B. T. Matthias, T. H. Geballe, R. H. Willens, E. Corenzwit, *Phys. Letters*, **31A**, 349 (1970).
- [18] Y. Aiyama, K. Fushimi, K. Yasukochi, T. Kasahara, *Proceedings of the 4th International Cryogenic Engineering Conference*, Eindhoven 1972, to be published.
- [19] *CERN Courrier*, **10**, 231 (1970).
- [20] J. P. Aknin, A. Berruyer, G. Bronca, J. Hamelin, J. Neel, J. Parain, J. Perot, R. Perret, M. Renard, B. Turck, *Proceedings of the 3rd International Conference on Magnet Technology*, Hamburg 1970, p. 822; G. Bronca, J. Hamelin, J. Parain, M. Renard, *Proceedings of the Applied Superconductivity Conference*, Annapolis 1972, to be published.
- [21] C. Laverick, *Advances in Electronics and Electron Physics*, **23**, 385 (1967).
- [22] A. J. Eatwell, B. B. Goodman, C. S. Instone, J. E. Jones, J. R. Lanning, *Proceedings of the 3rd International Cryogenic Engineering Conference*, Berlin 1970, p. 426.
- [23] J. File *et al.*, *J. Appl. Phys.* **40** (5), 2106 (1969); D. N. Cornish, *Proceedings of the 3rd International Conference on Magnet Technology*, Hamburg 1970, p. 847; R. Freeman *et al.*, *Phys. Rev. Letters*, **26**, 356 (1971).
- [24] *A Design of the European 300 GeV Research Facilities*, CERN, Vol. 11, December 1970, p. 153.

- [25] *A Design of the European 300 GeV Research Facilities*, CERN, Vol. 1, December 1970.
- [26] G. Bronca, R. Levy-Mandel, G. Neyret, J. Parain, *Particle Accelerators*, **1**, 187 (1970); P. F. Smith, *Particle Accelerators*, **1**, 151 (1970); W. B. Sampson, R. B. Britton, P. F. Dahl, A. D. McInturff, G. H. Morgan, K. E. Robins, *Particle Accelerators*, **1**, 173 (1970); P. F. Smith, *Proceedings of the 8th International Conf. of High Energy Accelerators*, Geneva, September 1970.
- [27] R. A. Popley, D. J. Sambrook, C. R. Walters, M. N. Wilson, *Proceedings of the 4th International Cryogenic Engineering Conference*, Eindhoven 1972, to be published.
- [28] M. Soell, S. L. Wipf, G. Vogl, *Proceedings of the Applied Superconductivity Conference*, Annapolis 1972, to be published.
- [29] W. Heinz, *Proceedings of the 4th International Cryogenic Engineering Conference*, Eindhoven 1972, to be published.
- [30] I. Dietrich, R. Weyl, *Z. Angew. Phys.*, **28**, 35 (1969).
- [31] R. W. Berwin, E. Wiebe, P. R. Dachel, *Proceedings of the Applied Superconductivity Conference*, Annapolis 1972, to be published.
- [32] A. D. Appleton, R. B. Macnab, *Proceedings of the 3rd International Cryogenic Engineering Conference*, Berlin 1970 p. 443; A. D. Appleton, *Proceedings of the Applied Superconductivity Conference*, Annapolis 1972, to be published.
- [33] W. J. Levedahl, *Proceedings of the Applied Superconductivity Conference*, Annapolis 1972, to be published.
- [34] M. S. Lubell, H. M. Long, J. N. Luton, W. C. T. Stoddart, *ibid.*
- [35] J. Chabrerie, G. Fournet, M. Mailfert, *ibid.*
- [36] A. D. Appleton, *ibid.*
- [37] H. H. Woodson, J. L. Smith, P. Thullen, J. L. Kirtley, *IEEE Trans. on Power Apparatus and Systems*, PAS-90, 620-27 (1971); J. L. Smith, J. L. Kirtley, P. Thullen, H. H. Woodson, *Proceedings of the Applied Superconductivity Conference*, Annapolis 1972, to be published.
- [38] C. J. Mole, *Proceedings of Applied Superconductivity Conference*, Annapolis 1972, to be published.
- [39] *Perspectives offertes par les materials électriques fonctionnant a basse température pour la production et le transport d'énergie électrique*, EDF Report, HM-024 (1970).
- [40] C. J. Mole, private communication (1972).
- [41] J. T. Hayden, *Proceedings of the AGARD Conference*, Colorado Springs (1972), to be published.
- [42] L. R. Lowry, *Proceedings of the Applied Superconductivity Conference*, Annapolis 1972, to be published.
- [43] K. Oshima, Y. Kyotani, *Proceedings of the 4th International Cryogenic Engineering Conference*, Eindhoven 1972, to be published.
- [44] M. Ferrier, *Proceedings of the Conference on Low Temperatures and Electric Power*, London 1969, p. 425.
- [45] *Electrical Times*, 25th May 1972, p. 31.
- [46] P. F. Smith, *Proceedings of the 2nd International Conference on Magnet Technology*, Oxford 1967, p. 589; P. F. Smith, J. D. Lewin, *Particle Accelerators*, **1**, 155 (1970); H. L. Laquer, J. D. Lindsay, E. M. Little, D. M. Weldon, *Proceedings of the Applied Superconductivity Conference*, Annapolis 1972, to be published.
- [47] B. D. Josephson, *Phys. Letters*, **1**, 251 (1962).
- [48] J. M. Rowell, *Phys. Rev. Letters*, **11**, 200 (1963).
- [49] R. L. Jaklevic, J. Lambe, J. E. Mercereau, A. H. Silver, *Phys. Rev. Letters*, **12**, 154, 274 (1964); *Phys. Rev.*, **140**, A1628 (1965).
- [50] R. L. Forgacs, A. Warnick, *Rev. Sci. Instrum.*, **38**, 214 (1967).
- [51] J. E. Zimmerman, *Cryogenics*, **19**, (1972); *J. Appl. Phys.*, **42**, 4483 (1971).
- [52] H. E. Hoenig, R. W. Wang, G. R. Rossman, J. E. Mercereau, *Proceedings of the Applied Superconductivity Conference*, Annapolis 1972, to be published.

- [53] D. Cohen, E. A. Edelsack, J. E. Zimmerman, *Appl. Phys. Letters*, **16**, 278 (1970);
D. Cohen, J. C. Norman, F. Molokhia, W. Wood, *Science*, **172**, 1329 (1971).
- [54] T. A. Fulton, *Proceedings of the Applied Superconductivity Conference*, Annapolis 1972,
to be published.
- [55] D. N. Langenberg, W. H. Parker, B. N. Taylor, *Phys. Rev.*, **150**, 186 (1966).
- [56] B. W. Petley, J. C. Gallop, K. Morris, *Phys. Bull.* 457, August 1972.
- [57] D. G. McDonald, A. S. Risley, J. D. Cupp, K. M. Everson, *Appl. Phys. Letters*, **18**,
162 (1971).
- [58] D. G. McDonald, A. S. Risley, J. D. Cupp, K. M. Everson, J. R. Ashley, *Appl.*
Phys. Letters, **20**, 296 (1972).
- [59] D. G. McDonald, A. S. Risley, J. D. Cupp, *Proceedings of the 13th International Con-*
ference on Low Temperature Physics, Boulder 1972, to be published.
- [60] R. A. Kamper, J. E. Zimmerman, *J. Appl. Physics*, **42**, 132 (1971).
- [61] R. J. Soulen, M. Marshak, *Proceedings of the Applied Superconductivity Conference*,
Annapolis 1972, to be published.
- [62] J. Labbe, *Proceedings of this Conference*.
- [63] A. Schlüter, *Proceedings of this Conference*.
- [64] E. C. Rogers, R. J. Slaughter, D. A. Swift, *Proc. IEE*, **118**, 1493 (1971).
- [65] A. M. Schwab, *Proceedings of the 4th International Cryogenic Engineering Conference*,
Eindhoven 1972, to be published.
- [66] P. B. Wilson, R. B. Neal, G. A. Loew, H. A. Hogg, W. B. Herrmannsfelat, R. H.
Helm, M. A. Allen, *Particle Accelerators*, **1**, 223 (1970).
- [67] A. Citron, *Proceedings of the 3rd International Cryogenic Engineering Conference*, Berlin
1970, p. 50.
- [68] *Phys. Today*, March 1972, p. 18.

Krzysztof Rościszewski

Instytut Fizyki
Uniwersytetu Jagiellońskiego

Teoria faz ciekłokrystalicznych i związanych z nimi przejść fazowych

The Theory of Liquid Crystal Phases and Phase Transitions Related to Them

Abstract: A review of the theoretical studies of liquid crystal phases is given.

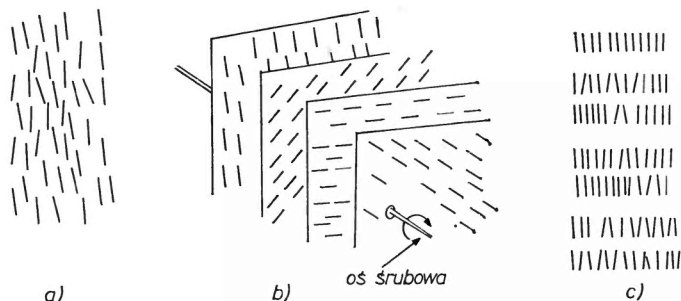
1. Wstęp

Wiele związków organicznych w fazie ciekłej posiada ciekawe własności anizotropowe upodabniające je do kryształów. Najprostszym typem substancji tego rodzaju są tzw. nematyczne ciekłe kryształy. Drobinę związku chemicznego tworzącego taki kryształ są zazwyczaj wydłużone. Dynamika środków ciężkości drobin w fazie nematycznej jest w przybliżeniu taka sama jak w cieczy izotropowej, natomiast ich długie osie pozostają, średnio rzecz biorąc, zorientowane w pewnym wypadkowym kierunku (w kierunku tzw. osi nematycznej).

Drugim typem substancji tego rodzaju są ciekłe kryształy cholesterolowe. Różnią się one od cieczy nematycznych sposobem uporządkowania długich osi drobin. Jeżeli kryształ potniemy płaszczyznami prostopadłymi do tzw. osi śrubowej, to na każdej z nich obraz ustawienia długich osi drobin jest taki sam jak w kryształach nematycznych. Natomiast lokalna oś nematyczna na danej płaszczyźnie w stosunku do osi na sąsiedniej płaszczyźnie jest nieco skrzyżowana. Co pewną ściśle określoną odległość następuje pełny obrót o 360° .

W końcu, ciekły kryształ smektyczny oprócz ułożenia kolinearnego osi drobin posiada dodatkowo ustawienie ich środków ciężkości w płaszczyznach prostopadłych do osi nematycznej (rys. 1). Omówione trzy typy są najprostszymi i najbardziej rozpowszechnionymi rodzajami ciekłych kryształów. Nieco rzadziej spotykane są fazy bardziej skomplikowane, np. z zaznaczonymi dwiema osiami anizotropii.

Dla pewnych związków mogą ze wzrostem temperatury wystąpić kolejno dwie fazy ciekłokrystaliczne, a mianowicie możemy mieć kolejno ciało stałe —



Rys. 1. Ustawienie długich osi drobin w poszczególnych typach ciekłych kryształów. Przykładki: a) nematyczny, b) cholesterolowy i c) smektyczny ciekły kryształ

ciecz smektyczną — ciecz nematyczną — ciecz izotropową. Zmiana fazy może być spowodowana nie tylko zmianą temperatury, ale rozcieńczeniem ciekłego kryształu jakimś rozpuszczalnikiem lub innym ciekłym kryształem.

W związku z taką sytuacją powstaje pytanie jak uzasadnić fakt istnienia tych faz i jak znaleźć warunki występowania przejść fazowych. Część autorów chce widzieć w przejściu fazowym: kryształ — ciecz nematyczna, topnienie translacyjnych stopni swobody, a dalej w przejściu ciecz nematyczna — ciecz izotropowa, topnienie orientacyjnych stopni swobody. Takie ujęcie jest bardzo pogładowe lecz problem przy bliższym zbadaniu nie jest chyba aż tak prosty.

Jego rozwiązanie rozszerzyłoby wiedzę o własnościach materii skondensowanej, a zwłaszcza o związkach wielkocząsteczkowych. Ważność tego zagadnienia może być uwypuklona przez fakt, że stany ciekłokrystaliczne grają fundamentalną rolę w życiu biologicznej komórki. Z takich właśnie substancji zbudowane są cytomembrany czyli błony wewnątrzkomórkowe. Z drugiej strony ciekłe kryształy prostszego typu zaczynają mieć coraz więcej zastosowań w technice.

Tak więc możliwość określenia na podstawie teorii podstawowych własności fazy ciekłokrystalicznej byłaby niezwykle przydatna.

W niniejszej pracy przedstawiony będzie aktualny stan teorii na temat istnienia faz ciekłokrystalicznych i przejść fazowych z nimi związanych. Ogólnie biorąc, zarysowują się trzy podejścia do problemu. Pierwsze z nich polega na zastosowaniu przybliżenia pola molekularnego lub innej podobnej metody. Drugie podejście wprowadza dla opisu drobin w cieczy nematycznej model sztywnych prętów. Trzecie podejście polega na ścisłym statystyczno-mechanicznym badaniu własności odpowiednich sum statystycznych.

Pierwsza historycznie, „udana” teoria Maiera-Saupego była teorią pola molekularnego dla kryształów nematycznych [1]. Założono, że oddziaływania drobin są oddziaływaniami dyspersyjnymi czyli oddziaływaniami indukowany dipol — indukowany dipol. Poprawka energetyczna do energii dwóch drobin jest w sensie klasycznym potencjałem i może być wyliczona w drugim rzędzie kwantowego rachunku zaburzeń analogicznie jak dla zwykłego potencjału Van-der-Waalsa. Otrzymany wynik jest jednak na tyle skomplikowany, że

autorzy założyli z góry istnienie stanu nematycznego uporządkowania drobin. Dzięki temu potencjał można było uśrednić korzystając z symetrii walcowej względem osi nematycznej. Dodatkowo uśredniono go po wszystkich możliwych orientacjach wektora łączącego środki ciężkości drobin. Otrzymane wyrażenie o bardzo prostej formie można było wykorzystać w aproksymacji pola molekularnego. Otrzymano równania na stopień uporządkowania orientacji długich osi drobin. Udało się również przewidzieć przejście fazowe i pewne inne zjawiska jak np. przechłodzenie cieczy izotropowej. Niedawno jednak ukazały się prace sugerujące, że dokładniejsze statystyczno-mechaniczne potraktowanie zagadnienia prowadzi w przypadku przybliżonego potencjału Maiera-Saupego do braku istnienia przejścia fazowego [2, 3]. Konieczne jest więc poszukanie dokładniejszego potencjału. Nieco dokładniejsze wyrażenia na energię potencjalną zostały znalezione przez Chandrasekhara [4, 5]. Na gruncie opisywanych już przybliżeń, typu średniowania itp., nowe potencjały niewiele różnią się od potencjałów pochodzących z oryginalnej pracy Maiera-Saupego. Niestety, uwolnienie się od zarzutów prac [2, 3] wymaga istotnych zmian w teorii. Trzeba by uwzględnić dokładnie oddziaływania krótkozasięgowe, które Chandrasekhar potraktował w sposób bardzo przybliżony z powodu zawidości problemu. Należałoby także nie ograniczać się w teorii pola molekularnego do orientacyjnych części potencjału (niezależnych od odległości).

Taki stan rzeczy nie dyskredytuje jednak teorii pola molekularnego. W fizyce znane są liczne podobne przypadki, gdy pierwsze przybliżenie daje dobre rezultaty, podczas gdy dalsze nie mają większego sensu (podobny fakt znany jest np. w modelu Isinga, gdzie przybliżenie pola molekularnego daje przejście fazowe, a w wyższych przybliżeniach pojawiają się analogiczne kłopoty jak dla ciekłych kryształów).

Praktycznie biorąc na tym teoria pola molekularnego została zamknięta, jeżeli nie liczyć pewnych koncepcji dotyczących zgadywania potencjałów, które mogłyby wyjaśnić istnienie stanów ciekłokrystalicznych dwuosiowych [6].

Nieco inne podejście niż przybliżenie pola molekularnego zastosował Kobayashi [7]. Korzystając z równania Kirkwooda [8] na jednocząstkową funkcję gęstości, udało mu się otrzymać istnienie przejść fazowych ciała stałe — ciecz nematyczna — ciecz izotropowa. Jego teoria pozwala także na włączenie do rozważań fazy smektycznej. Przy tym interpretacja formalizmu jest bardzo „fizyczna”. Przejście fazowe jest opisane właśnie jako topnienie translacyjnych czy też orientacyjnych stopni swobody. Niedogodnością teorii jest brak wyjścia poza rozważania jakościowe, spowodowany dużą ilością nieznanymi parametrów.

Przechodząc do wspomnianej uprzednio drugiej grupy teorii trzeba wspomnieć przede wszystkim o pracach Lashera [9], Albena [10] i M. Cotter [11, 12]. Autorzy ci rozpatrywali model sztywnych prętów (wydłużone sztywne pręty imitują drobinę) i w sposób czysto geometryczny dochodzili do entropii i innych funkcji termodynamicznych układu. Minimalizując energię swobodną można było dojść do warunków istnienia stanu uporządkowania orientacji drobin. Ten sposób postawienia zagadnienia zapewnia dość poprawne uwzględnienie

krótkozasięgowych oddziaływań. Tracimy natomiast zależność od potencjałów dalekozasięgowych.

Modele typu sztywnych prętów zazwyczaj pociągają za sobą konieczność, przybliżeń, a w szczególności zaniedbują efekty korelacji bardzo bliskiego zasięgu. Jak się przypuszcza, to właśnie zaniedbanie powoduje główne niezgodności ilościowe z doświadczeniem, a niekiedy nawet niezgodności jakościowe. Zwłaszcza wszystkie efekty fluktuacji tuż koło przejścia fazowego są zaprzeczane. Z drugiej strony uważa się, że właśnie korelacje krótkiego zasięgu zapoczątkowują proces powstawania fazy ciekłokrystalicznej [10]. Jeżeli tak jest rzeczywiście, to dalsze próby uwzględnienia korelacji mogą doprowadzić do powstania półilościowej teorii typu modelu twardych prętów.

W końcu warto wspomnieć parę słów o postępach nad badaniem przejść fazowych za pomocą sum statystycznych. Powstało tutaj parę prac [13–16], które najwyżej otrzymały po wielu przybliżeniach rozwiązania typu Maiera-Saupego. Szereg wirialny, rozwinięcie klastrowe czy w końcu równania typu Percus-Yevick są w przypadku cieczy anizotropowych niesłychanie skomplikowane i dlatego nie dały dobrych rezultatów.

Należy podkreślić, że większość prac usiłuje jedynie wyjaśnić istnienie fazy nematycznej. Oprócz wspomnianej już pracy Kobayashiego pojawiają się tylko nieliczne próby przedstawienia teorii cieczy smektycznej czy cholesterolowej. Dużo więcej pojawia się na ten temat prac fenomenologicznych, które wprowadzają stałe typu modułów sprężystości itp. Są to ściśle mówiąc jedynie opisy faz ciekłokrystalicznych. Ponieważ niniejsza praca dotyczy problemów związanych z przejściami fazowymi i z istnieniem ciekłych kryształów więc tą grupą prac nie będziemy się zajmować.

Obecnie przejdziemy do dokładniejszego omówienia wspomnianych powyżej teorii.

2. Teorie typu pola molekularnego

Jak już wspomniano, teorie typu pola molekularnego startują zawsze z przybliżonego potencjału oddziaływania dwóch drobin. Najpełniejszą analizę tego rodzaju przeprowadził dla ciekłych kryształów Chandrasekhar [5, 6].

Z najrzadszym ale za to najbardziej pogładowym i szczególnie łatwym do prezentacji przypadkiem mamy do czynienia, gdy dwie drobinę mają momenty dipolowe μ skierowane wzdłuż osi drobin. Wtedy:

$$U_{ij}^{\text{dip}} = \frac{\mu^2}{r_{ij}^3} \{ \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j - 3(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_{rij})(\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_{rij}) \} \quad (1)$$

gdzie $\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j$ są jednostkowymi wektorami dipoli, a \mathbf{r}_{ij} wektorem odległości środków ciężkości drobin. Wersorem \mathbf{r}_{ij} jest \mathbf{e}_{rij} . Z takiego potencjału nie mielibyśmy dużo korzyści, bo mimo zwięzłej formy zapisu, trudno jest prowadzić z nim konkretne wyliczenia. Dlatego pierwszym żądaniem jest otrzymanie dogodnej do obliczeń formy — izotropowej ze względu na kierunki. Wtedy we

współrzędnych sferycznych potencjał przyjmuje postać:

$$U_{ij}^{\text{dip}} = -\frac{\mu^2}{r_{ij}^3} D \{2\cos\vartheta_i \cos\vartheta_j - \sin\vartheta_i \sin\vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j)\}, \quad (2)$$

gdzie D jest stałą, a ϑ_i, φ_i są kątami kierunkowymi e_i .

Nietrudno zauważyć co fizycznie tracimy przez takie przybliżenie. Zatracamy po prostu różnicę w energii oddziaływania jednakowo odległych drobin dla różnych ich usytuowań.

W nematycznym kryształcie mamy symetrię osiową w sensie oczywiście makroskopowym. W przybliżeniu można więc powiedzieć, że orientacje $\varphi_i, \varphi_i + \pi$ są jednakowo prawdopodobne przy danym usytuowaniu sąsiednich drobin. Prowadzi to do kolejnego uproszczenia:

$$U_{ij}^{\text{dip}} = \frac{-2\mu^2 D}{r_{ij}^3} \cdot \cos\vartheta_i \cdot \cos\vartheta_j. \quad (3)$$

Potencjał (3) nie nadaje się do nematycznych kryształów w przypadku, gdy $\mu = 0$.

Wiodącą rolę grają natomiast oddziaływania dyspersyjne tego samego typu co dla oscylatorów dipolowych. Takim oscylatorem jest np. zwykły elektron otaczający symetryczną chmurą jądro atomowe. Tak więc:

$$U_{ij}^{\text{disp}} = q^3 \cdot r_{ij}^{-3} \cdot \{r_i \cdot r_j - 3(r_i \cdot e_{rij})(r_j \cdot e_{rij})\}. \quad (4)$$

gdzie q jest ładunkiem, r_i jest wektorem wychylenia ładunku z jego pozycji równowagi lub odległości od środka symetrii chmury utworzonej przez ten nabój (dla elektronu jest to po prostu jądro). Jeżeli chcemy przejść do obrazu klasycznego, musimy uśrednić potencjał po podstawowym stanie obu molekuł. W ten sposób otrzymamy pierwszą poprawkę do energii potencjalnej, wynikającą z kwantowego rachunku zaburzeń. Dla $\mu = 0$ ta poprawka się jednak zeruje. Trzeba więc wyliczyć drugą kwantową poprawkę. W ten sposób otrzymamy „klasyczny” potencjał. Po podobnych przekształceniach jak w przypadku (3) otrzymujemy:

$$U_{ij}^{\text{disp}} = \frac{-1}{r_{ij}^6} \{A + B(\cos^2\vartheta_i + \cos^2\vartheta_j) + C \cos^2\vartheta_i \cos^2\vartheta_j\}, \quad (5)$$

gdzie A, B, C są stałymi niezależnymi od położenia drobin. Wyrażenie to jest identyczne z potencjałem Maiera-Saupego.

Dalszym możliwym oddziaływaniem mogą być efekty indukcyjne polegające na tym, że jakaś drobina z trwałym momentem dipolowym indukuje w drugiej moment i w ten sposób oddziałuje. Formalnie wyrażenie na ten potencjał ma postać (5) (inne stałe A, B, C). Tak samo jak w przypadku oddziaływania dipol-dipol potencjał ten może być zaniedbany dla większości cieczy nematycznych, w których $\mu = 0$.

Natomiast niesłychanie ważne okazują się obok sił dyspersyjnych siły odpychające. Ta część potencjału jest krótkozasięgowa. Dla drobin sferycznych

przejmuje formę zaproponowaną przez Kitajgorodzkiego $-b \cdot \exp(-a \cdot r)$. Dla niesferycznych drobin wyliczenie go jest sprawą trudną. Jedyne co można zrobić, to założyć jakiś prosty model drobin z dwoma lub z trzema punktowymi centrami odpychania.

Dla nematycznych cieczy drobinę zastąpimy więc dwoma identycznymi centrami odpychania na jej końcach i jednym nieco innym w środku. Wtedy potencjał oddziaływania krótkozasięgowego dla dwóch drobin będzie się składał z 9 członów, po jednym członie na oddziaływanie każdej pary centrów. Rozwijając potencjał na szereg Taylora względem r_{ij} i uwzględniając jedynie kilka wyrazów dostajemy po uśrednieniach:

$$U_{ij}^{\text{rep}} = \frac{1}{r_{ij}^{12}} \{R + R'(\cos^2\vartheta_i + \cos^2\vartheta_j) + R''\cos^2\vartheta_i\cos^2\vartheta_j + R'''(\cos^4\vartheta_i + \cos^4\vartheta_j) + \dots\}, \quad (6)$$

gdzie R są stałymi.

Należy jeszcze raz podkreślić, że w przypadku większości cieczy nematycznych wystarczy uwzględnić potencjały (5) i (6). Fakt, że występują w nich jedynie parzyste potęgi kosinusa, odpowiada symetrii poszczególnych drobin względem ich geometrycznego środka.

Skończywszy omawianie potencjału można przejść do konstrukcji teorii fazy nematycznej i przejścia fazowego. Najprostszym sposobem jest zastosowanie metody pola molekularnego analogicznie jak w teorii Weissa. Zakłada się więc, że drobiny układają się kolinearnie tworząc osiowo symetryczne „makroskopowe” pole potencjalne, z którym poszczególne drobin oddziałują. Odpowiada to przebywaniu cząstki w średnim wypadkowym potencjale pochodzącym od sąsiadów. Potencjał jest więc jednocząstkowy. Pole tego typu nazywamy polem molekularnym. Cała ta idea odpowiada przejściu od potencjału postaci (5) i (6) do nowej postaci, co oznaczymy symbolem strzałki:

$$\begin{aligned} U_i &= \Sigma_j U_{ij} \rightarrow -(U_I + U_{II}\cos^2\vartheta_i + U_{IV}\cos^4\vartheta_i + \dots) \\ U_I &= \Sigma_j \left\{ \frac{A}{V^2} - \frac{R}{V^4} + \frac{B}{V^2} \overline{\cos^2\vartheta_j} - \frac{R'}{V^4} \overline{\cos^2\vartheta_j} - \frac{R'''}{V^4} \overline{\cos^4\vartheta_j} + \dots \right\} \\ U_{II} &= \Sigma_j \left\{ \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^2} \overline{\cos^2\vartheta_j} - \frac{R'}{V^4} - \frac{R''}{V^4} \overline{\cos^2\vartheta_j} + \dots \right\} \\ U_{IV} &= \Sigma_j \{ -R'''/V^4 + \dots \} \\ & (\Sigma_j \overline{\cos^2\vartheta_j} = \overline{\cos^2\vartheta} \Sigma_j 1), \end{aligned} \quad (7)$$

kreska nad funkcjami \cos oznacza średnią termodynamiczną. Oprócz tego przeszliśmy od r_{ij}^3 do $\langle r_{ij}^3 \rangle \approx \text{const} \cdot V$, gdzie V jest objętością cieczy. To ostatnie przybliżenie wymaga przededefiniowania stałych A, B, R .

Średnie $\overline{\cos^2\vartheta}$, $\overline{\cos^4\vartheta}$ określają stopień uporządkowania orientacyjnego w cieczy. Gdy mamy doskonałe uporządkowanie, to $\overline{\cos^2\vartheta} = 1$, natomiast gdy ciecz jest izotropowa $\overline{\cos^2\vartheta} = 1/3$. Zazwyczaj zamiast funkcji \cos wprowadza się

ich kombinacje — wielomiany Legendre' a odpowiedniego stopnia:

$$s_1 = P_2(\overline{\cos\vartheta}) \text{ i } s_2 = P_4(\overline{\cos\vartheta}). \quad (8)$$

Łatwa jest interpretacja s_1 . Dla doskonałego uprządkowania $s_1 = 1$ dla cieczy izotropowej $s_1 = 0$ zaś dla częściowego uporządkowania $1 > s_1 > 0$.

W potencjale pola molekularnego (7) tkwią stałe $\overline{\cos^4\vartheta}$ i $\overline{\cos^2\vartheta}$ lub równoważnie $\overline{\sin^2\vartheta}$, $\overline{\sin^4\vartheta}$ — określające średni stopień uporządkowania statystycznej drobiny. Potencjał jest przybliżony, tym niemniej powinien opisywać poprawnie termodynamiczne własności fazy ciekłokrystalicznej. Jeżeli więc będziemy liczyć dla pewnej i -tej drobiny średnią $\overline{\sin^2\vartheta_i}$, to powinna ona spełniać trywialną relację $\overline{\sin^2\vartheta_i} = \overline{\sin^2\vartheta}$.

Żądamy więc spełnienia tego typu warunków samozgodności:

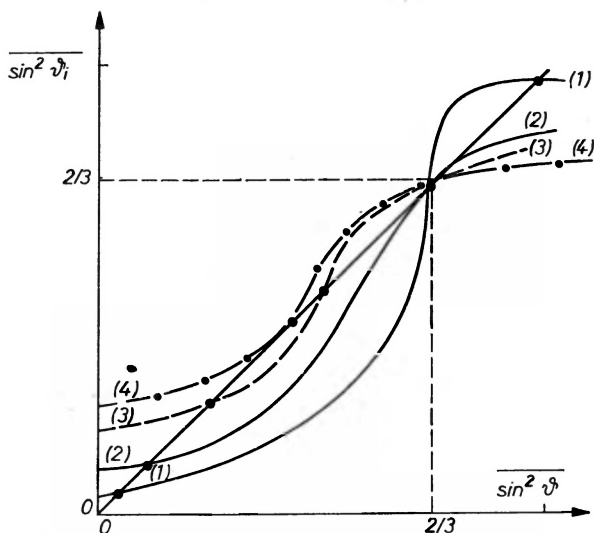
$$\begin{aligned} \overline{\sin^2\vartheta_i} &= \int_0^{\pi/2} \sin^2\vartheta_i \cdot \exp(-\beta U_i) d(\cos\vartheta_i) / \int_0^{\pi/2} \exp(-\beta U_i) d(\cos\vartheta_i) \\ \overline{\sin^4\vartheta_i} &= \int_0^{\pi/2} \sin^4\vartheta_i \cdot \exp(-\beta U_i) d(\cos\vartheta_i) / \int_0^{\pi/2} \exp(-\beta U_i) d(\cos\vartheta_i). \end{aligned} \quad (9)$$

Gdy ustalimy wartość parametru $\beta = 1/k \cdot T$, to otrzymamy wartości liczbowe na s_1 i s_2 .

Bardzo ładny schemat takiego postępowania podali Maier i Saupe dla uproszczonego orientacyjnego potencjału:

$$U_i = -A' \cdot s_1 \cdot P_2(\cos\vartheta_i) \cdot V^{-2}. \quad (10)$$

A' jest tutaj pewną stałą dopasowywaną doświadczalnie. W potencjale nie występują człony \cos^4 , dzięki czemu mamy jedynie pierwsze z równań (9).



Rys. 2. Graficzne rozwiązanie układu równań (9) w przypadku uproszczonego potencjału (10). Krzywe o poszczególnych numerach oznaczają różne możliwości przedyskutowane w tekście

Rozwiązywanie (9) można uwidocznic graficznie [1] (patrz rys. 2). Na osi pionowej wykresu na rys. 2 mamy odłożoną wartość całki (9), obliczoną w zależności od parametru $\overline{\sin^2\vartheta}$ na osi poziomej. Warunek samozgodności osiągany jest przy przecięciu tej krzywej z prostą $\overline{\sin^2\vartheta} = \overline{\sin^2\vartheta}_i$. Punkt $\overline{\sin^2\vartheta} = 2/3$ daje rozwiązanie izotropowe. Dla pewnej więc temperatury, gdy krzywa wartości całki (9) przetnie się z prostą $\overline{\sin^2\vartheta} = \overline{\sin^2\vartheta}_i$ w punkcie $\overline{\sin^2\vartheta} = 2/3$, dana substancja istnieje w fazie izotropowej. Natomiast rozwiązania przy $\overline{\sin^2\vartheta} < 2/3$ dają fazę anizotropową.

Rozważmy teraz przypadki:

a. Krzywa 1 dla $\beta \cdot A'/V^2 > 5$. Temperatura jest dosyć niska. Krzywa przecina się z prostą $\overline{\sin^2\vartheta} = \overline{\sin^2\vartheta}_i$ w trzech punktach. Najniżej leży punkt z $\overline{\sin^2\vartheta}$ bardzo małym, co odpowiada $s_1 \approx 1$. Jest to rozwiązanie odpowiadające istnieniu fazy nematycznej. Drugie rozwiązanie mogłoby być izotropowe, bo $\overline{\sin^2\vartheta} = 2/3$. Odrzucamy je z tzw. warunku stabilności. Mianowicie w tym punkcie, jak widać z rys. 2, zachodzi $d(\overline{\sin^2\vartheta}_i)/d(\overline{\sin^2\vartheta}) > 1$. Z powodów chociażby czysto matematycznych okazuje się, że jeżeli wielkość $\overline{\sin^2\vartheta}$ odchyłimy nieco od wartości $2/3$, to proces kolejnych iteracji nie doprowadzi nas z powrotem do tego punktu. Fizycznie odpowiada to faktowi, że faza izotropowa w tych warunkach nie jest trwała. Gdyby nawet mogła wystąpić, to najmniejsza fluktuacja by ją zniszczyła. W końcu trzecie rozwiązanie dla $\overline{\sin^2\vartheta} \approx 1$ odpowiada stanowi fizycznemu, w którym wszystkie osie drobin są nie kolinearne, lecz prostopadłe do osi nematycznej. Stan ten będzie metatrwały i jak łatwo przekonać się przez wyliczenie minimów odpowiednich funkcji termodynamicznych, nie będzie realizowalny fizycznie.

b. Krzywa 2 dla $\beta A'/V^2 = 5$. Odpowiada to wzrostowi temperatury w stosunku do a. Istnieją tylko dwa rozwiązania. Jedno dolne odpowiada występowaniu stanu nematycznego. Drugie jest izotropowe przy czym $d(\overline{\sin^2\vartheta}_i)/d(\overline{\sin^2\vartheta}) = 1$. Jest to więc stan z minimalną możliwą temperaturą, do której jeszcze może zachodzić proces przechłodzenia cieczy izotropowej, bez przejścia w stan nematyczny.

c. Krzywa 3 dla $4,4876 < \beta \cdot A'/V^2 < 5$. Nastąpił dalszy wzrost temperatury. Mamy dwa rozwiązania typu anizotropowego dla $\overline{\sin^2\vartheta} < 2/3$. Górny punkt odrzucamy jednak z warunku stabilności. Jest również rozwiązanie izotropowe odpowiadające cieczy zwykłej — przychłodzonej.

d. Krzywa 4 dla $\beta \cdot A'/V^2 = 4,4876$. Temperatura osiągnęła swe maksimum, powyżej którego nie może istnieć stan nematyczny. Mamy więc już po raz ostatni jeden punkt odpowiadający fazie nematycznej. Oprócz tego istnieje zwykle rozwiązanie izotropowe, które w wyższych temperaturach okaże się jedynym możliwym. Warunek na $\beta \cdot A'/V^2$ wyznacza w takim razie temperaturę przejścia fazowego.

W granicy przejścia fazowego $\beta \cdot A'/V^2$ dąży do wartości 4,4876, przy czym $\overline{\sin^2\vartheta}$ nie dąży bynajmniej do $2/3$. Najmniejsza możliwa wartość parametru

uporządkowania to nie zero, lecz $s_1 = 0,3235$, co dowodzi, że przejście fazowe jest pierwszego rodzaju (nieciągłość s_1).

W ten mniej lub więcej kompletny sposób można przedstawić teorię pola molekularnego w nematycznych ciekłych kryształach. Podkreślmy raz jeszcze braki tej teorii. Są to przybliżony potencjał i odrzucenie korelacji krótkozasięgowych, co w istocie sprowadza się do przybliżenia średniego potencjału.

3. Przejście fazowe kryształ—ciecz nematyczna

W teorii pola molekularnego nie udało się rozwiązać problemu przejścia fazowego: kryształ — ciecz nematyczna. Tą lukę zapełnił Kobayashi [7]. Punktem wyjścia jego teorii jest potencjał:

$$U(\mathbf{r}_1\vartheta_1\varphi_1; \mathbf{r}_2\vartheta_2\varphi_2) = V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + W(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \cdot P_2(\cos \gamma) . \quad (11)$$

gdzie γ jest kątem między osiami dwóch drobin, $\vartheta_i, \varphi_i (i = 1, 2)$ są orientacjami tych osi, a \mathbf{r}_i są wektorami wodzącymi środków ciężkości drobin.

Potencjał został dobrany tak, żeby był inwariantny względem jednoczesnego obrotu obu drobin, przy czym wybrano najprostszą taką formę. Oczywiście (11) nie wykazuje anizotropii względem osi nematycznej, o której tu na razie nie ma mowy. Widać za to, że ustawienie równoległe drobin jest wygodne energetycznie.

Anizotropię rozkładu drobin względem osi nematycznej będziemy opisywać za pomocą jednocząstkowej funkcji rozkładu $f(\mathbf{r}, \vartheta, \varphi)$. Jest to po prostu gęstość prawdopodobieństwa znalezienia w punkcie \mathbf{r} drobin o osi zorientowanej w kierunku ϑ, φ . Dodatkowo wprowadzimy tzw. dwucząstkową funkcję rozkładu $g(1, 2)$. Po pomnożeniu g przez $f(1), f(2)$, gdzie 1, 2 oznaczają argumenty cząstek pierwszej i drugiej, dostajemy gęstość prawdopodobieństwa znalezienia w \mathbf{r}_1 drobin o orientacji ϑ_1, φ_1 , a w \mathbf{r}_2 drugiej o orientacji ϑ_2, φ_2 . Postać funkcji g jest nieznana i może być jedynie w przybliżeniu wyrażona przez:

$$g(1, 2) = g_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) + g_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \cdot P_2(\cos \gamma) , \quad (12)$$

g_0 i g_2 to pewne nieznanne funkcje, które potem zostaną włączone w stałe fenomenologiczne.

Za pomocą g i potencjału można wyliczyć funkcję f [8]. Ponieważ wyznaczona funkcja f będzie zależeć od nieznanymi parametrów typu g_0 i g_2 , więc teoria musi być dopasowywana doświadczalnie w każdym konkretnym przypadku.

Przy pomocy f można opisać nie tylko stan ciekły izotropowy i nematyczny, ale również ciało stałe. W tym celu rozwińmy f na szereg Fouriera w siatce \mathbf{l} wektorów odwrotnych [7]. Ma to sens oczywiście jedynie w siatce krystalicznej. Weźmy dla prostoty prostą siatkę kubiczną. Możemy napisać:

$$f(\mathbf{r}, \vartheta, \varphi) = \sum_l S_l(\vartheta, \varphi) \cdot \exp \{2\pi i \mathbf{l} \cdot \mathbf{r}\} . \quad (13)$$

Największą rolę w tej sumie odgrywa zazwyczaj kilka pierwszych członów. W związku z tym zdefiniujemy dla nich specjalne parametry:

$$\begin{aligned} 4\pi\sigma &= \int d\Omega S_{100}(\Omega) \\ 4\pi\tau &= \int d\Omega P_2(\cos\vartheta) \cdot S_{000}(\Omega) \\ 4\pi\eta &= \int d\Omega P_2(\cos\vartheta) \cdot S_{100}(\Omega) \end{aligned} \quad (14)$$

gdzie Ω to (ϑ, φ) , a $d\Omega = d(\cos\vartheta)d\varphi$.

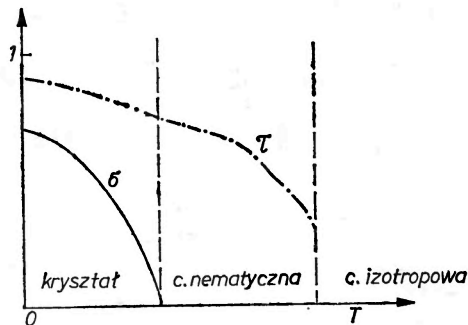
Parametry te opisują niemal prawidłowo własności faz. Sprawdzimy to:

a. W przypadku ciała stałego rozwinięcie (13) ma sens. Jak łatwo zauważyć, σ , τ , η nie równają się zero. Uprzedzając dalsze fakty powiemy, że σ jest tzw. parametrem translacyjnego uporządkowania. Oznacza to, że dla $\sigma \neq 0$ istnieje stan krystaliczny. Parametrem uporządkowania rotacyjnego (lub inaczej orientacyjnego) jest τ . Gdy $\tau \neq 0$, wtedy drobin posiadają pewną wypadkową orientację. W końcu η jest parametrem mieszanym nie mającym już tak prostej interpretacji (dosyć często $\eta \approx 0$).

b. Przejdźmy do cieczy nematycznej. Wiadomo, że rozwinięcie (13) traci formalnie sens. Ale w cieczy nematycznej rozkład środków ciężkości drobin jest jednorodny, więc f nie zależy od r , a jedynie od ϑ . Tak więc w sumie (13) zostaje jedynie człon z S_{000} . Co wtedy można powiedzieć o parametrach (14)? Otóż $\tau \neq 0$ co oznacza, że wypadkowa orientacja drobin istnieje zgodnie z intuicją. Natomiast $S_{100} = 0$, stąd $\sigma = 0$. Nie oznacza to nic innego, jak tylko brak ułożenia drobin w siatce krystalicznej, co znowu jest zgodne z intuicją.

c. Weźmy teraz zwykłą ciecz izotropową. Wiadomo wtedy, że $f(r, \vartheta, \varphi) = \rho$ gdzie ρ oznacza gęstość drobin w cieczy. Wtedy w formule (13) $S_{000} = \rho$, a inne człony znikają. W tym wypadku $\sigma = \tau = \eta = 0$, czyli brak jakiegokolwiek uporządkowania czy to orientacyjnego, czy też translacyjnego. Graficznie obraz trzech stanów skupienia wyliczony w pracy [7] wygląda jak na rys. 3.

Parametry σ oczywiście mogą być definiowane nie tylko dla $l = (1, 0, 0)$, co opisuje jedynie uporządkowanie wzdłuż osi x . Równie dobrze można wybrać



Rys. 3. Przebieg zależności parametrów σ, τ w zależności od temperatury w obszarach różnych faz. Na osi pionowej — wartości bezwzględne parametrów, na poziomej temperatura

$l = (0, 0, 1)$. Wtedy mamy dwa parametry σ :

$$\begin{aligned} 4\pi\sigma_{\perp} &= \int d\Omega S_{100}(\vartheta) \\ 4\pi\sigma_{\parallel} &= \int d\Omega S_{001}(\vartheta), \end{aligned} \quad (15)$$

co pozwoli opisać, jak poprzednio, stan nematyczny ($\sigma_{\perp} = \sigma_{\parallel} = 0$) oraz dodatkowo istniejący między nim a stanem krystalicznym obszar, gdzie ($\sigma_{\parallel} = 0$, $\sigma_{\perp} \neq 0$, $\tau \neq 0$).

Obszar ten charakteryzuje się uporządkowaniem translacyjnym w płaszczyznach prostopadłych do osi z . Za to wzdłuż osi z nie ma uporządkowania. Taka „jednowymiarowa ciecz” to faza smektyczna.

4. Modele typu sztywnych prętów

W modelach tych odrzucamy pojęcia typu zwykłego potencjału. Drobinę wyobrażamy sobie w kształcie wydłużonych sztywnych klocków lub prętów. Dzięki temu cała termodynamika układu sprowadza się do „czystej geometrii”.

Wyniki tego typu teorii są przeważnie niezbyt dogodne do jasnego i krótkiego sformułowania. Dlatego opuścimy prace [9, 11] i zaprezentujemy model Albeny [10] jako najbardziej pogładowy.

W tym modelu drobinę są opisywane jako regularne wydłużone prostopadłościennie klocki. Mogą one zajmować położenia równoległe jedynie do osi współrzędnych x, y, z . Najłatwiej można to sobie uzmysłowić, jeżeli przestrzeń podzielimy na sześciennie kostki (siatka współrzędnych analogiczna do kratki na zwykłym papierze). Umiejscowienia danego klocka — drobinę dokonamy „zamalowując” równoległe do którejś z osi współrzędnych, X kolejnych sześcienników (X — względna długość drobinę). Założmy dodatkowo, że w całej przestrzeni jest M sześcienników siatki współrzędnych oraz N prostopadłościanów.

Za pomocą takiego sztucznego modelu można znaleźć przybliżoną entropię całego układu. Jeżeli w kierunku odpowiednich osi współrzędnych skierowanych jest procentowo a_1, a_2, a_3 prostopadłościanów, to entropia mieszaniny orientacji jest:

$$S^{\text{mix}} = k \ln \left\{ \frac{N!}{\prod_i (a_i N)!} \right\} \approx N \cdot k \cdot \{ - \sum_i a_i \ln a_i \}. \quad (16)$$

Założyliśmy tu na moment, że prostopadłościany są rozróżnialne. Wyrażenie stojące w logarytmie jest ilością możliwych rozmieszczeń prostopadłościanów dla zadanych a_i . Dla stanu doskonale uporządkowanego (np. $a_3 = 1$, $a_1 = a_2 = 0$) entropia jest najmniejsza i równa się zero. S^{mix} w takim razie preferuje stany nieuporządkowane.

Druga część entropii to entropia upakowania. Można ją wyliczyć w ten sposób, że do pustej przestrzeni wstawiamy jedną drobinę. Potem dodajemy

drugą, trzecią aż do n -tej i wyliczamy na ile sposobów mogliśmy tego dokonać. Tok rozumowania jest następujący:

gdy drobin-prostopadłościanów jest już n , spróbujmy wstawić $n+1$. Drobiną zgodnie z założonym modelem składa się z X segmentów. Pierwszy z nich można wsadzić do przestrzeni na $M-nX$ sposobów (nX sześcianików jest zajętych przez inne drobin). Prawdopodobieństwo g_2^i , że obok w kierunku i jest wolne miejsce dla drugiego segmentu, jest równe stosunkowi ilości miejsc sprzyjających wsadzeniu ($M-nX-1 \approx M-nX$) do ilości miejsc wszystkich, sprzyjających i niesprzyjających wsadzeniu. Tych ostatnich jest następująca ilość: (i) nasz drugi segment przylega do pierwszego wybranego przez nas. Ma być położony w kierunku i . Jeżeli budujemy drobinę zawsze w jednym kierunku (np. zgodnie ze zwrotem i -tej osi), to możemy wpaść na miejsce zajęte przez początek innej cząstki o orientacji i . Miejsc tych jest tyle ile drobin typu i , czyli na_i ; (ii) równie dobrze możemy wpaść na segment innej cząstki o orientacji $j \neq i$. Tych możliwości jest $n(1-a_i)X$.

$$g_2^i = (M-nX)/(M-n(X-1)a_i). \quad (17)$$

W przybliżeniu można założyć, że ilość sposobów ułożenia wszystkich segmentów dla $n+1$ drobin jest równa (orientacja i):

$$(M-nX)(g_2^i)^{(X-1)}$$

a o dowolnej orientacji (średnia geometryczna):

$$(M-nX) \prod_i (g_2^i)^{(X-1)a_i}. \quad (18)$$

W ten sposób entropia upakowania N drobin będzie wynosić:

$$S^{\text{pack}} = k \ln \left\{ \prod_{n=1}^N (M-nX) \left[\frac{M-nX}{\prod_i (M-n(X-1)a_i)^{a_i}} \right]^{(X-1)} \frac{1}{N!} \right\}, \quad (19)$$

gdzie czynnik $1/N!$ wprowadza się ze względu na nierozróżnialność drobin. Wzór jest nieco trudny do przeanalizowania. Dlatego po zastosowaniu wzoru Stirlinga i przybliżeń typu:

$$\prod_{n=1}^N (M-na)^a \approx M!/(M-Na)!$$

otrzymuje się prostszą formułę:

$$S^{\text{pack}} \approx kN \frac{X}{f} \left\{ \sum_i \left[1 - \left(1 - \frac{1}{X} \right) f a_i \right] \ln \left[1 - \left(1 - \frac{1}{X} \right) f a_i \right] - \right. \\ \left. - (1-f) \ln(1-f) - \frac{f}{X} \ln \frac{f}{X} \right\}, \quad (20)$$

gdzie $f = X \cdot N/M$ jest bezwymiarową gęstością drobin. Całkowita entropia w przybliżeniu jest:

$$S = S^{\text{mix}} + S^{\text{pack}}. \quad (21)$$

Jeżeli chcemy, można oprócz entropii wprowadzić do naszego modelu w sposób nieco sztuczny, energię wewnętrzną odpowiadającą np. oddziaływaniom Van-der-Waalsa. Pozwoli to poprawić nieco wyniki.

Wracając jednak do entropii okazuje się, że w odróżnieniu od S^{mix} , S^{pack} jest większa dla orientacyjnie uporządkowanych stanów (gdy drobiny są kolinearne mniej przeszkadzają nowej i prawdopodobieństwo dopakowania jest największe czyli S^{pack} zwiększa się najbardziej). Badając własności matematyczne (16), (20) i (21) widać, że entropia jest maksymalna dla stanów, które mogą być albo izotropowe $a_i = 1/3$ ($i = 1, 2, 3$), albo anizotropowe, przy czym stany wysoce uporządkowane są łatwiej osiągnąć dla dużych gęstości i dla znacznie wydłużonych drobin. Przejście fazowe wyznaczone dzięki badaniu energii swobodnej okazuje się przejściem pierwszego rodzaju.

Próby uzgodnienia modelu z eksperymentem nie są zbyt udane. Model jest dosyć sztuczny i w dodatku nasze przybliżone szacowania S były przeprowadzone w sensie niejako średnim. Sam fakt liczenia absolutnie wszystkich wolnych miejsc, dla wyznaczenia prawdopodobieństw dopakowania nowych segmentów, jest nieuzasadniony. Np. parę drobin może otaczać jak ściany mały obszar przestrzeni, gdzie nie można już z braku miejsca wstawić nowej cząstki w całości. My jednak liczyliśmy wkład i od takich przypadków. Odpowiada to zaniedbania tzw. korelacji bliskiego zasięgu. Możliwość uniknięcia takiego błędu jest obecnie intensywnie badana. Niewątpliwie dałaby ona szansę znalezienia teorii półilościowej, co miałoby duże znaczenie nie tylko teoretyczne, ale i praktyczne.

5. Konkluzje

W taki mniej więcej sposób przedstawia się obecny stan wiedzy teoretycznej o fazie ciekłokrystalicznej. Zreferowane wyniki należały do najbardziej typowych i można dzięki nim wyrobić sobie pogląd na inne podobne podejścia wymienione w spisie literatury.

Jak widać, to, co zostało osiągnięte, nie jest opisem kompletnym i dokładnym. Po wprowadzeniu fenomenologicznych parametrów pewne modele są zupełnie dobre do opisu np. ciepła właściwego, stopnia uporządkowania czy też przejścia fazowego (ale już mniej dokładnie). Niestety, wiele innych zjawisk nie da się nimi opisać.

Niemniej jednak, dalsze udoskonalanie istniejących teorii może doprowadzić do pełnego opracowania istniejących obecnie wyników doświadczalnych dla prostych substancji, zwłaszcza nematycznych.

Natomiast, jeżeli idzie o podstawy teoretyczne, które pozwoliłyby zaatakować problemy fazy ciekłokrystalicznej dla skomplikowanych substancji np. biologicznych, to jak na razie nie ma danych wskazujących na to, że w najbliższym czasie zostaną wypracowane jakieś nowe podejścia adekwatne do tych właśnie zagadnień. Problemy te więc pozostaną prawdopodobnie na długo otwarte.

Na zakończenie autor pragnąłby gorąco podziękować panu Profesorowi dr J. Janikowi i dr K. Parlińskiemu za zasugerowanie niniejszego tematu i wiele cennych uwag.

Literatura

- [1] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **14a**, 882 (1959).
- [2] J. Raich *et al.*, *Chem. Phys. Letters*, **6**, 491 (1970).
- [3] T. Schultz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **14**, 147 (1971).
- [4] S. Chandrasekhar *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **8**, 45 (1969).
- [5] S. Chandrasekhar *et al.*, *Acta. Cryst.*, **A27**, 303 (1971).
- [6] M. Freiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **14**, 165 (1971).
- [7] K. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **13**, 137 (1971).
- [8] J. Kirkwood, E. Monroe, *J. Chem. Phys.*, **9**, 514 (1941).
- [9] G. Lasher, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4141 (1970).
- [10] R. Alben, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **13**, 193 (1971).
- [11] M. Cotter, D. Martire, *J. Chem. Phys.*, **52**, 1902 (1970).
- [12] M. Cotter, D. Martire, *J. Chem. Phys.*, **52**, 1909 (1970).
- [13] L. Runnels *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4219 (1970).
- [14] A. Wulf, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4512 (1971).
- [15] J. Hubbard *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **56**, 536 (1972).
- [16] L. Blum, A. Torruella, *J. Chem. Phys.*, **56**, 303 (1972).

A. Lösche

Wydział Fizyki
Uniwersytet K. Marksa
Lipsk

Rezonans magnetyczny w ciekłych kryształach *

Magnetic Resonance in Liquid Crystals

Abstract: The essential properties of liquid crystals, their structure, and applications are considered, as well as the possibility of using NMR and EPR to elucidate their microstructure and microdynamics. In particular, NMR methods of studying thermotropic liquid crystals are dealt with in detail.

1. Wstęp

Ciekłe kryształy i ich osobliwe własności znane są już od około 85 lat. Reinitzer zaobserwował w 1888 roku odmienne zachowanie się tych substancji w pobliżu punktu topnienia. Otto Lehmann stwierdził anizotropię optyczną w jednej z faz ciekłych i mówił o nich jako o płynnych lub żywych kryształach. W latach trzydziestych Gattermann, Vorländer, Weygand i inni otrzymali ciekłe kryształy. Głównymi przedstawicielami tej grupy materiałów były *p*-azoksyanizol i *p*-azoksyfenetol. W okresie aż do 1945 roku różne grupy, że wymienimy Zwetkoffa w Leningradzie, Kasta i Maiera w Halle, Franka i innych, dały podstawy do teoretycznego zrozumienia własności ciekłych kryształów, opierając się na badaniach własności dielektrycznych, magnetycznych i optycznych. Pierwsze badania NMR opublikowali w 1953 roku Moses, Jain i Spence. W latach od 1955 do 1958 Lippmann, Weber i Köhler prowadzili podobne badania współpracując z Maierem, Saupe i Englertem w Freiburgu.

Badania te weszły w nową fazę w 1966 roku, kiedy to odkryto nowe własności fizyczne ciekłych kryształów.

1. Stwierdzono, że prawie 10% wszystkich organicznych związków ma ciekłą fazę krystaliczną. Obecnie jest powszechnie znane, że faza ta występuje w wielu substancjach w zakresie temperatur od -50 do 200°C .

* Referat wygłoszony 6. 7. 1972 r. w Zakładzie Radiospektroskopii IF PAN w Poznaniu.

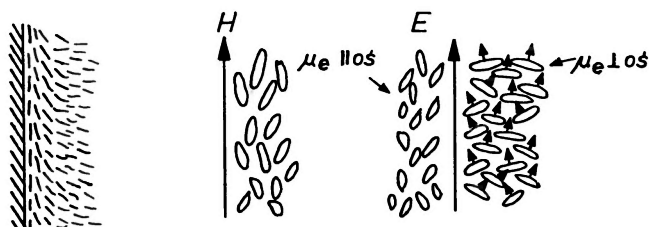
2. Okazało się, że te własności mają duże znaczenie jako elementy składowe modeli układów biologicznych i pomagają wyjaśnić niektóre fundamentalne zjawiska (strukturę cieczy, wymienne oddziaływania międzymolekularne).

W referacie omówione zostanie zachowanie się ciekłych kryształów i niektóre ich zastosowania. Następnie zostaną omówione możliwości zastosowania NMR i EPR do wyjaśnienia ich mikrostruktury i mikrodynamiki.

1. Niektóre uwagi o ciekłych kryształach

Rozróżnia się dwa rodzaje tych materiałów: 1. materiały termotropowe mające mezofazę w określonym zakresie temperatur; 2. materiały liotropowe wykazujące mezofazę przy określonym stosunku zmieszania z normalną cieczą izotropową (woda, benzen i podobne).

W obu wypadkach główną rolę odgrywają długie molekuly, tworzy się dalekie uporządkowanie w małych obszarach widocznych pod mikroskopem polaryzacyjnym. Te małe obszary można uporządkować w zewnętrznym polu



Orientacja molekuł
przy ścianie naczynia dzięki anizotropii magnetycznej i elektrycznej

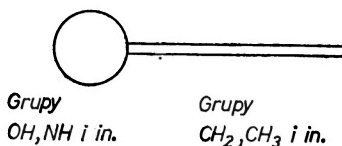
Rys. 1. Rodzaje orientacji molekuł w ciekłym kryształach

(E lub H) albo siłami przylegania (rys. 1) tak, że cała próbka ma cechy charakterystyczne dla monokryształu.

Molekuly liotropowe mają w ogólności hydrofilowy jeden koniec („głowę”) i hydrofobowy drugi koniec („ogon”), (rys. 2). W zależności od rodzaju i koncentracji rozpuszczalnika występuje różne uporządkowanie (rys. 3).

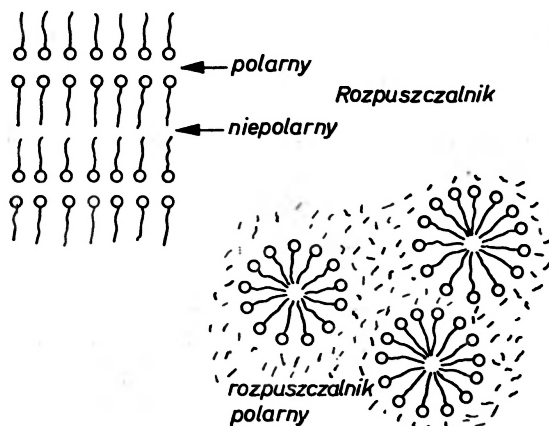
Molekuly termotropowe składają się z pierścieni aromatycznych, alifatycznych, a także z pierścieni heterocyklicznych, a na przeciwnych końcach

koniec hydrofilowy koniec hydrofobowy

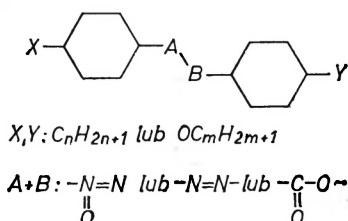


Rys. 2. Budowa molekuly liotropowej

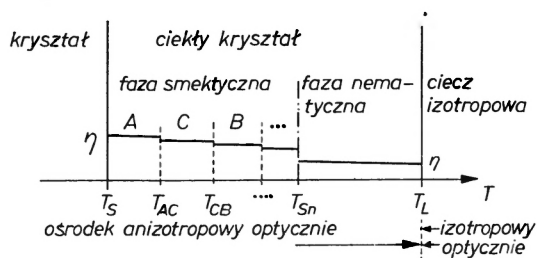
znajdują się najczęściej łańcuchy węglowodorowe. Typowym przedstawicielem ciekłych kryształów, którym zajmiemy się dalej, jest molekula przedstawiona na rys. 4. Rozróżnia się fazę smektyczną ciekłych kryształów (o dużej gęstości)



Rys. 3. Przykłady struktury w fazie liotropowej

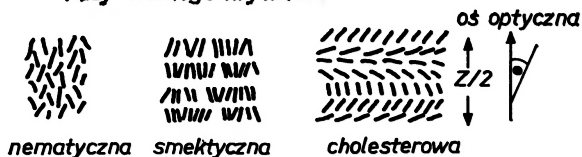


Rys. 4. Przykłady substancji liotropowej



Rys. 5. Schemat fazy krystaliczno-ciekłej

Fazy ciekłego kryształu



$$\text{Stopień uporządkowania } S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Rys. 6. Struktura fazy termotropowej

i fazę nematyczną (o małej gęstości), (rys. 5 i 6). Sackmann i Demus wydzieliли w fazie smektycznej fazy A, B, C, \dots różniące się stosunkiem składników mieszaniny w A, B, C, \dots , natomiast w obszarze nematycznym istnieje tylko jedna faza krystaliczno-ciekła. W celu scharakteryzowania stopnia uporządkowania ciekłego kryształu Zwetkoff wprowadził stopień orientacji

$$S = \frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\theta} - 1). \quad (1)$$

W fazach cholesterolowych występuje dodatkowa struktura śrubowa, która jest przyczyną aktywności optycznej.

Chociaż przedstawiony tutaj obraz jest poparty licznymi doświadczeniami i przewidywaniami teoretycznymi, to jednak mechanizmy molekularne w ciekłych kryształach są jeszcze mało zbadane. Innymi słowy, nie można na podstawie struktury chemicznej przewidzieć czy i w jakim zakresie temperatur dana substancja jest ciekłym kryształem. Można o tym wnioskować przez analogię z innymi znanymi przykładami.

Ponieważ orientację ciekłego kryształu można zmienić za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego lub magnetycznego, a przez to również ich anizotropię optyczną, zrozumiałe jest, że możliwe jest zastosowanie cienkich warstw jako przetworników elektrooptycznych w oscylografach i telewizorach kolorowych. Dotychczas jednak nie rozwiązano jeszcze wszystkich związanych z tym problemów. Osobliwe zjawisko rozpraszania dynamicznego znane już od kilku lat zastosowano do przedstawienia liter i cyfr. Cienka warstwa nematyczna (30 μ) ciekłego kryształu, która jest normalnie przezroczysta, po przyłożeniu pola elektrycznego (ok. 30 V) staje się silnie odbijająca. Ten fakt jeszcze całkowicie nie wyjaśniony, tłumaczony jest mechanizmem turbulencji wywołanym przez nośniki ładunków. Grubość warstwy ciekłego kryształu o strukturze spiralnej w cieczach cholesterolowych zależy od temperatury. W odbitym świetle takie warstwy zabarwiają się, przy czym barwa może być indykatorem temperatury. To jest szczególnie ważne do pomiaru temperatur powierzchni (także u ludzi).

Przejście od stanu krystaliczno-ciekłego do stanu ciekłego zachodzi w bardzo wąskim zakresie temperatur. Łatwo można zaobserwować związaną z tym zmianę anizotropii i może ona służyć jako wskaźnik promieniowania podczerwonego, ultradźwięków i mikrofal.

Rozcieńczone molekuly w fazie nematycznej lub smektycznej są orientowane przez siatkę macierzystą. Również reakcje chemiczne, takie jak np. polimeryzacja między tak zorientowanymi molekułami, prowadzą do otrzymania materiałów o innych własnościach. Tę orientację anizotropowych molekuł można badać za pomocą EPR, NMR, podczerwieni i innych technik spektroskopowych.

Membrany w biologii i inne części komórek mają strukturę, która jest podobna do struktury ciekłych kryształów. Jest więc zrozumiałe, że można uważać ciekłe kryształy jako substancje modelowe w badaniach układów biologicznych.

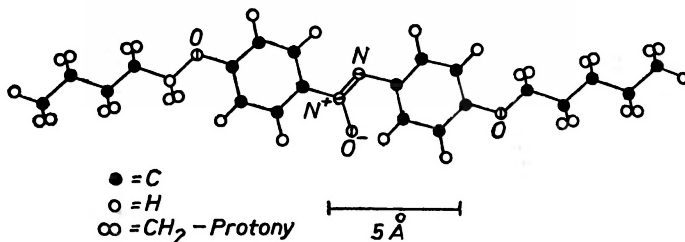
Przejścia fazowe stanowią ważną dziedzinę badań podstawowych. W ciekłych kryształach występują w dużym zakresie temperatur typowe zjawiska podobne do zjawiska spontanicznego uporządkowania znanego w ferroelektrykach.

Występują w nich również oddziaływania dalekiego zasięgu. Właśnie dlatego przeprowadzono u nas badania, których krótki przegląd chciałbym tutaj podać. Badania za pomocą NMR i EPR mogą dostarczyć następujących informacji:

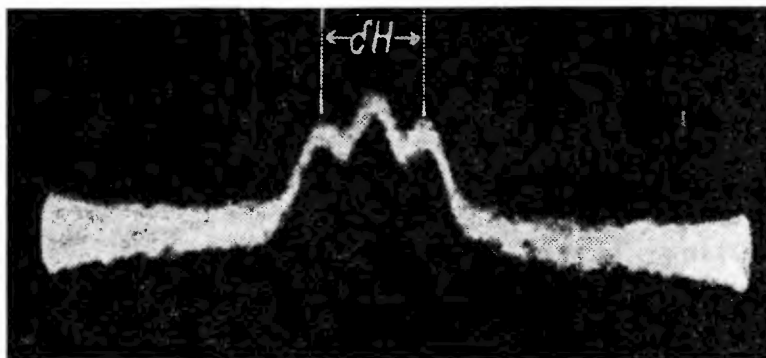
1. określenie za pomocą NMR, z analizy kształtu linii, stopnia uporządkowania ciekłego kryształu;
2. badanie procesów dynamicznych za pomocą spektroskopii relaksacyjnej NMR;
3. badanie za pomocą echa spinowego zjawisk transportu (samodyfuzji);
4. za pomocą EPR można badać tylko próbki domieszkowe. Takie układy występują w wypadku, gdy nie wykorzystano mezofazy jako zorientowanej matrycy, np. przy dynamicznym rozpraszaniu.

2. NMR w termotropowych ciekłych kryształach

W badaniach tych głównie wykorzystuje się NMR jąder ^1H , ^2D , ^{14}N i w szczególnym wypadku jąder ^{13}C . Ograniczymy się do materiałów o typie przedstawionym na rys. 4. Wszystkie pomiary zostały przeprowadzone w polu magne-



Rys. 7. Szkielet molekuly azoksy-fenol-di-*p-n*-amyloxyteru jako przykład badanych homologów



Rys. 8. Zdjęcie oscylograficzne rezonansowej linii absorpcyjnej w fazie krystaliczno-ciekłej dla *p*-azoksyanizolu (wg [1])

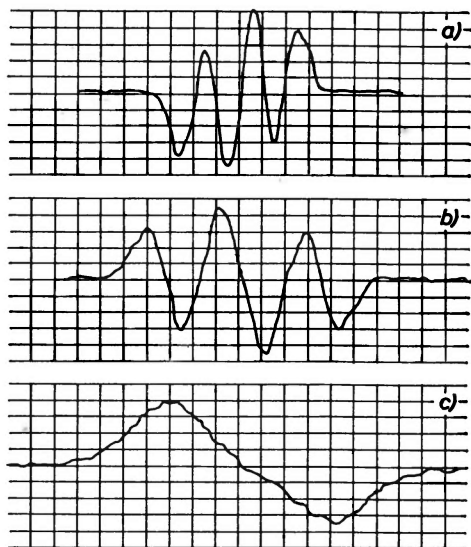
tycznym $H > 2$ kGs, kiedy występuje nasycenie $S(H) = \text{const}$ i stopień uporządkowania S zależy tylko od temperatury.

1. Stopień uporządkowania drobin i fragmentów drobinowych

Pierwsze szczegółowe badania zostały przeprowadzone w Lipsku przez Lippmanna i Webera [1] dla drobin przedstawionych na rys. 7. Już Spence, Moses i Jain [2] i inni pokazali, że można oczekiwać od drobin zorientowanych polem magnetycznym (na podstawie anizotropii podatności magnetycznej $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$) jednego dubletu od pary protonów w benzenie

$$H_{\text{lok}} = \pm a(3\cos^2\beta - 1), \quad (2)$$

($a = \frac{3}{2}\mu_p\gamma^{-3}$) i jednej bardziej lub mniej skomplikowanej linii centralnej od protonów łańcuchów alkilowych (rys. 8). Z wyrażień (1) i (2) wynika ścisły związek między obserwowanym rozszczepieniem linii $\delta H = 2H_{\text{lok}}$ i stopniem

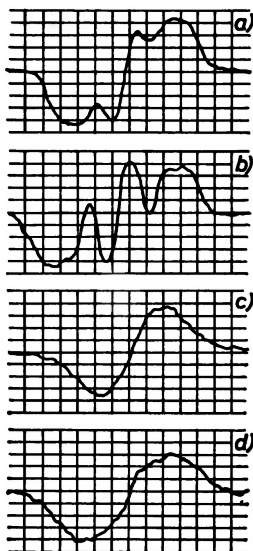


Rys. 9. Pochodna linii absorpcyjnej dla *p*-azoksyanizolu: a) faza nematyczna, $+136,0^{\circ}\text{C}$, $\overline{\Delta H^2} = 0,82 \text{ G}^2$; 1 jednostka na osi odciętej wynosi 0,59 G, b) nematyczna, ochłodzona, $+99,3^{\circ}\text{C}$, $\overline{\Delta H^2} = 2,08 \text{ G}^2$, 1 jednostka na osi odciętej wynosi 0,59 G, c) faza stała, $+30^{\circ}\text{C}$, $\overline{\Delta H^2} = 5,9 \text{ G}^2$, 1 jednostka na osi odciętej wynosi 0,94 G (wg [1])

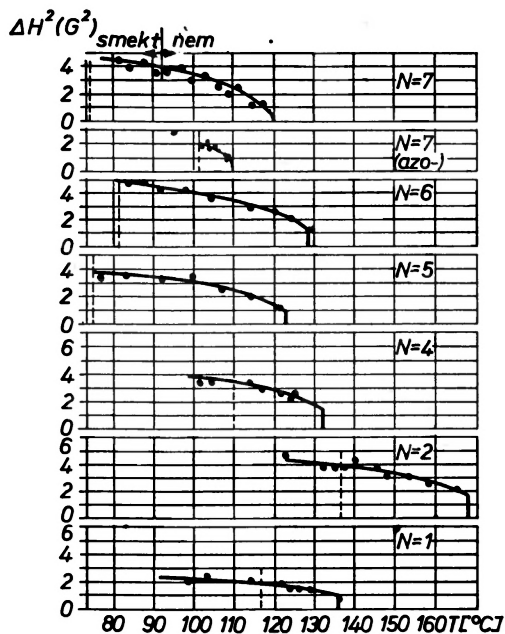
orientacji. Na podstawie rys. 9 można spodziewać się analogicznej do znalezionej dla parametru uporządkowania S zależności δH od temperatury. Gdy oś pierścienia benzenowego jest równoległa do długiej osi molekuly, wówczas można przyjąć $\beta = 0$ i z δH otrzymuje się po prostu S . W wypadku dokładniejszych rozważań należy uwzględnić funkcję rozkładu

$$\frac{dN}{N} = g(\Theta, T) \sin \Theta d\Theta, \quad (3)$$

od której zależy średnia wartość $\overline{\cos^2\Theta}$. Nie można określić dokładnie analitycznej postaci funkcji $g(\Theta, T)$, można jednak pokazać, że punkt ciężkości rozkładu dla małych wartości Θ mało zależy od funkcji rozkładu $g(\Theta, T)$.



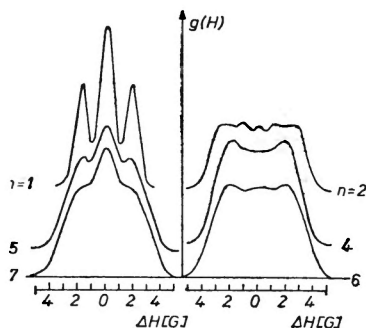
Rys. 10. Pochodna krzywej absorpcyjnej dla azoksy-fenol-di-*p-n*-amyleteru: a) faza nematyczna, $+122,0^{\circ}\text{C}$, $\overline{\Delta H^2} = 1,23 \text{ G}^2$; 1 jednostka na osi odciętej wynosi $0,58 \text{ G}$; b) nematyczna $+75,0^{\circ}\text{C}$, $\overline{\Delta H^2} = 3,89 \text{ G}^2$; 1 jednostka na osi odciętej wynosi $0,94 \text{ G}$; c) stan pośredni (rodzaj wosku) $+62,5^{\circ}\text{C}$, $\overline{\Delta H^2} = 2,64 \text{ G}^2$, 1 jednostka na osi odciętej wynosi $0,94 \text{ G}$; d) faza stała $+59,7^{\circ}\text{C}$, $\overline{\Delta H^2} = 16,8 \text{ G}^2$, 1 jednostka na osi odciętej wynosi $2,06 \text{ G}$ (wg [1])



Rys. 11. Zależność temperaturowa średniego drugiego momentu $\overline{\Delta H^2}$ w zakresie krystaliczno-ciekłym dla badanych homologów *p*-azoksyanizolu. N oznacza liczbę atomów węgla w łańcuchu alkoksy. Pionowe linie przerywane oznaczają punkt topnienia (wg [1])

Dla długich łańcuchów trudniejsze jest rozdzielenie składowych środkowych i bocznych oraz określenie kształtu linii, co widać wyraźnie na rys. 10.

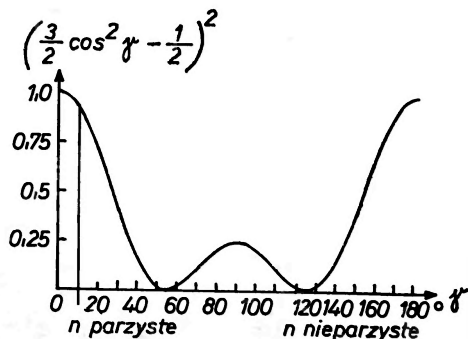
Systematyczne badania kształtu linii i jej drugiego momentu wykonane przez Webera [3] pokazują, że istnieje ścisła zależność obszaru nematycznego od liczby atomów węgla w łańcuchach (rys. 11 i 12). Dla węglowodorów mających w łańcuchach parzystą ilość atomów węgla temperatura przejścia jest w danym wypadku wyższa niż dla sąsiednich węglowodorów składających się z niepa-



Rys. 12. Kształt linii $g(H)$ jako funkcja $\Delta H = H - H_0$ dla wiązań szeregu homologów azoksyfenol-di-*p-n*-alkyleteru; n — liczba atomów C w jednym łańcuchu alkoksy (wg [3])

rzystej liczby atomów węgla. Ogólnie mówiąc, z wzrostem długości łańcuchów obniża się punkt topnienia. Dla nieparzystej liczby atomów węgla w łańcuchu obserwuje się linię NMR częściowo rozdzieloną wąską linią środkową, natomiast dla parzystej liczby atomów węgla linia środkowa jest szeroka i pojedyncza.

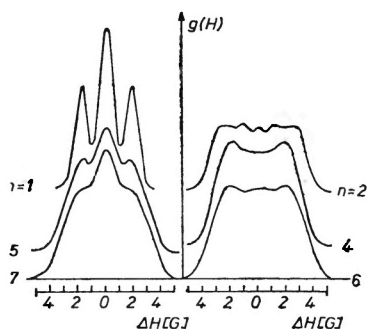
Próby ilościowego wyjaśnienia widm NMR prowadzą do następujących wniosków: z oceny pól lokalnych w oparciu o znane odległości wodorów (w benzynie — 2,45 Å, w grupie CH_2 — 1,79 Å) wynika, że w danym wypadku należy brać pod uwagę tylko sąsiednie atomy wodoru. Dla dubletu pochodzącego od protonów benzenu maksymalne rozszczepienie wynosi 5,56 G, jednak dla łańcuchów alifatycznych jest ono większe niż zostało zaobserwowane. Wynika stąd, że te łańcuchy rotują względnie oscylują, co powoduje zwięzienie linii. Gdyby oś rotacji była nachylona do zewnętrznego pola magnetycznego pod



Rys. 13. Współczynnik redukcji $\left(\frac{3}{2} \cos^2 \gamma - \frac{1}{2}\right)^2$

Dla długich łańcuchów trudniejsze jest rozdzielenie składowych środkowych i bocznych oraz określenie kształtu linii, co widać wyraźnie na rys. 10.

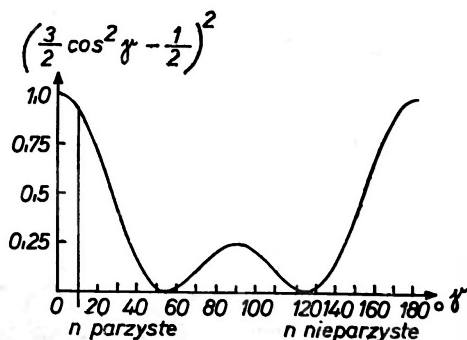
Systematyczne badania kształtu linii i jej drugiego momentu wykonane przez Webera [3] pokazują, że istnieje ścisła zależność obszaru nematycznego od liczby atomów węgla w łańcuchach (rys. 11 i 12). Dla węglowodorów mających w łańcuchach parzystą ilość atomów węgla temperatura przejścia jest w danym wypadku wyższa niż dla sąsiednich węglowodorów składających się z niepa-



Rys. 12. Kształt linii $g(H)$ jako funkcja $\Delta H = H - H_0$ dla wiązań szeregu homologów azoksyfenol-di-*p-n*-alkyleteru; n — liczba atomów C w jednym łańcuchu alkoksy (wg [3])

rzystej liczby atomów węgla. Ogólnie mówiąc, z wzrostem długości łańcuchów obniża się punkt topnienia. Dla nieparzystej liczby atomów węgla w łańcuchu obserwuje się linię NMR częściowo rozdzieloną wąską linią środkową, natomiast dla parzystej liczby atomów węgla linia środkowa jest szeroka i pojedyncza.

Próby ilościowego wyjaśnienia widm NMR prowadzą do następujących wniosków: z oceny pól lokalnych w oparciu o znane odległości wodorów (w benzenie — 2,45 Å, w grupie CH_2 — 1,79 Å) wynika, że w danym wypadku należy brać pod uwagę tylko sąsiednie atomy wodoru. Dla dubletu pochodzącego od protonów benzenu maksymalne rozszczepienie wynosi 5,56 G, jednak dla łańcuchów alifatycznych jest ono większe niż zostało zaobserwowane. Wynika stąd, że te łańcuchy rotują względnie oscylują, co powoduje zwężenie linii. Gdyby oś rotacji była nachylona do zewnętrznego pola magnetycznego pod



Rys. 13. Współczynnik redukcji $(\frac{3}{2} \cos^2 \gamma - \frac{1}{2})^2$

kątem γ i para protonów tworzyła kąt δ z osią rotacji, wówczas

$$H_{\text{lok}} = \pm a(3\cos^2\delta - 1) \cdot \frac{1}{2}(3\cos^2\gamma - 1). \quad (4)$$

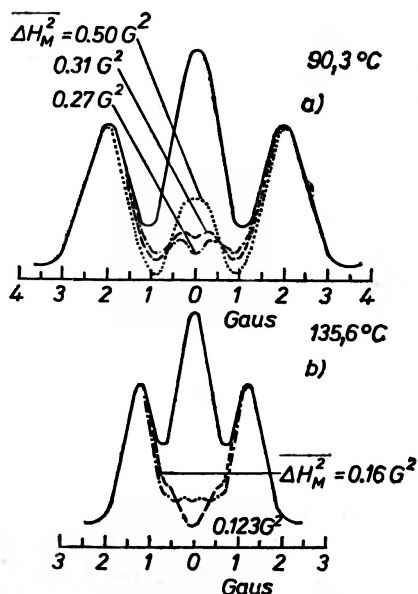
W ten sam sposób zmienia się również drugi moment linii. Współczynnik redukcji $\frac{1}{2}(3\cos^2\gamma - 1)$ zależy więc od orientacji osi rotacji w polu magnetycznym. Prosta analiza struktury pokazuje, że przy założeniu wydłużonego kształtu molekuly dla nieparzystej liczby atomów węgla mamy $\gamma \simeq 118^\circ$, podczas gdy dla parzystej $\gamma \simeq 10^\circ$. Wynikłe z tego współczynniki redukcji (rys. 13) wyjaśniają jakościowo różną strukturę środkowych składowych linii NMR dla węglowodorów parzystych i nieparzystych.

Dokładniejsza analiza kształtu linii możliwa jest tylko dla PAA*. Jeżeli przyjmuje się dla wąskiej składowej linii kształt Gaussa

$$g_M(H) = A \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta H_M^2}} \exp\left(-\frac{(H-H_0)^2}{2\Delta H_M^2}\right) \quad (5)$$

unormuje się tę linię

$$\frac{\int g_B(H) dH}{\int g_M(H) dH} = \frac{N_B}{N_M} \quad (6)$$



Rys. 14. Doświadczalnie znalezione kształty linii dla jądrowego rezonansu protonowego dla *p*-azoksy-anizolu i różnicowa krzywa $g_B(H)$ otrzymana przez odjęcie środkowej składowej przybliżonej krzywą Gaussa dla różnych wartości ΔH_M^2 , a) dla temperatury $T = +90,3^\circ\text{C}$, b) $T = +135,6^\circ\text{C}$ (wg [4])

* Skrót od Para-Azoksy-Anizol.

Analiza tej struktury prowadzi do następujących wniosków:

1. rozszczępienie dubletu pochodzi od dwóch różnie zorientowanych pierścieni benzenowych w molekułę,

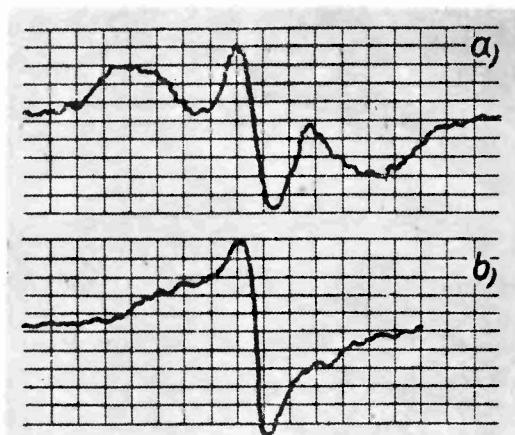
2. wąska składowa środkowej linii pochodzi od grupy CH_3 „nieparzystych łańcuchów węglowodorów”, natomiast szeroka linia od rotujących grup CH_2 ,

3. grupy CH_2 leżące najbliżej pierścieni benzenowych są mniej ruchliwe i prowadzą do szerokiego tła nakładającego się na całą linię.

Te przypuszczenia wynikają stąd, że rozszczępienie dubletu było największe dla drobin z największą różnicą n i m (rys. 18). Zależność kątowna widma NMR dla fazy nematycznej zamrożonej w polu magnetycznym wskazuje, że grupy CH_2 w polu magnetycznym zwykle są zorientowane prostopadłe do długiej osi drobin i w stanie krystalicznym zachowują swoją ruchliwość, która prowadzi do zwięzania linii.

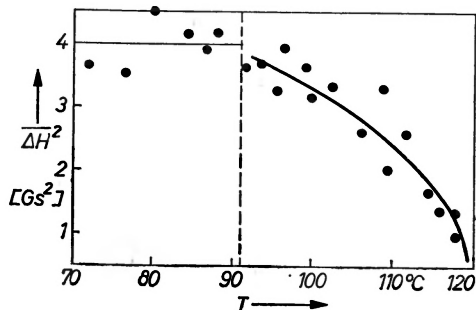
W sposób schematyczny położenie segmentów drobin przedstawione jest na rys. 19. Obecnie nie można jeszcze stwierdzić czy kąty B_1B_2 są stałe, czy też szybko się zmieniają, ponieważ obydwie wypadki są teoretycznie możliwe.

Byłoby interesujące zbadanie anizotropii względnie zależności kątownej widma NMR w fazie ciekłego kryształu. W obszarze smektycznym nie ma żadnych trudności. Próbkę smektyczną można obracać w polu magnetycznym i nawet po czasie 36 h nie zaobserwowano w polu magnetycznym żadnej re-

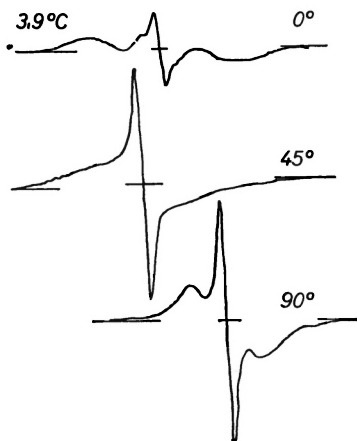


Rys. 20. Pochodna sygnału absorpcyjnego w fazie smektycznej dla azoksy-fenol-di-*p-n*-hepty eteru w $+80,1^\circ\text{C}$. Kierunek uprzywilejowany: a) równoległy ($\Delta H^2 = 4,5 \text{ G}^2$); b) prostopadły ($\Delta H^2 = 1,8 \text{ G}^2$) do kierunku pola magnetycznego H_0 , 1 jednostka na osi odciętej wynosi $0,74 \text{ G}$ (wg [1])

orientacji (rys. 20). Wynikiem tej sztywności jest względnie duży, prawie niezależny od temperatury stopień uporządkowania (rys. 21). W nieobecności fazy smektycznej można spróbować zamrozić fazę nematyczną w polu magnetycznym. To udaje się w omawianej mieszaninie. Zależność kątowna widma NMR (rys. 22) potwierdza, jak już wspomniano, hipotezę o jej strukturze. Po obrocie



Rys. 21. Moment $\overline{\Delta H^2}$ w funkcji temperatury dla azoksyfenol-heptyteru (wg [6])



Rys. 22. Zależność kątowna widma NMR dla mieszaniny V w stanie zamrożonym

próbki o kąt 90° rozszczepienie w dublecie jest o połowę mniejsze niż wynika to z wyrażenia (2) przy założeniu, że oś proton-proton jest równoległa do kierunku H . Ten sposób postępowania nie zawsze jest możliwy, gdyż występuje nie dające się uniknąć oziębienie. Gdy faza nematyczna skrzepnie, wówczas wyzwala się nagle energia swobodna dezorientacji próbki i badanie zależności kątowej nie daje żadnych wyników.

Istnieje możliwość, aby za pomocą dodatkowego pola elektrycznego spróbować wychylić oś molekuly z położenia równoległego do pola magnetycznego. Orientacja molekuly w obu polach jest jeszcze bardziej problematyczna: można zaobserwować wprawdzie odchylenie, jednak nie można mierzyć dokładnie zależności kątowej.

Inna metoda badania uporządkowania ciekłego kryształu za pomocą NMR została opisana przez Lippmanna [7]. Obracając monokryształ w polu magnetycznym obserwuje się widmo NMR, które odpowiada średniej wartości orientacji przy obrocie. Moment tarcia

$$M_r = \eta C \Omega \quad (7)$$

(η — lepkość, C — stała zależna od kształtu, Ω — prędkość kątowna) powoduje unoszenie kompleksów molekularnych występujących w fazie nematycznej. Dla kryształów ciekłych można by otrzymać podobne rezultaty jak dla kryształów, gdyby molekuly nie były stale orientowane równoległe do pola magnetycznego pod działaniem momentu siły

$$M_{\text{or}} = \frac{1}{2}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})H_0^2 \cdot V \cdot \sin 2\Theta \quad (8)$$

(V — objętość kompleksu). Przy pewnej wartości krytycznej Ω_{kr} , która wynika z równości (7) i (8), rozpoczyna się zjawisko zważania się linii. Ta częstotliwość wynosi

$$\Omega_{\text{kr}} = \frac{(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})H_0^2 V}{2\eta C}, \quad (9)$$

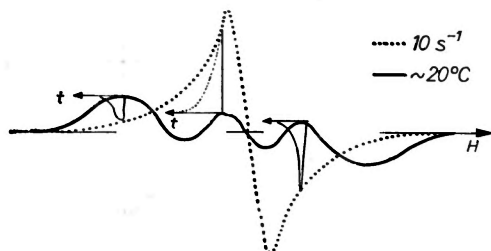
Tę częstotliwość można łatwo wyznaczyć: stwierdzono, że w polu 5650 G dla PAA $\Omega_{\text{kr}} = 27,5 \text{ s}^{-1}$ w temperaturze 117°C, $\Omega_{\text{kr}} = 41 \text{ s}^{-1}$ w 131°C. Zwetkoff w badaniu zjawiska reorientacji wykorzystał efekt odwrotny. Badał on moment obrotowy w próbce, która znajdowała się w obrotowym polu magnetycznym. Otrzymał on dla 3250G $\Omega_{\text{kr}} = 7,8 \text{ s}^{-1}$ lub $\Omega_{\text{kr}} = 11,3 \text{ s}^{-1}$, co się dobrze zgadzało z wynikami Lippmanna.

Przy podobnej względnie wolnej orientacji molekularnej zastosowaliśmy inną metodę postępowania. Gdy próbkę obrócimy o 90° w spektrometrze NMR pracującym z falą ciągłą w czasie krótszym od okresu badanej reorientacji

$$\tau \ll \frac{1}{\Omega_{\text{kr}}}, \quad (10)$$

to rozszczepienie początkowe będzie miało wartość odpowiadającą próbce obróconej o 90°, które będzie ulegać zmianie od wartości początkowej odpowiadającej 0°, ze stałą czasową $T_{\text{or}} = 1/\Omega_{\text{kr}}$. Powtarzając te 90°-obroty regularnie podczas analizowania zróżniczkowanego sygnału otrzymuje się równocześnie sygnał od normalnie zorientowanej i o 90° obróconej próbki nematycznej. Metodę tę ilustruje rys. 23. W zasadzie można badać i inne orientacje.

W międzyczasie metoda ta znalazła potwierdzenie w badaniach swobodnej precesji i bardzo dobrze nadaje się do badania relaksacji całych agregatów



Rys. 23. Badanie anizotropii i czasu ustalania w fazie nematycznej za pomocą zmiany struktury widma NMR

molekularnych [8] występujących w ciekłych kryształach. Te pomiary klasycznymi metodami NMR zostały poszerzone przez badania T_1 , T_{1D} i T_{1e} w celu wykazania istnienia tzw. „miękkich modów”. Trudność leży w tym, że w ogólności mamy tylko do dyspozycji wąski zakres temperatur. Jest wprawdzie możliwe otrzymanie jakościowych relacji o zależności od natężenia pola, ilościowe określenie czasów korelacji jest jednak niemożliwe.

Badania EPR są możliwe tylko w zasadzie dla próbek, które są domieszkowane rodnikami albo pierwiastkami przejściowymi. Obserwowaliśmy sygnały w substancji przedstawionej na rys. 4, która była domieszkowana tetracjanoetylenem i których natężenie wzrastało po przyłożeniu pola elektrycznego. Dotyczy to kompleksów z „przeniesieniem ładunków”, które będą badane później.

W powyższym referacie przedstawiono tylko mały zakres możliwych badań, który wynika z naszych własnych zainteresowań. Pojawia się szereg nowych wyników doświadczalnych, które wzbogacają wiedzę o budowie i zachowaniu się mezafaz.

Dziękuję Pani Dietze za wykonanie licznych pomiarów.

Tłumaczyła Stefania Gierszal

Literatura

- [1] H. Lippmann, K. H. Weber, *Ann. Phys.*, 6 20, 265–279 (1957).
- [2] R. D. Spence, H. A. Moses, P. L. Jain, *J. Chem. Phys.*, 21, 380 (1953).
- [3] K. H. Weber, *Ann. Phys.*, 7, 3, 1 (1958).
- [4] H. Lippmann, *Ann. Phys.*, 7, 2, 287 (1958).
- [5] Cabane, Clark, *Phys., Rev., Letters*, (25), 91 (1970).
- [6] K. H. Weber, *Z. Naturforsch.*, 14, 115 (1959).
- [7] H. Lippmann, *Ann. Phys.*, 1, 159 (1958).
- [8] Bliższe dane patrz w artykule zbiorczym A. Lösche, wygłoszonym na XVII Kongresie Amper, Turku 1972.

Jerzy Bartke

Instytut Fizyki Jądrowej
Zakład Fizyki Wysokich Energii
Kraków

Eksperymenty z jądrami cięższymi od wodoru przyspieszonymi do bardzo wysokich energii

Experiments with Nuclei Heavier than Hydrogen Accelerated to Several GeV

Abstract: A review is given of the acceleration techniques employed for nuclei heavier than hydrogen. First experiments using such ions in the GeV energy region are described. Possible applications of high energy heavy ions are discussed.

1. Wstęp

W ubiegłym roku grupa fizyków z Laboratorium Wysokich Energii Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych w Dubnej zaobserwowała, że w zderzeniu deuteronów o energii kilku GeV z jądrami miedzi są czasem produkowane mezony π o energii znacznie przekraczającej połowę energii kinetycznej padających deuteronów [1]. Publikacja ta wywołała żywe zainteresowanie, ponieważ przedstawiała odkrycie nieznanego dotychczas *kolektywnego* mechanizmu produkcji cząstek w zderzeniach wysokich energii. Efektu tego można było się spodziewać, brak było jednak bezpośredniej ewidencji jego istnienia i oceny jego prawdopodobieństwa. W badaniach kosmicznych obserwuje się co prawda zderzania cięższych jąder z jądrami emulsji, specyfika tych badań nie pozwala jednak na oddzielenie oddziaływań kolektywnych (wielonukleonowych) od nakładających się na siebie wielu oddziaływań elementarnych nukleon–nukleon i dodatkowego jeszcze procesu kaskady wewnątrzjądrowej.

W przypadku eksperymentu wykonanego w Dubnej interpretacja jest jednoznaczna. Jeżeli w wyniku zderzania deuteronu o energii np. 8 GeV ze spoczywającym jądrem tarczy powstaje pion o energii np. 6 GeV, to oba nukleony tworzące deuteron musiały „współdziałać” w tym procesie (w przeciwnym razie energia wyprodukowanego pionu wynosiłaby co najwyżej połowę z 8 GeV czyli 4 GeV). Co więcej, okazało się, że prawdopodobieństwo takiego procesu jest

stosunkowo duże. Dokładniejszy opis powyższego eksperymentu podany będzie niżej, rozpoczniemy jednak od omówienia metod przyspieszania jąder cięższych od wodoru.

2. Metody przyspieszania jąder cięższych od wodoru

Wszystkie rodzaje akceleratorów cząstek ciężkich (akceleratory liniowe, cyklotrony i synchrotrony) są w zasadzie zdolne przyspieszać jony o różnych masach. Zmiana rodzaju jonu wymaga oczywiście zastosowania odpowiedniego źródła jonów. Dla akceleratorów cyklicznych konieczna jest zmiana częstości napięcia przyspieszającego, a dla akceleratorów realizujących przyspieszanie cząstek w kilku etapach — bardziej złożone przeprogramowanie reżimu pracy akceleratora.

Przyspieszanie do energii kilku MeV na nukleon

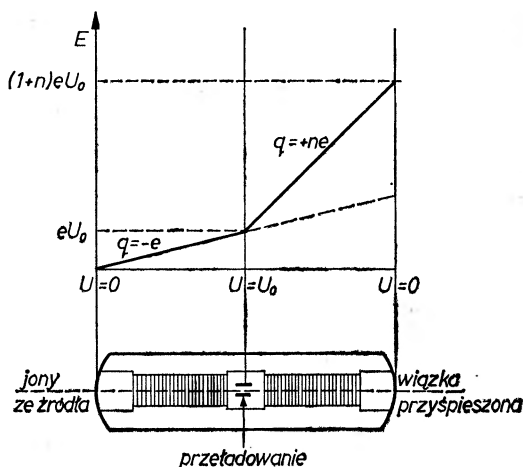
Najprostsza sytuacja występuje dla liniowych akceleratorów elektrostatycznych — tutaj dla przyspieszenia jąder dowolnego rodzaju należy jedynie wprowadzić do akceleratora jony danego pierwiastka. W pojedynczym akceleratorze elektrostatycznym o napięciu U jon o ładunku ne uzyska energię

$$E = neU.$$

W akceleratorze tandemowym, gdzie przyspiesza się w pierwszej połowie akceleratora pojedynczo naładowane jony ujemne, a następnie dokonuje się zmiany ich ładunku na wielokrotny dodatni, ne , uzyskuje się energię

$$E = (1 + n)eU.$$

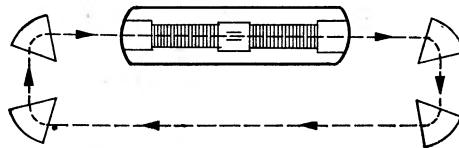
Rys. 1 przedstawia proces przyspieszania jąder w akceleratorze tandemowym.



Rys. 1. Przebieg przyspieszania jonów w tandemowym akceleratorze elektrostatycznym

Dla lekkich pierwiastków ($Z < 10$) można uzyskać stopień jonizacji równy ich liczbie porządkowej, a ponieważ dla najbardziej rozpowszechnionych izotopów tych pierwiastków liczba porządkowa równa jest połowie liczby masowej, $Z = A/2$, więc energia na nukleon uzyskiwana przy przyspieszeniu tych jąder w akceleratorze liniowym jest równa połowie energii, jaką mogą uzyskać protony w tym samym akceleratorze. Dla cięższych jąder nie da się uzyskać tak wysokiego stopnia jonizacji, $n < Z$, a także $Z < A/2$, stąd energie na nukleon są znacznie niższe. Maksymalne napięcia wytwarzane przez generatory elektrostatyczne dochodzą do 10 MV.

Próby przyspieszania jąder ciężkich przy pomocy akceleratorów tandemowych podejmowane są w wielu laboratoriach. Uzyskano już np. jony bromu o energii 160 MeV, czyli ok. 2 MeV/nukleon, jony uranu o energii 250 MeV, czyli ok. 1 MeV/nukleon (dane wg [2]). Wyższe energie zostaną na pewno wkrótce osiągnięte, tym bardziej, że akceleratory tandemowe można ustawiać w zespoły jeden za drugim. Projekty takie są rozważane w USA i w NRF. Np. zespół dwóch akceleratorów tandemowych dostarczających napięcia 15–20 MV każdy powinien zapewnić przyspieszenie 50-krotnie zjonizowanego uranu do energii ok. 1,5 GeV/jądro czyli ok. 6 MeV/nukleon. Innym możliwym rozwiązaniem jest zastosowanie recyrkulacji wiązki i przyspieszanie jej kilkakrotnie w tym samym akceleratorze tandemowym. Rys. 2 wyjaśnia zasadę tego projektu. Wiązka przyspieszonych jonów byłaby odchylona magnetycznie o kąt 180° , prowadzona specjalnym kanałem próżniowym na zewnątrz akceleratora i następnie skierowana z powrotem do rury przyspieszającej.



Rys. 2. Projekt recyrkulacji wiązki w akceleratorze tandemowym w celu uzyskania wielokrotnego przyspieszenia

Instalacje wysokonapięciowe innych typów (kaskadowe, transformatorowe) nie dostarczają dotychczas tak wysokich napięć jak generatory elektrostatyczne (do ok. 4 MV).

Na specjalną uwagę zasługuje akcelerator liniowy wysokiej częstotliwości **HILAC**¹ zbudowany w roku 1958 w Berkeley w Stanach Zjednoczonych ze specjalnym przeznaczeniem do przyspieszania ciężkich jonów — od berylu ($A = 9$) do argonu ($A = 40$). Akcelerator ten, o całkowitej długości 32 m, składał się z dwóch sekcji przyspieszających. Jony naładowane najczęściej trzykrotnie i przyspieszone elektrostatycznie do energii 0,5 MeV uzyskiwały w pierwszej sekcji wysokiej częstotliwości energię ok. 1 MeV/nukleon. Jony te przecinały następnie poprzecznie skierowany strumień par rtęci i stopień ich jonizacji wzrastał. Wieloładunkowe

¹ Skrót od: Heavy Ion Linear Accelerator.

jony ulegały przyspieszeniu w drugiej sekcji wysokiej częstości do energii końcowej ok. 10 MeV/nukleon. Energia ta wystarcza do przezwyciężenia bariery kulombowskiej ciężkich jąder. Przy pomocy akceleratora HILAC odkryto w latach 1967–70 pierwiastki transuranowe $Z = 102, 103$ i 105 (reakcje: Cm + C, Cf + B, Cf + N).

Akcelerator HILAC został w ostatnich latach znacznie ulepszony i nosi obecnie nazwę Super-HILAC. Jest on zdolny przyspieszać jony dowolnych pierwiastków. Zaprojektowano możliwość zmiany energii jonów w granicach od 2,5 do 8,5 MeV/nukleon, a natężenie wiązki ma wynosić od ok. 10^{16} na sekundę dla pierwiastków lekkich do ok. 10^{11} na sekundę dla pierwiastków najcięższych. Wśród pierwszych eksperymentów przewidziane jest bombardowanie uranu jonami uranu z celem poszukiwania pierwiastka $Z = 114$ [3]. Teoria przewiduje, że w okolicy $Z = 114$ powinny pojawić się jądra względnie trwałe (tzw. „wyspa stabilności”).

Drugą grupę akceleratorów wykorzystywanych do przyspieszania ciężkich jonów stanowią cyklotrony. W cyklotronach klasycznych maksymalna osiągnięta energia przyspieszanych jonów związana jest z psuciem się synchronizacji ich ruchu w stosunku do zmian napięcia przyspieszającego. Częstość obiegu cząstek w polu magnetycznym, zwana częstością cyklotronową

$$f = \frac{1}{2\pi} \frac{q}{M} B$$

maleje ze wzrostem energii cząstki na skutek relatywistycznego wzrostu jej masy, M . Wynika stąd, że przy przyspieszaniu różnego rodzaju jonów w cyklotronie istotną rolę odgrywa energia przypadająca na nukleon, ponieważ ona właśnie określa względny przyrost masy. Zmiana częstości obiegu wiązki nie może przekroczyć ok. 1%. W praktyce duże cyklotrony klasyczne mogą więc przyspieszyć protony do energii ok. 10 MeV, deuterony do 20 MeV, jądra helu do 40 MeV, itd.²

Ta granica energii może być przekroczona w tzw. cyklotronach relatywistycznych (izochronicznych), które, podobnie jak cyklotrony klasyczne, są już produkowane seryjnie przez niektóre firmy i rozpowszechniają się ostatnio coraz bardziej. Przykładowo cyklotron izochroniczny instytutu w Karlsruhe (NRF) dostarcza deuteronów i cząstek α o energiach odpowiednio 50 MeV i 100 MeV czyli 25 MeV/nukleon. Jest to stosunkowo niewielki cyklotron o średnicy nabiegunków 2,25 m i 300-tonowym elektromagnesie [2]. Większe akceleratory tego typu powinny pozwolić na uzyskanie energii kilkuset MeV na nukleon. Energie tego rzędu można oczywiście także uzyskać przy pomocy synchrociklotronów (cyklotrony ze zmienną częstością), są to jednak urządzenia znacznie kosztowniejsze i dające małe natężenia wiązek. Na 184-calowym

² Cyklotron U-120 zainstalowany w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie dostarcza deuteronów o energii ok. 13 MeV i cząstek alfa o energii ok. 28 MeV.

(4,67 m) synchrociklotronie w Berkeley przyspieszono jądra helu do energii 910 MeV.

Olbrzymia większość zainstalowanych obecnie lub projektowanych cyklotronów wykorzystywana jest wyłącznie do przyspieszania najlżejszych jąder — protonów, deuteronów i cząstek alfa. Systematyczny program przyspieszania cięższych jąder i badania wywoływanych przez nie reakcji realizowany jest w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej. Laboratorium Reakcji Jądrowych tego instytutu dysponuje dwoma dużymi cyklotronami: U-200 (izochroniczny) i U-300 (klasyczny). Cyklotrony te są wykorzystywane od wielu lat do przyspieszania ciężkich jonów. Ostatnio doniesiono o sprzężeniu obu cyklotronów w układ „tandem” i przyspieszeniu jonów ksenonu do energii ok. 7 MeV/nukleon [4]. Jony $^{136}\text{Xe}^{8+}$ i $^{136}\text{Xe}^{9+}$ są przyspieszane w cyklotronie U-300 do energii (0,9–1,1) MeV/nukleon i następnie kierowane do cyklotronu U-200. Wchodząc do tego cyklotronu jony natrafiają na cienką folię aluminiową spełniającą rolę „strippera” i zostają „obdarte” z dalszych elektronów. Otrzymuje się jony z ładunkiem od +23e do +30e, przy czym najwięcej jest jonów z ładunkiem +26e i +27e. W procesie przyspieszania w cyklotronie U-200 jony te uzyskują energię 5–7 MeV/nukleon (najwyższa energia dla jonów $^{136}\text{Xe}^{80+}$). Otrzymane natężenia wynoszą 10^8 – 10^9 jonów/s, w zależności od stopnia jonizacji.

Interesujące będzie może wspomnieć w tym miejscu, że pierwsze przyspieszenie cięższych jąder zostało dokonane w 1940 r. przez L. Alvareza przy pomocy cyklotronu. Udało się wtedy przyspieszyć węgiel $^{12}\text{C}^{6+}$ do energii 50 MeV, natężenie wiązki wynosiło jednak zaledwie 10 jonów/s [2].

Przyspieszanie do energii kilku GeV na nukleon

Przekroczenie granicy energii 1 GeV umożliwił synchrotron protonowy i ten właśnie typ akceleratora może być zastosowany do przyspieszania ciężkich jonów. Prace na ten temat zainicjowano w Dubnej, gdzie w roku 1968 powstał projekt przyspieszenia deuteronów i cząstek alfa na synchrofazotronie Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych [5]. Autorzy musieli tu rozwiązać szereg trudności, bowiem projekt, aby był realny, nie mógł wymagać poważniejszych przeróbek istniejącego akceleratora.

Synchrotron ZIBJ jest synchrotronem protonowym o słabym ogniskowaniu, oddanym do eksploatacji w roku 1957. Protony przyspieszone wstępnie do energii 0,57 MeV są z kolei przyspieszane w akceleratorze liniowym wysokiej częstości do energii 9,4 MeV i następnie wprowadzane do pierścieniowej komory synchrotronu. Przyspieszanie w synchrotronie odbywa się na orbicie o stałym promieniu, przy wzrastającym polu magnetycznym. Częstość napięcia przyspieszającego musi przy tym wzrastać zgodnie ze wzrostem prędkości cząstek:

$$f = kf_{\infty}\beta,$$

k przedstawia tutaj tzw. krotność przyspieszenia ($k = 1$ dla przyspieszania częstością podstawową, $k = 2$ dla przyspieszania pierwszą harmoniczną, itd.);

f_∞ jest graniczną częstotliwością obiegu cząstki relatywistycznej po orbicie synchrotronu; β — aktualną prędkością cząstki. Częstota graniczna dana jest wzorem

$$f_\infty = \frac{c}{2\pi R + L}$$

gdzie c — prędkość światła, R — promień orbity stabilnej ($R = 28$ m), L — łączna długość odcinków prostoliniowych ($L = 32$ m), stąd $f_\infty = 1,44$ MHz. Prędkość cząstki na orbicie

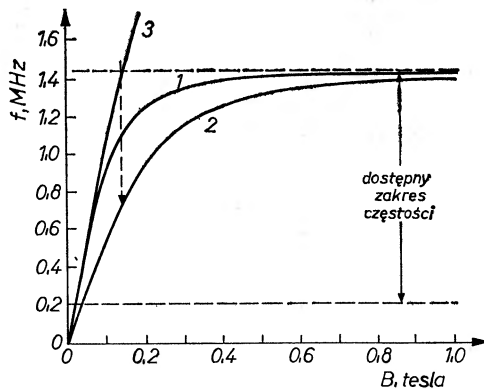
$$\beta = \frac{P}{\sqrt{P^2 + M^2}},$$

gdzie P — pęd cząstki, a M — jej masa, może być wyrażona przez promień orbity R i pole magnetyczne B :

$$\beta = \frac{B}{\sqrt{B^2 + \left(\frac{M}{qR}\right)^2}},$$

gdzie q oznacza ładunek cząstki. Wyrażając masę w jednostkach masy atomowej, $M = Am$, a ładunek w jednostkach ładunku elementarnego, $q = Ze$, otrzymujemy ostatecznie związek między częstotliwością i polem magnetycznym w postaci

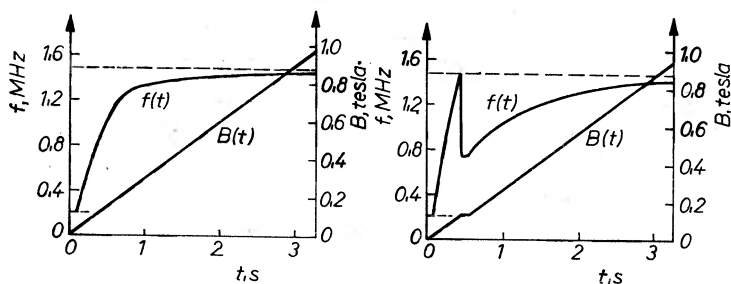
$$f = kf_\infty \frac{B}{\sqrt{B^2 + \left(\frac{A}{Z}\right)^2 \left(\frac{m}{eR}\right)^2}}.$$



Rys. 3. Częstota jako funkcja pola magnetycznego dla synchrofazotronu ZIBJ (wg [5]): 1 — przyspieszanie protonów, $k = 1$; 2 — przyspieszanie deuteronów, $k = 1$; 3 — przyspieszanie deuteronów, $k = 2$

Zależność ta przedstawiona jest graficznie na rys. 3. Zwróćmy uwagę, że we wzorze występuje jedynie stosunek masy jonu do jego ładunku, A/Z , a zatem zależność dla deuteronów jest jednocześnie słuszna dla cząstek alfa i dowolnych cięższych jonów, dla których $A/Z = 2$.

Przyspieszanie protonów odbywa się zgodnie z krzywą 1 (na częstotliwości podstawowej generatora). Przyspieszanie deuteronów czy cząstek alfa mogłoby się także odbywać na częstotliwości podstawowej (wg krzywej 2), ale wskutek tego, że minimalna częstotliwość generatora jest dostosowana do przyspieszania protonów i ustalona na poziomie 0,20 MHz, należałoby wprowadzać do synchrotronu deuterony o tej samej prędkości co protony, czyli o pędzie dwukrotnie większym. Wstępny akcelerator liniowy, obliczony na dostarczenie protonom pędu p , nie jest jednak w stanie dostarczyć deuteronom pędu $2p$. W tej sytuacji zdecydowano się na następujące rozwiązanie. Deuterony wprowadzane są do synchrotronu z prędkością równą połowie prędkości protonów i przyspieszane na pierwszej częstotliwości harmonicznej generatora ($k = 2$, krzywa 3) aż do osiągnięcia maksymalnej częstotliwości 1,44 MHz. Wtedy obniża się częstotliwość generatora dwukrotnie — do 0,72 MHz i kontynuuje przyspieszanie na częstotliwości podstawowej ponownie do 1,44 MHz. Ten „przeskok” częstotliwości pokazany jest na rys. 3. Przebieg zmian pola magnetycznego i częstotliwości napięcia przyspieszającego w funkcji czasu przedstawia rys. 4 (dla protonów — rys. 4a, dla deuteronów — rys. 4b). W przebiegu pola magnetycznego dla przyspieszania deuteronów obserwujemy niewielki „schodek” — wynika on z konieczności chwilowego ustalenia pola magnetycznego przy dokonywaniu przejścia od przyspieszania na pierwszej harmonicznej do przyspieszania na częstotliwości podstawowej generatora.

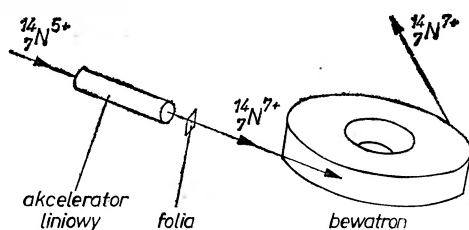


Rys. 4. Przebieg zmian częstotliwości i pola magnetycznego w czasie przyspieszania protonów (rys. 4a) i deuteronów (rys. 4b) na synchrofazotronie ZIBJ (wg [5])

Modyfikacja przebiegu zależności częstotliwości napięcia przyspieszającego synchrotronu od pola magnetycznego wymagała przebudowy elektroniki sterującej zmianami częstotliwości według założonego programu [6]. Poza tym jedyną konieczną modyfikacją okazało się umieszczenie nasadek na elektrodach we wstępnym akceleratorze liniowym. Nasadki te miały na celu dwukrotne skrócenie przerw międzyelektrodowych, wobec dwukrotnie mniejszej prędkości deuteronów w akceleratorze liniowym. Napięcie podawane na akcelerator liniowy

obniżono dwukrotnie, częstość pozostała ta sama, przyspieszanie zachodzić więc miało na pierwszej harmonicznej [7].

W jesieni 1969 rozpoczęto doświadczenia nad przyspieszaniem deuteronów w synchrofazotronie [8], a w roku 1970 otrzymano już wiązkę deuteronów o maksymalnej energii i natężeniu wynoszącym ok. 10% natężenia wiązki protonowej. Wiązkę tę wyprowadzono na zewnątrz akceleratora i rozpoczęto wykorzystywać do eksperymentów fizycznych. Przyspieszenie deuteronów otwiera drogę do przyspieszania cięższych jonów — problem sprowadza się tu bowiem tylko do zastosowania odpowiedniego źródła jonów. Jony o tym samym stosunku A/Z co deuterony uzyskać mogą ten sam pęd na nukleon co deuterony (ok. 5,5 GeV/c).



Rys. 5. Schemat przyspieszania jąder azotu na bewatronie w Berkeley (wg [10])

Przyspieszanie cięższych jąder na bewatronie w Berkeley (USA) okazało się prostsze, ponieważ układ wysokiej częstości akceleratora pozwalał na rozszerzenie zakresu częstości, nie było więc konieczności przechodzenia od $k=2$ do $k=1$, co powoduje zawsze pewną stratę w natężeniu wiązki. Konieczne przeróbki sprowadziły się więc głównie do wymiany źródła [9]. W sierpniu 1971, w przeciągu kilku tygodni zrealizowano przyspieszenie deuteronów, cząstek alfa i jąder azotu [10]. Schemat przyspieszania azotu przedstawia rys. 5. Zastosowano źródło z zimną katodą typu Penninga, uzyskując ok. 40 μA jonów N^{5+} . Jony te, po przyspieszeniu w akceleratorze liniowym do energii ok. 5 MeV na nukleon, padały na cienką folię aluminiową. W wyniku „obdarzenia” pozostałych elektronów otrzymano jony N^{7+} w liczbie ok. 10^9 na impuls akceleratora. Całkowita jonizacja jest bardzo istotna, aby móc dysponować cząstkami o tym samym stosunku ładunku do masy co deuterony i cząstki alfa, a także ze względu na niższy przekrój czynny na rekombinację dla jonów N^{7+} (ważne wobec niezbyt wysokiej próżni w komorze bewatronu). W procesie przyspieszania jonów w bewatronie zachodzą dość duże straty, ostatecznie udaje się uzyskać 7×10^5 jonów o energii 29,4 GeV na impuls akceleratora. Warto podkreślić, że natężenie to jest zbyt niskie, aby urządzenia służące do kontroli wiązki w akceleratorze mogły spełniać swoją rolę. Wysterowano więc akcelerator przy pomocy cząstek alfa, zapisano program pracy na taśmie magnetycznej, i w czasie przyspieszania jąder azotu użyto tego programu do automatycznego sterowania akceleratora przez maszynę cyfrową. Wyprowadzenie wiązki zrealizowano z wydajnością ok. 60%.

Dla różnych jonów i różnych energii uzyskano następujące natężenia:

	$E = 2,1$	$E = 1,0$	$E = 0,28$ GeV/nukleon
D ⁺	10 ¹¹	—	2 × 10 ¹⁰
He ⁺⁺	5 × 10 ⁹	5 × 10 ⁹	10 ⁹
N ⁷⁺	7 × 10 ⁵	—	1,4 × 10 ⁵

Górna granica energii określona jest przez promień akceleratora, a dolna przez właściwości układu ekstrakcji wiązki.

Kolejnym projektem mającym rozszerzyć możliwości laboratorium w Berkeley w zakresie przyspieszania ciężkich jonów jest tzw. projekt Bevlac [11]. Przewiduje się użycie akceleratora liniowego ciężkich jonów Super-HILAC jako akceleratora wstępnego dla bewatronu. Ta instalacja powinna umożliwić otrzymanie wiązek ciężkich jonów (Ar, Kr) o bardzo wysokiej energii i stosunkowo dużym natężeniu.

Prace nad przyspieszaniem w synchrotronach protonowych jąder cięższych od wodoru prowadzone są także w innych laboratoriach.

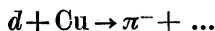
W Princeton (USA) na 3 GeV akceleratorze protonowym już w roku 1970 przyspieszono deuterony do energii 2,4 GeV i cząstki alfa do energii 4,8 GeV. W roku 1971 przyspieszono jony azotu N⁵⁺ do 3,9 GeV i N⁶⁺ do 7,4 GeV. Dla jonów N⁵⁺ uzyskano średnie natężenie wiązki wyprowadzonej 5 × 10⁴/s, maksymalne 3 × 10⁶/s. Zamierza się osiągnąć 10⁶/s. Laboratorium w Princeton zamierza specjalizować się w pracach z ciężkimi jonami [12, 13].

Deuterony przyspieszono też na akceleratorze Saturne w Saclay (Francja) [14].

Nowe perspektywy w zakresie przyspieszania ciężkich jonów stwarza akcelerator kolektywny [15]. Już przed dwoma laty grupa W. P. Sarancewa w Dubnej uzyskała na prototypowej instalacji tego typu przyspieszenie cząstek alfa do energii ok. 7 MeV/nukleon. Jony helu wprowadzone były do pierścienia elektronów o promieniu 6 cm i przekroju poprzecznym ok. 2 mm. Pierścień „wyciągnięto” z komory kompresyjnej wytwarzając osiowy gradient pola magnetycznego. Po separacji elektronów zaobserwowano wiązkę cząstek alfa, której parametry określono na podstawie promieniotwórczości wzbudzonej w tarczy miedzianej. Energię cząstek alfa określono na 29 ± 6 MeV, a natężenie na 3 ÷ 5 × 10⁹ [16]. Doświadczenia te potwierdziły możliwość praktycznej realizacji kolektywnego procesu przyspieszania. Obecnie buduje się już w Dubnej akcelerator ciężkich jonów oparty na tej metodzie. Założone parametry akceleratora są następujące: energia jonów 20 MeV/nukleon, natężenie 10¹²–10¹³/s, częstość powtarzania impulsów 50 Hz [17]. Wydaje się, że nic nie stoi na przeszkodzie w uzyskiwaniu wyższych energii i powinno być to już tylko kwestią czasu.

3. Pierwsze eksperymenty z jądrami o energii kilku GeV na nukleon

W Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej, zaraz po uzyskaniu przyspieszenia deuteronów do energii ok. 11 GeV ustawiono eksperyment [1] mający na celu wykrycie i zbadanie produkcji mezonów π w reakcji



przy energii pionów przekraczającej połowę energii padającego deuteronu. Kilka tarcz miedzianych umieszczono wewnątrz komory próżniowej synchrotronu. Pole magnetyczne akceleratora kierowało wyprodukowane piony π^- jemne na zewnątrz pierścienia, do odpowiednio ustawionych kanałów analizujących. W kanałach tych, które zawierały szereg elementów magnetycznych, liczniki scyntylicyjne i liczniki Czerenkowa, określano strumień i energię pionów produkowanych pod danym kątem. W ten sposób otrzymano różniczkowy przekrój czynny na produkcję pionów $d^2\sigma/d\Omega dp$.

Jak była o tym mowa we wstępnej części niniejszego artykułu, zaobserwowano piony o energii znacznie przekraczającej połowę energii padającego deuteronu, co świadczy o występowaniu oddziaływań kolektywnych. Jest to tym bardziej ciekawe, że jak wiadomo, deuteron jest układem bardzo słabo związanym. Okazało się także, że dla ustalonej wartości stosunku $x = p_\pi/p_\pi^{\max}$ produkcja szybkich pionów w zderzeniach $d + \text{Cu}$ jest tylko $20 \div 25$ razy słabsza niż w zderzeniu $p + \text{Cu}$.

W Berkeley badano proces fragmentacji jąder azotu ^{14}N przyspieszonych do energii 29 GeV czyli 2,1 GeV/nukleon [18]. Wyprowadzona z akceleratora wiązka jąder azotu padała na tarczę węglową lub polietylenową. Cząstki wylatujące z tarczy pod kątem bliskim 0° analizowano przy pomocy spektrometru magnetycznego. Dla identyfikacji różnych fragmentów jądra azotu użyto detektorów dE/dx i metody czasu przelotu. Stwierdzono, że lżejsze fragmenty (of ^7Li do ^{11}C) są produkowane w ten sposób, jakby następował izotropowy rozpad pierwotnego jądra ^{14}N ze średnim pędem poprzecznym fragmentów ok. $25 \div 30 \text{ MeV}/c$. Natomiast cięższe fragmenty: ^{13}N , ^{13}C i ^{12}C , praktycznie zachowują własności dynamiczne pierwotnej wiązki ^{14}N . Oddzielenie jednego lub dwóch nukleonów od jądra ^{14}N zachodzi więc z bardzo małym przekazem pędu. Stwierdzono też interesujący proces przeladowania jądra bez fragmentacji: $^{14}\text{N} \rightarrow ^{14}\text{C}$. Stosunek przekrojów czynnych fragmentacji na protonach i na jądrach węgla wynosi $0,62 \pm 0,07$, co zgadza się ze stosunkiem geometrycznych przekrojów czynnych dla procesów ($p, ^{14}\text{N}$) i ($^{12}\text{C}, ^{14}\text{N}$).

Zupełnie innego rodzaju praca miała na celu potwierdzenie hipotezy, że jasne błyski, na których odczuwanie skarżyli się kosmonauci amerykańskich wypraw księżycowych Apollo, mogą być spowodowane przejściem wysokoenergetycznych ciężkich jąder promieniowania kosmicznego przez gałkę oczną. Wydaje się, że hipoteza ta jest rzeczywiście do przyjęcia.

Tych kilka prac stanowi niewątpliwie początek szerokiego programu badań, jakie mogą być zrealizowane przy pomocy ciężkich jonów przyspieszonych do wysokich energii.

4. Perspektywy zastosowań

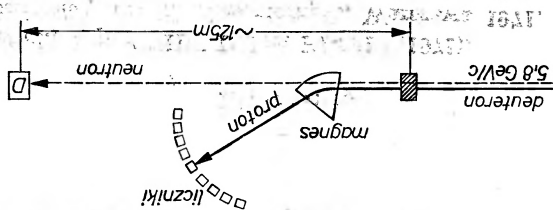
Ciężkie jony o energii do 10 MeV/nukleon są już od wielu lat wykorzystywane w fizyce jądrowej. Zasadnicze kierunki badań przy użyciu ciężkich jonów to:

- wzbudzenie kulombowskie jąder;
- reakcje jądrowe różnego typu, a w szczególności tzw. reakcje przejścia;
- wytwarzanie pierwiastków transuranych.

Reakcjami przejścia (*transfer reactions*) nazywa się procesy, w których następuje przejście jednego lub kilku nukleonów z jądra do jądra, bez powstania jądra złożonego. Obszerny artykuł na temat tych reakcji ukazał się na łamach "Postępów Fizyki" przed kilkoma laty [19]. Pierwiastkom transuranywnym poświęcono już obszerną monografię [20]. Można tam znaleźć także dokładne opisy eksperymentów, które doprowadziły do ich wytworzenia. Dla syntezy pierwiastków najcięższych ($Z > 101$) naswietlano tarce z lżejszych transuranów (Pu, Am, Cm, Cf) wiązkami jonów boru, węgla, tlenu, azotu i neonu. Powstawałi nowych, super-ciężkich pierwiastków towarzyszy na ogół emisja 3-5 neutronów.

Oddziaływanie jonów o energiach rzędu GeV/nukleon będą z pewnością przedmiotem intensywnych badań w wielu laboratoriach, otwierając nowy dział tzw. relatywistycznej fizyki jądrowej. Niektóre laboratoria (Princeton, Berkeley, Dubna) chcą poświęcić tej tematyce znaczną część swego programu badawczego w najbliższych latach.

Kolektywne procesy produkcji mogą być wykorzystane do otrzymania wiązek mezonów wysokiej energii z niezbyt dużego akceleratora ciężkich jonów. Proces strąpinu deuteronów może dostarczyć prawie monoenergetycznych deuteronów, bardzo trudnych do otrzymania na innej drodze. Ostatnio zaproponowano w Berkeley dodatkowe ulepszenie metody uzyskiwania wiązek neutronów ze strąpinu [21]. Istotę pomysłu przedstawia rys. 6. Władza deuteronów o energii 5,8 GeV/c poddająca z bewtaronu skierowana jest na tarce uranu. Neutrony powstające w procesie strąpinu leżą na wprost, protony zaś są odchyłone przez pole magnetyczne i kierowane na układ liczników. Protony o określonym pedzie przejdzie przez określony licznik i informacja ta



Rys. 6. Metoda "znaczenia" neutronów celem bardzo dokładnego określenia ich energii (wg [21])

Tych kilka prac stanowi niewątpliwie początek szerokiego programu badań, jakie mogą być zrealizowane przy pomocy ciężkich jonów przyspieszonych do wysokich energii.

4. Perspektywy zastosowań

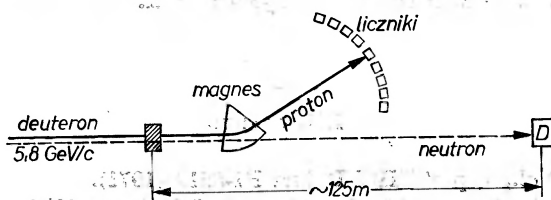
Ciężkie jony o energii do 10 MeV/nukleon są już od wielu lat wykorzystywane w fizyce jądrowej. Zasadnicze kierunki badań przy użyciu ciężkich jonów to:

- a) wzbudzenie kulombowskie jąder;
- b) reakcje jądrowe różnego typu, a w szczególności tzw. reakcje przejścia;
- c) wytwarzanie pierwiastków transuranowych.

Reakcjami przejścia (*transfer reactions*) nazywa się procesy, w których następuje przejście jednego lub kilku nukleonów z jądra do jądra, bez powstania jądra złożonego. Obszerny artykuł na temat tych reakcji ukazał się na łamach „Postępów Fizyki” przed kilkoma laty [19]. Pierwiastkom transuranowym poświęcono już obszerną monografię [20]. Można tam znaleźć także dokładne opisy eksperymentów, które doprowadziły do ich wytworzenia. Dla syntezy pierwiastków najcięższych ($Z > 101$) naświetlano tarcze z lżejszych transuranów (Pu, Am, Cm, Cf) wiązkami jonów boru, węgla, tlenu, azotu i neonu. Powstawaniu nowych, super-ciężkich pierwiastków towarzyszy na ogół emisja 3–5 neutronów.

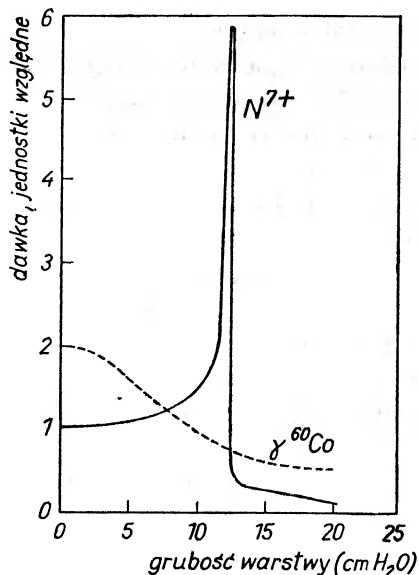
Oddziaływania jonów o energiach rzędu GeV/nukleon będą z pewnością przedmiotem intensywnych badań w wielu laboratoriach, otwierając nowy dział tzw. relatywistycznej fizyki jądrowej. Niektóre laboratoria (Princeton, Berkeley, Dubna) chcą poświęcić tej tematyce znaczną część swego programu badawczego w najbliższych latach.

Kolektywne procesy produkcji mogą być wykorzystane do otrzymania wiązek mezonów wysokiej energii z niezbyt dużego akceleratora ciężkich jonów. Proces strippingu deuteronów może dostarczyć prawie monoenergetycznych neutronów, bardzo trudnych do otrzymania na innej drodze. Ostatnio zaproponowano w Berkeley dodatkowe ulepszenie metody uzyskiwania wiązki neutronów ze strippingu [21]. Istotę pomysłu przedstawia rys. 6. Wiązka deuteronów o pędzie 5,8 GeV/c pochodząca z bewatronu skierowana jest na tarczę uranową. Neutrony powstające w procesie strippingu lecą na wprost, protony zaś są odchyłone przez pole magnetyczne i kierowane na układ liczników. Protony o określonym pędzie przejdzie przez określony licznik i informacja ta



Rys. 6. Metoda „znaczenia” neutronów celem bardzo dokładnego określenia ich energii (wg [21])

może być wykorzystana do bardzo dokładnego określenia energii neutronu. Przeprowadzone oszacowanie wskazuje na możliwość określenia tą metodą energii neutronu z dokładnością $\pm 0,7\%$ wobec $\pm 3\%$ uzyskiwanych obecnie metodą czasu przelotu na bazie 125 m. Ze względów technicznych natężenie wiązki neutronów „znaczonych” nie może być większe od ok. 10^6 w impulsie, dla wielu eksperymentów nie jest to jednak istotne ograniczenie, podczas gdy dokładna znajomość energii neutronów jest często bardzo ważna.



Rys. 7. Dawka względna w funkcji grubości warstwy dla jonów $\frac{1}{2}^{14}\text{N}^{7+}$ o energii 278 MeV/nukleon i dla promieniowania gamma ^{60}Co [22].

Można się spodziewać, że wiązki ciężkich jonów znajdą ważne zastosowanie w medycynie. Charakter pochłaniania ciężkich jonów w materii jest taki, że energia wydzielana na jednostkę drogi wzrasta silnie przy końcu zasięgu. (rys. 7). Wiązka ciężkich jonów o odpowiednio dobranej energii byłaby więc bardzo dobra do niszczenia nowotworów wewnętrznych, przy czym tkanka znajdująca się na drodze wiązki nie ulegałaby znaczniejszemu uszkodzeniu (odwrotnie niż ma to miejsce przy zastosowaniu promieniowania X lub gamma, których pochłanianie ma charakter wykładniczy). Odpowiedni program badawczy jest już rozpoczęty w wiodących laboratoriach amerykańskich.

Literatura

- [1] A. M. Baldin *et al.*, *Report ZIBJ Dubna P1-5819* (1971).
- [2] W. Scharf, *Akceleratory cząstek elementarnych*, Warszawa 1971.
- [3] *CERN Courier*, 11, 75 (1971).

- [4] I. A. Shelayev *et al.*, *Report ZIBJ Dubna P9-6166* (1971).
- [5] Yu. D. Beznogikh *et al.*, *Report ZIBJ Dubna P9-4214* (1968).
- [6] G. S. Kazanski *et al.*, *Report ZIBJ Dubna 9-5821* (1971).
- [7] Yu. D. Beznogikh *et al.*, *Report ZIBJ Dubna P9-5610* (1971).
- [8] G. S. Kazanski *et al.*, *Report ZIBJ Dubna P9-5311* (1970).
- [9] H. A. Grunder *et al.*, *Science*, **174**, 1128 (1971).
- [10] R. A. Thomas, *Preprint LBL-367*, Berkeley, październik 1971.
- [11] *CERN Courier*, **11**, 252 (1971).
- [12] M. G. White *et al.*, *Science*, **174**, 1121 (1971).
- [13] *CERN Courier*, **11**, 251 (1971).
- [14] *CERN Courier*, **10**, 386 (1970).
- [15] J. Bartke, *Postepy Fizyki*, **22**, 132 (1971).
- [16] *CERN Courier*, **11**, 197 (1971).
- [17] V. A. Sviridov, Dubna, listopad 1972.
- [18] H. H. Heckmann *et al.*, *Phys. Rev. Letters*, **28**, 926 (1972).
- [19] L. Pomorski, J. Tys, *Postepy Fizyki*, **15**, 651 (1964); **16**, 69 (1965).
- [20] W. I. Goldanski, *Nowe pierwiastki w układzie okresowym Mendelejewa*, Wyd. Nauk.-Techn., Warszawa 1968; C. Keller, *The Chemistry of the Transuranium Elements*, Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- [21] *CERN Courier*, **12**, 173 (1972).
- [22] C. A. Tobias *et al.*, *Science*, **174** 1131 (1971).

Tadeusz Luty

Zakład Fizyki Chemicznej
Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej
Politechnika Wrocławska

Energia sieci kryształów molekularnych

The Lattice Energy of Molecular Crystals

Abstract: This paper presents distinct methods of calculations of intermolecular interactions in molecular crystals. In the last part of the article a summary of recent studies of the equilibrium structures using „6-exp“ potential function is presented. List of recent papers in which this function was applied to solve crystal structures and to lattice dynamics calculations is added.

Spośród czterech typów kryształów: jonowych, metalicznych, kowalentnych i molekularnych, te ostatnie, które obejmują kryształy związków organicznych, są najliczniejsze. Ogólnie mówiąc, charakterystyczną cechą kryształów molekularnych jest istotna różnica między siłami wiążącymi atomy w cząsteczki a siłami, które łączą cząsteczki w kryształ. Wewnątrzcząsteczkowe wiązania atomów są kowalentne, podczas gdy międzycząsteczkowe są siłami wynikającymi z sumy: sił przyciągania, działającymi przy stosunkowo dużych odległościach i sił odpychania wynikających z nakładania się powłok elektronowych cząsteczek. Siły te różnią się przede wszystkim od sił kowalentnych tym, że nie są one kierunkowe, lecz skierowane od środka cząsteczki we wszystkich kierunkach tak, że w pierwszym przybliżeniu mogą być traktowane jako siły centralne. Ponadto, siły te są znacznie słabsze niż kowalentne czy kulombowskie; kryształy molekularne są miękkie i mają względnie niskie punkty topnienia.

Wśród kryształów molekularnych, charakteryzujących się obecnością wiązań van der Waalsa jako podstawowym typem wiązania, można wyróżnić dwa podstawowe typy struktur. W pewnych kryształach wiązanie pomiędzy cząsteczkami jest klasycznym oddziaływaniem van der Waalsa, tak że cząsteczki są upakowane z zachowaniem swoich kształtów i wymiarów. Przykładami tych substancji mogą być: naftalen, antracen.

W innych substancjach, cząsteczki posiadają silnie elektroujemne grupy atomów, jak grupy karboksylowe lub hydroksylowe zastępujące atomy wo-

doru. W tych przypadkach pojawia się silne wiązanie pomiędzy dwiema cząsteczkami, powodując znaczne ich zbliżenie. Ten rodzaj wiązania znany jest jako wiązanie wodorowe; kryształy, w których ono występuje, są twardsze a ich temperatura topnienia jest zwykle wyższa niż kryształów molekularnych, w których występuje jedynie oddziaływanie van der Waalsa. Niniejszy artykuł podaje skromny przegląd sposobów opisu energii sieci w kryształach, gdzie głównie występują oddziaływania van der Waalsa; nie zajmuje się więc kryształami molekularnymi z wiązaniem wodorowym.

Energie swobodną kryształu organicznego można zapisać w postaci równania: [1]

$$F = \varphi + E - T \cdot S \quad (1)$$

gdzie φ jest energią potencjalną kryształu w stanie równowagi, zaś energia zerowa E i entropia S są określone amplitudami drgań termicznych. Badanie więc energii swobodnej kryształu jest głównie badaniem struktury kryształu, tj. rozmieszczenia i drgań termicznych cząsteczek. Dla kryształów związków organicznych energię swobodną można rozdzielić na dwie składowe: energię swobodną oddziaływań międzycząsteczkowych (F_k) i energię swobodną cząsteczek (F_m):

$$F = F_k + F_m$$

gdzie:

$$F_m = \Psi + E_m - T \cdot S_m \quad (2)$$

$$F_k = \varphi(R_i, \theta_i) + E_k - T \cdot S_k \quad (3)$$

Uzasadnieniem takiego rozdziału może być fakt, że stany oscylacyjne cząsteczki w większości kryształów molekularnych nie ulegają zmianie przy przejściu cząsteczki z gazu do kryształu. We wzorze (2) Ψ jest energią potencjalną cząsteczki, zależną od jej przestrzennej konfiguracji. Problem obliczania energii potencjalnej izolowanej cząsteczki, dyskutowany był między innymi w pracach [2, 3]. W niniejszej pracy głównym punktem zainteresowania będzie energia potencjalna kryształu molekularnego, a dokładniej oddziaływania międzycząsteczkowe.

Część „krystaliczna“ energii swobodnej (F_k) w 0°K może być przyrównana do wartości ciepła sublimacji danego kryształu w temperaturze zera bezwzględnej. Stwierdzenie to jest prawdziwe dla większości kryształów związków organicznych, kiedy konformacja cząsteczki, a zatem i jej energia swobodna (F_m) nie ulega zmianie przy przejściu cząsteczki ze stanu gazowego do kryształu. Znane są jednak przypadki, kiedy cząsteczka zmienia swą konformację (np. cząsteczka dwufenylu i sześciochlorobenzenu — w fazie gazowej cząsteczki niepłaskie, w kryształach — płaskie). W takich przypadkach przy obliczaniu ciepła sublimacji należy uwzględnić efekt energetyczny zmiany konformacji.

Przy porównywaniu wyników obliczeń z wartościami eksperymentalnymi,

konieczna jest więc znajomość wartości ciepła sublimacji kryształu molekularnego w 0°K. Ponieważ zwykle dysponujemy danymi dla zakresu temperatur w okolicach temperatury pokojowej, trzeba uwzględnić wpływ temperatury na ciepło sublimacji. Zależność ta określona jest wzorem:

$$\Delta H_{\text{subl},0} = \Delta H_{\text{subl},T} + \int_0^T (C_s - C_g) dT, \quad (4)$$

gdzie C_s i C_g są ciepłami właściwymi przy stałym ciśnieniu ciała stałego i gazu. Przyjmując dalej, że dla ciała stałego ciepła właściwe przy stałym ciśnieniu i stałej objętości są bliskie sobie, możemy zapisać, że

$$\int_0^T C_s \cdot dT$$

będzie równa energii wewnętrznej. Dla większości kryształów molekularnych, temperatura Debye'a jest rzędu 100°K [4] tak, że wartość powyższej całki można obliczyć, używając prawa Dulonga-Petita:

$$\int_0^T C_s \cdot dT = 6RT.$$

Przyjeliśmy tutaj sześć stopni swobody dla każdej cząsteczki oraz założenie, że kryształ nie ulega przemianom fazowym w zakresie temperatur 0— T . Jeżeli faza gazowa ma własności gazu doskonałego, wówczas:

$$\int_0^T C_g \cdot dT = 4RT.$$

Stąd otrzymujemy, że:

$$\Delta H_{\text{subl},0} = \Delta H_{\text{subl},T} + 2RT. \quad (5)$$

Dla temperatury 273°K różnica pomiędzy wartościami ciepła sublimacji w 0°K i 273°K wynosi 1,1 kcal/mol i jest znacząca przy porównaniu wyników obliczeń z wartościami eksperymentalnymi.

Jest rzeczą zrozumiałą, że energia potencjalna oddziaływań międzycząsteczkowych w stanie równowagi czyli energia wiązania sieci krystalicznej zależy od rozmieszczenia środków ciężkości cząsteczek (R_i) jak również od wzajemnej orientacji określonej kątami Eulera (θ_i).

Oscylacyjną część energii swobodnej kryształu wyraża się zwykle przy pomocy wzoru wyprowadzanego w termodynamice statystycznej:

$$F^{\text{osc}} = E_k - T \cdot S_k = k \cdot T \sum_{\mathbf{a}, \mathbf{N}} \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{h\nu}{kT} \right) \right]. \quad (6)$$

Międzycząsteczkowa część energii swobodnej jest zatem równa:

$$F_k = \varphi(R_i, \theta_i) + kT \sum_{\delta N} \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right]. \quad (7)$$

Warunek stabilności struktury w danej temperaturze zapiszemy w sposób następujący:

$$(dF_k)_{T,V} = 0. \quad (8)$$

W temperaturze zera bezwzględnego, kiedy energia swobodna jest równa energii wewnętrznej kryształu, warunek stabilności struktury przyjmuje postać:

$$d\varphi = 0. \quad (9)$$

Energia zerowa (energia oscylacyjna kryształu w 0°K) większości kryształów molekularnych jest zwykle mniejsza od 1 kcal/mol [1], a jej zmiana wskutek różnic we wzajemnej orientacji cząsteczek jest rzędu 0,1 kcal/mol. Są to wielkości, które możemy z dobrym przybliżeniem zaniedbać w porównaniu z wartościami ciepła sublimacji, które są rzędu kilkunastu (a niekiedy kilkudziesięciu) kcal/mol. Z powyższych rozważań możemy zatem wnosić, że jeżeli struktura kryształu organicznego jest stabilna w temperaturze zera bezwzględnego (spełniony warunek $d\varphi = 0$), to wartość energii potencjalnej — energii wiązania sieci — jest bliska wartości minimalnej dla struktury w danej temperaturze T . A zatem problem znajdowania energii swobodnej sieci kryształu organicznego sprowadza się do problemu obliczania energii potencjalnej oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach.

Podstawowym założeniem, jakie przyjmuje się w badaniach energii oddziaływań międzycząsteczkowych, jest założenie addytywności potencjału. Przyjmuje się mianowicie, że energia oddziaływań międzycząsteczkowych układu może być opisana jako suma oddziaływań między parami cząsteczek:

$$\varphi = \sum \Phi_{ik}. \quad (10)$$

Tego typu potencjał jest powszechnie stosowany w obliczeniach dla gazów [5]. W przypadku kryształów, potencjał oddziaływań winien uwzględniać wzajemną orientację cząsteczek. Jest to możliwe przy założeniu tzw. potencjału „atom-atom” [1]. W tym przybliżeniu, oddziaływania między dwiema cząsteczkami są sumą oddziaływań wszystkich par tzw. atomów niezwiązanych, czyli atomów należących do różnych cząsteczek:

$$\Phi_{ik} = \sum_{ij} \xi_{ij} [\vec{R}_i(l) - \vec{R}_j(k)]. \quad (11)$$

Stosując powyższy potencjał, traktujemy cząsteczkę jako zbiór atomów oddziaływających i uważamy, że atomy, mimo iż związane są w cząsteczkę siłami chemicznymi, zachowują swoją indywidualność, jeżeli chodzi o własność oddziaływania z otoczeniem. Kitaigorodskij [2] twierdzi, że pewnym usprawiedli-

wieniem takiego założenia może być fakt, że gęstość elektronowa chemicznie związanych atomów jest z dokładnością do 0,1-0,2 sferycznie symetryczną funkcją.

Problem addytywności potencjału stanowi ważny i do dziś nie rozwiązany w ogólny sposób fragment prezentowanej tutaj teorii kryształów molekularnych. Zagadnienie to było badane w kryształach gazów szlachetnych [6] oraz w fazie gazowej [7]. W szczególności badany był wpływ efektów nieaddytywnych, tj. oddziaływań między trzema cząsteczkami na wartość współczynników wirialnych. Wnioski wynikające z tych prac są następujące: 1. Poprawki wynikające z nieaddytywności potencjału mają znaki przeciwne dla energii odpychania i przyciągania. W rezultacie, sumaryczny wpływ jest znikomy i założenie addytywności jest spełnione. 2. Poprawki te są większe przy niższych temperaturach. Jeżeli chodzi o kryształy molekularne, należałoby zbadać problemy: addytywności potencjału cząsteczka-cząsteczka oraz, moim zdaniem ważniejszy problem, addytywności potencjału atom-atom. Niestety, dotychczas nie ukazała się żadna praca, która by w sposób ogólny traktowała oba problemy. Kwestia jest niewątpliwie bardzo skomplikowana, a słuszność założenia addytywności potencjałów w kryształach molekularnych jest sprawdzana obecnie zgodnością między obliczeniami i doświadczeniem.

Najogólniej, energię sieci kryształu można zapisać następująco: [8]

$$\varphi = E + F + V + K \quad (12)$$

gdzie: E — energia oddziaływań elektrostatycznych, F — energia oddziaływań dyspersyjnych, V — energia odpychania wynikająca z nakładania się powłok elektronowych cząsteczek, K — energia wynikająca ze zmiany konfiguracji cząsteczki przy przejściu ze stanu swobodnego (gaz) do kryształu. Kitaigorodskij [1] przyjmuje, że każdy atom danego rodzaju może być potraktowany jako „suma“ atomu neutralnego i ładunku ze umieszczonego w centrum atomu. Specyficzny charakter atomu w cząsteczce będzie wówczas charakteryzowany jedynie przez wartości tego ładunku. Energię oddziaływań międzycząsteczkowych wg Kitaigorodskiego zapisuje się jako:

$$\varphi = \sum_{ik} U_{ik} - \sum_{ik} \frac{x_i \cdot x_k \cdot e^2}{R_{ik}}, \quad (13)$$

gdzie U_{ik} jest potencjałem oddziaływań pomiędzy neutralnymi atomami i i k . Przy tym sposobie podejścia specyfika chemiczna atomu wynikająca z jego miejsca w cząsteczce przejawia się jedynie w wartości energii oddziaływań elektrostatycznych.

Energia oddziaływań elektrostatycznych

Energię oddziaływań elektrostatycznych między dwiema cząsteczkami w przybliżeniu potencjału „atom-atom“ oblicza się jako sumę oddziaływań między parami atomów. Obliczenia te wymagają znajomości tzw. ładunków

szcątkowych na atomach cząsteczki. Ładunek atomu jest równy sumie ładunków elektronów π i σ . Obliczenia dla elektronów π przeprowadza się zwykle prostą metodą Hückla, natomiast dla elektronów σ można zastosować metodę podaną przez Del Re [9]. W przypadku cząsteczek węglowodorów aromatycznych wielkości tych ładunków są niewielkie, a stąd i wartości energii oddziaływań elektrostatycznych są znikome [8]. Oddziaływania te są znacznie większe między cząsteczkami zawierającymi heteroatomy.

Energię elektrostatyczną można również obliczać jako oddziaływania pomiędzy trwałymi momentami multipolowymi cząsteczek tworzących dany kryształ. Największy wkład w całkowitą energię sieci kryształu molekularnego będzie wносиła energia oddziaływań pomiędzy dipolami cząsteczek. W przypadku cząsteczek posiadających centrum symetrii (naftalen, antracen) oddziaływania będą typu kwadrupol-kwadrupol, a dla cząsteczek o jeszcze wyższej symetrii, jak np. metan, adamantan — oddziaływania oktopol-oktopol.

Oddziaływania pomiędzy dwiema cząsteczkami posiadającymi moment dipolowy μ w kierunkach określonych wektorami jednostkowymi \vec{e}_1 i \vec{e}_2 oraz odległymi od siebie o R z wektorem jednostkowym \vec{R}_0 , są opisane wzorem:

$$\varepsilon = \frac{\mu^2}{R^3} [\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 - 3(\vec{R}_0 \cdot \vec{e}_1)(\vec{R}_0 \cdot \vec{e}_2)]. \quad (14)$$

Energia oddziaływań elektrostatycznych całego kryształu zbudowanego z cząsteczek dipolowych jest więc sumą energii oddziaływań wszystkich par dipoli:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i' \frac{\mu^2}{R_i^3} [\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 - 3(\vec{R}_{0,i} \cdot \vec{e}_1)(\vec{R}_{0,i} \cdot \vec{e}_2)], \quad (15)$$

gdzie Σ' oznacza sumowanie po wszystkich $R \neq (0, 0, 0)$. Suma w powyższym wyrażeniu jest mało zbieżna i dlatego podstawowe znaczenie ma wybór strefy kryształu branej pod uwagę przy sumowaniu. Sposoby obliczania energii oddziaływań dipol-dipol oraz kwadrupol-kwadrupol w kryształach regularnych rozważono w pracy [10], gdzie przyjęto zakres sumowania zaproponowany przez Ewalda [11] dla kryształów jonowych. Campbell [12] pokazał, że przy przenoszeniu sposobu sumowania z kryształów jonowych na kryształy molekularne został popełniony błąd w pracy [10]. Metoda sumowania przy obliczaniu energii oddziaływań dipol-dipol w kryształach o niższej symetrii została podana w pracy [13]. Mniej kłopotliwe jest obliczanie energii oddziaływań kwadrupol-kwadrupol między cząsteczkami posiadającymi moment kwadrupolowy θ :

$$E = \frac{3}{8} \sum_i' \frac{\theta^2}{R_i^5} [1 - 5(\vec{R}_{0,i} \cdot \vec{e}_1)^2 - 5(\vec{R}_{0,i} \cdot \vec{e}_2)^2 + 2(\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2) - 20(\vec{R}_{0,i} \cdot \vec{e}_1)(\vec{R}_{0,i} \cdot \vec{e}_2)(\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2) + 35(\vec{R}_{0,i} \cdot \vec{e}_1)^2(\vec{R}_{0,i} \cdot \vec{e}_2)]. \quad (16)$$

W tym przypadku, osiąga się dobre rezultaty przeprowadzając sumowanie w dwóch, trzech strefach koordynacyjnych.

Wartość energii oddziaływań elektrostatycznych w kryształach molekularnych jest zwykle bardzo mała w porównaniu z całkowitą energią sieci. Według obliczeń Połtiewa i Suchorukowa [8] energia elektrostatyczna stanowi: w kryształach naftalenu 2%, antracenu 2% oraz *p*-benzochinonu 16% energii całkowitej. Wśród kryształów molekularnych pod tym względem wyjątek stanowią kryształy CO₂ i N₂, w których energia oddziaływań kwadrupol-kwadrupol stanowi duży udział w wartości ciepła sublimacji (np. w kryształach CO₂ — 42% [14]). Tak duży udział energii elektrostatycznej powoduje, że kryształy te posiadają struktury, w których orientacje osi cząsteczki są takie, że energia oddziaływań kwadrupol-kwadrupol osiąga minimum [15]. Dla kryształu grupy przestrzennej *P2₁/a* z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej posiadającymi moment dipolowy $4D$ i długość 7 \AA , Kitaigorodskij [1] szacuje, że energia oddziaływań dipol-dipol zmienia się o 0,09 kcal/mol przy zmianie orientacji cząsteczki (dipola) o 1 stopień. Ogólnie można stwierdzić, że w kryształach związków organicznych o dużych cząsteczkach oddziaływania elektrostatyczne mają znikomy wpływ na orientację cząsteczek w kryształach, a w przypadku cząsteczek z centrum symetrii również bardzo mały wkład w całkowitą energię sieci kryształu (ciepło sublimacji).

W pewnych jednak przypadkach energia oddziaływań elektrostatycznych może być istotna. Występuje to wówczas, kiedy funkcja energii potencjalnej kryształu wykazuje dwa minima nieznacznie różniące się głębokością. Zaniedbanie oddziaływań elektrostatycznych w takim przypadku może prowadzić do fałszywego wniosku odnośnie warunków przy których struktura kryształu jest stabilniejsza. Problem ten dyskutowany był w pracy [1].

Energia oddziaływań dyspersyjnych

Oddziaływania dyspersyjne są od dawna uważane za najbardziej interesujące w problemie energii sieci kryształów molekularnych. Przy wyprowadzaniu wzorów na energię tych oddziaływań stosuje się dwie metody: teorię zaburzeń drugiego rzędu oraz metodę wariacyjną. Zakłada się przy tym, że dwie oddziaływające cząsteczki są w stosunkowo dużej odległości od siebie, tak aby nakładanie się powłok elektronowych obu cząsteczek można było zaniedbać i aby całkowitą funkcję falową układu można było zapisać jako iloczyn funkcji falowych izolowanych cząsteczek.

Metoda wariacyjna [17] w swej najprostszej formie prowadzi do następującego wyrażenia na energię oddziaływań dyspersyjnych między dwiema cząsteczkami:

$$F = -\frac{3}{2R^6} \cdot e^2 \cdot a_0^{1/2} \cdot \frac{\alpha \cdot \alpha'}{(\alpha/N)^{1/2} + (\alpha'/N')^{1/2}}, \quad (17)$$

lub dla oddziaływań między dwiema identycznymi cząsteczkami:

$$F = -\frac{3}{4R^6} \cdot e^2 \cdot a_0^{1/2} \cdot N^{1/2} \cdot \alpha^{3/2}. \quad (17a)$$

gdzie: R jest odległością między cząsteczkami, e — ładunek elementarny, a_0 — promień Bohra, N — liczba elektronów na zewnętrznych powłokach. Inny wzór, znany pod nazwą wzoru Kirkwooda-Müllera [18, 19] może być również otrzymany metodą wariacyjną:

$$F = \frac{6mc^2}{N_0 \cdot R^6} \cdot \frac{a \cdot a'}{\frac{\alpha}{\chi_{\text{mol}}^{\text{dia}}} + \frac{a'}{\chi'_{\text{mol}}^{\text{dia}}}} \quad (18)$$

lub:

$$F = \frac{3mc^2}{N_0 \cdot R^6} \cdot \chi_{\text{mol}}^{\text{dia}} \cdot a, \quad (18a)$$

dla oddziaływań pomiędzy identycznymi cząsteczkami. We wzorach powyższych: N_0 jest liczbą Avogadro, c — szybkością światła w próżni, m — masą elektronu, a

$$\chi_{\text{mol}}^{\text{dia}} = - \frac{N_0 \cdot e^2}{6mc^2} \sum_i \langle \tilde{r}_i^2 \rangle, \quad (19)$$

podatnością diamagnetyczną atomu. Stosowanie wzoru Kirkwooda-Müllera jest ograniczone do atomów.

Podobnie jak w poprzednim rozdziale, oddziaływania dyspersyjne możemy opisać z punktu widzenia multipolowego. Używając teorii zaburzeń drugiego rzędu, London [20] otrzymał dobrze znany wzór na oddziaływania dipol indukowany — dipol indukowany:

$$F = - \frac{3}{2 \cdot R^6} \cdot \frac{\bar{U} \cdot \bar{U}'}{\bar{U} + \bar{U}'} \cdot a \cdot a' \quad (20)$$

\bar{U} jest średnią lub tzw. efektywną energią wzbudzenia. Salem [21] wyeliminował ze wzoru (20) średnie energie \bar{U} , wprowadzając średnie kwantowo-mechaniczne. Teraz wyrażenie na potencjał oddziaływania między dwiema sferycznie symetrycznymi cząsteczkami będzie równe:

$$F = - \frac{1}{R^6} a \cdot a' \left[\frac{\alpha}{\langle (\sum v_i)^2 \rangle} + \frac{\alpha'}{\langle (\sum v'_i)^2 \rangle} \right] \quad (21)$$

Dokładne informacje na temat znajdowania średnich kwantowo-mechanicznych do tego typu obliczeń można znaleźć w pracy [21]. Zastosowanie wzoru (21) do izolowanych atomów prowadzi do ogólnego wzoru na potencjał oddziaływań dyspersyjnych:

$$F = - \sum_{ij} \frac{A_{ij}}{R_{ij}^6} \quad (22)$$

gdzie A_{ij} jest stałą, daną powyżej przytoczonymi wzorami, a R_{ij} przedstawia odległość między jądrami atomów oddziaływających. W przypadku cząsteczek, potencjał oddziaływań dyspersyjnych nie jest już sferycznie symetryczną funkcją, a centra przyciągania nie znajdują się na jądrach atomów. Jeżeli wiązania chemiczne w danej cząsteczce są zlokalizowane, centra oddziaływań przyciągających będą się znajdowały w środkach ciężkości elektronów wiązających. W tym przypadku mamy do czynienia z oddziaływaniami pomiędzy dwoma cylindrycznie symetrycznymi układami (wiązania chemiczne). Wzory na potencjały oddziaływań dyspersyjnych pomiędzy takimi układami zostały wprowadzone przez Londona [22] i Salema [23]:

$$F = \frac{-C'(\theta, \Phi, \theta', \Phi')}{R^6} \quad (23)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} C' = (A - B - B' + C) & [\sin \theta \sin \theta' \cos(\Phi - \Phi') \\ & - 2 \cos \theta \cos \theta']^2 + 3(B - C) \cos^2 \theta \\ & + 3(B' - C) \cos^2 \theta' + (2B + 4C). \end{aligned}$$

θ i θ' są kątami, które obie osie symetrii układów oddziaływających tworzą z wektorem łączącym ich środki, Φ i Φ' są kątami azymutalnymi, a R odległością pomiędzy środkami ciężkości elektronów wiązania. Stałe A , B , B' , C są dane następującymi wzorami:

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2} \alpha_{\parallel} \alpha'_{\parallel} \left[\frac{\alpha_{\parallel}}{\langle (\sum_i q_{\parallel, i})^2 \rangle} + \frac{\alpha'_{\parallel}}{\langle (\sum_i q'_{\parallel, i})^2 \rangle} \right]^{-1} \\ B &= \frac{1}{2} \alpha_{\parallel} \alpha'_{\perp} \left[\frac{\alpha_{\parallel}}{\langle (\sum_i q_{\parallel, i})^2 \rangle} + \frac{\alpha'_{\perp}}{\langle (\sum_i q'_{\perp, i})^2 \rangle} \right]^{-1} \\ B' &= \frac{1}{2} \alpha_{\perp} \alpha'_{\parallel} \left[\frac{\alpha_{\perp}}{\langle (\sum_i q_{\perp, i})^2 \rangle} + \frac{\alpha'_{\parallel}}{\langle (\sum_i q'_{\parallel, i})^2 \rangle} \right]^{-1} \\ C &= \frac{1}{2} \alpha_{\perp} \alpha'_{\perp} \left[\frac{\alpha_{\perp}}{\langle (\sum_i q_{\perp, i})^2 \rangle} + \frac{\alpha'_{\perp}}{\langle (\sum_i q'_{\perp, i})^2 \rangle} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (24)$$

gdzie q_{\parallel} i q_{\perp} oznaczają współrzędne równoległe i prostopadłe względem osi symetrii, α_{\parallel} i α_{\perp} są składowymi polaryzowalności wiązania chemicznego. Dla szeregu typowych i ważniejszych wiązań chemicznych wartości składowych polaryzowalności zostały podane w pracy [22].

W przypadku układów ze zdelokalizowanymi elektronami, centra oddziaływań dyspersyjnych znajdują się w środkach ciężkości cząsteczek, a polaryzowalność i średnie kwantowo-mechaniczne są obliczane dla całej cząsteczki.

W tego typu obliczeniach dla kryształu benzenu [24, 16] i naftalenu [16] uwzględniano elektrony π i σ .

Jak zaznaczono na początku tego rozdziału, wzór Londona jest słuszny, kiedy odległość między centrami oddziaływań cząsteczek jest znacznie większa w porównaniu z wymiarami cząsteczek. W kryształach benzenu i naftalenu odległość między centrami oddziaływań przy założeniu, że są one zlokalizowane w środkach ciężkości cząsteczek, są porównywalne z wymiarami cząsteczek. Dlatego też sposób przedstawiony przez Salema [24] oraz Craiga [16] nie jest zupełnie poprawny. Lepszą metodę przedstawili Rae i Mason [25]. Energię oddziaływań dyspersyjnych dla kryształu benzenu obliczali w sposób następujący: elektrony każdego wiązania C-H i elektrony σ w wiązaniach C-C traktowano jako oddzielne, osiowo symetryczne układy, podczas gdy elektrony π traktowano jako jeden układ o identycznej symetrii. W identyczny sposób autorzy ci przeprowadzili obliczenia dla kryształu *S*-triazyny [26]. Ponieważ promień ładunków π (dla benzenu 1,4 Å) jest mniejszy niż promień cząsteczki jako całości, jest to z pewnością metoda lepsza niż przybliżenie cząsteczka-cząsteczka reprezentowane w pracach [16, 24]. Świadczą o tym również uzyskane wyniki obliczeń. Obliczona w przybliżeniu cząsteczka-cząsteczka przez Bannerjee i Salema [24] energia sieci benzenu, ekstrapolowana do 0°K wynosi 8,80 kcal/mol. Rae i Mason [25] otrzymali zaś wartość 12,9 kcal/mol, która lepiej zgadza się z wartością doświadczalną 11,7 kcal/mol [27]. Podobnie dobrą zgodność uzyskuje się, korzystając ze wzoru Slatera Kirkwooda. De Boer otrzymał w ten sposób wartość 11,3 kcal/mol [27] dla kryształu benzenu. Do identycznych wniosków prowadzą obliczenia dla kryształów argonu i metanu.

Przeprowadzone przez Craiga i współpracowników [16] obliczenia wskazują, że mimo iż energia oddziaływań dyspersyjnych decyduje w większości kryształów molekularnych o wartości całkowitej energii sieci, jej zmiana ze zmianą orientacji cząsteczek w kryształach jest minimalna. Można więc przypuszczać, że o takiej a nie innej orientacji cząsteczek w kryształach będzie decydować głównie energia odpychania. Przypuszczenia te potwierdzają obliczenia dla kryształów benzenu [16], naftalenu [16] i acenaftenu [28].

Energia odpychania

Przy stosunkowo małych odległościach, kiedy powłoki elektronowe oddziaływających cząsteczek nakładają się, dużą rolę odgrywa energia odpychania. Kwantowo-mechaniczne obliczenia energii oddziaływań w obszarze małego nakładania się powłok elektronowych są znacznie trudniejsze, aniżeli obliczanie energii oddziaływań dyspersyjnych, gdzie zakłada się, że nie ma nakładania chmur elektronowych. Przyjmuje się zwykle założenie, że energia w obszarze małego nakładania może być rozważana jako suma potencjałów: dyspersyjnego i odpychania krótkiego zasięgu. Craig [16] i Bannerjee [24] przyrównują energię

krótkiego zasięgu do całki wymiany elektronu (K). Całka wymiany, dla dwóch orbitali Ψ_a i Ψ_b należących do atomów a i b jest dana wzorem:

$$K = \int \Psi_a^*(1)\Psi_b^*(2) \frac{1}{R_{12}} \Psi_a(2)\Psi_b(1) d\tau. \quad (25)$$

Korzystając dalej z przybliżenia Mullikena [29] można zapisać:

$$K = \beta \cdot \frac{S^2}{R}, \quad (26)$$

gdzie S jest całką nakładania:

$$S_{ab} = \int \Psi_a \Psi_b d\tau \quad (27)$$

gdzie: R jest odległością pomiędzy jądrami atomów, β — stałą proporcjonalności. Przedstawiona metoda obliczania energii odpychania ma dwa zasadnicze braki, na które zwraca uwagę Rae i Mason [25]:

1. Dokładność obliczenia całki nakładania w obszarze dużych odległości między jądrami jest uwarunkowana przybliżeniem, z jakim znamy funkcje falowe. Dla przykładu, powszechnie stosowane funkcje falowe Slatera nie dają zadowalających rezultatów.

2. Stała proporcjonalności β jest bardzo trudna do określenia. W obliczeniach dla kryształu benzenu Bannerjee [24] otrzymał stałą β przez porównanie potencjału odpychania do potencjału otrzymanego z eksperymentów Amdura i innych [30, 31] (rozpraszanie gazów szlachetnych). Takie porównanie budzi jednak pewne wątpliwości, ponieważ przy odległościach 2,1-2,8 Å dla których został eksperymentalnie określony potencjał, energia dyspersyjna będzie miała również swój udział w energii całkowitej. Stąd też, proste przyrównywanie energii odpychania do całkowitej energii jest trudne do usprawiedliwienia. W tej sytuacji wydaje się, że najlepszymi metodami określania energii odpychania są metody półempiryczne.

Pierwszym półempirycznym potencjałem był potencjał Lennard-Jonesa, w którym przyjęto, że energia odpychania jest odwrotnie proporcjonalna do 12 potęgi odległości między atomami. Potencjał ten jest często nazywany w skrócie potencjałem „6-12“. W szeregu pracach teoretycznych i eksperymentalnych [32] wykazano, że energia odpychania jest lepiej opisana funkcją wykładniczą. Łączny potencjał „6-exp“, jak się go w skrócie nazywa, jest półempiryczną formą opisu energii oddziaływań między atomami i był przedmiotem całego szeregu prac R. A. Buckinghama [33]. Dlatego też potencjał ten nosi często nazwę potencjału Buckinghama:

$$\varphi = F + V = -\frac{A}{R^6} + B \exp(-a \cdot R). \quad (28)$$

W opisie kryształów molekularnych, poza nielicznymi wyjątkami, stosuje się obecnie wyłącznie potencjał „6-exp“. Problem obliczania parametrów B i a

jest znacznie bardziej skomplikowany aniżeli obliczanie parametru A oddziaływań dyspersyjnych. W niniejszym artykule chciałbym zająć się jedynie metodami, jakie zastosowano do kryształów molekularnych.

Połtiew i Suchorukow [8] przyjęli następujący sposób wyznaczania parametrów funkcji „6-exp“. Stąd A oddziaływań dyspersyjnych między dwoma atomami niezwiązanymi m i n obliczają wg wzoru Londona (20). Wykładnik e znajdują w sposób identyczny, jak to uczynili Scott i Scheraga [34]. Mianowicie, na podstawie danych z rozpraszania atomów gazów szlachetnych, Amdur i współpracownicy [30, 31] otrzymali na energię odpychania między tymi atomami analityczne wyrażenie w formie: $B \exp(-aR)$. Scott i Scheraga przedstawili wyniki eksperymentu Amdura w postaci wykresu zależności $a = f(Z)$, który służy do znajdowania wykładników, a dla oddziaływań pomiędzy atomami o liczbie porządkowej Z . W celu znalezienia wykładnika dla oddziaływań między różnymi atomami m i n , korzystać należy z tzw. reguły kombinacji, wprowadzonej przez Zenera [35]:

$$a_{mn} = \frac{1}{2}(a_{mm} + a_{nn}). \quad (29)$$

W tym miejscu warto zwrócić uwagę, że wykładnik a_{mn} nie jest średnią geometryczną a_{mm} i a_{nn} , jak to przyjmują Połtiew i Suchorukow [8], lecz średnią arytmetyczną. Współczynnik B_{mn} w funkcji „6-exp“ znajduje się z warunku:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial R}\right)_{R=R^0} = 0$$

prowadzącego do równania:

$$B_{mn} = 6 \cdot A_{mn} \cdot \frac{\exp(a_{mn} \cdot R_{mn}^0)}{(R_{mn}^0)^7 \cdot a_{mn}}, \quad (30)$$

gdzie R_{mn}^0 jest odległością równowagową między atomami m i n . Przyjmuje się powszechnie, że R_{mn}^0 jest sumą promieni Van der Waalsa odpowiednich atomów. Niekiedy jednak, różni autorzy przyjmują na wartość R_{mn}^0 wielkości nieco większe od sumy promieni Van der Waalsa.

Zasadniczą zaletą sposobu doboru parametrów, jaki proponują Połtiew i Suchorukow, jest to, że:

1. Na podstawie stosunkowo dobrze znanych wielkości dla poszczególnych atomów (polaryzowalności, energie jonizacji, promienie v. d. W.) możemy znajdować parametry funkcji „6-exp“ dla oddziaływań pomiędzy dowolnymi atomami.

2. Wskutek zależności polaryzowalności atomu od konfiguracji elektronowej, parametry będą zależały od tego, w jakiej cząsteczce i w jakim położeniu dany atom się znajduje. Obliczone tą drogą parametry funkcji „6-exp“ posłużyły autorom do obliczenia energii sieci kilku kryształów molekularnych. Otrzymana zgodność obliczeń z eksperymentalnymi wartościami ciepła sublimacji była bardzo dobra [8].

W nieco inny sposób oblicza parametry funkcji „6-exp“ Williams [38, 39]. Wyznacza on parametry dla trzech rodzajów oddziaływań: H...H, C...H, C...C. Wykładnik dla oddziaływań C...C został obliczony na podstawie znanych własności kryształu grafitu (odstęp między płaszczyznami oraz ściśliwość). Parametry B i a dla oddziaływań H...H, Williams obliczył następująco. Wyniki kwantowo-mechanicznych obliczeń energii odpychania między dwiema cząsteczkami wodoru, przeprowadzone przez Hirschfeldera [36] przybliżył formą eksponencjalną [37]:

$$\varphi_{H...H} = 5010,0 \exp(-3,741 \cdot R_{HH}) \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right].$$

Do dalszych obliczeń na wartość a_{HH} przyjmuje 3,74. Energia sieci kryształu węglowodoru zapisana jako:

$$\begin{aligned} 2\varphi = & -A_{CC} \sum R_{CC}^{-6} + B_{CC} \sum \exp(-a_{CC} R_{CC}) \\ & -A_{CH} \sum R_{CH}^{-6} + B_{CH} \sum \exp(-a_{CH} R_{CH}) \\ & -A_{HH} \sum R_{HH}^{-6} + B_{HH} \sum \exp(-a_{HH} R_{HH}), \end{aligned}$$

może być przyrównana do ciepła sublimacji kryształu. Pochodna potencjału względem stałych sieciowych powinna być równa zero (stabilność struktury). Drugie pochodne potencjału względem parametrów sieci mogą być przyrównane do współczynników sprężystości kryształu. Układając szereg takich równań dla kilku kryształów węglowodorów, Williams znajduje metodą najmniejszych kwadratów wartości parametrów A i B dla tych trzech rodzajów oddziaływań. Parametry dobrane dla kryształów: benzenu, naftalenu, antracenu, fenantrenu, pyrenu, chryzenu, trójfenylenu, perylenu i owalenu oraz obliczone na podstawie 77 równań zostały podane w pracy [38].

Obecnie przedstawimy w skrócie metodę podaną przez Kitaigorodskiego [40]. W miejsce parametrów A , B , φ funkcji:

$$\varphi = -A \cdot R^{-6} + B \exp(-R/\varphi) \quad (31)$$

wprowadza się nowe zmienne: $Z = R/R^\circ$, gdzie R° jest odciętą minimum krzywej energii potencjalnej $\varphi(R)$, $\alpha = R^\circ/\varphi$ oraz $\varphi_{2/3}$ — wartość energii przy $Z = 2/3$. Takie przedstawienie funkcji jest korzystne, gdyż daje jaśniejszy pogląd na wartości parametrów niezależnych. Wartość R° możemy znaleźć z analizy międzycząsteczkowych odległości w kryształach. Kitaigorodskij zwraca w tym miejscu uwagę na fakt, że przy „wejściu“ cząsteczki do kryształu występuje „kompresja“ i wzajemne odległości między cząsteczkami w kryształach są mniejsze o 5-10% niż równowagowe odległości między swobodnymi cząsteczkami. Wartości $\varphi_{2/3}$ są rzędu kilku kcal/mol, a α może być wybrane w stosunkowo małym przedziale: 11-15. Wstawiając do równania (31) nowe parametry otrzymujemy:

$$\varphi = \varphi_{2/3} \left[\frac{1}{Z^6} - \frac{6}{\alpha} \exp \alpha \cdot \exp(-\alpha \cdot Z) \right] * \left[11,4 - \frac{6}{\alpha} \exp \left(\frac{\alpha}{3} \right) \right]. \quad (32)$$

Na podstawie analizy przekrojów powierzchni energii potencjalnej wzdłuż parametrów komórki elementarnej dla kilku kryształów, Kitaigorodskij [40] dobrał takie parametry funkcji (32), że ma ona teraz postać:

$$\varphi = 3,5[1,2 \cdot 10^4 \cdot \exp(-13,6 \cdot Z) - 0,034 \cdot Z^{-6}] \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right] \quad (33)$$

Ponieważ funkcja ta zależy jedynie od wartości $Z = R/R^\circ$, można ją traktować jako „uniwersalną“ funkcję energii potencjalnej. Przyjmując dalej dla poszczególnych rodzajów oddziaływań odpowiednie wartości R° , otrzymamy parametry A , B i a funkcji „6-exp“:

$$A = 3,5 \cdot 0,034 \cdot (R^\circ)^6 \text{ [kcal/mol} \cdot \text{Å}^6]$$

$$B = 3,5 \cdot 1,2 \cdot 10^4 \quad \text{[kcal/mol]}$$

$$a = 13,6 (R^\circ) \quad \text{[Å}^{-1}\text{]}.$$

Dla oddziaływań C...C, C...H, H...H przyjęto odpowiednio następujące wartości R° : 3,80, 3,15, 2,60 Å.

Potencjał uniwersalny przedstawiony wzorem (33) może być wykorzystany do obliczania oddziaływań pomiędzy dowolnymi atomami m i n , jeżeli przyjmujemy odpowiednie wartości R_{mm}^0 , R_{nn}^0 oraz: $R_{mn}^0 = \frac{1}{2}(R_{mm}^0 + R_{nn}^0)$. Jeżeli rezultaty otrzymane w ten sposób nie są zadowalające, można wprowadzić pewną modyfikację uniwersalnej funkcji (33), którą Kitaigorodskij zastosował do obliczania oddziaływań w kryształach CO_2 [41].

Przedstawienie oddziaływań międzycząsteczkowych przy pomocy oddziaływań atom-atom może być teoretycznie uzasadnione jedynie w przypadku energii odpychania. Przedstawienie zaś potencjału przyciągania przez sferycznie symetryczne oddziaływania nie ma swego teoretycznego uzasadnienia. Pomimo to należy odnotować, że półempiryczne potencjały „atom-atom“ dały dobre rezultaty w szeregu obliczeniach. Listę prac, gdzie stosowano potencjał „6-exp“ do różnego typu obliczeń w kryształach molekularnych, przedstawiono na końcu niniejszego przeglądu ([42-61]).

Według Rae i Masona [25] sukcesy potencjałów półempirycznych stosowane do obliczeń w kryształach węglowodorów wynikają z następujących powodów:

1. Energia odpychania jest dobrze przybliżona przez oddziaływania atom-atom i ponieważ energia ta jest „czuła“ na zmiany odległości między atomami będzie miała decydujący wpływ na określanie efektów dynamicznych i orientacyjnych w kryształach molekularnych.

2. Środek ciężkości elektronów wiązania C-H w węglowodorach aromatycznych leży w odległości zaledwie 0,3 Å od jądra atomu wodoru, a kontakty H...H, które są najkrótsze w kryształach, zależą najbardziej od lokalizacji centrów przyciągania.

3. Oddziaływania w kryształach są prawdopodobnie uśrednione po wszystkich różnych orientacjach cząsteczek i nie ma potrzeby stosowania wzoru (23) do obliczenia oddziaływań dyspersyjnych.

Literatura

- [1] A. I. Kitaigorodskij, *Acta Cryst.*, **18**, 585 (1965).
 [2] A. I. Kitaigorodskij, *Tetrahedron*, **14**, 230 (1961).
 [3] C. A. Coulson, C. W. High, *Tetrahedron*, **19**, 527 (1963).
 [4] A. I. Kitaigorodskij, B. D. Koreshkov, *Fizika Tverdogo Tela*, **7**, 2843 (1965).
 [5] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis, R. B. Dird, *Molecular Theory of Gases and Liquid*, John Wiley, New York 1954.
 [6] L. Janson, *Phys. Rev.*, **135**, 1292 (1964).
 [7] A. E. Sherwood, A. G. De Rocco, E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2984 (1966).
 [8] W. I. Połtiew, B. I. Suchorukov, *Ž. Strukt. Chimii*, **9**, 298 (1968).
 [9] G. Del Re, *J. Chem. Soc.*, 4031 (1958).
 [10] H. Kornfeld, *Z. Phys.*, **22**, 27 (1924).
 [11] P. P. Ewald, *Ann. Phys. (germany)*, **64**, 253, 265 (1921).
 [12] E. S. Campbell, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 197 (1963).
 [13] A. I. Kitaigorodskij, K. W. Mirskaja, *Kristallografiya*, **9**, 634 (1964).
 [14] L. Jansen, A. Michels, S. M. Lupton, *Physica*, **20**, 1235 (1954).
 [15] A. D. Buckingham, *Quart. Rev.*, **13**, 183 (1959).
 [16] D. P. Craig, R. Mason, P. Pauling, D. P. Santry, *Proc. Roy. Soc.*, **A286**, 98 (1965);
 D. P. Craig, P. A. Dobosh, R. Mason, D. P. Santry, *Disc. Faraday Soc.*, **40**, 110 (1965).
 [17] J. C. Slater, J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.*, **37**, 682 (1931).
 [18] J. G. Kirkwood, *Phys. Z.*, **33**, 57 (1932).
 [19] A. Muller, *Proc. Roy. Soc.*, **A154**, 624 (1936).
 [20] F. London, *Z. Phys. Chem.*, **B11**, 222 (1930).
 [21] L. Salem, *Mol. Phys.*, **3**, 441 (1960).
 [22] F. London, *J. Phys. Chem.*, **46**, 305 (1942).
 [23] L. Salem, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2100 (1962).
 [24] K. Bannerjee, L. Salem, *Molecular Phys.*, **11**, 405 (1966).
 [25] A. I. M. Rae, R. Mason, *Proc. Roy. Soc.*, **A304**, 487 (1968).
 [26] R. Mason, A. I. M. Rae, *Proc. Roy. Soc.*, **A304**, 501 (1968).
 [27] J. H. De Boer, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 10 (1936);
 G. Millazzo, *Ann. Chim. Rome*, **46**, 305 (1956).
 [28] J. P. Hawranek, T. Luty, *Acta Phys. Polon.*, **A37**, 749 (1970).
 [29] R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.*, **46**, 500 (1949).
 [30] I. Amdur, E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, **25**, 632 (1956).
 [31] I. Amdur, M. S. Longuine, E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, **35**, 895 (1961).
 [32] R. A. Buckingham, J. Corner, *Proc. Roy. Soc.*, **A189**, 118 (1947);
 J. Corner, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 914 (1948);
 I. Amdur, *J. Chem. Phys.*, **17**, 844 (1949);
 J. L. Yntema, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **18**, 646 (1950);
 M. Kunimune, *J. Chem. Phys.*, **18**, 754 (1950);
 M. Kunimune, *Progr. Theor. Phys.*, **5**, 412 (1950).
 [33] R. A. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.*, **A168**, 264, 378 (1938); **A169**, 205 (1939); **A179**,
 103 (1941);
 R. A. Buckingham, R. Scriven, *Proc. Phys. Soc.*, **65**, 376 (1931).
 [34] R. A. Scott, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2209 (1965).
 [35] C. Zener, *Phys. Rev.*, **37**, 556 (1931).
 R. J. Good, C. J. Hope, *J. Chem. Phys.*, **53**, 540 (1970).
 [36] E. A. Mason, J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, **26**, 756 (1957).
 [37] D. E. Williams, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4424 (1965).
 [38] D. E. Williams, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3770 (1966).
 [39] D. E. Williams, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4680 (1967).

- [40] A. I. Kitaigorodskij, K. W. Mirskaja, *Kristallografiya*, **9**, 174 (1964).
 [41] A. I. Kitaigorodskij, K. W. Mirskaja, W. W. Nauczitel, *Kristallografiya*, **14**, 900 (1969).

Prace, w których stosowano funkcję „6-exp“ do obliczania struktur kryształów molekularnych

- [42] D. E. Williams, *Acta Cryst.*, **A25**, 464 (1969).
 [43] A. M. Liquori, E. Giglio, *Nuovo Cimento*, **55B**, 476 (1968).
 [44] E. Giglio, A. M. Liquori, *Nuovo Cimento*, **56B**, 57 (1968).
 [45] P. Giacomello, E. Giglio, *Acta Cryst.*, **A26**, 324 (1970).
 [46] E. Giglio, *Nature*, **222**, 339 (1969).
 [47] A. Di Nola, E. Giglio, *Acta Cryst.*, **A26**, 144 (1970).
 [48] G. Capaccio, P. Giacomello, E. Giglio, *Acta Cryst.*, **A27**, 229 (1971).
 [49] V. M. Coiro, P. Giacomello, E. Giglio, *Acta Cryst.*, **B27**, 2112 (1971).
 [50] A. I. Kitaigorodskij, K. V. Mirskaja, V. F. Bereznitskaja, *Kristallografiya*, **15**, 405 (1970).
 [51] V. K. Belskij, P. M. Zorkij, *Z. Strukt. Chimii*, **11**, 75 (1970).

Prace, w których stosowano funkcję „6-exp“ do obliczania dynamiki sieci i niektórych własności fizycznych kryształów molekularnych

- [52] G. S. Pawley, *Phys. Status Solidi*, **20**, 347 (1967).
 [53] G. S. Pawley, *Disc. Faraday Soc.*, **48**, 125 (1969).
 [54] G. S. Pawley, S. J. Cyvin, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4073 (1970).
 [55] P. Weulersse, *CR Acad. Sci. (France)*, Ser. B, **264**, 327 (1967); **268**, 1440 (1969).
 [56] A. I. Kitaigorodskij, K. V. Mirskaja, *Molecular Cryst. Liquid Cryst.*, **6**, 339 (1970).
 [57] U. A. Lutz, W. Halg, *Solid State Commun.*, **8**, 165 (1970).
 [58] J. P. Hawranek, T. Luty, *Acta Phys. Polon.*, **A37**, 749 (1970);
 T. Luty, J. A. Janik, A. Bajorek, I. Natkaniec, J. Domośławski;
 J. M. Janik, Raport No 724/PL, Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków 1970.
 [59] T. Luty, *Acta Phys. Polon.*, **A40**, 37, 63 (1971).
 [60] T. Luty, *Molecular Cryst. Liquid Cryst.*, **17**, 327 (1972).
 [61] Poe-Ju Wu, L. Hsu, D. A. Dows, *J. Chem. Phys.*, **54**, 2714 (1971).

III Letnia Szkoła Fizyków Uniwersytetu Śląskiego

W dniach od 20 do 24 września 1972 roku odbyła się w Szczyrku III letnia Szkoła Fizyków Uniwersytetu Śląskiego z udziałem 30 pracowników Instytutu Fizyki oraz zaproszonych gości. Uczestnicy Szkoły wysłuchali i przedyskutowali 18 referatów naukowych oraz wymienili swoje doświadczenia w zakresie prowadzonych badań. Na posiedzeniach plenarnych wygłoszono następujące referaty:

1. Prof. dr Henryk Kriegsmann (NRD) — *Badania spektroskopowe niektórych związków zawierających pierwiastki IV grupy w aspekcie oddziaływań wewnątrzholeinowych. Oddziaływanie międzydrobinowe w chromatografii gazowej poprzez wielkości spektroskopowe.* 2. Mgr Tadeusz Janicki — *Generator neutronów prędkich Zakładu Fizyki Jądrowej i Jej Zastosowań.* 3. Dr Urszula Tomza — *Zastosowanie neutronowej analizy aktywacyjnej.* 4. Dr Jerzy Benisz — *O możliwości zastosowania generatora neutronów prędkich do badań w fizyce ciała stałego.* 5. Mgr Edward Kudełski — *Wykorzystanie spektrometru masowego dla potrzeb fizyki ciała stałego.* 6. Inż. Marian Bucóń — *Zastosowanie specjalizowanych maszyn matematycznych (minikomputerów) do automatyzacji pomiarów fizykochemicznych.* 7. Dr Stanisław Kubiak — *Własności magnetostatyczne niektórych siarko- i seleno-spineli.* 8. Mgr Adam Kasprzyk — *Zastosowanie hamiltonianu spinowego do interpretacji widm EPR.* 9. Dr Tadeusz Panek — *Efekt Mössbauera w stopach żelazo-niklowych.* 10. Mgr Bogdan Jankowski — *Spektrometr Mössbauera do pomiarów w zakresie temperatur od helowej do 1300°K.* 11. Dr Józef Rasek — *Rozwinięcie teorii Nèela migracyjnych opóźnień magnetycznych w przypadku występowania dyskretnych procesów relaksacyjnych o pojedynczych statycznych czasowych.* 12. Mgr Jan Ilczuk — *Zjawiska migracyjnego opóźnienia magnetycznego w stopach potrójnych $\alpha\text{Fe-V-C}$.* 13. Mgr Helena Wencsek — *Wpływ uporządkowania dalekiego zasięgu na zjawiska opóźnień migracyjnych w stopach żelazo-aluminium.* 14. Doc. dr Rudolf Konopka — *Asocjacja w alkoholach.*

15. Doc. dr Edward Kluk — *Stochastyczna teoria procesów reorientacji molekularnej w cieczach i kryształach molekularnych.* 16. Dr Irena Kozłowska — *Zastosowanie pomiarów przewodnictwa elektrycznego do badań reakcji tworzenia struktury spinelowej.* 17. Doc. dr hab. August Chełkowski — *Relacja ze stażu naukowego w USA.*

Jan Ilczuk

II Ogólnopolskie Seminarium Mössbauerowskie

W dniach od 2 do 3 kwietnia 1973 r. odbyło się w Krakowie II Ogólnopolskie Seminarium Spektroskopii Mössbauerowskiej i jej Zastosowań zorganizowane przez Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie i Zakład Fizyki Jądrowej Instytutu Fizyki UJ.

Celem Seminarium, w którym brało udział ok. 70 osób, było przedstawienie bieżących prac własnych ośrodków naukowo-badawczych zajmujących się spektroskopią Mössbauerowską jak również przedyskutowanie w gronie specjalistów z dziedzin blisko spokrewnionych możliwości współpracy między poszczególnymi ośrodkami pośrednio związanymi ze spektroskopią Mössbauerowską.

W czasie Seminarium wygłoszono następujące referaty: 1. E. Görlich, H. Hryniewicz, R. Kmiec, K. Łątka, K. Tomala (Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie, Instytut Fizyki UJ) — *Pomiary efektu Mössbauera w związkach europu.* 2. J. Suwalski, L. Dąbrowski, J. Piekoszewski, W. Suski (Instytut Badań Jądrowych w Świerku, Instytut Niskich Temp. i Badań Strukt., Wrocław) — *Efekt Mössbauera na izotopie ^{125}Te w magnetycznym monotellurku uranu.* 3. K. Krop, J. Korecki, J. Żukrowski, W. Karaś (Zakład Fizyki Ciała Stałego, IM AGH w Krakowie) — *Czas relaksacji cząstek superparamagnetycznych wyznaczony z widm mössbauerowskich pomierzonych w polu magnetycznym.* 4. J. Piekoszewski, L. Dąbrowski, J. Suwalski, S. Makolągwa (Instytut Badań Jądrowych w Świerku, Lab. Badawcze Materiałów Magnetycznych, Polfer-Warszawa) — *Badanie anomalnych właściwości ferrytu granatu itrowego podstawionego*

wanadem metodą efektu Mössbauera. 5. P. Leśniewski, K. Tomala, G. Zapalski (Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie, Instytut Fizyki UJ) — *Spektrometr mössbauerowski*. 6. J. Waliś, J. Piekoszewski, L. Dąbrowski, J. Suwalski (Zakład XX IBJ, Warszawa-Zerań, Instytut Badań Jądrowych w Świerku) — *Zastosowanie SEM do badania stali poddawanych długotrwałemu działaniu podwyższonych temperatur*. 7. T. Panek, B. Jankowski, J. Frąckowiak (Instytut Fizyki UŚI, Katowice) — *Badanie stopu Fe-Ni o zawartości. nikielu 38% przy pomocy efektu Mössbauera*. 8. A. Pustówka (Instytut Fizyki UJ) — *Program fitujący widma mössbauerowskie*. 9. B. Sawicka, J. Sawicki (Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie, Instytut Fizyki UJ) — *Mössbauerowskie charakterystyki metali implantowanych żelazem ^{57}Fe* . 10. M. Kopcewicz, A. Kotlicki (Instytut Fizyki Dośw. UW, Warszawa) — *Badanie metodą efektu Mössbauera wpływu naświetlania protonami na własności żelaza zredukowanego wodorem*. 11. E. Görlich, A. Z. Hryniewicz, H. Hryniewicz, R. Kmieć, K. Łątka, K. Tomala (Instytut Fizyki UJ, Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie) — *Pomiary EM w stopie Heuslera NiMnSn*. 12. E. Görlich, A. Z. Hryniewicz, H. Hryniewicz, R. Kmieć, K. Łątka, K. Tomala, A. Szytuła (Instytut Fizyki UJ, Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie) — *Pomiary efektu Mössbauera w zlocie*. 13. A. Antonow, A. Z. Hryniewicz, B. Jeżowska-Trzebiatowska D. S. Kulgawczuk, S. Lasocki, (Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie, Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego) — *Rezonansowa absorpcja mössbauerowska w adeninie guaninie, i glutationie*. 14. A. Z. Hryniewicz, E. Popiel, J. Sawicki (Instytut Fizyki UJ, Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie) — *O korelacjach kierunkowych nadsubtelnych składowych 14–122 keV ^{57}Fe* . 15. M. Kopcewicz, B. Dzienis (Instytut Fizyki Dośw. UW, Warszawa, Instytut Geofizyki PAN, Warszawa) — *Badanie metodą efektu Mössbauera żelaza zawartego w powietrzu atmosferycznym*. 16. B. Dzienis, M. Kopcewicz (Instytut Geofizyki PAN, Warszawa, Instytut Fizyki Dośw. UW Warszawa) — *Zastosowanie efektu Mössbauera do badania zależności koncentracji żelaza od radioaktywności powietrza atmosferycznego*.

D. Kulgawczuk

Średni czas życia amerykańskich fizyków w wielkich laboratoriach

René Dubos, profesor patologii i mikrobiologii na Uniwersytecie Rockefellera w Nowym Jorku, znany badacz wpływów środowiska na życie człowieka, w swoim artykule w czasopiśmie „Psychology Today” podaje interesujące dane statystyczne dotyczące średniego czasu życia naukowców w USA. Okazuje się, że naukowcy, a zwłaszcza fizycy żyją krócej niż członkowie innych grup społecznych — mimo że należą do uprzywilejowanych klas społeczeństwa amerykańskiego mających łatwy dostęp do opieki medycznej. Wysuwa on hipotezę, że powodem są, być może, nieznanne bliżej wpływy środowiska wielkich, nowoczesnych laboratoriów badawczych.

H. Chęcińska

Z działalności Oddziału Gliwickiego PTF

Kolejne zebranie naukowe Oddział Gliwicki PTF zorganizował w dniu 29 listopada 1972 r. w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego PAN w Zabrze. Głównym celem tego spotkania było zapoznanie fizyków Oddziału Gliwickiego z badaniami prowadzonymi w tym Zakładzie, wysłuchanie referatu naukowego oraz przyjęcie nowych członków. Z pracami prowadzonymi w Zakładzie zapoznał zebranych kierownik Zakładu doc. dr hab. Witold Zdanowicz.

Zakład Fizyki Ciała Stałego PAN w Zabrze został powołany przez Prezydium Polskiej Akademii Nauk w grudniu 1967 r., na wniosek Instytutu Fizyki PAN w Warszawie, jako jeden z jego zakładów. Od lipca 1969 r. Zakład wchodzi w skład Centrum Badań Naukowych w woj. katowickim, stanowiąc jedną z jego siedmiu zintegrowanych, w dużym stopniu samodzielnych jednostek badawczych.

Podstawowy, preferowany w Zakładzie kierunek badań, to fizyka cienkich warstw półprzewodników (związki $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$ i $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$) i dielektryków (pokrycia stosowane w elektronice). Prowadzone są też prace z dziedziny technologii nowych związków półprzewodnikowych grupy $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$, jak również pewne prace z fizyki metali.

ODDZIAŁ WARSZAWSKI PTF

Wyjaśnienie

Zakład w Zabrze zatrudnia 40 pracowników, w tym 20 — naukowych. W części drugiej spotkania, referat pt. *Otrzymywanie, własności i pewne zastosowania cienkich warstw niektórych związków półprzewodnikowych grupy $A^{II}B^V$* wygłosiła dr Lidia Żdanowiczowa wskazując, że związki grupy $A^{II}B^V$ stanowią nową i stosunkowo mało zbadaną grupę materiałów półprzewodnikowych. Na szczególną uwagę zasługuje arsenek kadmu Cd_3As_2 , materiał o zdegenerowanym gazie elektronowym i bardzo dużej ruchliwości elektronów. Własności cienkich warstw Cd_3As_2 naparowanych termicznie w próżni, bardzo silnie zależą od temperatury podłoża na który warstwy te naparowano oraz od szybkości osadzania warstw. Na podstawie przeprowadzonych badań, skonstruowano układ strukturalny tego materiału, określający warunki powstawania warstw amorficznych, poli- i monokrystalicznych. Wyniki badań własności elektrycznych warstw wykazały, że dla warstw amorficznych opór właściwy, koncentracja nośników i ich ruchliwość różnią się o całe rzędy od tych własności dla warstw krystalicznych.

Cienkie warstwy Cd_3As_2 zastosowano jako hallotrony cienkowarstwowe. Cechują się one bardzo dobrą liniowością charakterystyk statycznych i dynamicznych, dobrą czułością i odtwarzalnością. Wykorzystano je między innymi w miernikach mocy czynnej i biernej, w kopalnictwie miedzi. Obserwowany anomalny efekt fotowoltaiczny w tych warstwach wskazuje na dalsze możliwości ich zastosowań.

Po zebraniu przyjęto w poczet członków Oddziału Gliwickiego PTF następujące osoby: doc. dr hab. W. Żdanowicza, dr L. Żdanowiczową (przeniesienie z Oddziału Wrocławskiego) oraz mgr Ewę Berdowską, Andrzeja Buriana, Czesławę Chmurę, Jana Cisowskiego, Józefa Drabeckiego, Annę Kalińską, Krystynę Kobylańską-Szkaradek, Teresę Kwiecień, Andrzeja Lewandowskiego, Daniełę Maciuk, Stanisławę Miotkowską, Michała Niedźwiedzia, Leszka Skubełę, Tadeusza Sosińskiego, Krystynę Świder, Tadeusza Uliaszka i Bogusława Wilczaka.

W notatce zawiadamiającej o utworzeniu Sekcji Biofizyki przy OW PTF („Postępy Fizyki”, 23, 323 (1972)), znalazło się m. in. następujące sformułowanie: „Celem perspektywnym jest utworzenie Polskiego Towarzystwa Biofizycznego”.

W styczniu 1973 r. Redakcja przekazała Zarządowi Sekcji list prof. dr S. Przeszalskiego z dnia 6. 7. 1972 r. z wiadomością, że Polskie Towarzystwo Biofizyczne już powstało w lutym 1972 r. Równocześnie zostaliśmy o tym fakcie poinformowani bezpośrednio przez p. prof. dr P. Strebeyko, który organizował Oddział Warszawski Polskiego Towarzystwa Biofizycznego. Wiadomość ta została przekazana członkom Sekcji na seminarium w dniu 10 stycznia br., w którym uczestniczył zaproszony p. prof. Strebeyko.

Sekcja zadeklarowała chęć nawiązania współpracy z powstającym PTBiofizycznym. Ponieważ PTBiofizyczne jest dopiero w stadium organizacji, Sekcja postanowiła nadal kontynuować działanie na dotychczasowych zasadach w ramach PTFizycznego, odkładając tymczasem decyzję o ewentualnym przejściu całej Sekcji do PTBiofizycznego i pozostawiając członkom swobodę indywidualnych decyzji o przystąpieniu do PTBiofizycznego.

Zaznaczamy, że chociaż Sekcja Biofizyki OW PTF skupia większość młodych, wykształconych w Polsce Ludowej biofizyków (absolwentów pierwszej w Polsce Katedry Biofizyki Wydziału Fizyki UW), w chwili, gdy podejmowaliśmy inicjatywę utworzenia Sekcji, nikt z naszych członków nie był poinformowany o podjętych krokach, mających na celu utworzenie Polskiego Towarzystwa Biofizycznego.

Uprzejmie prosimy Redakcję o zamieszczenie niniejszego wyjaśnienia na łamach „Postępów Fizyki”.

Sekretarz

(—) Maria Majewska

Za Zarząd
Sekcji Biofizyki OW PTF
Przewodniczący

(—) Włodzimierz Klonowski

E. Soczkiewicz

**Sprawozdanie Sekcji Biofizyki
Oddziału Warszawskiego PTF**

Jak już informowaliśmy („Postępy Fizyki”, 23, 232 (1972)) w styczniu 1972 r. powstała przy Oddziale Warszawskim PTF Sekcja Biofizyki.

Zasadnicza działalność Sekcji Biofizyki w okresie sprawozdawczym (1. 1. 1972–1. 1. 1973) polegała na organizacji seminariów, na których przedstawiano wyniki własnych badań oraz informacje o ciekawych pozycjach literatury naukowej z dziedziny fizyki. Wygłoszone zostały następujące referaty.

L. Jarecki — *Zastosowanie metod mechaniki i chemii kwantowej do opisu własności biopolimerów*. T. Zambrzycki — *Statystyczna teoria przejść konformacyjnych w białkach*. W. Klonowski — *Elektronowa teoria patogenezы raka* (wg A. Szent-Györgyiego). M. Gosiewski — *Problemy hydrodynamiki płynów biologicznych*. A. Wróbel — *Elektrofizjologia neuronu (teorie podstawowe)*. E. Próchniewicz — *Agregacja cząsteczek białkowych*. K. Zakrzewska — *Własności optyczne nukleozydów w stanie stałym*. M. Tichy — *Termografia i jej zastosowania medyczne*.

Pod koniec okresu sprawozdawczego Sekcja Biofizyki liczyła 26 członków, w tym 20 biofizyków, absolwentów Katedry Biofizyki Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, 3 absolwentów biochemii, matematyka, chemika, lekarza. Sekcja jest wyjątkowo młoda — średni wiek członków wynosi 28 lat, przy czym większość ma poważnie zaawansowane prace doktorskie, a dwóch uzyskało stopień doktora w roku ubiegłym. Członek Zarządu Sekcji, mgr Marek Tichy wchodził w skład zespołu prof. D. Shugara, wyróżnionego w 1972 r. nagrodą zespołową Wydziału Nauk Biologicznych PAN za prace z dziedziny biofizyki.

W roku 1973 Sekcja pragnie w ramach skromnych możliwości lokalowych i finansowych rozszerzyć zakres seminariów przez zaproszenie wykładowców z zewnątrz oraz zorganizować dyskusję dotyczącą kierunków dalszego rozwoju biofizyki w Polsce i wykorzystania młodej kadry wykształconej wielkim nakładem sił i środków, a często nie znajdującej zatrudnienia zgodnego ze zdobytymi kwalifikacjami. W związku z tym Zarząd Sekcji prosi o przekazywanie wszelkich

informacji dotyczących pracy dla biofizyków (możliwości zatrudnienia, zapotrzebowanie na konsultacje i wykłady itd.).

Wszystkich zainteresowanych zapraszamy do współpracy oraz do udziału w seminariach Sekcji, które odbywają się w każdą drugą środę miesiąca, o godz. 18¹⁵ w PAN-Klubie, Pałac Staszica, III p.

Bliższych informacji udziela Zarząd Sekcji Biofizyki, Warszawa, ul. Hoża 69, Oddział Warszawski PTF.

Przewodniczący
Sekcji Biofizyki OW PTF
(—) Włodzimierz Klonowski

Pochwała starych i młodych mistrzów

W sierpniu ub. roku Paul Dirac ukończył 70 lat życia. Dla uczczenia tej rocznicy European Physical Society zorganizowało w dniach 18–25 września w Międzynarodowym Centrum Fizyki Teoretycznej w Trieście symposium na temat „Physicist's Conception of Nature”. Na symposium zaproszono 150 najwybitniejszych przedstawicieli 3 pokoleń fizyków naszych czasów. Na wykładach, seminariach i podczas swobodnej dyskusji rozważano zarówno ugruntowane, jak i bardziej kontrowersyjne problemy współczesnej fizyki teoretycznej i nauk pokrewnych. Wypowiedzi były nie tylko pełne głębokich myśli, ale i brylującego dowcipu. Sam Dirac przedstawił swe poglądy i idee, które inspirowały i zasiły tak owocnie trzy generacje fizyków współczesnych.

Na symposium został zaproszony z Polski prof. A. Trautman, który przedstawił wykład na temat teorii względności. Według sprawozdania w Europhysics News, wykład ten wywołał duże zainteresowanie.

Fizyka doświadczalna była reprezentowana zaledwie przez dwóch przedstawicieli. Jeden z nich, Val Telegdi, przypomniał teoretykom o roli doświadczenia w rozwoju nauki. Jak trafnie zauważył, nieraz zaobserwowanie jednego parametru, wprowadzonego do teorii, zajmuje doświadczalnikiem 200 osobolat, jak to było np. ze stałą zaniku neutralnego kaonu.

Halina Chęcińska

**Europejskie Towarzystwo Fizyczne
(European Physical Society)**

Europejskie Towarzystwo Fizyczne (EPS) powstało w roku 1968 z inicjatywy pewnej grupy fizyków, którzy uznali za pożyteczne utworzenie organizacji skupiającej w skali międzynarodowej fizyków europejskich i jednoczącej wszystkie Towarzystwa Fizyczne działające na terenie Europy. Być może, że jednym z impulsów do zjednoczenia był ogromny wzrost znaczenia fizyki jako dyscypliny naukowej w ostatnim ćwierćwieczu, być może, że pewną rolę odegrała tu chęć zaakcentowania ogromnego wkładu fizyków europejskich w rozwój nauki światowej. Wielkie odkrycia, które zmieniły oblicze fizyki w naszym stuleciu, dokonywały się w różnych częściach naszego globu, ale dorobek Europejczyków był i jest stale poważny. Znamienny jest fakt, że przeszło 75% laureatów Nobla z dziedziny fizyki urodziło się w Europie. Niezależnie od tego, jakie czynniki zadziałały — Europejskie Towarzystwo Fizyczne powstało i działa. W roku bieżącym organizacja ta liczy sobie już pięć lat życia. Jak ten „pięciolatek” się

rozвивał pod względem liczby członków, ilustruje wykres.

Głównym celem EPS jest jak najszersze popieranie rozwoju twórczości fizycznej w Europie i krajach sąsiadujących. Zadanie to wypełnia EPS głównie przez:

1. stworzenie w skali europejskiej międzynarodowego forum do swobodnej dyskusji i wymiany poglądów,

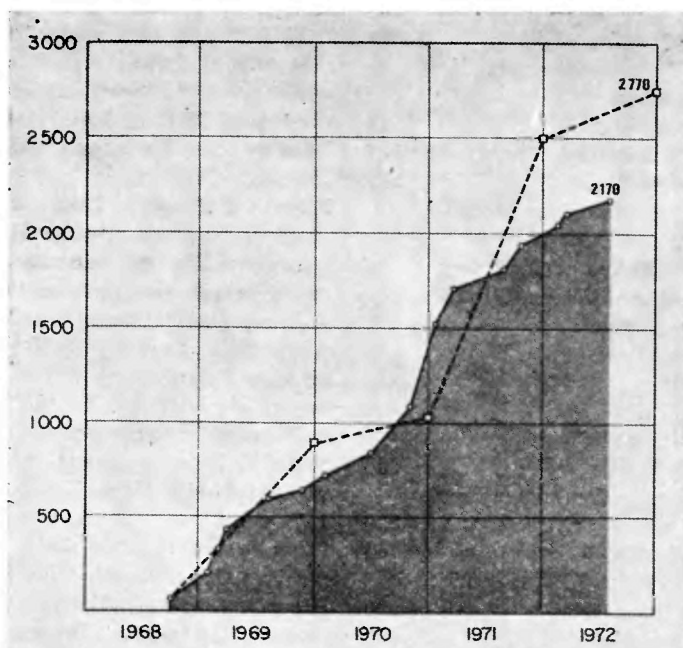
2. zmobilizowanie wszelkich możliwych środków oddziaływania między narodami dla lepszego rozwoju fizyki i nauk pokrewnych oraz wykorzystania osiągnięć naukowych dla pokojowego współżycia narodów.

W myśl statutu członkami zwyczajnymi EPS mogą być zarówno instytucje, jak i osoby fizyczne. Rozróżnia się trzy kategorie członków zwyczajnych EPS, mianowicie:

a) osoby, które wniosły poważny dorobek twórczy do rozwoju nauki europejskiej oraz swą działalnością i aktywnością zawodową zasługują na specjalne uznanie,

b) towarzystwa, instytucje lub laboratoria badawcze, działające na podstawie własnych statutów lokalnych, rozwijające działalność naukową w Europie,

Europejskie Towarzystwo Fizyczne. Wzrost liczby członków zwyczajnych-indywidualnych



— liczba członków zwyczajnych (kategoria a+c), - - - preliminarz budżetowy

c) osoby, które są członkami Towarzystw, należących do EPS w kategorii b), a które uzyskały tę przynależność na podstawie obowiązujących te Towarzystwa statutów lokalnych.

Obecnie EPS zrzesza 26 stowarzyszeń i przeszło 2800 fizyków jako członków zwyczajnych-indywidualnych. Oprócz tego do EPS należy 26 instytucji, które są członkami popierającymi. Członkami zwyczajnymi, grupowymi kategorii b) są następujące stowarzyszenia:

Nazwa w j. angielskim	Ilość członków zrzeszonych
Ampere Group	375
Austrian Physical Society	450
Belgian Physical Society	282
Bulgarian Academy of Sciences	105
Danish Society for Physics and Chemistry	126
Department of General Physics and Astronomy of the USSR Academy of Sciences	2000
Eotvos Lorand Physical Society	525
Finnish Physical Society	610
French Physical Society	2762
German Physical Society (NRF)	6358
The Institute of Physics (Anglia)	14000
Institute Roder Boskovic (Jugosławia)	60
Israel Physical Society	200
Italian Physical Society	1147
The Netherland's Physical Society	2157
Norwegian Physical Society	507
Physical Union of Czechoslovak Mathematician and Physicists	380
Physical Section, Union of Yugoslav Societies of Mathematicians, Physicists and Astronomers	200
Physical Society of the German Democratic Republik	810
Polish Physical Society	1400
Portuguese Physics and Chemistry Society	200
Romanian National Committee for Physics	300
Royal Irish Academie	64
Spanish Royal Society of Physics and Chemistry	200
Swedish Physical Society	500
Swiss Physical Society	900
Turkish Physical Society	172

W myśl statutu władzami EPS są następujące organa: Walne Zgromadzenie (The General Meeting), Zebranie Reprezentantów (Council), Prezydium (The Executive Committee).

W skład Council wchodzi obecnie 64 przedstawicieli Towarzystw i członków indywidualnych EPS.

Prezydium EPS jest w zasadzie wybierane przez Council na okres jednego roku. W skład Prezydium wchodzi 11 przedstawicieli. Na okres od: 1. IV. 1973 do 31. III. 1974 prezesem EPS został wybrany (ponownie) — prof. dr H. B. G. Casimir (Eindhoven, Holandia), wiceprezesem — prof. N. Cindro (Zagreb, Jugosławia), sekretarzem — prof. J. J. Went (Arnhem, Holandia), skarbnikiem — prof. O. S. Heavens (York, Anglia). Pozostałymi sześcioma członkami Prezydium zostali delegaci: ZSSR, Francji, NRF, Węgier, Szwecji i Rumunii. Kierowniczką Sekretariatu EPS jest pani Dr L. Entienne.

Przy Prezydium działa 7 stałych komitetów doradczych. Są to (dla ścisłości podaję nazwy w j. angielskim) komitety: Applied Physics and Physics in Industry, Conferences, EPS Biuletin, Fund-Reising, Physics and Society, Publications, Summerschools and Student Exchanges.

W EPS działa obecnie 9 Oddziałów specjalistycznych (Specialized Divisions), mianowicie: Atomic Physics, Atomic Spectroscopy, Condensed Matter, High Energy and Particle Physics, Low Temperature Physics, Nuclear Physics, Physics in Astronomy, Plasma Physics & Quantum Electronics. Oprócz tego działa jedna grupa międzyoddziałowa — Computational Physics. Oddziały te dzielą się na szereg sekcji specjalistycznych.

Europejskie Towarzystwo Fizyczne wydaje miesięcznik „Europhysics News” oraz biuletyn zjazdów i konferencji „Meetings Issue” ukazujący się co pół roku. EPS udziela swego emblematu naukowym czasopismom europejskim, które spełniają warunki określone w Europhysics News Nr 4, Tom 3, z maja 1972 roku.

Emblemat taki uzyskały już następujące pisma: „Czechoslovak Journal of Physics” (Praga), „Fizika” (Zagreb), „Il Nuovo Cimento” (Bologna), „Journal de Physique” (Paryż), „Journal of Physics Sections A, B and C” (Londyn), „Physica” (Amsterdam),

„The Philosophical Magazine” (Londyn),
„Zeitschrift für Naturforschung” (NRF).

Członkowie indywidualni EPS mogą rozwijać działalność naukową w jednym lub kilku wybranych przez siebie oddziałach specjalistycznych lub sekcjach EPS. Mogą wybierać kandydatów i mogą być wybierani do Prezydium i Zarządów Oddziałów Specjalistycznych i Komitetów Doradczych EPS. Wszyscy członkowie indywidualni otrzymują bezpłatnie „Europhysics News” i inne wydawnictwa EPS. Członkowie indywidualni uzyskują zniżki w opłatach konferencyjnych imprez organizowanych przez EPS lub pod egidą EPS.

Do obowiązków członków indywidualnych należy opłacanie składek członkowskich. Jeżeli członek indywidualny EPS jest jednocześnie członkiem lokalnego Towarzystwa Fizycznego należącego do EPS, składki te są obniżone do jednej czwartej wartości. Obecnie pełna składka wynosi 72 franki szwajcarskie, zaś obniżona — 18 fr. W zasadzie każdy członek PTF może zostać członkiem indywidualnym EPS, lecz niestety, związane to jest z pewnymi formalnościami. Składka może być opłacana w walucie polskiej i wynosi ca 106 zł rocznie, gdyż EPS posiada w Polsce konto bankowe. Aby zapisać się na członka indywidualnego EPS, należy najpierw uzyskać pozwolenie Polskiej Akademii Nauk wypełniając odpowiedni druk wydawany w Biurze Współpracy z Zagranicą PAN lub w Sekretariacie Zarządu Głównego PTF. Dopiero po uzyskaniu zgody PAN wypełnia się deklarację EPS, którą można otrzymać w Zarządzie Głównym PTF i po wypełnieniu jej wysyła się do

Genewy do Sekretariatu EPS:

European Physical Society
P. O. Box 39
CH-1213 Petit-Lancy 2
Switzerland

Składkę członkowską wpłaca się na konto EPS w złotych za pośrednictwem Biura Współpracy z Zagranicą Polskiej Akademii Nauk.

Halina Chęcińska

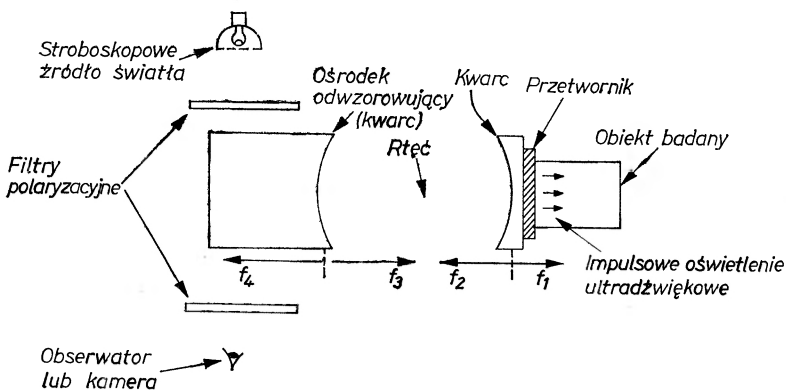
NOWOŚCI NAUKI I TECHNIKI

Nowa metoda uwidaczniania defektów w ciałach nieprzeźroczystych

W numerze 5370 czasopisma „Nature” z września 1972 ukazał się list P. D. Hansteda, w którym publikuje on nową zasadę uwidaczniania defektów w ciałach nieprzeźroczystych. Opublikowane koncepcje zasługują na szersze rozpropagowanie ze względu na możliwość znalezienia zastosowań praktycznych.

Zasadniczą ideę Hansteda można przedstawić następująco: wewnątrz badanego ciała nieprzeźroczystego „oświetla się” impulsami ultradźwiękowymi, przy czym defekty makroskopowe są centrami rozpraszającymi ultradźwięk. Specjalny układ soczewek ultradźwiękowych odwzorowuje układ defektów badanego ciała nieprzeźroczystego w ciele przeźroczystym w przybliżeniu w skali 1:1.

Ultradźwiękowy obraz defektów w ciele przeźroczystym zostaje uwidoczniony przez



oświetlenie go światłem lampy stroboskopowej. Błyski lampy stroboskopowej są zsynchronizowane z impulsami ultradźwiękowymi tak, by oświetlanie ciała przezroczystego następowało dokładnie w momentach, gdy docierają do niego odbite impulsy ultradźwiękowe tworzące obraz. Schemat prototypu aparatury obrazuje załączony rys.:

strzałki f_1 i f_2 oznaczają ogniskowe prawej załamującej powierzchni granicznej między kwarcem a rtęcią odpowiednio w ciele badanym i w rtęci. Analogiczne znaczenie mają strzałki f_3 i f_4 .

Układ soczewek ultradźwiękowych działa analogicznie do układu dwu skupiających soczewek optycznych, umieszczonych na wspólnej osi optycznej, tak by ich ogniska pokrywały się. Jeżeli umieścimy przedmiot w dowolnym punkcie między pierwszą soczewką a jej ogniskiem, za soczewką drugą powstanie rzeczywisty obraz przedmiotu naturalnej wielkości.

Działając na powyższej zasadzie, układ soczewek ultradźwiękowych wytwarza w kwarcu przestrzenny obraz odwzorowujący układ defektów znajdujący się w ciele nieprzezroczystym.

Zasadniczą zaletą powyższej metody jest możliwość jednoczesnego i przestrzennego oglądania defektów położonych na różnych głębokościach w badanym materiale.

Główne niedostatki metody są następujące: a) dyfrakcyjno-interferencyjne rozmycia obrazu, b) konieczność uzyskania akustycznego sprzężenia próbki z przetwornikiem, c) duży ciężar aparatury ze względu na rtęć.

Możliwości zastosowań aparatu wydają się duże zwłaszcza przy kontroli technicznej makrodetali, zaś w medycynie istnieje możliwość zastosowania aparatu do śledzenia przebiegu procesu nastawiania kości w złamaniach zamkniętych.

Bogumił Hałaciński

POSTĘPY FIZYKI

(dwumiesięcznik)

Warunki prenumeraty czasopisma

Institucje państwowe, społeczne, zakłady pracy, szkoły itp. mogą zamówić prenumeratę wyłącznie w miejscowych Oddziałach i Delegaturach RSW „Prasa — Książka — Ruch“.

Prenumeratorzy indywidualni mogą opłacać w urzędach pocztowych i u listonoszy lub dokonywać wpłat na konto PKO 4-6-777 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

B. B. Goodman — Zastosowania nadprzewodnictwa (<i>tłumaczył S. Sagnowski</i>)	371
K. Rościszewski — Teoria faz ciekłokrystalicznych i związanych z nimi przejść fazowych	393
A. Lösche — Rezonans magnetyczny w ciekłych kryształach (<i>tłumaczyła S. Gierszal</i>)	407
J. Bartke — Eksperymenty z jądrami cięższymi od wodoru przyspieszonymi do bardzo wysokich energii	423
T. Luty — Energia sieci kryształów molekularnych	437

KRONIKA

CONTENTS

B. B. Goodman — Applications of Superconductivity	371
K. Rościszewski — The Theory of Liquid Crystal Phases and Phase Transitions Related to Them	393
A. Lösche — Magnetic Resonance in Liquid Crystals	407
J. Bartke — Experiments with Nuclei Heavier than Hydrogen Accelerated to Several GeV	423
T. Luty — The Lattice Energy of Molecular Crystals	437

CHRONICLE