
PTF

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY
UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY
FIZYCZNEJ

POSTĘPY FIZYKI

TOM 32
ZESZYT 5
1981

ZARZĄD

Prezes

Prof. dr ZDZISŁAW WILHELMI

Wiceprezesa

Prof. dr GRZEGORZ BIAŁKOWSKI

Prof. dr ANDRZEJ HRÝNKIEWICZ

Sekretarz Generalny

Doc. dr PIOTR DECOWSKI

Skarbnik

Prof. dr AUGUST CHEŁKOWSKI

Członkowie Zarządu

Prof. dr JERZY CZERWONKO

Prof. dr FRANCISZEK KACZMAREK

Prof. dr Jan STANKOWSKI

Dr hab. JAN TÓKE

Prof. dr JANUSZ ZAKRZEWSKI

oraz redaktorzy naczelni czasopism PTF

Prof. dr ADAM SOBICZEWSKI — *Postępy Fizyki*

Prof. dr WIESŁAW CZYŻ — *Acta Physica Polonica*

Doc. dr MICHAŁ ŚWIĘCKI — *Delta*

Prof. dr ROMAN INGARDEN — *Reports on Mathematical Physics*

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Prof. dr hab. EUDOKIA OSTASZEWICZ (*Białystok*)

Doc. dr MIKOŁAJ ROZWADOWSKI (*Bydgoszcz*)

Doc. dr JACEK DWORAKOWSKI (*Częstochowa*)

Doc. dr BRONISŁAW JACHYM (*Gdańsk*)

Dr ANDRZEJ SYCZ (*Gliwice*)

Dr JÓZEF KUŻMIŃSKI (*Katowice*)

Doc. dr hab. WITOLD PRECHT (*Kraków*)

Prof. dr JACEK HENNEL (*Kraków*)

Doc. dr MAKSYMILIAN PIŁAT (*Lublin*)

Doc. dr STANISŁAW MICHAŁAK (*Łódź*)

Doc. dr hab. JÓZEF KUSZ (*Opole*)

Doc. dr hab. TADEUSZ HILCZER (*Poznań*)

Prof. dr ROMAN WYRZYKOWSKI (*Rzeszów*)

Doc. dr TADEUSZ REWAJ (*Szczecin*)

Prof. dr hab. STANISŁAW ŁĘGOWSKI (*Toruń*)

Doc. dr hab. ŁUKASZ TURSKI (*Warszawa*)

Prof. dr hab. JAN MOZRZYMAS (*Wrocław*)

ADRES ZARZĄDU

00-681 WARSZAWA, ul. Hoża 69

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 UPOWSZECZNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM 32, ZESZYT 5

P A Ń S T W O W E W Y D A W N I C T W O N A U K O W E
1981

RADA REDAKCYJNA

Ludwik Natanson, Leonard Sosnowski, czł. rzecz. PAN, Przemysław Zieliński

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny — Adam Sobiczewski
Członkowie Redakcji — Barbara Wojtowicz, Wojciech Rozmus, Marek Szczekowski

Adres Redakcji: ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

Korespondenci Oddziałów PTF

mgr *Irena Lasocka* (Białystok)
dr *Wojciech Lenkow* (Częstochowa)
dr *Stanisław Zachara* (Gdańsk)
doc. dr hab. *Józef Szpilecki* (Gliwice)
dr *Janusz Frąckowiak* (Katowice)
dr *Anna Kapuścik* (Kraków)
mgr *Józef Pomorski* (Lublin)
prof. dr hab. *Leszek Wojtczak* (Łódź)
mgr *Wojciech Dindorf* (Opole)
doc. dr hab. *Andrzej Graja* (Poznań)
mgr *Alina Lakner-Malowicz* (Szczecin)
dr *Hanna Męczyńska* (Toruń)
doc. dr hab. *Aniela Wolska* (Warszawa)
dr *Bernard Jancewicz* (Wrocław)

Państwowe Wydawnictwo Naukowe — Oddział w Krakowie ul. Smoleńsk 14

Nakład 2415+105 egz. Ark. wyd. 8,25. Ark. druk. 6¹²/₁₆+1 wkł. Papier druk. sat. kl. V. 70×100, 63 g. Oddano do składania w czerwcu 1981. Podpisano do druku w październiku 1981. Druk ukończono w listopadzie 1981. Zam. 380/81. Cena 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Manifestu Lipcowego 13

Julian Auleytner,
Krystyna Ławniczak-Jabłońska

Institut Fizyki PAN
Warszawa

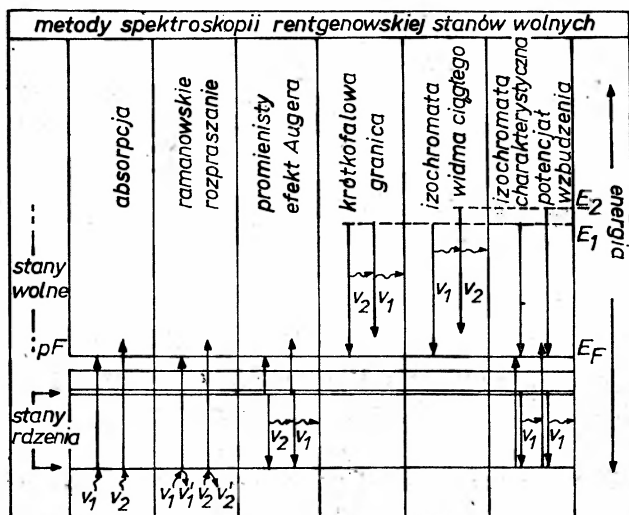
Zastosowanie spektroskopii rentgenowskiej do badania nieobsadzonych stanów w paśmie przewodnictwa ciał stałych

Application of the X-ray Spectroscopy in Studies of the Empty States in Conduction Bands of Solids

Abstract: The paper presents the X-ray spectroscopic methods used for studies of the empty states in solids. Basic theoretical and experimental aspects of X-ray absorption, isochromat technique, short wave-lengths limit and appearance potential are briefly discussed. The paper also reviews applications of these methods to determination of the electronic structure of pure metals, their alloys, and chemical compounds.

1. Wstęp

Spektroskopia rentgenowska jest źródłem informacji o strukturze elektronowej ciał stałych. Wszystkie metody, które określamy mianem spektroskopii rentgenowskiej, możemy podzielić na dwie grupy. Do pierwszej zaliczymy te metody, które dostarczają informacji o zajętych stanach elektronowych. Są to przede wszystkim metody emisyjnej spektroskopii rentgenowskiej. Metody te zostały już omówione przez K. Ławniczak i E. Sobczak w *Postęпах Fizyki* [1]. Do drugiej grupy zaliczymy metody, które pozwalają uzyskać informacje o nieobsadzonych stanach elektronowych w paśmie przewodnictwa. Metody te zestawiono na rys. 1, gdzie pokazano schematycznie przejścia elektronowe, które odpowiedzialne są za powstawanie poszczególnych rodzajów widm. Biorąc za podstawę sposób powstawania widma metody te można znowu podzielić na trzy grupy. Do pierwszej z nich zaliczymy te techniki, w których widmo powstaje w wyniku przejścia elektronów z poziomów rdzenia atomu do stanów niezajętych powyżej poziomu Fermiego, a mianowicie: metody pomiaru absorpcji rentgenowskiej, rozpraszania ramanowskiego i promienistego efektu Augera. Metody te różnią się jedynie sposobem dostarczania elektronom rdzenia energii potrzebnej do przejścia do stanów nieobsadzonych. Źródłem tej energii w przypadku widm absorpcyjnych jest foton rentgenowski, a w przypadku rentgenowskiego widma ramanowskiego foton rentgenowski rozproszony nieelastycznie. Natomiast w przypadku promienistego efektu Augera energia zostaje dostarczona poprzez jonizację pierwotnego poziomu wewnętrznego.



Rys. 1. Schemat ilustrujący procesy, na których opierają się metody badania stanów niezajętych w paśmie przewodnictwa. Dla każdej metody zaznaczono wielkości zmieniane w czasie eksperymentu (częstość promieniowania rentgenowskiego lub energię padających elektronów) [5]

Do drugiej grupy metod spektroskopii stanów niezajętych należy zaliczyć technikę izochromat widma ciągłego oraz pomiar granicy krótkofalowej widma ciągłego. W procesie powstawania widm w tych metodach nie biorą udziału elektrony z poziomów rdzenia. Analizowane promieniowanie wzbudza wiązka monoenergetycznych elektronów. Elektrony te po wypromieniowaniu fotonu rentgenowskiego zajmują nieobsadzone stany w paśmie przewodnictwa.

W trzeciej grupie metod należy wymienić izochromaty charakterystyczne oraz modulacyjną technikę potencjału wzbudzenia. Analizowane promieniowanie wzbudzone jest w tych metodach za pomocą monoenergetycznej wiązki elektronów ale w przejściu elektronowym biorą udział elektrony z poziomów rdzenia atomów. W dalszych częściach artykułu omówimy bardziej szczegółowo wymienione tu grupy metod spektroskopii rentgenowskiej służące do badania niezajętych stanów w paśmie przewodnictwa ciał stałych.

2. Rentgenowskie widma absorpcyjne, widma ramanowskie i widma Augera

Widma promieniowania rentgenowskiego dostarczają wszechstronnych informacji o energetycznym rozkładzie elektronów walencyjnych w ciele stałym. Ostatnie linie danej serii widma charakterystycznego, tzw. pasma emisyjne, odpowiadają przejściu elektronów o określonej symetrii z pasma walencyjnego na poziomy „dziurowe” tzn. na te poziomy rdzenia, z których został uprzednio wyrzucony elektron. Kształt pasma emisyjnego zawiera więc informację o strukturze elektronowej zajętej części pasma przewodnictwa w metalach lub pasma walencyjnego w półprzewodnikach i dielektrykach. Widma pochłaniania promieniowania rentgenowskiego w ciele stałym powstają w wyniku przejść

elektronów z poziomu rdzenia atomu do niezajętej części pasma. Tak więc badając kształt krawędzi absorpcji możemy wnioskować o strukturze pasma przewodnictwa. W przypadku emisji rozkład natężenia w widmie pasmowym $I(E)$ zależy od prawdopodobieństwa przejścia $P_1(E)$ i gęstości stanów w zajętej części pasma $N_1(E)$ oraz częstości emitowanego promieniowania ν

$$I(E) \sim \nu^3 P_1(E) \cdot N_1(E).$$

W przypadku pochłaniania występuje podobna zależność współczynnika absorpcji μ od energii

$$\mu(E) \sim P(E) \cdot N(E),$$

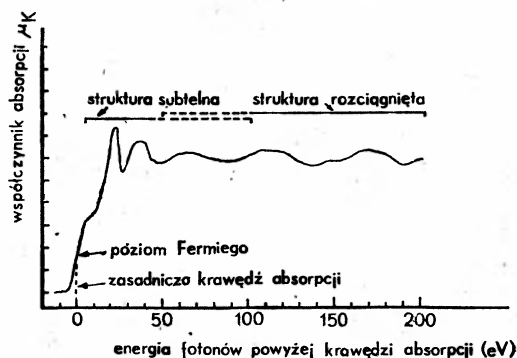
gdzie $N(E)$ — gęstość stanów nieobsadzonych, a $P(E)$ — prawdopodobieństwo przejścia. Prawdopodobieństwo przejścia $P(E)$ i gęstość stanów $N(E)$ dla izolowanego atomu lub cząsteczki można opisać następującymi wzorami:

$$P_n(E) = \nu \int_{E=\text{const}} |r_{k,n}|^2 dS,$$

$$N(E) = \int \frac{1}{|\text{grad}_k E|} dS.$$

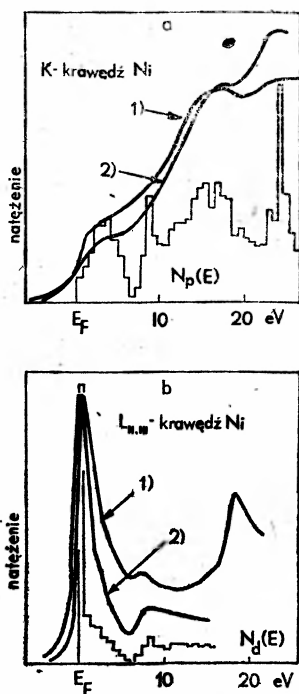
W ciele stałym operatory $|r_{k,n}|$ i $|\text{grad}_k E|$ zmieniają się od punktu do punktu na powierzchni S o stałej energii. Dokładne obliczenie zależności współczynnika absorpcji od energii wymaga obliczenia funkcji własnych $\Psi_k(\mathbf{r})$ i wartości własnych energii $E(k)$ w periodycznym potencjale sieci krystalicznej. Obliczenie tych zależności za pomocą metod stosowanych w teorii ciała stałego jest bardzo trudne i wymaga wprowadzenia określonych uproszczeń.

W widmie absorpcyjnym ciała stałego można wyróżnić trzy obszary (rys. 2). Pierwszy obszar to tzw. zasadnicza krawędź pochłaniania stanowiąca dość stromy wzrost współczynnika absorpcji ze wzrostem energii promieniowania. Drugi obszar to odcinek widma o długości około 30 eV, w którym występują pojedyncze fluktuacje zwane strukturą subtelną. Trzeci obszar zawiera drobne fluktuacje i rozciąga się na odcinku kilkuset elektro-



Rys. 2. Struktura widma absorpcyjnego

nowoltów. Obszar ten nazywa się subtelną strukturą Kroniga albo rozciągniętą strukturą krawędzi pochłaniania (EXAFS) ¹ [2]. Kształt i szerokość zasadniczej krawędzi absorpcji wyjaśnia w przypadku metali jednoelektronowych teoria podana po raz pierwszy przez Richtmyera, Barnes'a i Ramberya [3]. Pasma przewodnictwa można rozpatrywać jako obszar ciągłego rozkładu stanów energetycznych, do których w procesie pochłaniania może nastąpić przejście elektronu z poziomów rdzeni atomowych. Przejścia dozwolone dla elektronu określają reguły wyboru. Wynika z nich, że dla elektronów z poziomu K najbardziej prawdopodobne są przejścia do stanów p , natomiast dla elektronów z poziomu $L_{II, III}$ do stanów d . Aby uzyskać informacje o całkowitym rozkładzie nieobsadzonych stanów należy wykonać pomiary szeregu krawędzi (rys. 3). Według wspom-



Rys. 3. Krawędź absorpcji Ni: a) krawędź K : 1 — mierzona doświadczalnie [4], 2 — teoretycznie obliczona opierając się na rozkładzie gęstości niezajętych stanów elektronowych o symetrii p [5]; b) krawędź $L_{II, III}$: 1 — mierzona doświadczalnie, 2 — teoretycznie obliczona opierając się na rozkładzie gęstości niezajętych stanów elektronowych o symetrii d [5]

nianych wyżej autorów, zasadnicza krawędź absorpcji metali daje się opisać za pomocą arctangensojdy. Położenie na skali energii punktu przegięcia stromego wzrostu krawędzi odpowiada energii Fermiego. Energię Fermiego E_F określa wzór

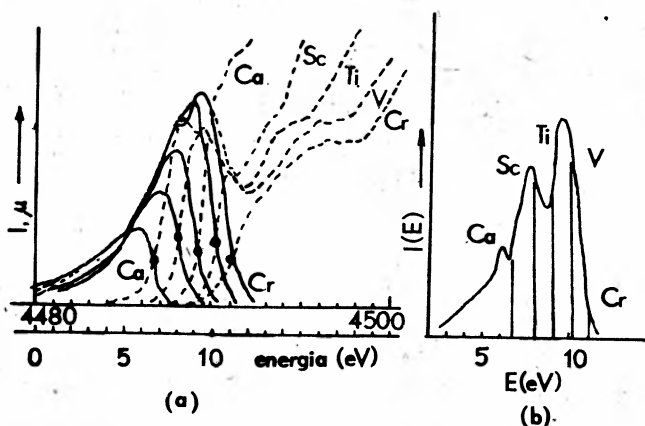
$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3},$$

¹ Skrót angielskiej nazwy Extended X-ray-Absorption Fine Structure.

gdzie h — stała Plancka, m — masa elektronu, n_0 — liczba swobodnych elektronów. Ze zmianą liczby swobodnych elektronów Δn_0 energia Fermiego ulega przesunięciu o energię

$$\Delta E_F = \left[\frac{h^2}{12m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \cdot n_0^{-1/3} \right] \Delta n_0.$$

Ze zwiększeniem liczby swobodnych elektronów w jednostce objętości położenie krawędzi absorpcji powinno więc przesuwać się w stronę krótkich fal. Efekt ten obserwuje się przy pomiarach krawędzi K metali o różnych liczbach atomowych Z . Przykładem może być szereg krawędzi K zmierzonych dla metali od Ca do V [6]. Ze wzrostem liczby atomowej zapełnia się pasmo d w tych metalach, a więc krawędź absorpcji powinna przesuwać się w kierunku wyższych energii i zmieniać swój kształt. Przykład ten ilustruje rys. 4. Pierwsze maksimum w mierzonych widmach zwięża się w miarę zapełniania pasma d .



Rys. 4a). Widma emisyjne K_{β_5} (linia ciągła) i absorpcyjne K (linia przerywana) wapnia i metali przejściowych z pierwszej grupy z odpowiednio nałożonymi na siebie punktami przeięcia; b) położenie poziomu Fermiego w paśmie przewodnictwa tych metali [3]

Podobne zjawisko obserwowano w stopach. Drechter [7] badał krawędź K kobaltu w stopach Co-Cr. Ze wzrostem zawartości kobaltu krawędź ta przesuwa się w stronę krótkich fal, co świadczyłoby o oddawaniu przez atomy chromu elektronów atomom kobaltu. Te przykłady są jedynie ilustracją możliwości rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej. Za pomocą tej metody można badać: 1) zmiany struktury elektronowej przy przejściu od czystych metali do ich stopów lub związków chemicznych; 2) wpływ charakteru wiązań chemicznych na położenie i kształt krawędzi absorpcji, a w szczególności wpływ polaryzacji anionów na energię wiązania elektronów na wewnętrznych poziomach; 3) wpływ pola magnetycznego na energię wiązania tych elektronów. W przypadku metali punkt przeięcia wysokoenergetycznej części pasma emisyjnego (np. K dla metali przejściowych) i punkt przeięcia zasadniczej krawędzi pochłaniania (np. krawędzi K) pokrywają się wyznaczając położenie poziomu Fermiego (punkty te zaznaczono kółkiem na rys. 4). W przypadku półprzewodników i dielektryków pasmo elektronów walencyjnych jest

zapełnione i możliwe jest tylko przejście elektronu do następnego dozwolonego pasma. Wyznaczając odległość między punktami przegięcia odpowiednich widm można ocenić szerokość przerwy wzbronionej pomiędzy pasmami walencyjnym i przewodnictwa [8].

Rentgenowską spektroskopię absorpcyjną można obecnie uważać już za klasyczną metodę badania niezajętych stanów w paśmie przewodnictwa. Obserwuje się coraz większe zainteresowanie już nie tylko zasadniczą krawędzią absorpcji, o czym była mowa dotychczas, ale również strukturą Kossela i rozciągniętą strukturą widma. O ile struktura Kossela jest związana z poziomami atomowymi, zakłóconymi przez oddziaływanie sąsiednich atomów, o tyle rozciągnięta struktura zależy całkowicie od otoczenia absorbującego atom w sieci krystalicznej. Wadą spektroskopii absorpcyjnej jest niewątpliwie zależność struktury współczynnika pochłaniania od szerokości poziomu wewnętrznego ΔE , z którego wyrzucony jest elektron, a mianowicie

$$\mu(E) \sim \Delta E \cdot P(E) \cdot N(E).$$

Dużą trudność eksperymentalną stanowi przygotowanie jednorodnego absorbentu o odpowiedniej grubości. W celu otrzymania ostro zarysowanego kształtu zasadniczej krawędzi trzeba dobrać optymalną grubość x_{opt} preparatu. Grubość ta określona jest wzorem

$$x_{\text{opt}} = \frac{1}{\mu}.$$

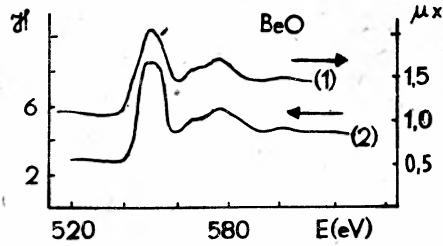
W przypadku bardzo miękkiego promieniowania rentgenowskiego wartości współczynnika absorpcji są duże: około 10^5 – 10^6 cm^{-1} . Daje to optymalne grubości próbek odpowiednio od 100 do 1000 Å. Nie zawsze możliwe jest przygotowanie preparatu o takiej grubości. W przypadku niektórych materiałów trudności te można obejść poprzez zastosowanie pomiaru wydajności fotoelektronowej materiału. Polega on na rejestrowaniu fotoelektronów emitowanych w wyniku zewnętrznego fotoefektu pod wpływem promieniowania rentgenowskiego. Zależność $\mathcal{H}(E)$, współczynnika wydajności fotoelektronowej od energii padających fotonów, w pobliżu krawędzi pochłaniania jest proporcjonalna do współczynnika pochłaniania μ .

Ciągłe promieniowanie rentgenowskie, monochromatyzowane za pomocą np. siatki dyfrakcyjnej, padając przez szczelinę na badany materiał powoduje emisję fotoelektronów. Liczba emitowanych fotoelektronów jest różna dla różnych długości fali widma ciągłego. Współczynnik wydajności fotoelektronowej określa się jako

$$\mathcal{H} = \frac{n}{N},$$

gdzie N jest liczbą kwantów padających na fotokatodę, a n liczbą aktów fotoemisji. Fotoelektrony emitowane są z warstwy przypowierzchniowej, a ich liczba dla danej długości fali jest proporcjonalna do natężenia promieniowania pochłoniętego w tej warstwie, jest więc proporcjonalna do współczynnika pochłaniania μ . Fotoelektrony rejestruje się zwykle za pomocą powielacza elektronowego. Na rys. 5 pokazano dla porównania widmo wydajności fotoelektronowej i widmo absorpcyjne dla tlenku berylu [9].

Jak widać, w niektórych przypadkach metoda ta może z powodzeniem zastąpić po-

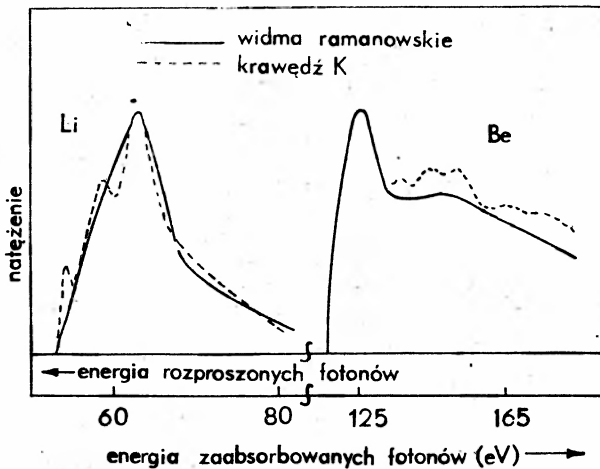


Rys. 5. Widmo pochłaniania BeO (1), zależność wydajności fotoelektronowej od energii padających kwantów bliskiej krawędzi pochłaniania K tlenu (2), ζ — wydajność w procentach, μx — współczynnik pochłaniania pomnożony przez grubość próbki [9]

miar widma absorpcji. Podstawowym warunkiem stosowania tej techniki jest czystość powierzchni badanego materiału. W celu spełnienia tego warunku niezbędna jest ultrawysoka próżnia w aparaturze oraz możliwość oczyszczania powierzchni bez kontaktu z atmosferą. Również pożądane jest stosowanie silnego źródła promieniowania rentgenowskiego. Szybki postęp techniki próżniowej i coraz łatwiejszy dostęp do promieniowania synchrotronowego stwarzają dla tej metody duże perspektywy rozwoju.

Rentgenowskie widmo ramanowskie powstaje na skutek rozproszenia fotonów rentgenowskich na elektronach rdzenia (rys. 1). Porcja energii przekazana w pojedynczym akcie zderzenia przez foton elektronowi rdzenia zależy od energii początkowej fotonu oraz rozkładu niezajętych stanów w paśmie przewodnictwa próbki. Widmo ramanowskie zawiera w zasadzie te same informacje co widmo absorpcyjne a kształt jego pokrywa się z rozkładem współczynnika absorpcji. Jest jednak mniej bogate w szczegóły (rys. 6), dlatego spektroskopia ramanowska nie wytrzymuje konkurencji ze spektroskopią absorpcyjną.

Mechanizm powstawania promienistych widm Augera jest następujący. Powrót atomu ze stanu wzbudzonego następuje poprzez jednoczesną emisję fotonu rentgenowskiego



Rys. 6. Rentgenowskie widma ramanowskie i K — krawędzie absorpcji litu i berylu [5]

i elektronu. Energia fotonu jest jednak mniejsza niż przy zwykłej emisji, ponieważ część jej zabiera elektron, który zajmuje nieobsadzony stan w paśmie przewodnictwa.

Struktura promienistego widma Augera związana jest więc z rozkładem niezajętych stanów. Metoda ta nie może konkurować z techniką opartą na pomiarach widma absorpcyjnego. Przyczyną jest tym razem bogactwo dodatkowych struktur, które nakładają się na strukturę związaną z pasmem przewodnictwa i uniemożliwiają jednoznaczną interpretację. Procesy odpowiedzialne za występowanie złożonej struktury są dość skomplikowane, a zainteresowanych autorzy odsyłają do odpowiedniej literatury [10].

3. Granica krótkofalowa widma ciągłego oraz izochromaty widma ciągłego

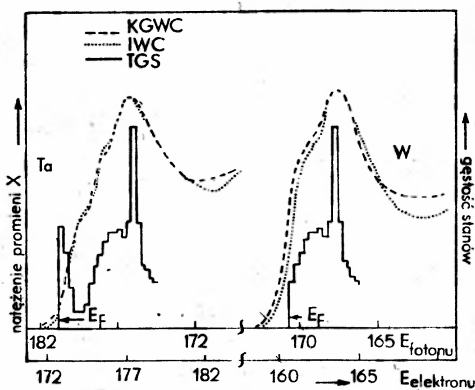
Omówimy teraz dwie metody doświadczalne dostarczające informacji o rozkładzie niezajętych stanów w ciele stałym poprzez pomiar rentgenowskiego widma ciągłego. Metodami tymi są pomiar rozkładu widmowego w pobliżu krótkofalowej granicy widma ciągłego (KGWC) oraz izochromaty widma ciągłego (IWC).

W pierwszej metodzie (KGWC) badany materiał bombardowany jest elektronami o stałej energii. Emitowane ciągłe promieniowanie rentgenowskie analizowane jest za pomocą spektrometru krystalicznego lub siatkowego. Wynikiem pomiaru jest rozkład natężenia promieniowania w funkcji energii fotonów lub długości fal. Najbardziej interesujący jest obszar energii fotonów bliski częstości granicznej widma ciągłego ν_0 , dla której zachodzi równanie

$$E_0 = h\nu_0 = E_{\text{fot}},$$

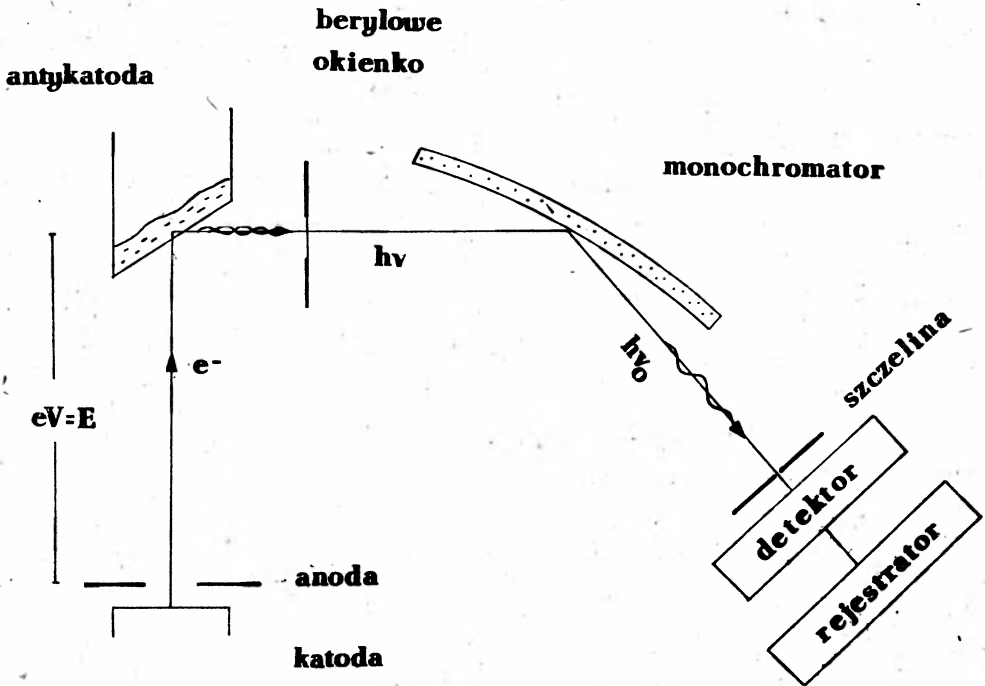
gdzie E_0 jest energią bombardujących elektronów, E_{fot} — energią emitowanego fotonu, ν_0 — częstością graniczną.

W metodzie IWC pomiaru natężenia widma ciągłego dokonuje się przy ustalonym położeniu spektrometru, zmieniając skokowo energię bombardujących próbkę elektro-



Rys. 7. Widma wolframu i tantalu, linia przerywana — pomiar krótkofalowej granicy widma ciągłego (KGWC); linia kropkowana — pomiar izochromat widma ciągłego (IWC); linia schodkowa — teoretycznie obliczony rozkład energetyczny stanów niezajętych (TGS) [11]

nów. W wyniku pomiaru otrzymuje się rozkład natężenia promieniowania o ustalonej długości fali w funkcji zmian energii elektronów wzbudzających to promieniowanie. Na rys. 7 porównano widma uzyskane metodą KGWC i IWC z obliczonym teoretycznie rozkładem gęstości stanów powyżej poziomu Fermiego dla wolframu i tantalu [11]. Za pomocą obu tych metod uzyskujemy więc te same informacje. Ideowy szkic obrazujący zasadę doświadczenia pokazano na rys. 8. Płytkę z badanego materiału, umieszczoną



Rys. 8. Zasada pomiaru krótkofalowej granicy widma ciągłego oraz izochromat widma ciągłego

na powierzchni antykatody lampy rentgenowskiej, bombardują elektrony o energii $E_0 = eV_0 + \varphi$ (V_0 — napięcie między katodą i anodą lampy, φ — praca wyjściowa elektronów z materiału katody). Elektrony te w procesie hamowania w materiale antykatody wytwarzają widmo ciągłe. Emitowane promieniowanie pada na monochromator, którym może być np. wygięty kryształ kwarcu, a następnie po odbiciu od kryształu przechodzi przez układ szczelin i trafia do detektora. Detektorem najczęściej jest licznik proporcjonalny lub fotopowielacz. Specjalny układ elektroniczny umożliwia wydruk danych lub zapis na rejestratorze $x-t$ albo $x-y$. W przypadku pomiaru KGWC ustalona jest energia padających elektronów. W trakcie pomiaru, zmieniając położenie kryształu analizatora, rejestrujemy natężenie promieniowania o różnych częstościach ν w pobliżu częstości granicznej ν_0 . Jedynie w pobliżu granicy zachodzi równanie $E_0 = h\nu_0$; dla częstości $\nu < \nu_0$ po wypromieniowaniu energii $h\nu$ elektrony posiadają jeszcze energię kinetyczną $E_{\text{kin}} = E_0 - h\nu$, którą mogą stracić na inne procesy.

W przypadku pomiaru IWC ustalone jest położenie kryształu analizatora, rejestruje

się więc promieniowanie o ustalonej częstotliwości ν_0 . W czasie pomiaru zmienia się bardzo małymi krokami energię padających elektronów. Gdy energia elektronów przekroczy energię rejestrowanych kwantów $h\nu_0$, mierzone natężenie wzrasta ponad poziom tła. Jeżeli dalej zwiększać energię, to po wypromieniowaniu energii $h\nu_0$ elektronom zostaje jeszcze energia kinetyczna $E_{\text{kin}} = E_0 - h\nu_0$. W obu metodach dochodzimy więc do podobnego równania energii elektronów. W metodzie KGWC ustalona jest E_0 padających elektronów, w czasie pomiarów zmienia się $h\nu$ mierzonych kwantów, a w metodzie IWC ustalona jest mierzona energia kwantów $h\nu_0$, w czasie pomiaru zmienia się E_0 padających elektronów.

Elektrony obdarzone energią kinetyczną E_{kin} mogą zająć nieobsadzone stany odległe od poziomu Fermiego o E_{kin} . Rozkład natężenia promieniowania w pobliżu granicy będzie więc odzwierciedleniem rozkładu gęstości stanów niezajętych tak długo dopóki nie pojawi się inny proces, na który elektron może stracić posiadaną energię. Zwykle dla energii do 10–20 eV powyżej energii progowej proces obsadzania niezajętych stanów ma dominujący wpływ na mierzony rozkład natężenia. Dla większych energii obserwuje się wpływ tzw. charakterystycznych strat energii elektronów oraz strat energii na jonizację słabo związanych poziomów atomowych. Padające elektrony doznają strat energii E_s , wypromieniowują kwant rentgenowski $h\nu$ i obsadzają niezajęte stany. Bilans energii elektronów jest wtedy następujący:

$$E_{\text{kin}} = E_0 - h\nu - E_s.$$

Struktura widma powstała w wyniku tego procesu obserwowana jest zwykle w dalszej części widma i nosi nazwę struktury subtelnej. Dokładny teoretyczny model powstawania tego rodzaju widm, który uwzględniałby wszystkie elementarne procesy mogące wpływać na rozkład natężenia nie został jeszcze opracowany. Istnieją jednak próby opisanego tego rozkładu chociażby w sposób jakościowy. Amrehn i Kuhlenkampff [12] stwierdzili eksperymentalnie, że rozkład natężenia I_ν promieniowania ciągłego z tzw. cienkiej anody (takiej, że wzbudzające elektrony nie tracą energii na charakterystyczne straty energii) można opisać wzorem

$$I_\nu \sim \frac{Z^2}{V} \quad \text{dla } eV \gg hv, \quad (1)$$

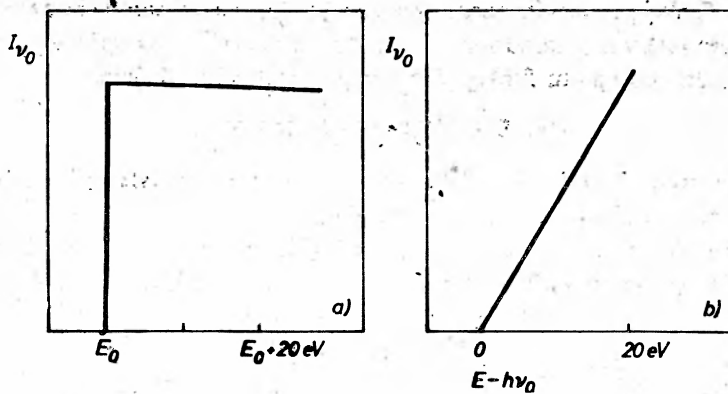
$$I_\nu = 0 \quad \text{dla } eV \leq hv.$$

Zależność ta potwierdziła przewidywania teorii widma ciągłego dla cienkiej anody opracowanej przez Sommerfelda [13]. Pomiary eksperymentalne dla tzw. anody masowej (takiej, że wzbudzające elektrony doznają charakterystycznych strat energii) przeprowadzone m.in. przez Wagnera [14], Webstera i Henningsa [15] oraz Nicholasa [16] wykazały, że

$$I_\nu \sim Z(eV - hv) \quad \text{dla } eV > hv, \quad (2)$$

$$I_\nu = 0 \quad \text{dla } eV \leq hv.$$

Na rys. 9 pokazano schematycznie zależność natężenia I_ν od energii kinetycznej elektronów dla przypadku anody cienkiej i masowej. Taki sam przebieg otrzymujemy, jeżeli



Rys. 9. Zależność natężenia I_v od energii kinetycznej elektronów dla przypadku a) anody cienkiej, b) anody masowej

na osi odciętych będzie energia kwantów. Przybliżone wzory (1) i (2) nie uwzględniają wpływu struktury pasmowej badanego materiału. Wpływ tej struktury, w odniesieniu do izochromat, po raz pierwszy rozważyli Kessler i Ulmer [17]. W przypadku cienkiej anody otrzymali oni

$$I(v, E) \sim P(E, E_f) \cdot n(E_f), \quad (3)$$

gdzie $P(E, E_f)$ jest prawdopodobieństwem przejścia elektronu ze stanu początkowego o energii E do stanu końcowego o energii E_f , $n(E_f)$ jest gęstością niezajętych stanów elektronowych na poziomie E_f . Autorzy przeprowadzili przybliżone obliczenia prawdopodobieństwa $P(E, E_f)$, z których wynikało, że zmienia się ono nieznacznie. W dalszych rozważaniach zakładali już, że jest ono stałe. Izochromata z cienkiej anody będzie wtedy odzwierciedlać bezpośrednio rozkład niezajętych stanów elektronowych

$$I(v_0, E) \sim n(E_f).$$

Wiele wyników eksperymentalnych sugeruje jednak, że prawdopodobieństwo przejścia $P(E, E_f)$ nie jest stałe, lecz zależy od energii wzbudzających elektronów [18, 19].

Najbardziej ogólny wzór uwzględniający wpływ gęstości stanów elektronowych w ciele stałym na rozkład natężenia izochromaty z cienkiej anody podał Böhm i Ulmer [20].

$$I(h\nu, E) \sim [1 - f(E_f)] \iint \frac{P(\mathbf{k}', \mathbf{k})}{|\text{grad}_{\mathbf{k}'} E(\mathbf{k}')| |\text{grad}_{\mathbf{k}} E_f(\mathbf{k})|} dS' dS. \quad (4)$$

Czynnik $[1 - f(E_f)]$ wskazuje, że możliwe są przejścia jedynie do stanów nieobsadzonych ($f(E_f)$ jest funkcją rozkładu Fermiego), $P(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ jest prawdopodobieństwem przejścia elektronu ze stanu początkowego $E(\mathbf{k}')$ do stanu końcowego $E_f(\mathbf{k})$. Całkowanie należy wykonać po powierzchniach stałej energii $E(\mathbf{k}') = \text{const}$ i $E_f(\mathbf{k}) = \text{const}$. Jeżeli zrobimy założenie, że prawdopodobieństwo $P(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ jest izotropowe w przestrzeni \mathbf{k} , to otrzymamy wzór taki jak wzór (3). W przypadku masowych anod (a z takimi mamy zwykle do czynienia) należy uwzględnić wpływ oddziaływania padających elektronów z elektronami badanego materiału. Jeżeli uwzględnić tylko dyskretne, charakterystyczne straty

energii opisane funkcją rozkładu energetycznego $f(E_p)$, wtedy natężenie promieniowania wysyłanego przez elektrony hamowane w anodzie masowej o początkowej energii E będzie proporcjonalne do splotu funkcji $f(E_p)$ z pozostałymi funkcjami

$$I(h\nu, E) \sim f(E_p) * n(E_f) \cdot P(E, E_f) \quad (5)$$

(znak * oznacza splot funkcji). Przedstawione tu wzory są na tyle ogólne, że można je stosować do opisu zarówno IWC, jak i KGWC.

Grubość warstwy materiału anody, z której zbierane są informacje, określona jest przez głębokość penetracji elektronów wzbudzających promieniowanie. Głębokość penetracji elektronów zależy w istotny sposób od ich energii oraz od rodzaju materiału. Elektrony mogą tracić energię na oddziaływanie z elektronami walencyjnymi oraz wzbudzenia elektronów z głębokich poziomów atomowych. Można obliczyć teoretycznie średnią drogę swobodną elektronu dla każdego z tych procesów. Głębokość penetracji będzie określona największą z tych dróg. Natomiast średnia droga swobodna elektronu ze względu na wszystkie te procesy, będzie wyznaczała efektywną grubość warstwy z której uzyskujemy informacje. W tabeli 1 zebrano wartości średnich dróg swobodnych dla kilku

Tabela 1

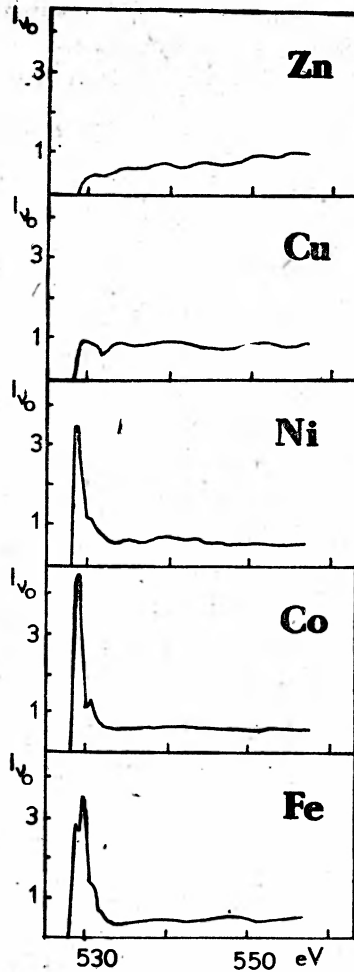
Efektywna grubość warstwy materiału [Å], z której zbierane są informacje za pomocą metod pomiaru granicy krótkofalowej widma ciągłego i izochromat widma ciągłego

Materiał	$E_0 = 530 \text{ eV}$	$E_0 = 1200 \text{ eV}$	$E_0 = 5420 \text{ eV}$	$E_0 = 8000 \text{ eV}$	$E_0 = 19600 \text{ eV}$
Al	12.3	22.5	75.5	104.6	224.0
Fe	7.5	13.2	42.2	57.9	122.1
Ni	7.1	12.5	39.4	54.0	113.6
Mo	7.9	13.8	44.3	60.8	128.5
W	5.5	9.5	30.0	41.1	86.2
Au	7.1	12.3	38.3	52.4	109.6

materiałów i kilku energii padających elektronów. Metodami IWC i KGWC bada się więc warstwy materiału w pobliżu powierzchni.

Zastosowanie tych metod do badania własności ciał stałych omówimy na przykładzie metody izochromat, dla której istnieje stosunkowo bogaty materiał doświadczalny.

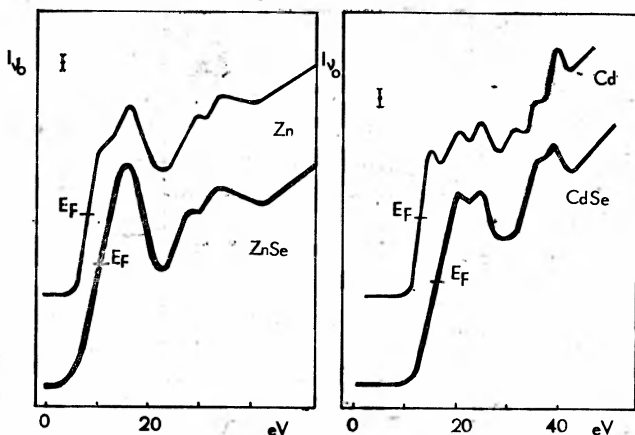
Kształt pierwszej części izochromaty odzwierciedla rozkład energetyczny niezajętych stanów elektronowych w paśmie przewodnictwa badanego materiału. Za pomocą izochromat można więc badać zmiany rozkładu gęstości stanów w zależności od liczby atomowej Z materiałów, ich struktury krystalicznej oraz w zależności od składu stopów lub związków chemicznych. Turthle i Liefeld [21] zmierzili izochromaty żelaza, kobaltu, niklu, miedzi i cynku dla energii kwantów rentgenowskich $h\nu_0 = 530 \text{ eV}$. Izochromaty skorygowano ze względu na szerokość okna spektralnego spektrometru oraz rozmycie energetyczne wzbudzających elektronów. Tak uzyskane widma pokazano na rys. 10. Widma te odzwierciedlają zmiany rozkładu gęstości niezajętych stanów w zależności od-zmian liczby atomowej w pierwszej grupie metali przejściowych.



Rys. 10. Izochromaty metali przejściowych pierwszej grupy mierzone dla energii kwantów $h\nu_0 = 530$ eV, skorygowane ze względu na szerokość okna spektralnego spektrometru oraz straty energii elektronów [21]

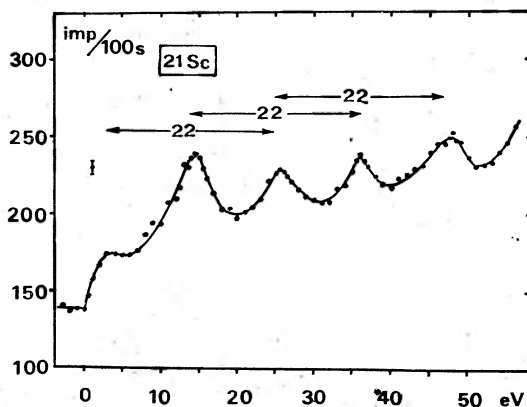
Bergwall i Nigavekar [22] mierzyli izochromaty cynku, kadmu i ich selenków dla energii fotonów $h\nu_0 = 5420$ eV. Na rys. 11 pokazano wyniki ich pomiarów z zaznaczonym statystycznym błędem zliczeń. Z obliczeń struktury pasmowej tych metali i ich selenków wynika, że w paśmie przewodnictwa znajdują się zhybrydyzowane stany s i p , przy czym stany o symetrii s mają mniejszą energię i skupiają się w pobliżu poziomu Fermiego. Zniknięcie pierwszego maksimum w izochromatach selenków metali świadczy o tym, że stany s ulegają przesunięciu w kierunku wyższych energii. Podobnie porównując izochromaty metali i stopów tych metali można określić zmiany rozkładu gęstości stanów elektronowych spowodowane obecnością drugiego składnika. I tak np. Kleber [23] badał system stopów Ni–Rh dla fotonów o energii $h\nu_0 = 1200$ eV.

Subtelna struktura izochromat może być źródłem informacji o charakterystycznych stratach energii elektronów w ciele stałym. Jako przykład można wymienić pracę Berg-



Rys. 11. Izochromaty cynku, kadmu i ich selenków mierzone dla energii kwantów $h\nu_0 = 5420$ eV [22]

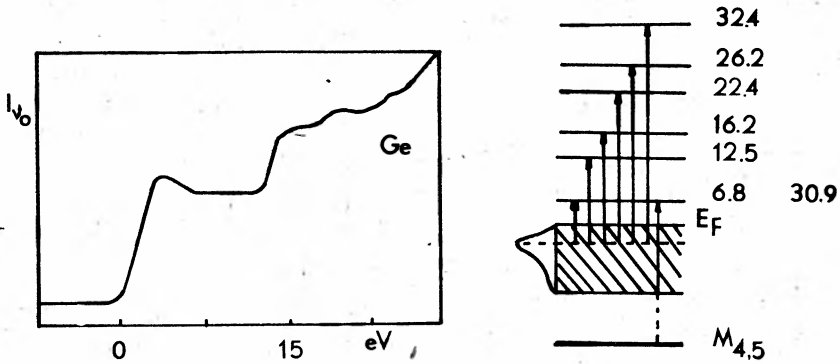
walla i Rohtasha [24], którzy badali charakterystyczne straty energii na wzbudzenia plazmowe elektronów walencyjnych w metalach przejściowych takich jak: Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo. Na rys. 12 pokazano izochromatę Sc oraz zaznaczono wielkość charak-



Rys. 12. Izochromata Sc mierzona dla energii fotonów $h\nu_0 = 5420$ eV, zaznaczono wielkość straty energii na wzbudzenie plazmonu [24]

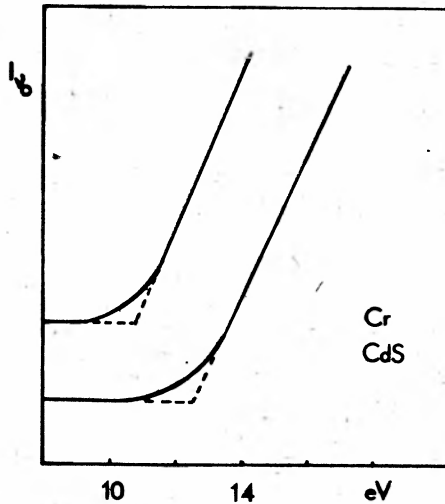
terystycznych strat energii. Była to pierwsza zmierzona doświadczalnie wartość straty plazmowej Sc.

Auleytner i Liden [25] badali charakterystyczne straty energii w Si i Ge. W mierzonych izochromatach oraz w innych eksperymentach, w których wyznacza się ch.s.e. obserwowano więcej strat niż wynikałoby z teorii wzbudzeń plazmowych. Autorzy zaproponowali więc nowy model strąt energii oparty o teorię stanów quasistacjonarnych Haya-siego [26]. W modelu tym padający elektron może część energii przekazać elektronowi walencyjnemu przenosząc go do tzw. stanu stałej energii. Na rys. 13 pokazano zmierzone widmo izochromaty Ge oraz schemat przejść elektronów do stanów quasi-stacjonarnych [25].



Rys. 13. Izochromata Ge oraz schemat przejść elektronów do stanów quasi-stacjonarnych [25]

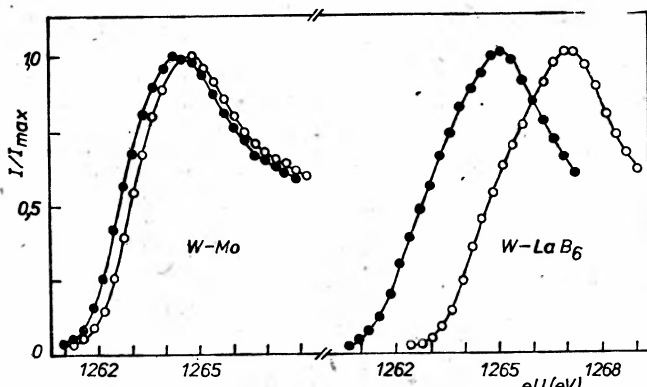
Początek izochromaty wyznacza położenie najniższych niezajętych stanów elektronowych w materiale. Dokładny pomiar tego położenia dla półprzewodników i dowolnego metalu umożliwi oszacowanie szerokości przerwy energetycznej w półprzewodnikach. Pierwsze prace tego typu wykonali Liden i Auleytner [27] dla CdS, CdTe, InSb, Si i Ge (rys. 14).



Rys. 14. Początek izochromaty Cr i CdS zmierzony dla energii kwantów $h\nu_0 = 5420$ eV. Różnica położenia początku izochromat na skali energii jest miarą przerwy energetycznej CdS [27]

Metodą izochromat można również wyznaczyć pracę wyjścia właściwą dla materiału katody lampy rentgenowskiej. Merz [28] za pomocą tej metody wyznaczył wartości prac wyjścia dla Mo (4.21 eV); Ta (4.12 eV); Nb (3.39 eV) i LaB_6 (2.68 eV). Wartości te były mierzone w odniesieniu do katody z wolframu (4.52 eV) (rys. 15).

Liefeld, Burr i Chamberlian [29] wykonali ostatnio szereg pomiarów IWC dla lantanu zmieniając systematycznie energię odpowiadającą badanej długości fali $h\nu_0$. Zaobserwo-



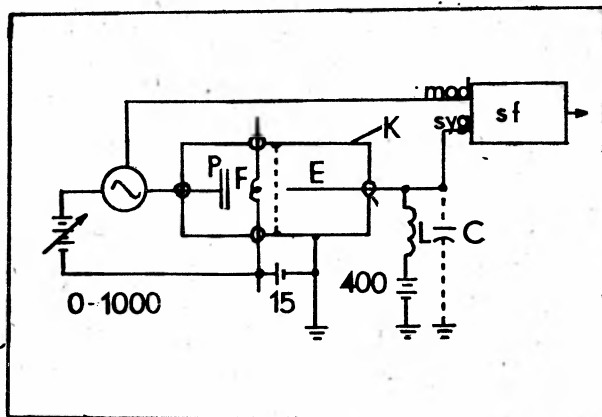
Rys. 15. Początek izochromat metalu mierzony przy różnych materiałach katod (W—Mo i W—LaB₆). Różnica położenia tego początku wyznacza różnicę prac wyjścia materiałów użytych jako katody lampy rentgenowskiej [28]

wali oni znaczny wzrost natężenia mierzonych IWC w pobliżu energii równej energii wzbudzenia wewnętrznych poziomów M₄ i M₅ lantanu. Sugerują oni, że obserwowane zjawisko związane jest ze zmianą przekroju czynnego dla przejść elektronów o różnej energii do wolnych stanów 4f.

Główną zaletą przedstawionych metod jest możliwość uzyskania bezpośredniej informacji o gęstości niezajętych stanów bez udziału wewnętrznych poziomów atomowych.

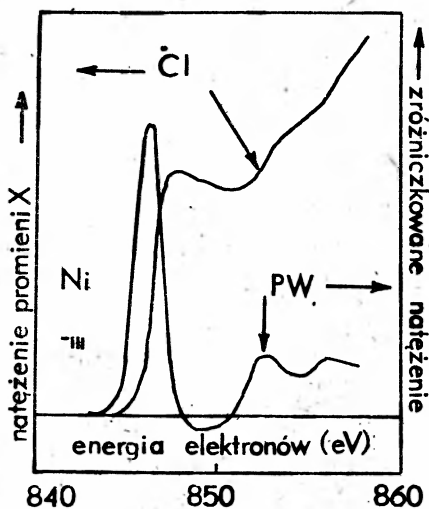
4. Izochromaty charakterystyczne oraz widma potencjału wzbudzenia

Rozkład natężenia charakterystycznych linii rentgenowskich badanego materiału w funkcji energii padających elektronów może być również źródłem informacji o niezajętych stanach. Pomiarów tego rozkładu dokonuje się za pomocą metody izochromat charakterystycznych (IC) albo korzystając z techniki potencjału wzbudzenia (PW). W powstawaniu widma obok elektronów padających biorą udział również elektrony z wewnętrznych poziomów. Jest to zasadnicza różnica pomiędzy tymi metodami a metodami omawianymi w poprzedniej części. Do pomiaru widm IC służy taki sam układ jak do pomiaru izochromat widma ciągłego (rys. 8). Kryształ analizator jest w tym przypadku ustawiony tak, że warunek Bragga spełniony jest dla jednej z charakterystycznych linii badanego materiału. Energię padających elektronów zwiększa się następnie małymi krokami aż osiągnie się napięcie wzbudzenia tej charakterystycznej linii. Widma IC nazywa się często również krzywymi wzbudzenia. Widma PW powstają w taki sam sposób jak IC. Analizy promieniowania nie dokonuje się w tym przypadku za pomocą elementu dyspersyjnego (kryształu lub siatki dyfrakcyjnej), ale niedispersyjnie za pomocą techniki modulacyjnej umożliwiającej różniczkowanie mierzonego sygnału. Schemat typowej aparatury do pomiaru PW pokazano na rys. 16. Szczegóły dotyczące tej techniki można znaleźć np. w pracy Parka i innych [30]. Elektrony emitowane z bezpośrednio grzanej katody *F* bombardują badany materiał pod wpływem przyłożonego napięcia między próbkę *P* i włókno katody.



Rys. 16. Schemat typowej aparatury do pomiaru widm potencjału wzbudzenia [30] (objaśnienia w tekście)

Napięcie to można zmienić np. w zakresie od 0—1000 V. Promieniowanie rentgenowskie emitowane z próbki przechodzi przez siatkę i powoduje emisję fotoelektronów ze ścianek komory K. Fotoelektrony są wychwytywane przez elektrodę E, o potencjale dodatnim względem ścianek komory. Różniczkowania sygnału zbieranego z kolektora dokonuje się poprzez przyłożenie zmiennego napięcia na próbkę. Układ elektroniczny ze wzmacniaczem i z synchronizacją fazową rejestruje jednocześnie to napięcie i zmiany prądu kolektora. Widmą PW są więc pochodną widma IC. Ilustruje to rys. 17, na którym



Rys. 17. Charakterystyczna izochromata Ni zmierzona przez Liefelda [31] oraz widmo potencjału wzbudzenia dla Ni zmierzone przez Houstona i Parka [32]. Widmo PW jest zróżniczkowanym widmem CI

pokazano widmo IC dla Ni zmierzone przez Liefelda [31] oraz widmo PW dla Ni zmierzone przez Houstona i Parka [32]. Wzrost natężenia ponad poziom tła obserwuje się w przypadku omawianych widm dla energii padających elektronów wystarczającej do

jonizacji wewnętrznego poziomu atomowego, który związany jest z badaną charakterystyczną linią. Zarówno elektron padający jak i elektron wyrzucony z wewnętrznego poziomu mają wtedy zerową energię kinetyczną i zajmują wolne stany na poziomie Fermiego. Jeżeli zwiększa się energię kinetyczną padających elektronów obserwując tę samą częstość charakterystycznej linii ν_0 , to nadwyżka energii podzieli się pomiędzy dwa elektrony, elektron padający i elektron wyrzucony z poziomu wewnętrznego. Obserwowany rozkład natężenia można opisać równaniem [5]

$$I(E_0) = \int_0^{\Delta E} F(E) Q_i(E_0) N(\varepsilon) N(\Delta E - \varepsilon) d\varepsilon,$$

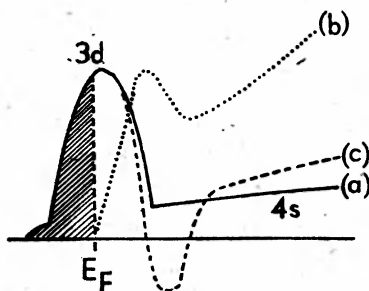
gdzie E_0 jest energią padających elektronów, ΔE jest przyrostem energii ($\Delta E = E_0 - E_i$), E_i — energią wiązania elektronu na tym poziomie, $F(E)$ jest rozkładem energetycznym padających elektronów, $Q_i(E)$ jest prawdopodobieństwem jonizacji wewnętrznego poziomu, $N(E)$ jest rozkładem niezajętych stanów w paśmie przewodnictwa. Jeżeli rozpatrzmy przypadek cienkiej anody (funkcja $F(E) = \delta(0)$), to ponieważ $Q_i(E_0)$ nie zależy od ε

$$I(E_0) \sim Q_i(E_0) \int_0^{\Delta E} N(\varepsilon) N(\Delta E - \varepsilon) d\varepsilon.$$

Natężenie IC w punkcie $\Delta E = E_0 - E_i$ jest splotem gęstości niezajętych stanów od poziomu Fermiego do energii ΔE (przyjmuje się, że energia na poziomie Fermiego równa jest zero). Widmo PW jest zróżniczkowanym widmem IC. Wykonując różniczkowanie otrzymujemy

$$\frac{dI(E_0)}{dE_0} = \frac{dI(E_0)}{d\Delta E} \sim Q_i(E_0) \int_0^{\Delta E} N(\varepsilon) \frac{d}{d\Delta E} N(\Delta E - \varepsilon) d\varepsilon + N(\Delta E) N(0).$$

Jeżeli nawet zaniedbać straty energii elektronów, widmo PW nie daje się bezpośrednio porównać z rozkładem niezajętych stanów. Mimo to ogólny kształt widma PW i krzywej rozkładu gęstości niezajętych stanów może być podobny [33] (rys. 18). Krzywa (a) na rys. 18 reprezentuje typowy dla metali przejściowych rozkład gęstości stanów. Ostre maksimum stanów $3d$ nakłada się na monotonicznie rosnący rozkład elektronów $4s$. Krzywa



Rys. 18. Krzywa (a) przedstawia typowy rozkład gęstości stanów w metalach przejściowych, krzywa (b) splot gęstości stanów — widmo charakterystycznych izochromat, krzywa (c) jest pochodną splotu gęstości stanów — przedstawia widmo potencjału wzbudzenia [30].

(b) odpowiada splotowi gęstości stanów. Taki obraz gęstości stanów przedstawiają widma IC. Krzywa (c) jest pochodną splotu gęstości stanów. Kształt jej odpowiada widmom PW. Z tego prostego modelu widać, że widmo PW dla dowolnego metalu przejściowego $3d$ powinno składać się z dodatniego maksimum, którego szerokość można porównywać bezpośrednio z szerokością niezajętej części pasma $3d$, za tym maksimum znajduje się głębokie minimum. Gdyby nie było stanów $4s$, to głębokość minimum byłaby równa wysokości maksimum. Zmniejszenie głębokości minimum jest więc miarą liczby stanów $4s$ w rozpatrywanych metalach. Położenie maksimum na skali energii pozwala wyznaczyć bezwzględną wartość energii wiązania elektronu na danym poziomie [30]. Wartość ta zmienia się, jeżeli badany metal tworzy związek. Houston i Park [32] badali np. zmiany widma PW wywołane utlenianiem metali przejściowych. Utlenianie powoduje przesunięcie linii w kierunku wyższych energii. Dla Ti energia wiązania elektronu na poziomie $2p_{3/2}$ zmienia się z 453.0 eV na 455.0 eV. Zmiana kształtu widma wskazuje na zmianę rozkładu niezajętych stanów na skutek utleniania. Metoda ta jest znacznie bardziej czuła niż metoda widm absorpcyjnych. Już stosunkowo niewielkie ilości zaadsorbowanego tlenu na powierzchni czystego metalu dają zauważalne zmiany widm PW [34]. W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie widmami PW szczególnie w zastosowaniu do badań powierzchni. Przykładem może być praca Parka i innych [30], w której wyznaczono za pomocą tej metody skład procentowy powierzchni stali nierdzewnej, obserwowano obecność wanadu na powierzchni badanej próbki w ilości około 1% monowarstwy.

W tym krótkim przeglądzie nie dokonaliśmy oceny przydatności poszczególnych metod. Podaliśmy tylko przykłady ich wykorzystania. Zdajemy sobie sprawę, że zainteresowani nie zawsze będą mogli dokonać wyboru najbardziej dla nich przydatnej techniki, ponieważ zbudowanie odpowiednio dokładnych układów pomiarowych zależy od wielkości posiadanych środków na ten cel. Każda z wyżej opisanych metod wymaga dalszego doskonalenia i wypróbowania. Znajdują się one jeszcze stale w stadium rozwoju. Coraz więcej laboratoriów na świecie interesuje się metodą izochromat widma ciągłego. W Polsce metoda ta jest stosowana do badań struktury elektronowej materiałów w Instytucie Fizyki PAN.

Literatura

- [1] K. Ławniczak, E. Sobczak, *Postępy Fizyki* **30**, 3 (1979).
- [2] E. P. Bertin, *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*, Plenum Press, New York 1975, str. 880.
- [3] F. K. Richtmyer, S. W. Barnes, E. Ramberg, *Phys. Rev.* **46**, 843 (1934).
- [4] W. W. Beeman, H. Friedman, *Phys. Rev.* **56**, 392 (1939).
- [5] D. J. Nagel, w *Band Structure Spectroscopy of Metals and Alloys*, red. D. J. Fabian, Acad. Press, London 1973, str. 457.
- [6] L. D. Finkelshtein i S. A. Niemnonow, *Phys. Met. Metalloved.* **22**, 38 (1966).
- [7] I. J. Dechtjar, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **10**, 499 (1940).
- [8] D. W. Tumboulian, D. E. Bedo, *Phys. Rev.* **104**, 520 (1956).
- [9] T. M. Zimkina, W. A. Fomiczew, *Ultramiagkaya Rentgenovskaya Spektroskopia*, Izd. Leningradskovo Universiteta 1971.
- [10] T. Åberg, *Phys. Rev.* **4A**, 1735 (1971).

- [11] G. Böhm, K. Ulmer, *J. de Phys.* C4, 241 (1971).
- [12] H. Amrehn, H. Kuhlenkampff, *Z. Phys.* 140, 452 (1955).
- [13] A. Sommerfeld, *Ann. der Phys.* 11, 253 (1931).
- [14] E. Wagner, *Ann. der Phys.* 57, 401 (1918).
- [15] D. Webster, A. E. Hennings, *Phys. Rev.* 21, 312 (1923).
- [16] W. W. Nicholas, *Phys. Rev.* 29, 619 (1927).
- [17] J. Kessler, K. Ulmer, *Z. Phys.* 159, 443 (1960).
- [18] E. Sobczak, Praca doktorska, IF PAN, Warszawa 1978.
- [19] Y. Hahn, D. W. Rule, *J. Phys.* B 10, 2690 (1977).
- [20] G. Böhm, K. Ulmer, *Z. Phys.* 228, 473 (1969).
- [21] R. R. Turtle, R. J. Liefeld, *Phys. Rev.* B 7, 3411 (1973).
- [22] S. Bergwall, A. S. Nigarekar, *Ark. Fys.* 40, 275 (1969).
- [23] R. Kleber, *Z. Phys.* 264, 309 (1973).
- [24] S. Bergwall, R. K. Tyagi, *Ark. Fys.* 29, 439 (1965).
- [25] J. Auleytner, B. Liden, *Ark. Fys.* 23, 41 (1962).
- [26] T. Hayasi, *Science Repts Tohoku Univ.* 33, 123 (1949).
- [27] B. Liden, J. Auleytner, *Ark. Fys.* 22, 549 (1962).
- [28] W. Merz, *Phys. Status Solidia* 1, 707 (1970).
- [29] R. J. Liefeld, A. F. Burr, M. B. Chamberlian, *Phys. Rev.* A 9, 316 (1974).
- [30] R. L. Park, J. E. Houston, *Phys. Rev.* B 6, 1073 (1972).
- [31] R. J. Liefeld, w *Soft X-Ray Band Spectra*, ed. D. J. Fabian Acad. Press, London 1968, str. 133.
- [32] J. E. Houston, R. L. Park, *J. Chem. Phys.* 55, 4601 (1971).
- [33] S. Anderson, C. Nyberg, *Solid State Commun.* 15, 1145 (1974).

Jacek Szubér

Institut Fizyki
Politechnika Śląska
Gliwice

Zastosowanie spektroskopii EPR do badania powierzchni Si i powierzchni granicznej Si-SiO₂

Application of the EPR Spectroscopy in the Studies of Si Surface and Si-SiO₂ Interface

Abstract: Review of the experimental results obtained by EPR method and proposed models describing physico-chemical nature of Si surface and Si-SiO₂ interface has been presented.

1. Wstęp

Własności powierzchni Si i powierzchni granicznej Si-SiO₂ w istotny sposób wpływają na własności elektryczne szeroko stosowanych w technologii półprzewodnikowej struktur MOS (Metal-Oxide-Semiconductor). Badania tych powierzchni rozpoczęto różnymi metodami spektroskopowymi pod koniec lat 60., gdy zaczęły wyczerpywać się możliwości otrzymania nowych informacji z badań metodami elektrycznymi. Metody elektryczne bowiem, mimo swej dużej czułości, okazały się zbyt jednostronne i nie dostarczyły zbyt wielu informacji o naturze fizykochemicznej powierzchni Si i powierzchni granicznej Si-SiO₂.

Szybki rozwój w ostatnich latach metod spektroskopowych umożliwił zgromadzenie wielu cennych informacji, które pozwoliły na lepsze zrozumienie natury fizykochemicznej powierzchni Si i powierzchni granicznej Si-SiO₂ oraz procesów fizykochemicznych na nich zachodzących. W wielu jednak przypadkach metody spektroskopowe, bardzo przydatne w badaniach powierzchni Si, zawiodły w odniesieniu do badań powierzchni granicznej Si-SiO₂.

W wykorzystaniu metody elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) do badań powierzchni Si i powierzchni granicznej Si-SiO₂ największą trudność, w początkowym okresie rozwoju badań, stanowiło uzyskanie dużego stosunku powierzchni do objętości badanego materiału, aby uzyskany sygnał EPR można było powiązać z efektami powierzchniowymi. Badania przeprowadzone w ostatnich latach przy użyciu spektrometrów EPR o czułości rzędu 10¹⁵-10¹⁶ spinów. T⁻¹ wykazały, że możliwe są badania

metodą EPR powierzchni Si i powierzchni granicznej Si-SiO₂ bez konieczności kruszenia monokryształów. Można zatem uzyskiwać informacje, które daje się skorelować z wynikami badań innymi metodami spektroskopowymi oraz metodami elektrycznymi.

W artykule, po krótkim przedstawieniu istoty zjawiska elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR oraz informacji, jakie można uzyskać z widm EPR, przedstawiono przegląd najważniejszych faktów doświadczalnych uzyskanych z badań metodą EPR, dotyczących natury fizykochemicznej powierzchni Si i powierzchni granicznej Si-SiO₂.

2. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR

2.1. Istota zjawiska elektronowego rezonansu paramagnetycznego

Spektroskopia EPR wykorzystuje zjawisko elektronowego rezonansu paramagnetycznego polegające na rezonansowym pochłanianiu energii zmiennego pola magnetycznego o częstotliwości mikrofalowej przez niesparowane elektrony posiadające w zewnętrznym stałym polu magnetycznym trwałe momenty magnetyczne. W najprostrzym przypadku wskutek różnej orientacji momentu magnetycznego w polu magnetycznym podstawowy poziom energetyczny niesparowanego elektronu rozszczepia się na dwa zeemanowskie poziomy energetyczne. Przejścia energetyczne pomiędzy rozszczepionymi poziomami zeemanowskimi związane ze zmianami spinu elektronu w zewnętrznym stałym polu magnetycznym są możliwe przy absorpcji fotonów o energii równej wielkości rozszczepienia ΔW zeemanowskich poziomów energetycznych

$$\Delta W = h \cdot \nu = g \cdot \beta \cdot B_0 \quad (1)$$

Dla przeprowadzenia pomiaru absorpcji EPR umieszcza się badaną próbkę paramagnetyczną w rezonatorze wnikowym między nabiegownikami elektromagnesu spektrometru EPR. Promieniowanie elektromagnetyczne o częstotliwości mikrofalowej generowane przez klistron odbija się od rezonatora, w którym znajduje się badany paramagnetyk i pada na detektor. Ze względu na ograniczony zakres zmian częstotliwości klistronu rezonans paramagnetyczny wywołuje się przez dopasowanie natężenia stałego pola magnetycznego do ustalonej częstotliwości promieniowania mikrofalowego klistronu. W momencie rezonansu zmienia się współczynnik odbicia promieniowania mikrofalowego od rezonatora z uwagi na zmianę podatności próbki paramagnetycznej, co powoduje zmianę sygnału na detektorze mikrofalowym. Zmiana ta po wzmocnieniu elektronicznym jest zapisywana na rejestratorze w postaci krzywej absorpcji EPR lub, wykorzystując metodę modulacji sygnału, w postaci pierwszej lub drugiej pochodnej krzywej absorpcji EPR.

Zarówno istota zjawiska elektronowego rezonansu paramagnetycznego, jak i zasada pomiaru absorpcji EPR, zostały opisane powyżej w znacznym uproszczeniu. Dokładny jednak opis zarówno samego zjawiska elektronowego rezonansu paramagnetycznego, jak i techniki doświadczalnej spektroskopii EPR, który można łatwo znaleźć w wielu monografiach [1—6], znacznie przekraczały ramy tego opracowania.

2.2. Informacje uzyskiwane z widm EPR

Podobnie jak i w innych metodach spektroskopii elektromagnetycznej, informacje jakie można uzyskać z widm EPR zawarte są w charakterystycznych parametrach linii absorpcji EPR lub jej pierwszej i drugiej pochodnej. Dla pierwszej pochodnej charakterystycznymi parametrami są:

- względna amplituda linii J'^0 ,
- współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g ,
- szerokość nachyleniowa linii ΔB_{pp} będąca odległością w jednostkach indukcji pola magnetycznego pomiędzy ekstremami pochodnej,
- kształt linii,
- zależność kąтова widma EPR.

Współczynnik rozszczepienia spektroskopowego g , opisywany w najprostszym przypadku przez równanie rezonansu (1), określa tzw. położenie linii EPR związane z określoną wartością indukcji pola magnetycznego, przy której, dla ustalonej częstości mikrofalowej, występuje zjawisko rezonansu paramagnetycznego. Współczynnik g , w większości przypadków, w sposób jednoznaczny identyfikuje dane centrum paramagnetyczne powodujące wystąpienie rezonansu paramagnetycznego. Określa się go z warunku rezonansu (1) lub przy użyciu tzw. wzorców wewnętrznych, np. wzorca Mn^{2+} w MgO . Wzorzec ten, dający 6 linii struktury nadsubtelnej o znanych wartościach współczynnika g i znanej odległości pomiędzy liniami w jednostkach indukcji pola magnetycznego, pozwala dokładnie określić, metodą interpolacji, wartość współczynnika g i szerokości nachyleniowej ΔB_{pp} linii EPR badanej substancji bez dokładnej znajomości zarówno częstości mikrofalowej, jak i indukcji stałego pola magnetycznego B_0 , dla których występuje rezonans paramagnetyczny.

Pole pod krzywą absorpcji EPR, a także pod jej pochodną jest związane liniową zależnością z liczbą spinów biorących udział w przejściach rezonansowych i może być określone zasadniczo przez podstawowe parametry linii EPR, mianowicie względną amplitudę linii J'^0 oraz szerokość nachyleniową ΔB_{pp} we wzorze

$$S = k \cdot J'^0 \cdot \Delta B_{pp}^2, \quad (2)$$

gdzie k jest współczynnikiem kształtu linii EPR. Przez porównanie pola pod linią badanej substancji z polem pod linią wzorca, np. DFPH (dwufenylopierykrylohydrazyl) o $g = 2.0036$ i o znanej koncentracji spinów, można określić liczbę centrów paramagnetycznych badanej substancji odpowiedzialnych za wystąpienie rezonansu EPR.

Zależność kąтова widm EPR tj. zależność natężenia sygnału EPR od kąta pomiędzy kierunkiem stałego pola magnetycznego a wybraną osią krystalograficzną paramagnetyka odzwierciedla lokalne symetrie i dzięki temu zawiera informacje o strukturze mikroskopowej badanego centrum paramagnetycznego.

Istotną zaletą metody EPR z punktu widzenia jej możliwości badawczych jest to, że stosowana w niej częstość zmiennego pola magnetycznego rzędu 10^{10} Hz umożliwia badanie niewielkich rozszczepień poziomów energetycznych, a przez to badanie różnych typów oddziaływań pomiędzy centrami paramagnetycznymi poprzez analizę kształtu

linii rezonansowej EPR. Dzięki tej cennej własności metoda EPR, pozwalająca określić nie tylko liczbę centrów paramagnetycznych bez względu na ich położenie w badanym materiale, ale również rodzaj i wielkość wzajemnych oddziaływań, ich rozmieszczenie i stany energetyczne, znalazła szerokie zastosowanie w fizyce ciała stałego [7—10].

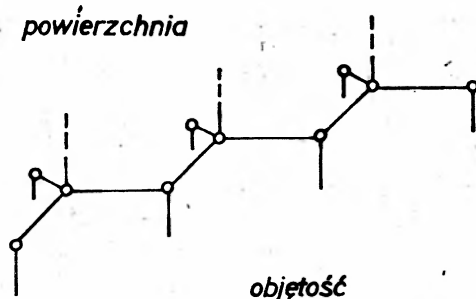
3. Badania powierzchni Si metoda EPR

Badania zjawisk powierzchniowych w Si metodą EPR rozpoczął w 1954 roku Fletcher ze współpracownikami [11]. Świeżo skruszony w powietrzu monokryształ Si dawał sygnał EPR, który zanikał po strawieniu warstwy przypowierzchniowej o grubości około 10^{-4} cm. Feher [12] oraz Walters ze współpracownikami [13, 14] określili dokładnie podstawowe parametry tego sygnału: $g = 2.006$, $\Delta B_{pp} = 0.6$ mT. Ponieważ analogiczny sygnał EPR obserwowano na powierzchni Si bombardowanej szybkimi neutronami, autorzy [12—14] przypisali go defektom paramagnetycznym zlokalizowanym w przypowierzchniowej warstwie Si.

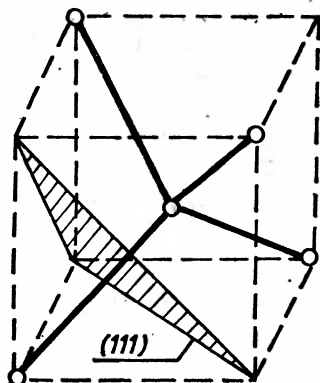
W wyniku przeprowadzonych w następnych latach, przez wielu autorów, badań powierzchni Si metodą EPR, linię EPR o współczynniku $g = 2.0055$, oznaczoną w literaturze jako tzw. linię *B*, stwierdzono także na powierzchni Si otrzymanej przez: skruszenie monokryształów Si w powietrzu [11—21], skruszenie monokryształów Si w ultrawysokiej próżni [22—25], polerowanie monokryształów Si [11, 20], łupanie monokryształów Si w ultrawysokiej próżni [26—28], implantowanie monokryształów Si [29] oraz w amorficznych cienkich warstwach Si [30—32].

Wada ze współpracownikami [19] na podstawie wyników badań zaniku paramagnetycznych centrów powierzchniowych, odpowiedzialnych za linię *B* w skruszonym Si w trakcie ich wygrzewania w powietrzu określił je jako tzw. centra Si—A, ponieważ zachowywały się one podobnie jak tzw. centra Si—A będące defektami powierzchniowymi w Si powstającymi w trakcie bombardowania powierzchni Si strumieniem wysokoenergetycznych elektronów. Wykrycie jednak linii EPR *B* o $g = 2.0055$ w widmie EPR atomowoczystej powierzchni Si otrzymanej zarówno przez kruszenie [21—25], jak i łupanie [26—28] monokryształów Si w ultrawysokiej próżni wykazało, że nie tylko centra Si—A mogą być źródłem sygnału *B*, ponieważ nieodzownym przy ich powstawaniu jest tlen rozproszony w objętości kryształu Si o koncentracji większej od 10^{18} [cm⁻³].

Demidovich ze współpracownikami [24—25, 34, 35] linię *B* obserwowaną na powierz-



Rys. 1. Model zerwanych wiązań powierzchniowych na łupanej powierzchni (111) Si [33]



Rys. 2. Komórka elementarna sieci typu diamentu ze zhybrydyzowanymi wiązaniami sp^3 i płaszczyzną przecięcia (111) [38]

chni Si otrzymanej w wyniku skruszenia monokryształu Si w ultrawysokiej próżni 10^{-7} Pa przypisał zerwanym na powierzchni (111) Si, w wyniku przzerwania sieci krystalicznej, wiązanom sp^3 , których model dla łupanej powierzchni (111) Si przedstawia rys. 1. Wykorzystał on wyniki rozważań teoretycznych Tomaska i Koutecky'ego [36—39], którzy metodą LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) wykazali, że przzerwianie zlokalizowanych wiązań na powierzchni (111) Si prowadzi do powstania tzw. powierzchniowych stanów Shockleya. Przy przecięciu komórki elementarnej sieci typu diamentu, przedstawionej na rys. 2, wzdłuż płaszczyzny (111), co zachodzi zwykle przy kruszeniu jak i łupaniu monokryształu Si, ulega przzerwaniu jedno ze zhybrydyzowanych wiązań sp^3 , w wyniku czego na powierzchni (111) Si powstaje niewysycony stan powierzchniowy Shockleya skierowany prostopadłe od powierzchni (111) Si w kierunku próżni. Niewysycone wiązanie powierzchniowe zachowuje jednak swoją pierwotną hybrydyzację sp^3 . W ten sposób powstaje wypełnione w połowie pasmo energetyczne stanów powierzchniowych rozmieszczone w przerwie energetycznej modelu pasmowego. Stopniowy zanik sygnału B na powierzchni skruszonego w ultrawysokiej próżni monokryształu Si ze wzrostem temperatury [24, 25, 34, 35] wyjaśniono zjawiskiem stopniowego obsadzania przez niesparowane elektrony powierzchniowe niezapełnionych w temperaturze ciekłego N_2 powierzchniowych stanów Shockleya.

Haneman ze współpracownikami [26, 27] linię B na łupanej, atomowoczystej powierzchni (111) Si przypisał także zerwanym wiązanom powierzchniowym sp^3 na łupanej w ultrawysokiej próżni 10^{-7} Pa powierzchni (111) Si. Wyniki badań łupanej powierzchni (111) Si i sugestie Hanemana [26, 27] zostały podważone przez Kaplana ze współpracownikami [28], który wykazał w swoich badaniach, że obserwowany na łupanej powierzchni (111) Si sygnał EPR o $g = 2.0055$ nie pochodzi od samej powierzchni, ale od skruszonego proszku Si, przylegającego do łupanej powierzchni (111) Si wskutek oddziaływań elektrostatycznych. Zasugerował on, że obserwowany dla skruszonego Si sygnał B może pochodzić od obszarów amorficznych wytwarzających się na ziarnach Si podczas kruszenia monokryształów — pyłu krzemowego. Podobny bowiem sygnał obserwowano w amorficznych cienkich warstwach Si [30—32] oraz na powierzchni implantowanych

monokryształów Si [29]. We wszystkich tych przypadkach obserwowany sygnał EPR B miał identyczne parametry podstawowe. Szczegółowy przegląd własności fizykochemicznych niesparowanych zerwanych wiązań powierzchniowych na powierzchni (111) Si przedstawili w 1978 roku Lemke i Haneman [40].

Na powierzchni Si otrzymanej przez skruszenie monokryształów Si w powietrzu, a następnie wygrzanej próżniowo pod ciśnieniem 10^{-3} Pa, obserwowano ponadto dwie wąskie linie EPR A_1 i A_2 o współczynnikach g odpowiednio 2.0024 i 2.0029 i szerokości nachyleniowej ΔB_{pp} odpowiednio 0.08—0.1 mT oraz 0.12—0.32 mT [15—17]. Zanikały one po zapowietrzeniu wygrzanych próżniowo próbek, ale odtwarzały się po kolejnym wygrzaniu próżniowym. Chan ze współpracownikami [15, 16] oraz Bykova i Vinokuroy [17] związali je z tzw. paramagnetycznymi „agregatami” tlenowymi SiO_x w przypowierzchniowym obszarze Si.

4. Badania powierzchni granicznej Si-SiO₂ metodą EPR

4.1. Wyniki badań granicy fazowej Si-SiO₂ termicznie utlenionej powierzchni Si

Możliwości metody EPR w badaniach granicy fazowej Si-SiO₂ jako pierwsi dostrzeżli i wykorzystali Revesz i Goldstein [41] przedstawiając w 1969 roku wyniki badań utlenionej termicznie, a następnie wygrzanej w różnych atmosferach gazowych powierzchni płytek Si. Dalsze wyniki badań, metodą EPR, termicznie utlenionej powierzchni (111) Si przedstawili: Nishi [42], Gothe i wsp. [43, 44], Caplan i wsp. [45] oraz Kropman i wsp. [46], a termicznie utlenionej a następnie implantowanej powierzchni (111) Si Izumi i Matsumori [47].

Obserwowano trzy niezależne sygnały EPR, których podstawowe parametry i charakterystyczne własności zestawiono w tablicy 1. Widać z niej różnice we własnościach obserwowanych sygnałów EPR wynikające nie tylko z różnych warunków wytwarzania paramagnetycznych centrów powierzchniowych. Nishi [42] oraz Izumi i Matsumori [47] izotropowy sygnał P_A przypisali elektronom wychwyconym na defektach w SiO₂. Anizotropowy sygnał P_B Nishi [42] obserwował nawet w temperaturze ciekłego N₂ i przypisał go rezonansowi trójwartościowego Si^{III} w SiO₂. Fakt, że Caplan ze współpracownikami [45] obserwował go w temperaturze pokojowej wyklucza jednak interpretację podaną przez Nishi [42]. Gothe ze współpracownikami [43, 44] anizotropię sygnału P_B powiązał z naprężeniami mechanicznymi i procesami porządkującymi granicę fazową Si-SiO₂. Wykazał ponadto, że sygnał P_B można zlikwidować polem elektrycznym przyłożonym do płytki Si aż powierzchnia SiO₂ naładowuje się ujemnie. Izotropowy sygnał P_B o $g = 2.0055$ na termicznie utlenionej a następnie implantowanej powierzchni (111) Si [47] miał identyczne parametry jak sygnał EPR B centrów paramagnetycznych w amorficznych cienkich warstwach Si [30—32] oraz na powierzchni Si monokryształów skruszonych zarówno w powietrzu, jak i w ultrawysokiej próżni [11—25]. Anizotropowy sygnał P_C przypisano wychwyconej dziurze w Si [42], natomiast izotropowy sygnał P_C wychwyconej dziurze w SiO₂ [47].

Zestawienie podstawowych parametrów i charakterystycznych własności sygnałów EPR obserwowanych na termicznie utlenionej powierzchni (111) Si

Symbol sygnału	Wartość g	ΔB_{pp} [mT]	Warunki wytwarzania centrów EPR	Lokalizacja i natura	Autorzy
Izotropowy P_A	2.000	0.1	Utlenianie Si w O_2 w 1473 K i kolejne wygrzewanie w H_2 w 873 K		[41]
	2.000	0.4	Utlenianie Si w O_2 w 1473 K	Wychwycony elektron w SiO_2	[42, 45]
	2.0013	0.4	Utlenianie Si w O_2 w 1473 K i implantowanie O^+ , He^+	Wychwycony elektron w SiO_2	[47]
Anizotropowy P_B	2.006—2.010	0.6	Utlenianie Si w O_2 w 1473 K	Si^{III} w SiO_2	[42—46]
Izotropowy P_B	2.0055	0.6	Utlenianie Si w O_2 w 1473 K i implantowanie O^+ , He^+	Amorficzny obszar Si	[47]
Anizotropowy P_C	2.06—2.07	0,3—0.9	Utlenianie Si w O_2 w 1473 K	Wychwyconą dziurę w Si	[42]
Izotropowy P_C	2.008	1.6	Utlenianie Si w O_2 w 1473 K i implantowanie O^+ , He^+	Wychwyconą dziurę w SiO_2	[47]

Na termicznie utlenionej powierzchni Si obserwowano po jej oświetleniu dodatkowe sygnały ERP, których mechanizm powstawania jest prawdopodobnie związany ze zjawiskiem fotoprzewodnictwa spinowego [48]. Wzbudzone światłem nośniki w objętości Si ulegając zwiększonej rekombinacji powierzchniowej poprzez tzw. wysyczone paramagnetyczne stany powierzchniowe powodują wytworzenie dodatkowych sygnałów EPR związanych z powierzchnią Si. Anizotropowe, wzbudzone światłem dodatkowe sygnały EPR, przypisane centrów paramagnetycznym na powierzchni Si istniejącym tylko w obecności pary wodnej umożliwiły badanie zjawiska dehydratacji powierzchni Si zarówno w trakcie wygrzewania próżniowego [49—51], jak i w trakcie termicznego utleniania powierzchni (111) Si [52—54].

4.2. Wyniki badań granicy fazowej Si-SiO₂ pasywowanej próżniowo powierzchni (111) Si

Najbardziej rozpowszechnioną metodą pasywacji powierzchni półprzewodników jest jej wysokotemperaturowe wygrzewanie w suchych lub wilgotnych atmosferach tlenowych [55]. Nie zawsze metoda ta może być jednak wykorzystana w technologii półprzewodnikowej z uwagi na to, że wytworzenie warstewki tlenkowej wymaga stosowania wysokiej temperatury co powoduje jednoczesną dyfuzję domieszek i zanieczyszczeń oraz niekorzystne, duże zgęszczenie elektronów przy samej powierzchni półprzewodnika. Przy niskotemperaturowej pasywacji próżniowej powierzchni (111) Si można uniknąć tego nieko-

rzystnego zgęszczenia elektronów przy powierzchni, a ponadto tak otrzymywane struktury Si-SiO₂ mają korzystne, szczególnie cenne w diodach n^+p , charakterystyki elektryczne takie jak mały prąd zaporowy i duże wsteczne napięcie przebicia [56, 57]. Ponadto niskotemperaturowa pasywacja próżniowa prowadzi do wytworzenia na powierzchni (111) Si typu n , ubogiej w elektrony warstwy inwersyjnej, która efektywnie zmniejsza wpływ otaczającej powierzchnię atmosfery i tym samym szybkość starzenia granicy fazowej Si-SiO₂ wykorzystywanej w strukturach MOS.

W 1973 roku Shiota ze współpracownikami [49] przedstawił wyniki badań niskotemperaturowej pasywacji próżniowej powierzchni (111) Si, metodą EPR, w których wykazał, że otrzymane na powierzchni (111) Si w wyniku jej wygrzewania próżniowego ($5 \cdot 10^{-4}$ Pa, 473–873 K) paramagnetyczne centra powierzchniowe odpowiedzialne są za dwa różne sygnały EPR a mianowicie izotropową szeroką linię P_B o $g = 2.0055$ i $\Delta B_{pp} = 0.7$ mT i anizotropową, wąską linię P_A o $g_1 = 2.0015$ i $\Delta B_{pp} \approx 0.4$ mT. Koncentracja tych centrów zmienia się silnie w kontakcie z powietrzem, O₂, O₃ i wilgotnym N₂. Wąska linia P_A obserwowana po wprowadzeniu na wygrzaną próżniowo powierzchnię Si suchych atmosfer tlenowych zanikała w atmosferze wilgotnego N₂. Przypisano ją paramagnetycznym centrom powierzchniowym o charakterze donorowym zlokalizowanym w tlenku w pobliżu granicy fazowej tlenek-powietrze. Szeroką, izotropową linię P_B obserwowaną na wygrzanej próżniowo powierzchni (111) Si w suchych atmosferach tlenowych wzrastała pod względem natężenia oraz ulegała poszerzeniu dipolowemu, w wyniku oddziaływania paramagnetycznych centrów powierzchniowych odpowiedzialnych za nią z paramagnetycznymi molekułami O₂. Na podstawie wyników badań oporności powierzchniowej i szybkości zmian przewodnictwa powierzchniowego pod wpływem przyłożonego, zewnętrznego pola elektrycznego — efektu pola na pasywowanej próżniowo powierzchni Si zasugerowano ponadto [49], że paramagnetyczne centra powierzchniowe odpowiedzialne za szeroką linię P_B są akceptorowymi stanami powierzchniowymi.

Stanowiące kontynuację badań Shioty ze współpracownikami [49], przeprowadzone przez autora ze współpracownikami [58, 59] badania, metodą EPR, niskotemperaturowej pasywacji próżniowej powierzchni (111) Si w szerokim zakresie ciśnienia wygrzewania próżniowego (10^{-1} – 10^{-3} Pa) dostarczyły nowych informacji o warunkach wytwarzania paramagnetycznych centrów powierzchniowych odpowiedzialnych za obie obserwowane linie EPR P_A i P_B oraz o mechanizmie pasywacji próżniowej powierzchni (111) Si. Przeprowadzone ponadto [60] badania aktywności adsorpcyjnej wygrzanej próżniowo powierzchni (111) Si w kontakcie z różnymi atmosferami gazowymi (O₂, H₂, He, wilgotny He) dostarczyły nowych informacji o naturze fizykochemicznej centrów paramagnetycznych odpowiedzialnych za dwie obserwowane linie EPR. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań [58–60] linię P_B przypisano niesparowanym elektronom powierzchniowym -Si- granicy fazowej Si-SiO₂, stabilizowanym, w przeciwieństwie do elektronów łupanej w ultrawysokiej próżni powierzchni (111) Si [28], przez mostki tlenowe granicy fazowej Si-SiO₂. Linię P_A przypisano natomiast paramagnetycznym centrom powierzchniowym o strukturze $\cdot\text{SiO}_{3/2}$ zlokalizowanym w tlenku w pobliżu granicy fazowej tlenek-suche atmosfery gazowe (tlenowe).

Obecność niesparowanych elektronów powierzchniowych o $g = 2.0055$ na wygrzanej próżniowo powierzchni (111) Si w przeciwieństwie do łupanej w ultrawysokiej próżni powierzchni (111) Si, oraz duże zmiany ich koncentracji w kontakcie z różnymi atmosferami gazowymi stwarzają możliwość wykorzystania metody EPR do badania procesu próżniowego oczyszczania powierzchni (111) Si jak i procesu chemisorpcji gazów na oczyszczonej próżniowo powierzchni (111) Si.

5. Podsumowanie

Zastosowanie metody EPR do badania powierzchni Si i powierzchni granicznej Si-SiO₂ umożliwiło zgromadzenie bogatego materiału doświadczalnego, który dostarczył wielu cennych informacji o własnościach fizykochemicznych powierzchni Si i powierzchni granicznej Si-SiO₂, pomimo tego że nie wszystkie zebrane dotąd fakty doświadczalne udało się jednoznacznie wyjaśnić. Dalsze wykorzystanie możliwości metody EPR w badaniach powierzchni Si jak i powierzchni granicznej Si-SiO₂ przy ścisłej współpracy teorii i eksperymentu oraz wykorzystaniu informacji uzyskanych innymi metodami spektroskopowymi może mieć, jak się wydaje, duże znaczenie zarówno poznawcze, jak i praktyczne.

Literatura

- [1] H. M. Assenheim, *Introduction to ESR*, Hilger Watts, London 1966.
- [2] M. Bersohn, J. C. Baird, *Introduction to ESR*, Benjamin Inc., New York 1966.
- [3] J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance*, Mc Graw Hill, New York 1972.
- [4] G. E. Pake, T. L. Estle, *Physical Principles of ESR*, Benjamin, Reading Mass. 1973.
- [5] S. A. Altszuler, B. M. Kozyriew, *Elektronowy Rezonans Paramagnetyczny*, PWN, Warszawa 1965.
- [6] Ch. Poole jr, *Electron Spin Resonance*, Interscience, New York 1967.
- [7] J. W. Orton, *EPR — Introduction to Transition Ions in Crystals*, Gordon Breach, New York 1968.
- [8] W. Low, *Paramagnetic Resonance in Solids*, Academic Press, New York 1960.
- [9] G. Lancaster, *ESR in Semiconductors*, Hilger Watts, London 1966.
- [10] G. K. Wetheim, A. Hausmann, W. Sander, *Electronic Structure of Point Defects*, North Holland, Amsterdam 1971.
- [11] R. C. Fletcher, W. M. Yager, G. L. Pearson, A. N. Holden, W. T. Read, F. R. Merrit, *Phys. Rev.* **94**, 1392 (1954).
- [12] G. Feher, *Phys. Rev.* **114**, 1219 (1959).
- [13] G. K. Walters, *J. Phys. Chem. Solids* **14**, 43 (1960).
- [14] G. K. Walters, T. L. Estle, *J. Appl. Phys.* **32**, 1854 (1961).
- [15] K. A. Miller, P. Chan, R. Kleiner, O. W. Owerall, M. J. Sparnaay, *J. Appl. Phys.* **35**, 2254 (1964).
- [16] P. Chan, A. Steineman *Surface Sci.* **5**, 267 (1966).
- [17] I. Bykova, T. Vinokurov, *Fiz. Tverd. Tela* **7**, 2596 (1965).
- [18] G. Meshcheryakov, L. Alt, V. F. Anufrenko, *Fiz. Tverd. Tela* **9**, 3379 (1967).
- [19] T. Wada, T. Mizutami, M. Hirose, T. Arizumi, *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 1060 (1967).
- [20] D. Haneman, M. F. Chung, A. Taloni, *Phys. Rev. B* **170**, 719 (1968).
- [21] H. Kusumoto, M. Shoji, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 1678 (1962).
- [22] M. F. Chung, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 475 (1971).
- [23] M. F. Chung, D. Haneman, *J. Appl. Phys.* **17**, 1879 (1966).
- [24] G. B. Demidovich, V. F. Kisielev, O. V. Nikitina, *Dokl. A. N. SSSR* **205**, 383 (1972).

- [25] G. B. Demidovich, V. F. Kisilev, *Phys. Status Solidi* **6**, K33 (1972).
- [26] D. Haneman, *Phys. Rev. B* **170**, 705 (1968).
- [27] B. P. Lemke, D. Haneman, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1379 (1975).
- [28] D. Kaplan, D. J. Lepine, Y. Petroff, P. Thirry, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1376 (1975).
- [29] B. L. Crowder, R. S. Title, M. H. Brodsky, G. D. Pettit, *Appl. Phys. Lett.* **16**, 205 (1970).
- [30] M. H. Brodsky, R. S. Title, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 581 (1969).
- [31] F. F. Morehead, B. L. Crowder, R. S. Title, *J. Appl. Phys.* **43**, 1112 (1972).
- [32] M. H. Brodsky, R. S. Title, K. Weiser, G. D. Pettit, *Phys. Rev. B* **1**, 2632 (1970).
- [33] J. J. Lander, G. W. Gobeli, J. J. Morrison, *J. Appl. Phys.* **34**, 2298 (1963).
- [34] G. B. Demidovich, V. F. Kisilev, *Vestn. Mosk. Gos. Univ. Fiz. Astron.* **2**, 158 (1973).
- [35] V. S. Kuznietsov, G. B. Demidovich, V. F. Kisilev; *Vestn. Mosk. Gos. Univ. Fiz. Astron.* **14**, 177 (1975).
- [36] J. Koutecky, *Czech. J. Phys.* **B11**, 565 (1961); **B12**, 179 (1962).
- [37] J. Koutecky, M. Tomasek, *Phys. Rev.* **120**, 1212 (1960).
- [38] J. Koutecky, *Kinet. Katal.* **2**, 319 (1960).
- [39] M. Tomasek, *Surface Sci.* **2**, 8 (1964); **4**, 485 (1966).
- [40] B. P. Lemke, D. Haneman, *Phys. Rev. B* **17**, 1893 (1978).
- [41] A. G. Revesz, B. Goldstein, *Surface Sci.* **14**, 361 (1969).
- [42] Y. Nishi, *Jap. J. Appl. Phys.* **10**, 52 (1971).
- [43] K. L. Gothe, *Int. Wiss. Kolloq. T. H. Ilmenau* **19**, 101 (1973).
- [44] K. L. Gothe, L. Meyer, *Int. Wiss. Kolloq. T. H. Ilmenau* **20**, 9 (1975).
- [45] P. J. Caplan, J. N. Helbert, B. E. Wagner, E. H. Poidexter, *Surface Sci.* **54**, 33 (1976).
- [46] D. Kropman, A. Sugis, M. Vinnal, *Phys. Status Solidi (a)* **44**, K1 (1977).
- [47] T. Izumi, T. Matsumori, *Jap. J. Appl. Phys.* **14**, 1067 (1975).
- [48] D. J. Lepine, *Phys. Rev. B* **6**, 436 (1972).
- [49] I. Shiota, N. Miyamoto, J. Nishizawa, *Surface Sci.* **36**, 414 (1973).
- [50] I. Shiota, N. Miyamoto, J. Nishizawa, *Proc. II Int. Conf. Sol. Surf.*, Kyoto 1974. str. 417.
- [51] V. V. Kurylev, S. N. Karyagin, *Phys. Status Solidi (a)* **21**, K127 (1974).
- [52] J. Rużyło, I. Shiota, N. Miyamoto, J. Nishizawa, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 26 (1976).
- [53] I. Shiota, N. Miyamoto, J. Nishizawa, *J. Appl. Phys.* **48**, 2556 (1977).
- [54] J. Rużyło, *Phys. Status Solidi (a)* **48**, 419 (1978).
- [55] J. A. Amick, G. L. Schnable, J. L. Vossen, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 1053 (1977).
- [56] Y. Yamaguchi, K. Muraoka, K. Takabashi, T. Matsuda, J. Nishizawa, *J. Inst. Electr. Engrs. Japan* **83**, 568 (1964).
- [57] H. Izuka, J. Nishizawa, *J. Inst. Electr. Engrs. Japan* **89** 59 (1969).
- [58] J. Szuber, B. Salamon, *Phys. Status Solidi (a)* **53**, 289 (1979).
- [59] J. Szuber, B. Dlugosz, *Phys. Status Solidi (a)* **55**, K35 (1979).
- [60] J. Szuber, B. Salamon, *Phys. Status Solidi (a)* **56**, 111 (1979).

Henryk Rzewuski

Institut Badań Jądrowych
Świerk

Baterie słoneczne

Solar Cells

Abstract: A general overview of the present status of solar cells for terrestrial applications is given. A discussion of basic theoretical performance is followed by an examination of energy losses in real solar cells. Semiconductor materials are reviewed with regard to their possible use in photovoltaic devices. Terrestrial and satellite solar power stations are briefly presented followed by the prospects of solar photovoltaic energy conversion in Poland.

1. Wstęp

Wykorzystanie energii promieniowania Słońca w procesie bezpośredniej przemiany w energię elektryczną zasługuje na szczególną uwagę ze względu na łatwość użytkowania tej formy energii. Znanych jest wiele zjawisk fizycznych pozwalających na tego rodzaju bezpośrednią konwersję, jednakże największe nadzieje budzi zastosowanie zjawiska fotowoltaicznego z uwagi na spodziewaną wysoką wydajność konwersji oraz perspektywy wielkoprzemysłowych zastosowań.

Najstarszym ze znanych zjawisk fotowoltaicznych jest powierzchniowe zjawisko fotowoltaiczne zaobserwowane przez Becquerela w 1839 r. [1]. W zjawisku tym, na styku półprzewodnika z elektrolitem pojawia się napięcie zależne od natężenia padającego światła. W ciele stałym zjawisko fotowoltaiczne zaobserwowali po raz pierwszy Adams i Day [2] w r. 1877 badając zachowanie się selenu. W 1954 r. Chapin, Fuller i Pearson [3] przedstawili wyniki badań nad krzemowym złączem $p-n$ o wydajności przetwarzania promieniowania słonecznego $\eta = 6\%$, zaś Reynolds i wsp. — wyniki dla baterii słonecznej z CdS [4]. Do dziś zaobserwowano wiele rodzajów zjawisk fotowoltaicznych występujących w ciele stałym, głównie w materiałach półprzewodnikowych, w różnych warunkach fizycznych [5]. Można je uważać za pewną klasę zjawisk, w których pod wpływem padającego na układ światła powstaje pomiędzy dwoma punktami tego układu napięcie elektryczne.

W ogólności, wystąpienie zjawiska fotowoltaicznego w półprzewodniku uwarunkowane jest zajściem dwóch podstawowych procesów: generacji par dziura-elektron oraz roz-

dzielenia wytworzonych dziur i elektronów przez wewnętrzne pole elektryczne. Ten ostatni proces, lub warunek, oznacza możliwość przepływu rozdzielonych ładunków elektrycznych przez zewnętrzne obciążenie zanim ładunki te zdążą ze sobą zrekombinować. W tym sensie baterie fotowoltaiczne rozpatrywać można z punktu widzenia rodzajów występujących w półprzewodniku wewnętrznych pól elektrycznych.

Do najprostszych i najczęściej stosowanych układów takich lokalnych pól elektrycznych należą: a) homołącze lub łącze $p-n$, uzyskiwane przez różne domieszkowanie dwóch obszarów półprzewodnika tego samego rodzaju; b) heterołącze, uzyskiwane w wyniku połączenia dwóch różnych materiałów półprzewodnikowych. Do tej grupy złącz zalicza się również jako podklasę złącza Schottky'ego, złącza MIS oraz złącza ciekłe półprzewodnik-elektrolit.

Znane są i inne sposoby wytwarzania lokalnych pól elektrycznych oparte na takich zjawiskach jak: efekt Dembera, efekt foto-magneto-elektryczny, anomalne zjawisko fotowoltaiczne, fotoefekt poprzeczny, bariery indukowane optycznie, zmienna szerokość przerwy energetycznej, niejednorodności domieszkowania czy naprężenia w kryształach [5]. Jednakże, zjawiska te nie znajdują zastosowania w konstrukcji baterii słonecznych ze względu na zbyt małe fotonapięcia lub niekorzystne charakterystyki prądowo-napięciowe. Z tego też względu nie będziemy ich dalej rozpatrywać. Zajmiemy się natomiast homo- i heterozłączami, które obecnie są przedmiotem głównego nurtu prac badawczych nad konstrukcją baterii słonecznych.

2. Modele pasmowe barier półprzewodnikowych

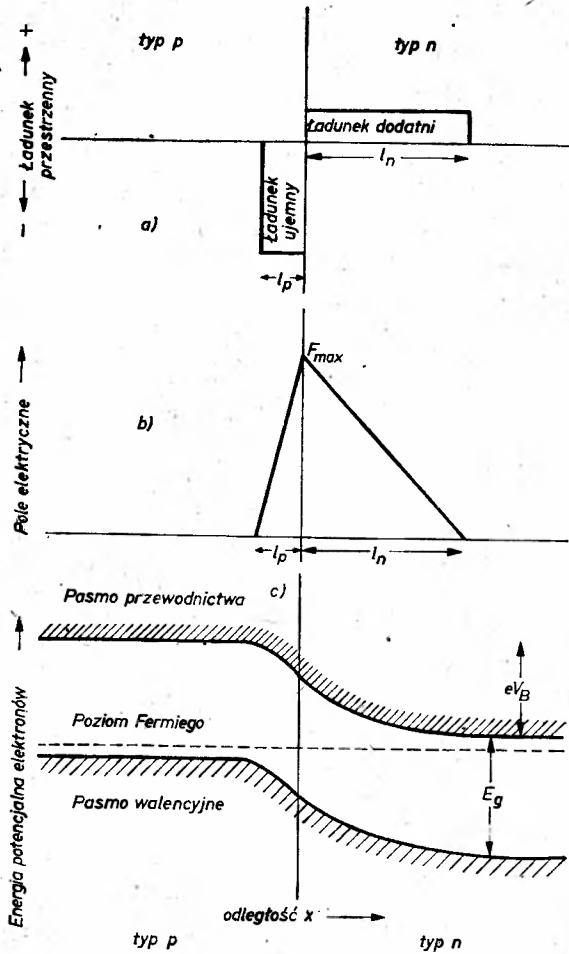
Poniżej przedstawimy typowe przebiegi pasm energetycznych barier półprzewodnikowych dla homo- i heterozłącz stosowanych w bateriach słonecznych oraz podstawowe parametry opisujące ich własności elektryczne. Szersze informacje na temat warunków występowania zjawiska fotowoltaicznego oraz charakterystyk elektrycznych baterii słonecznych znaleźć można w artykule Loferskiego [9] zamieszczonym w Postęпах Fizyki oraz w licznych monografiach [5—8].

Na rys. 1 przedstawiono rozkład ładunku przestrzennego (a), rozkład natężenia pola elektrycznego (b) oraz przebieg pasm energetycznych (c) dla przypadku skokowego złącza $p-n$. Wygięcie pasm w obszarze złącza, tworzące barierę potencjału, równe jest potencjałowi dyfuzyjnemu V_B , zwane też napięciem kontaktowym lub napięciem wbudowanym, który w stanie równowagi termodynamicznej stanowi sumę bezwzględnych wartości potencjałów Fermiego po obu stronach złącza Φ_{F_p} i Φ_{F_n} .

$$V_B = \Phi_{F_p} + |\Phi_{F_n}|. \quad (1)$$

W pobliżu złącza, w wyniku dyfuzji nośników prądu, powstaje obszar (dipolowy) ładunku przestrzennego — nieruchomych, zjonizowanych centrów akceptorowych i donorowych, zubożony o swobodne nośniki prądu. Odejście od warunku neutralności w tym obszarze powoduje w rezultacie powstanie pola elektrycznego umożliwiającego wystąpienie efektu fotowoltaicznego.

Ponieważ podstawowe charakterystyki prądowo-napięciowe złącz (takich jak np.



Rys. 1 (a). Rozkład ładunku przestrzennego, (b) rozkład natężenia pola elektrycznego oraz (c) potencjalnej energii elektronów dla skokowego złącza $p-n$ [8], l_p , l_n — szerokość obszarów ładunku przestrzennego odpowiednio w półprzewodniku typu p i typu n

hetero-złącza, złącza metal-półprzewodnik, złącza metal-tlenek-półprzewodnik (MOS) oraz złącze ciekłe półprzewodnik-elektrolit) mają tę samą postać ogólną, rozpatrzmy dla przykładu złącze $p-n$, zwracając uwagę na te parametry elektryczne, które mają podstawowe znaczenie dla pracy baterii słonecznej.

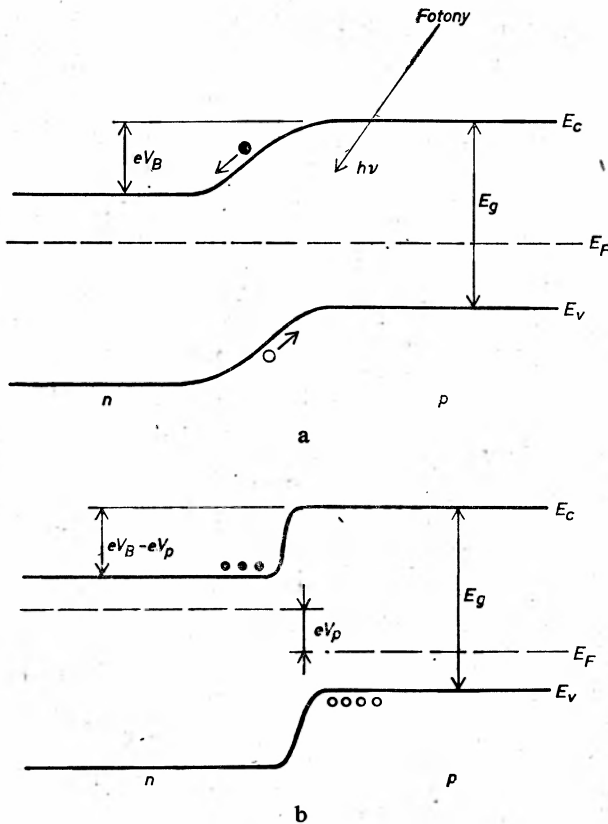
3. Charakterystyki elektryczne złącza $p-n$

Charakterystyka prądowo-napięciowa idealnego złącza $p-n$ bez oświetlenia dana jest przez równanie Shockley'a

$$I_d = I_{01} \left(\exp \frac{eV}{kT} - 1 \right), \quad (2)$$

gdzie $I_{01} \sim \exp(-E_g/kT)$ jest gęstością wstępnego prądu nasycenia złącza, związanego z dyfuzyjnym przepływem nośników mniejszościowych, V — napięciem przyłożonym do zewnętrznych zacisków złącza (dla przypadku idealnego zaniedbujemy oporność upływu i wewnętrzną oporność szeregową złącza), e — ładunkiem elektronu, k — stałą Boltzmanna, T — temperaturą bezwzględną.

Dla złącza oświetlonego, absorpcja fotonów o $h\nu \geq E_g$ (E_g — przerwa energetyczna półprzewodnika) powoduje powstanie par dziura-elektron, które pod wpływem istniejącego w złączu pola elektrycznego ulegają rozdzielaniu — elektrony do obszaru typu n , zaś dziury do obszaru typu p . Rozdzielone ładunki obniżają istniejącą na złączu barierę potencjału o wartość V_p będącą napięciem fotowoltaicznym — rys. 2.



Rys. 2. Oświetlona dioda p — n : (a) separacja dziur i elektronów na barierze potencjału, (b) fotonapięcie V_p powstałe pod wpływem oświetlenia. E_g — przerwa energetyczna, E_v — pasmo walencyjne, E_c — pasmo przewodnictwa, E_f — poziom Fermiego oraz V_B — potencjał dyfuzyjny

W warunkach oświetlenia, napięciem „przyłożonym” do złącza jest więc teraz V_p , które polaryzuje złącze w kierunku przewodzenia. Fotoprąd płynący przez złącze pod wpływem tego napięcia obejmuje wszystkie nośniki mniejszościowe generowane przez światło w obszarze rozciągającym się od złącza na odległość równą długości dróg dyfuzji —

L_e dla elektronów i L_p dla dziur (w założeniu, że są one dostatecznie duże w porównaniu z szerokością obszaru ładunku przestrzennego).

Jeśli więc gęstość prądu generowanego przez światło jest

$$I_L = e(L_e + L_p)G, \quad (3)$$

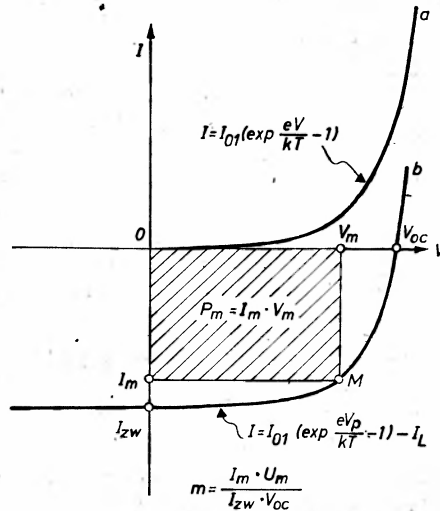
gdzie G jest szybkością generacji par dziura-elektron, lub

$$I_L = e \int_{h\nu = E_g}^{\infty} Q(h\nu) N_f(h\nu) d(h\nu) \quad (3')$$

gdzie $Q(h\nu)$ jest sprawnością zbierania nośników, a $N_f(h\nu)$ jest liczbą fotonów na jednostkę powierzchni, czasu i energii, to całkowity prąd płynący w obwodzie zewnętrznym złącza oświetlonego stanowić będzie różnicę prądu wstecznego I_d i prądu generowanego światłem I_L , i wyrazi się zależnością

$$I = I_d - I_L = I_{01} \left(\exp \frac{eV}{kT} - 1 \right) - I_L. \quad (4)$$

Na rys. 3 przedstawiono charakterystyki prądowo-napięciowe idealnego złącza $p-n$ dla przypadku (a) — w ciemności oraz (b) — z oświetleniem.



Rys. 3. Charakterystyki prądowo-napięciowe diody $p-n$ (a) w ciemności, (b) z oświetleniem [10]

Na charakterystyce z oświetleniem — rys. 3 (b), zaznaczono trzy punkty szczególnie ważne dla pracy baterii fotowoltaicznej. Są to napięcie rozwarcia

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{I_L}{I_{01}} + 1 \right), \quad \text{dla } I = 0 \text{ w (4)} \quad (5)$$

prąd zwarcia

$$I_{zw} = I_L \quad \text{dla } V_p = 0 \text{ w (4)} \quad (6)$$

oraz punkt M maksymalnej mocy na wyjściu złącza przy optymalnym dopasowaniu oporu obciążenia określony jako

$$P_m = I_m \cdot V_m. \quad (7)$$

Jak widać, im bardziej prostokątna jest charakterystyka prądowo-napięciowa $I(V)$, tym większą moc można otrzymać na wyjściu złącza. Własność tę określa współczynnik „prostokątności” lub „wypełnienia”

$$m = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{zw} \cdot V_{oc}} \quad (8)$$

Maksymalną sprawność konwersji promieniowania słonecznego w energię elektryczną przez złącze fotowoltaiczne określić można jako stosunek gęstości mocy elektrycznej uzyskanej na wyjściu baterii do gęstości mocy promieniowania słonecznego padającego na baterię:

$$\eta_{\max} = \frac{I_m \cdot V_m}{P_L} = m \frac{I_{zw} \cdot V_{oc}}{P_L}, \quad (9)$$

gdzie P_L (mW/cm^2) jest gęstością mocy padającego na złącze promieniowania słonecznego, I_{zw} (mA/cm^2) jest gęstością prądu zwarcia, zaś V_{oc} (wołty) — napięciem rozwarcia złącza.

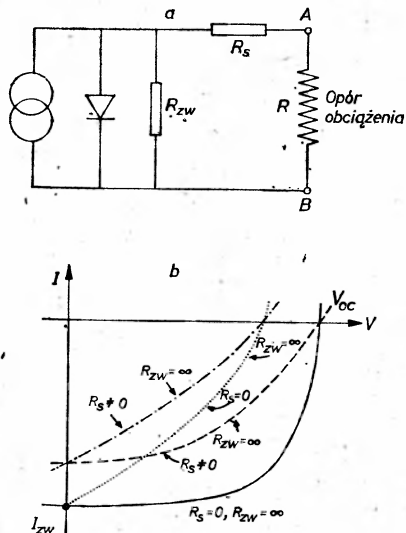
W przypadku realnego złącza $p-n$ występuje szereg procesów fizycznych wpływających na charakterystykę złącza, a więc i na sprawność konwersji η , takich jak rekombinacja i pułpowanie nośników prądu w obszarze ładunku przestrzennego, tunelowanie nośników przez barierę z udziałem stanów lokalnych, oporności szeregowy i bocznikujące złącze i inne. Czynniki rekombinacyjny określający dodatkowy prąd przez złącze wyraża się zależnością

$$I_{d2} = I_{01} \left[\exp\left(\frac{eV_p}{nkT}\right) - 1 \right]. \quad (10)$$

Współczynnik n określający odstępstwo od idealnej charakterystyki złącza ma w przybliżeniu następujące wartości: $n = 1$ dla złącza Schottky'ego, $1 < n < 2$ dla złącz MOS, zaś $n = 2$ dla złącz $p-n$ i innych heterozłącz [7]. Ponadto w złączu realnym występują oporności szeregowy R_s , co powoduje, że napięcie na zaciskach wyjściowych diody jest niższe od fotonapięcia V_p o wartość IR_s . Również oporności bocznikujące złącze R_{zw} powodują obniżenie prądu wyjściowego złącza. Tak więc dla realnego złącza $p-n$ z oświetleniem wyrażenie na prąd wyjściowy przyjmuje uwikłaną postać

$$I = I_{01} \left[\exp\left(\frac{e(V_p - IR_s)}{kT}\right) - 1 \right] - I_{02} \left[\exp\left(\frac{e(V_p - IR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] - \left(\frac{V_p}{R_{zw}}\right) - I_L. \quad (11)$$

Na rys. 4 przedstawiono (a) równoważny obwód elektryczny dla realnego złącza $p-n$ z oświetleniem oraz (b) charakterystyki prądowo-napięciowe złącza uwzględniające wpływ oporności R_s i R_{zw} . Jak widać, oporność szeregowy R_s wpływa na obniżenie prądu zwarcia baterii I_{zw} , natomiast oporności upływu R_{zw} obniżają wyjściowe napięcie rozwarcia baterii



Rys. 4(a). Równoważny obwód elektryczny realnej diody $p-n$, (b) charakterystyki prądowo-napięciowe diody $p-n$ z oświetleniem, z uwzględnieniem oporności szeregowych R_s i równoległych R_{zw} [10].

V_{oc} . W obu przypadkach (tzn. $R_s \neq 0$ i $R_{zw} \neq \infty$) ulega również obniżeniu wartość współczynnika wypełnienia m , a tym samym i sprawność η baterii.

Moc promieniowania słonecznego P_L padającego na złącze określane jest często w jednostkach MP — masy powietrza, jaką promieniowanie przechodzi na drodze do baterii. I tak MP0 oznacza położenie baterii słonecznej ponad atmosferą ziemską, zaś MP1 oznacza położenie baterii na poziomie morza. Przyjęte standardowe wartości P_L dla tych dwu położen dla promieniowania padającego prostopadłe na powierzchnię baterii przy zenitalnej pozycji Słońca są następujące [10]:

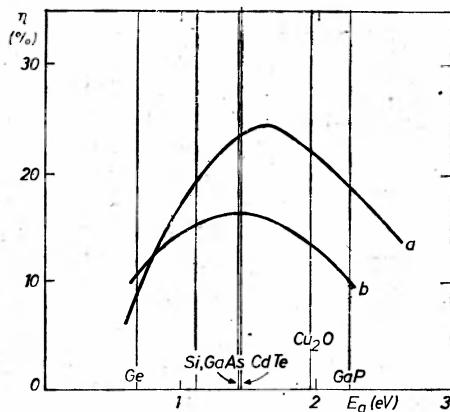
$$P_L = 135,3 \text{ mW/cm}^2 \text{ (AM0)}, \quad (12)$$

$$P_L = 107 \text{ mW/cm}^2 \text{ (AM1)}. \quad (13)$$

Sprawność konwersji η jest jednym z podstawowych parametrów określających przydatność baterii. Wielkość ta zależy od danych materiałowych baterii, jej temperatury pracy oraz składu widmowego promieniowania padającego na baterię. Na rys. 5 [10] przedstawiono zależność η_{max} od szerokości przerwy wzbronionej półprzewodnika E_g dla idealnej (a) i rzeczywistej (b) baterii słonecznej, w temperaturze pokojowej i dla warunków AM0. Zależność $\eta(9)$ od temperatury wynika z temperaturowej zależności I_{01} (2) i V_{oc} (5). Można wykazać, że dla idealnego złącza $p-n$ otrzymamy zależność [9]

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (E_{g(300\text{K})} - \alpha'_g \cdot kT), \quad (14)$$

gdzie α'_g jest współczynnikiem niezależnym od temperatury [14]. Ponieważ I_{zw} w (6) nie zależy od temperatury, ostatecznie η jest liniową funkcją temperatury podobnie jak V_{oc} .



Rys. 5. Maksymalne wartości sprawności η dla MPO w zależności od wartości przerwy energetycznej E_g półprzewodnika dla (a) idealnego złącza $p-n$ i (b) realnego złącza $p-n$ [10]

Wartość napięcia rozwarcia V_{oc} w złączu idealnym bez strat zależy od stopnia domieszkowania obu stron złącza. Tę własność złącza wyraża współczynnik napięciowy VF określany następująco:

$$VF = e \frac{V_{oc}}{E_g}. \quad (15)$$

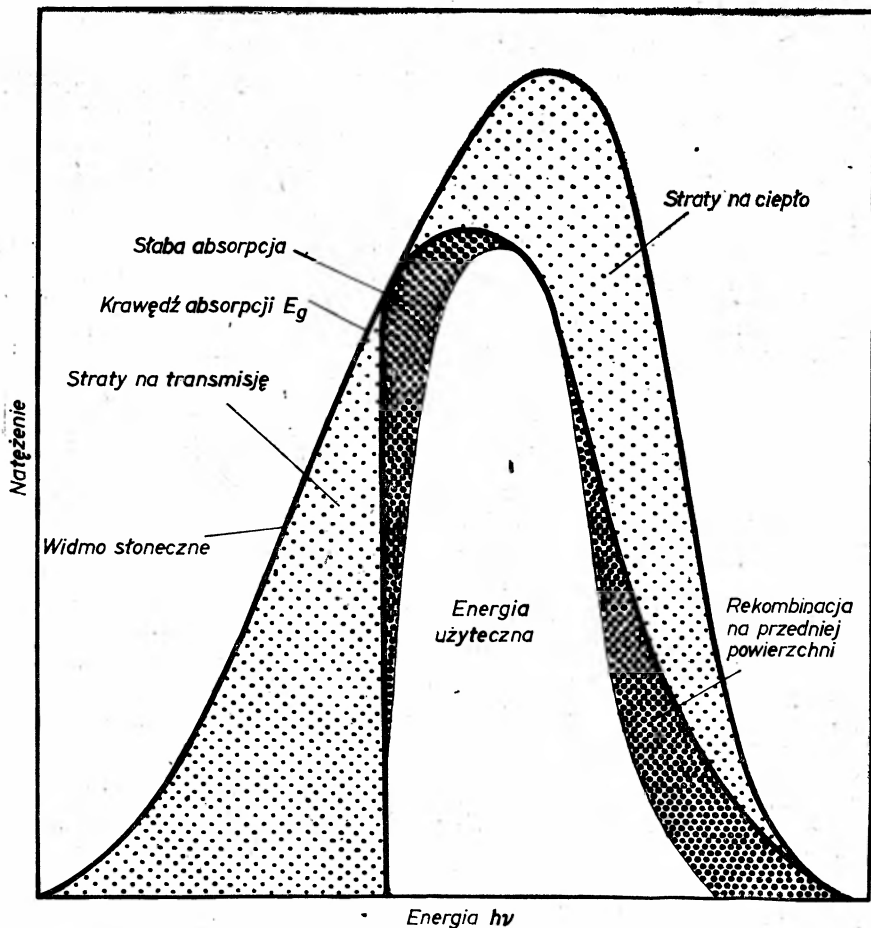
W krańcowym przypadku dla bardzo dużych koncentracji domieszek po obu stronach złącza napięcie rozwarcia może osiągnąć wartość równą E_g/e [9].

Rozkład widmowy promieniowania słonecznego ma bardzo silny wpływ na współczynnik konwersji η baterii słonecznej. Na rys. 6 przedstawiono w uproszczeniu taki rozkład widmowy z zaznaczeniem strat energii występujących w realnych bateriach słonecznych [12].

W podsumowaniu spróbujmy zebrać ważniejsze mechanizmy strat energii występujące w realnym złączu $p-n$. A więc będą to straty wynikające z: niezaabsorbowania fotonów o energii $h\nu > E_g$, przetworzenia na ciepło nadwyżki energii fotonów o $h\nu > E_g$, współczynnik odbicia $R > 0$, sprawności zbierania generowanych nośników prądu $Q < 1$ określającej wartość prądu zwarcia złącza, współczynnika napięciowego $VF < 1$, współczynnika wypełnienia $m < 1$, oporności szeregowych i równoległych złącza, oraz pewnych strat wynikających z konstrukcji baterii, jak np. elektrod zbierających i innych.

W wyniku występowania powyższych strat energii, wartość użyteczna energii padającego promieniowania słonecznego jaką można otrzymać na wyjściu baterii zostaje silnie zredukowana. Niektóre z wymienionych strat energii można zmniejszyć w bardzo istotny sposób, jednakże na przeszkodzie stoją tu warunki technologiczne oraz cena użytych materiałów. W rezultacie, dochodzi do kompromisu wynikającego z nałożonych parametrów technicznych i korzyści ekonomicznych.

W następnym rozdziale rozpatrzmy krótko stosowane konstrukcje baterii słonecznych oraz charakteryzujące je sprawności konwersji η .



Rys. 6. Straty i energia użyteczna w bateriach słonecznych na tle rozkładu widmowego promieniowania słonecznego [12]

4. Technologia i budowa baterii słonecznych

Jednym z najbardziej wyczerpujących opracowań na temat baterii słonecznych było opublikowane w styczniu 1979 roku wydawnictwo Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego poświęcone fotowoltaicznej metodzie konwersji energii promieniowania Słońca [11]. W opracowaniu tym konstrukcje baterii oraz stosowane przy ich wytwarzaniu technologie przedstawiono w kilku charakterystycznych grupach, a mianowicie:

- baterie krzemowe,
- baterie z koncentracją promieniowania słonecznego,
- baterie cienkowarstwowe,
- nowe technologie.

Poniżej omówione zostaną krótko stosowane technologie, budowa i sprawność konwersji baterii słonecznych w powyższych grupach.

4.1. Baterie krzemowe

Technologia krzemowych baterii słonecznych oparta jest głównie na krzemie monokrystalicznym. W wyniku silnie rozwiniętego przemysłu elementów krzemowych stosowanych masowo w układach elektronicznych oraz znacznego doświadczenia w pracy tych baterii w warunkach kosmicznych, osiągnięto w rezultacie dość dobre parametry elektryczne baterii krzemowych oraz dostateczną ich trwałość w różnych warunkach pracy. Jednakże, produkowane obecnie baterie krzemowe są zbyt drogie w zastosowaniu do energetyki słonecznej. Koszt energii elektrycznej wytwarzanej przy ich użyciu jest prawie o dwa rzędy wielkości większy od kosztów energii konwencjonalnej. Dlatego też w pracach nad tymi bateriami dąży się zarówno do obniżenia kosztów materiałowych jak i do podwyższenia sprawności konwersji η .

Obniżanie kosztów materiałowych realizowane jest na dwóch drogach: (a) poprzez wytwarzanie monokryształów krzemu (o dużej średnicy i cięcie go na plastry) lub stosowanie jako materiału wyjściowego krzemu w postaci taśm, (b) odlewanie bloków krzemu polikrystalicznego. Jak dotąd w żadnej z tych metod nie udało się uzyskać jednocześnie niskich kosztów materiałowych i wysokiej sprawności η .

Podwyższenie sprawności η baterii prowadzone jest poprzez zmiany i ulepszenia dotyczące konstrukcji baterii oraz ich modyfikacje układowe. Do znaczniejszych osiągnięć w tym zakresie należą:

a) Baterie BSF (Back Surface Field). Przez wprowadzenie do klasycznej diody n^+p dodatkowego złącza pp^+ uzyskano znaczne zmniejszenie strat na rekombinację mniejszościowych nośników prądu zachodzącą w obszarze tylnej powierzchni złącza. Otrzymano w rezultacie wzrost prądu zwarcia I_{zw} oraz wzrost napięcia rozwarcia V_{oc} baterii, a maksymalne sprawności sięgają η (MP0) $\approx 18\%$.

b) Baterie „niebieskie” lub BEC (Blue-Enhanced Cell). W standardowych bateriach n^+p przy powierzchni baterii powstaje tzw. „martwa” warstwa, która ze względu na bardzo wysoką koncentrację domieszek w tym obszarze wykazuje bardzo niski czas życia nośników prądu i w rezultacie słabe własności zbierania ładunku. Zastosowanie płytszego złącza (np. z $0.3 \mu\text{m}$ do $0.15 \mu\text{m}$) oraz niższej koncentracji powierzchniowej domieszek pozwoliło na prawie całkowite wyeliminowanie tej „martwej” warstwy przypowierzchniowej. Pozwoliło to na lepsze wykorzystanie krótkofalowej części widma słonecznego prowadzące do podwyższenia wartości fotoprądu i sprawności baterii do η (MP1) $\approx 17\%$.

c) Warstwy antyodbiciowe i teksturowanie powierzchni. Straty światła przez odbicie od powierzchni złącza mogą być duże, obniżając na tej drodze sprawność baterii (dla czystego krzemu ($R \sim 35\%$)). Bardzo silne zredukowanie tych strat do około 3% uzyskano dzięki jednoczesnemu zastosowaniu antyodbiciowych warstw typu Ta_2O_5 oraz teksturowaniu powierzchni złącza metodami trawienia. Na powierzchni warstwy wytworzone zostają mikroskopowe ostrosłupy uginające silnie światło. Zmniejsza to nie tylko współczynnik odbicia lecz również wydłuża drogę światła w warstwie, zwiększając tym samym jej efektywną grubość. Przykładowo, uzyskane sprawności wynoszą η (MP0) $\approx 15,5\%$ i η (MP1) $\approx 19\%$.

d) Heterozłącza. Obniżenie kosztów baterii krzemowych otrzymać można przez zastosowanie heterozłącza z takimi materiałami szerokoprzerwowymi jak np. SnO_2 , In_2O_3 ,

CdS lub GaP. Materiał taki o $E_g > E_{g(Si)}$ działa jak „okno” poprawiając „niebieską” część charakterystyki złącza. Charakterystyka długofalowa nie ulega zmianie jeśli tylko długość dyfuzji w Si jest dostatecznie duża. Przykładowo otrzymano dla złącz $\text{SnO}_2/n\text{Si} - \eta(\text{MP1}) \approx 9,9\%$, zaś dla złącz $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{SnO}_2)_{0,1}/p\text{Si} - \eta(\text{MP1.2}) \approx 11,7\%$.

e) Złącza Schottky’ego i MIS. Pozwalają one na dalsze obniżenie kosztów baterii słonecznych. Dla złącz Schottky’ego metodą naparowania nakłada się na podłoże z krzemu cienką warstwę jednego z metali — Au, Ag, Cr, Cu, Al o grubości 75—150 Å, całkowicie przepuszczalną dla światła słonecznego. W układach MIS dochodzi pomiędzy warstwą metalu i krzemu, cienka 10—20 Å warstwa tlenków, która obniża prąd wsteczny podwyższając tym samym napięcie rozwarcia bez wpływu na fotoprąd. Otrzymano przykładowo dla złącza Al-tlenek- $p\text{Si}$ $\eta(\text{MP1}) \approx 8\%$ oraz dla złącza Cr/Cu-tlenek- $p\text{Si}$ $\eta(\text{MP1}) \approx 9\text{—}10\%$.

f) Modyfikacje złącza standardowego $p-n$. Podwyższenie sprawności działania standardowego złącza lub uzyskanie prostej i tańszej technologii ich wytwarzania okazało się możliwe przez wprowadzenie modyfikacji pracy prostego złącza $p-n$. Stosowane są konfiguracje pionowe (proste i wielozłączowe), w których promieniowanie słoneczne pada równoległe do złącza oraz konfiguracje odwrócone, w których promieniowanie pada z odwrotnej, niskodmieszkowanej strony złącza. Budowane są również bardziej złożone struktury wielozłączowe, na przemian n i p pracujące w warunkach koncentracji promieniowania słonecznego. Przykładowo dla baterii Si z wdyfundowanymi na przemian obszarami n^+ i p^+ do wysokooporowej bazy otrzymano $\eta \approx 17\%$ dla $S = 50$ i $\eta \approx 16\%$ dla $220 \cdot S$ pracujących w $T = 15^\circ \text{C}$. Zaś dla układu 32 szeregowo połączonych, pionowych diod $p-n$ otrzymano $\eta = 6\%$ dla $S = 329$ w $T = 130^\circ \text{C}$ przy napięciu wyjściowym $V = 15,5 \text{ V}$.

4.2. Baterie z koncentracją promieniowania słonecznego

Główną zaletą stosowania koncentracji promieniowania słonecznego jest obniżenie kosztów baterii. Można wtedy stosować droższe i bardziej sprawne baterie, o ile sam system koncentracji promieniowania nie będzie zbyt drogi. Uzyskiwane koncentracje sięgają natężenia 1000 Słońca i więcej. Przez wielkość koncentracji S rozumie się równoważny stosunek powierzchni zbierającej promieniowanie do powierzchni baterii. Układy koncentratorów przedstawić można w dwóch dużych grupach.

A) Koncentratory bezpośredniego promieniowania Słońca. Działanie tej grupy koncentratorów oparte jest na wykorzystaniu soczewek i zwierciadeł. Ich ograniczeniem jest to, że koncentracji podlega jedynie bezpośrednie promieniowanie Słońca, co wymaga na ogół stosowania urządzeń naprowadzających na Słońce. W zależności od stopnia koncentracji rozróżniamy następujące ich odmiany:

- sprzężone koncentratory paraboliczne na zakres 2— 10 S,
- paraboliczne koncentratory liniowe na zakres 20— 50 S,
- pierścieniowe soczewki Fresnela na zakres 200— 500 S,
- reflektory paraboliczne na zakres 100—1000 S.

W układach z koncentracją promieniowania pracują zarówno baterie standardowe, jak również i baterie tzw. wielobarwne oraz konwertery termofotowoltaiczne.

a) *Baterie standardowe.* W układach powyższych opłaca się stosować baterie drogie, lecz o wysokiej sprawności $\eta > 20\%$ takie np. jak Si, GaAs czy GaAs-GaAlAs.

b) *Baterie wielobarwne.* Układy takie zawierają kilka złącz fotowoltaicznych zbudowanych z materiałów półprzewodnikowych o różnych przerwach energetycznych pokrywających różne części widma słonecznego. Przykładem takiej baterii wielobarwnej mogą być układy heterozłączone oparte na związkach mieszanych III—V. Dla układu GaAs-GaAlAs i koncentracji 950 S uzyskano sprawności $\eta \approx 24\%$. Innym sposobem lepszego wykorzystania widma słonecznego jest zastosowanie filtrów dielektrycznych. Rozdzielone wiązki światła doprowadzane są do niezależnie działających baterii. W układzie z bateriami opartymi na Si i $Al_xGa_{1-x}As$ oraz 17-warstwowym separatorze widma uzyskano $\eta = 28,5\%$ w $T = 30^\circ C$.

c) *Konwertery termofotowoltaiczne.* Zasada ich działania oparta jest na przesunięciu widma słonecznego w kierunku fal dłuższych. W rozwiązaniu tym silnie skoncentrowana wiązka promieniowania słonecznego (20000 S) pada na ciało doskonale czarne umieszczone we wnęce próżniowej. W odpowiednich warunkach pozwala to na otrzymanie we wnęce promieniowania odpowiadającego temperaturze 2000 K. Promieniowanie to pada na zestaw baterii krz. mowych, lepiej dopasowanych energetycznie do przesuniętego widma. Szacowane sprawności takich układów sięgają $\eta \approx 40\%$.

B) *Koncentratory całkowitego promieniowania słonecznego.* Koncentratory takie, zwane również koncentratorami barwnikowymi lub fluorescencyjnymi, mogą pracować zarówno w świetle bezpośrednim jak i rozproszonym. Ta ważna zaleta eliminuje konieczność stosowania układów naprowadzających na Słońce. W układach tych promieniowanie pada na absorbent w postaci cienkiej, kilkumilimetrowej płyty plastikowej lub szklanej o wysokim współczynniku załamania. Absorbent jest domieszkowany pierwiastkami ziem rzadkich, np. Nd_2O_3 lub barwnikami organicznymi, np. rodaminą G6, używanymi w laserach barwnikowych. Domieszki te wykazują silną absorpcję w okolicy maksimum rozkładu widma słonecznego oraz wysoką wydajność luminescencji w zakresie fal dłuższych, które słabo są pochłaniane przez absorbent. Promieniowanie luminescencyjne doprowadzane jest wewnątrz absorbenta do złącz fotowoltaicznych umieszczonych na krawędzi płyty. Koncentratory te mogą pracować również w układzie baterii wielobarwnych. Teoretyczne sprawności takich koncentratorów osiągają sprawności $\eta \approx 38\%$ dla koncentracji 100 S.

Bardzo interesująco przedstawia się również możliwość zastosowania koncentratorów barwnikowych jako konwerterów energii promieniowania widzialnego w energię cieplną. Szacowana sprawność takich hybrydowych konwerterów sięga $\eta \approx 40-60\%$.

4.3. Baterie cienkowarstwowe

Badania nad tymi bateriami rozwijają się obecnie bardzo szybko. Do ich zalet należy mała ilość drogiego zwykle materiału półprzewodnikowego, niska cena stosowanych podłoży oraz możliwość stosowania ciągłych procesów wytwarzania dużych arkuszy baterii. Wady polegają na niskich na ogół sprawnościach złącz, co wynika z defektów struktury warstwy oraz związanych z tym stosunkowo krótkich czasów życia.

W zastosowaniach fotowoltaicznych określenie „baterie cienkowarstwowe” jest stoso-

wane to takich baterii, w których warstwę aktywną stanowi warstwa polikrystaliczna lub zaburzona, nałożona na podłoże elektrycznie aktywne lub pasywne. Zakres niedoskonałości strukturalnej warstwy rozciąga się od warstw polikrystalicznych, zawierających ziarna o grubości 100 μm i wysokości 1 mm, do warstw amorficznych wykazujących jedynie uporządkowanie bliskiego zasięgu, to jest kilku stałych sieci.

Nomenklatura ta określa w zasadzie metody preparowania tych warstw, nie zaś jej samoistne własności fizyczne związane z grubością. Zgodnie z przyjętym określeniem, cienkie warstwy charakteryzujące się zaburzoną strukturą można wytwarzać przy użyciu wielu metod, takich jak: napyłanie, rozpylanie katodowe, nakładanie pyrolityczne, nakładanie plazmowe i elektroliza. Otrzymywane grubości warstw są na ogół rzędu 1—10 μm . Baterie cienkowarstwowe są stosowane w różnych układach — złączach p - n , heterozłączach, złączach MIS oraz Schottky'ego.

Wśród wielu rodzajów cienkich warstw badanych w ostatnich latach największe zainteresowanie budzą warstwy CdS/Cu₂S, polikrystaliczne GaAs, polikrystaliczne Si oraz amorficzne Si uwodornione.

a) Baterie CdS/Cu₂S. Obszarem aktywnym złącza jest warstwa Cu₂S o grubości 1000—3000 Å nałożona na grubszą ok. 20 μm warstwę CdS napyłaną na podkład z folii Cu. Główną zaletą tego typu baterii jest ich niski koszt, wynikający z taniej technologii pozwalającej na automatyzację procesów oraz użycie stosunkowo małej ilości tanich materiałów. Ze względu na lepsze dopasowanie przerwy energetycznej warstwy aktywnej Cu₂S ($E_g \approx 1,2$ eV) do widma słonecznego i wysokiego współczynnika absorpcji w tym zakresie, wystarcza cienka warstwa tego materiału do zaabsorbowania większej części promieniowania słonecznego.

Główną wadą tych baterii jest ich niska sprawność, nie przekraczająca 10%, oraz niestabilna praca złącza. Przyczyn jest kilka, a mianowicie: już małe odstępstwa od stechiometrii warstw Cu₂S powodują silny spadek sprawności; znaczny wpływ ma obecność tlenu, co wymaga hermetyzacji warstw; elektrolityczny rozkład Cu₂S pod wpływem działania pól elektrycznych w warstwie oraz dyfuzja Cu do warstwy CdS, powodująca powstanie pośredniego obszaru skompensowanego o zwiększonej oporności.

b) Baterie z polikrystalicznego GaAs. Technologia warstw GaAs jest bardzo intensywnie rozwijana ze względu na liczne zastosowania tego związku w elementach optoelektronicznych (LED, lasery), urządzeniach mikrofalowych oraz szybkich układach logicznych.

Mimo bardzo wysokich sprawności, wysokie koszty produkcji oraz zużycie na podkład stosunkowo dużych ilości rzadkiego galu powodują, że ich główne zastosowanie wiąże się jedynie z układami o dużym współczynniku koncentracji S.

Polikrystaliczne warstwy GaAs o grubości kilkudziesięciu μm są nakładane metodą chemiczną z fazy gazowej na tanie podkłady w rodzaju wolframu na graficie lub molibdeniu na szkle. Daje to m. in. znaczne oszczędności, eliminując użycie Ga. Baterie typu MIS wykazują sprawności ok. 6,5% (dla monokrystalicznych warstw GaAs $\eta = 17\%$).

c) Baterie z polikrystalicznego Si. Krzem wykazuje stosunkowo niską absorpcję dla większej części zakresu widma słonecznego, dlatego też stosowane w złączach warstwy Si muszą być dostatecznie grube, rzędu 100 μm . Fakt ten narzuca dość wysokie wymagania dotyczące niskiej koncentracji defektów sieci oraz niepożądanych domieszek chemicznych w warstwie. Wpływają one bowiem na obniżenie czasu życia nośników prądu oraz na

skuteczność ich separacji w obszarze złącza, co obniża sprawność baterii. Ostatnio stosuje się z powodzeniem nakładanie z fazy gazowej warstw polikrystalicznych Si na podkład Si o metalurgicznej czystości, dodatkowo czyszczone. Uzyskiwane sprawności dla tak preparowanych złącz $p-n$ wynoszą 10%.

d) Baterie z amorficznego Si uwodornionego $\alpha\text{-SiH}_x$. W ostatnich kilku latach szczególne zainteresowanie budzą własności elektronowe i optyczne półprzewodników amorficznych Ge i Si.

Amorficzne warstwy Si uzyskiwane są przez nąpylanie próżniowe i rozpylanie katodowe. Własności optyczne i elektryczne tak wytwarzanych warstw silnie zależą od warunków ich nakładania i późniejszej obróbki technicznej. Wiadomo obecnie, że za własności te są odpowiedzialne stany lokalne defektów lukowych. Gdy defekty te grupują się w klaster o wymiarach kilku stałych sieci, wtedy struktura całej warstwy przestaje być ciągłą.

Nowa technologia polega na nakładaniu warstw amorficznych z fazy gazowej przez rozkład wodorków (np. SiH_4) w wyładowaniu wysokiej częstości. Stwierdzono, że tak wytworzona warstwa ma strukturę amorficzną i ciągłą, o niskiej koncentracji stanów lokalnych. Technologia ta umożliwia również kontrolowane domieszkowanie donorowe i akceptorowe, pozwalające na zmianę przewodnictwa elektrycznego w zakresie 8–9 rzędów wielkości. Kontrolowana może być również koncentracja wodoru ($x \geq 0,1$) wiążącego akceptorowe stany lokalne, co pozwala na zmianę szerokości przerwy energetycznej i lepsze jej dopasowanie do rozkładu widma słonecznego (np. dla struktur MIS otrzymywano warstwy o $E_g = 1,6$ eV).

Baterie słoneczne wytwarzane z $\alpha\text{-SiH}_x$ w postaci struktur $p-n$, $p-i-n$, MIS, diod Schottky'ego i złączy ciekłych wykazują stosunkowo niską sprawność 5–6%, jakkolwiek ostatnio zasygnalizowano uzyskanie $\eta \sim 12\%$. Uważa się obecnie, że powodem niskich sprawności jest mała długość drogi dyfuzji nośników oraz zawężenie bariery spowodowane ładunkiem przestrzennym spuląpkowanych dziur.

Mimo wielu zachęcających własności warstw $\alpha\text{-SiH}_x$ dalszy postęp w tej dziedzinie zależy od rozwiązania szeregu podstawowych zagadnień, jak np: podwyższenie sprawności, polepszenie stabilności pracy, poznanie struktury materiału pozwalające na lepszy opis teoretyczny warstwy i inne.

4.4. Nowe technologie

Na zakończenie powyższego przeglądu baterii słonecznych warto wspomnieć krótko o niektórych próbach wytwarzania nowych złączy i ich technologii, które stanowią dalsze nowe drogi poszukiwań.

Jedną z nich jest wykorzystanie cienkich warstw z organicznych materiałów półprzewodnikowych. Sprawności takich baterii są, niestety, bardzo małe $\eta = 0,01\text{--}1\%$, w wyniku silnych efektów spuląpkowania. Głównym powodem tych poszukiwań jest znaczny wybór tanich materiałów wyjściowych, łatwo dostępnych w dużych ilościach oraz nadzieja na bardzo prostą i tanią technologię produkowanych z nich baterii. Interesującym materiałem jest poliacyetylen $(\text{CH})_x$, najprostszy z polimetrów organicznych. Jak się okazuje, jego przewodnictwo elektryczne można zmieniać metodą domieszkowania. Bardzo zachęcającą próbą są złącza ciekłe, których badania rozszerzyły się gwałtownie w ciągu ostatnich 2–3

lat. Bateria o złączu półprzewodnik/ciecz jest definiowana jako bateria elektrochemiczna, w której jedna lub obie elektrody są półprzewodnikami. Oświetlenie elektrody powoduje niesamorzutny przepływ prądu w obwodzie zewnętrznym. Badania tego typu złącz dały w efekcie wzrost sprawności baterii od $\eta = 1\%$ do $\eta = 12\%$, jednakże większość zagadnień podstawowych i technologicznych pozostało jeszcze niewyjaśnionych.

Dalsze prace pozwolą zapewne na rozwiązanie szeregu problemów i trudności, jakie występują zarówno w zakresie teorii procesów zachodzących w złączach, jak też i technologii wytwarzania baterii słonecznych. Warto może na zakończenie przytoczyć opinię Loferskiego [13], który uważa, że jest za wcześnie na to, aby zdecydować obecnie jaki rodzaj baterii (materiał, konstrukcja) ma być stosowany w przyszłych elektrowniach słonecznych, jakkolwiek pewne typy baterii odznaczają się istotnymi zaletami.

5. Zastosowania naziemne i kosmiczne baterii słonecznych

Ceny krzemowych baterii słonecznych na rynku amerykańskim w dolarach z 1975 r. wynoszą około \$ 5000/kWp lub \$ 500/m². Jest to cena znacznie przekraczająca próg opłacalności szacowany w przybliżeniu na \$ 100/kWp lub \$ 10/m². Przewiduje się jednak, że próg ten zostanie osiągnięty w USA około 1986 roku. Według opracowań amerykańskich [11] energia elektryczna z konwersji fotowoltaicznej stanowić będzie w USA nie więcej niż 1% poziomu energii produkowanej w USA ok. 2000 roku.

Spójrzmy obecnie w dużym skrócie na perspektywy zastosowania baterii słonecznych w warunkach naziemnych w postaci naziemnych elektrowni słonecznych NES oraz w warunkach kosmicznych w postaci satelitarnych elektrowni słonecznych SES.

5.1. Naziemne elektrownie słoneczne NES

Działanie naziemnej elektrowni słonecznej zależy od ilości energii dopływającej do niej w postaci promieniowania słonecznego. Gęstość mocy tego promieniowania dla MP0 wynosi ok. 1,4 kW/m², zaś dla MP1 w optymalnych warunkach spada do 1 kW/m². Przez optymalne warunki rozumie się tu prostopadłe padanie promieni słonecznych na powierzchnię baterii, w bezchmurny dzień, dla Słońca w zenicie. Dalszymi czynnikami zmniejszającymi średnią roczną ilość osiągalnej energii słonecznej jest szerokość geograficzna lokalizacji NES oraz ruch dobowy i roczny kuli ziemskiej. Wszystkie te czynniki razem wzięte powodują, że NES otrzymuje średnio w roku od 4 do 12 razy mniej energii słonecznej niż równoważna SES.

Dla Polski dane aktynometryczne wykazują, że liczba słonecznych godzin w roku wynosi od 1000 do 2000 w zależności od miejscowości. Oznacza to dopływ energii słonecznej w ilości około 1000—2000 kWh/m² w roku. Jak z tego wynika, NES nie może pracować w sposób ciągły i należy ją traktować jako elektrownię szczytową. Optymalne jej wykorzystanie wymaga ponadto automatycznego układu śledzącego, ustawiającego tace z bateriami w kierunku Słońca, oraz układów magazynowania energii do wykorzystania jej w okresach mniejszego lub zerowego nasłonecznienia. O ile systemy automatycznego sterowania są dobrze znane z innych dziedzin techniki, to technologia magazynowania energii nie jest jeszcze dostatecznie opanowana. Wśród wielu możliwych rozwiązań mechanicz-

nych, cieplnych, chemicznych i elektrycznych za najpoważniejszą metodę magazynowania energii uważa się otrzymywanie wodoru w procesie elektrolizy wody. Warto przy tej okazji zauważyć, że właśnie wodór jest uważany jako paliwo przyszłości.

Podstawowe dane, jakimi obecnie dysponujemy, pozwalają na ocenę skali zagadnień związanych z budową NES w warunkach polskich. Przykładowo, dla uzyskania mocy szczytowej 1000 MW powierzchnia baterii krzemowych wynosiłaby $s = 10 \text{ km}^2$ (w zał. $\eta = 10\%$, $P_{\text{bat}} = 10 \text{ mW/cm}^2$, $P_{\text{osw}} = 1 \text{ kW/m}^2$), koszt zaś samych baterii według cen amerykańskich na rok 1986 osiągnąłby $\$ 100 \times 10^6$. Należy przy tym pamiętać, że nasza elektrownia słoneczna będzie pracować w przybliżeniu tylko około 1/10 roku, dostarczając w tym okresie ok. 10^9 kWh energii.

5.2. Satelitarne elektrownie słoneczne SES

Koncepcja pozyskania energii słonecznej w przestrzeni okołozemskiej, przetworzenia jej w energię elektryczną i przesłania na Ziemię, została zaproponowana przez P. E. Glasera w 1968 r. [15]. W systemie tym energia słoneczna jest przetwarzana w energię elektryczną przez baterie słoneczne rozmieszczone na SES poruszającej się w odległości około 36000 km od Ziemi po orbicie geostacjonarnej, a więc pozostającej nieruchomo nad wybranym punktem Ziemi. Energia ta w postaci wiązki mikrofal jest przesyłana przez anteny nadawcze SES ukierunkowane na anteny odbiorcze, które mogą być ulokowane w dowolnym miejscu na Ziemi, w bezpośrednim zasięgu optycznym. Odebrana na Ziemi energia mikrofalowa jest następnie bezpiecznie i wydajnie przetwarzana na napięcie prądu stałego lub zmiennego i wprowadzana do konwencjonalnej sieci przemysłowej.

Projekty budowy SES przewidują użycie płaskich tac z krzemowymi bateriami wraz z koncentratorami zwierciadłowymi o wymiarach od kilku do kilkudziesięciu km^2 . Rozważane są trzy etapy rozwoju budowy SES: do 1984 r. — jeden blok SES o mocy 10–50 MW, do 1992 r. — jeden blok SES o mocy 200–750 MW, do 2025 r. zaś przewiduje się budowę i umieszczenie na orbicie ok. 100 bloków o mocy 5000 MW każdy. Byłaby więc to już masowa produkcja przemysłowa satelitarnych elektrowni słonecznych. Analiza ekonomiczna programu SES wykazała, że koszt budowy SES o mocy 5000 MW wyniesie około $\$ 7,6\text{--}10^9$ lub $\$ 1500/\text{kWh}$.

6. Konsekwencje społeczno-gospodarcze

Rozwój badań nad wykorzystaniem energii słonecznej przy użyciu baterii fotowoltaicznych będzie prowadzić do pozyskania nowego i praktycznie nieograniczonego zasobnego źródła energii. Rola naziemnych elektrowni słonecznych będzie polegać prawdopodobnie na szczytowym uzupełnianiu dotychczas stosowanych klasycznych źródeł energii. Nie bez znaczenia będzie również możliwość masowego stosowania baterii fotowoltaicznych w urządzeniach mniejszych, codziennego użytku. Rolę satelitarnych elektrowni słonecznych trudno jest w tej chwili przecenić. Mogą one nie tylko rozwiązać i zaspokoić potrzeby energetyczne w skali Ziemi, lecz również stanowić mocną bazę w zagadnieniach kosmicznych. Główną zaletą tego nowego źródła energii jest brak zagrożenia środowiska.

Budowa i działanie baterii słonecznych opiera się na znajomości własności fizycznych materiałów półprzewodnikowych. Jednakże przewidywana możliwość budowy SES na geosynchronicznych orbitach Ziemi narzuca konieczność opracowania i opanowania nowych technologii właściwych przestrzeni kosmicznej. Wysoki stopień złożoności zagadnień naukowych i technicznych tak szeroko postawionego problemu wymaga współpracy specjalistów z różnych dziedzin. W ogólności należy założyć konieczność rozwoju takich dyscyplin nauki i techniki, jak:

- fizyka ciała stałego, zwłaszcza w zakresie materiałów półprzewodnikowych,
- inżynieria materiałowa, w warunkach naziemnych i kosmicznych,
- elektronika i energetyka, obejmująca zarówno problemy NES i SES, a w tym generację i transmisję energii mikrofalowej,
- astronautyka, a w szczególności technika raketowa, transportu wahadłowego, montażu i kontroli zespołów na orbitach Ziemi,
- magazynowanie energii.

Szerokie, naziemne wykorzystanie energii słonecznej należy przewidywać najwcześniej po 1986 r., po osiągnięciu progu opłacalności masowej produkcji baterii słonecznych.

W przypadku satelitarnych elektrowni słonecznych program badań jest bardziej długi i rozciągnięty się zapewne do roku 2000, po którym dopiero można oczekiwać uruchamiania bloków energetycznych o wielkości przemysłowej.

Ocena efektów praktycznych w warunkach krajowych oraz przypuszczalnych wyników gospodarczych jest obecnie trudna do określenia. Będzie to możliwe dopiero po ewentualnym przygotowaniu bardziej szczegółowych opracowań, uwzględniających możliwości podjęcia konkretnego programu. Niemniej, można podjąć próbę oceny przyszłych, ważniejszych korzyści społeczno-gospodarczych:

- budowa NES i ewentualny udział w międzynarodowej realizacji SES może ułatwić rozwiązanie problemów energetycznych kraju,
- realizacja programu energetyki słonecznej w tak dużej skali pociągnie za sobą rozbudowę przemysłu elektronicznego, a w szczególności półprzewodnikowego,
- należy oczekiwać, że wywrze to również silny wpływ na rozwój innych dziedzin nauki, techniki i przemysłu,
- przyczyni się do poprawy ochrony środowiska.

7. Problem baterii słonecznych w Polsce

W Polsce do chwili obecnej nie sformułowano i nie opracowano wystarczająco szerokiego programu działania. Niemniej istnieją możliwości prowadzenia badań poznawczych przez ośrodki naukowe PAN, uniwersytety i politechniki, jak również możliwości badań stosowanych i wdrożeń w istniejącym w Polsce przemyśle półprzewodnikowym. Kadry z wyższym wykształceniem i przygotowaniem specjalistycznym istnieją, aczkolwiek rozproszone po wielu placówkach naukowych i technicznych w kraju. Odpowiednie wydziały wyższych uczelni, zwłaszcza fizyki i fizyki technicznej, mogłyby zapewnić przyszłe kształcenie kadr w podstawowych kierunkach badawczych i technicznych.

Działania w zakresie wykorzystania energii słonecznej powinny opierać się na koordy-

nacji prac specjalistycznych placówek naukowo-technicznych oraz powołaniu ośrodka wiodącego — np. w USA został utworzony Instytut Energii Słonecznej. Byłoby pożądane, aby tematyka uzyskała odpowiednią rangę poprzez utworzenie specjalnego programu rządowego.

Przedstawione wyżej zagadnienie wykorzystania energii słonecznej w oparciu o zjawisko fotowoltaiczne przy użyciu NES i SES stanowi w istocie zespół problemów o wysokim stopniu trudności, zarówno poznawczych, jak i techniczno-przemysłowych. Bardzo ważnym czynnikiem jest tu skala nakładów finansowych oraz zagadnień organizacyjnych. Dlatego też, czynnikiem decydującym powinna być ocena ekonomiczna programu badań i wdrożeń w warunkach polskich oraz ocena stanu zaawansowania elektronicznego przemysłu półprzewodnikowego w Polsce, który powinien zapewnić realizację postulowanych planów produkcyjnych.

Literatura

- [1] E. Becquerel, *Compt. Rend.* **9**, 561 (1839).
- [2] G. W. Adams, R. E. Day, *Proc. R. Soc. A* **25**, 113 (1877).
- [3] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. Z. Pearson, *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954).
- [4] D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes, R. E. Marburger, *Phys. Rev.* **96**, 533 (1954).
- [5] J. I. Pankove, *Zjawiska optyczne w półprzewodnikach*, WNT, Warszawa 1974, § 14.
- [6] J. Tauc, *Zjawiska fotoelektryczne i termoelektryczne w półprzewodnikach*, PWN, Warszawa 1966.
- [7] R. C. Neville, *Solar Energy Conversion: The Solar Cell*, Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam 1978.
- [8] R. J. Elliot, A. F. Gibson, *An Introduction to Solid State Physics and its Applications*, Macmillan, London 1974.
- [9] J. J. Loferski, *Postępy Fizyki* **26**, 535 (1975).
- [10] E. Bucher, *Appl. Phys.* **17**, 1 (1978).
- [11] H. Ehrenreich, *Solar Photovoltaic Energy Conversion*, The American Physical Society, New York 1979.
- [12] H. Ehrenreich, J. H. Martin, *Phys. Today* **32**, 9, 25 (1979).
- [13] J. J. Loferski, *IEEE Spectrum* **17**, No 2, 26 (1980).
- [14] H. F. Wolf, *Półprzewodniki*, WNT, Warszawa, 1975, p. 60.
- [15] P. E. Glaser, *Science* **162**, 857 (1968).

W S P O M N I E N I A — R O C Z N I C E

Poniżej przedrukowujemy opublikowany przed ponad pięćdziesięcioma laty w czasopiśmie *Kosmos* artykuł Tadeusza Malarskiego, wówczas profesora Politechniki Lwowskiej (por. wspomnienie o nim: K. Gostkowski, *Postępy Fizyki* 3, 401 (1952)). Artykuł poświęcony jest osobie i dziełu Mariana Smoluchowskiego, o którym i którego pracach wciąż chyba wiemy niedość wiele (por. poprzednie artykuły w *Postępach Fizyki*: K. Gostkowski, „Kilka wspomnień o Marianie Smoluchowskim” *Postępy Fizyki* 4, 233 (1953); S. Loria, „Marian Smoluchowski i jego dzieło”, *ibid.* 4, 5 (1953); J. Skierczyńska, „Marian Smoluchowski (1872—1917) — wybór z pism prof. dra Armina Teske o Marianie Smoluchowskim”, *ibid.* 18, 622 (1967); J. Kociński, „Współczesne badania zjawisk krytycznych a klasyczne prace Mariana Smoluchowskiego”, *ibid.* 23, 475 (1972); M. Suffczyński, „Stulecie urodzin Mariana Smoluchowskiego”, *ibid.* 23, 469 (1972); K. Szymborski, „Wystawa: Marian Smoluchowski wielki fizyk współtwórca teorii kinetyczno-molekularnej”, *ibid.* 29, 355 (1978)). Na piękny i ciekawy ten artykuł zwrócił naszą uwagę prof. Tadeusz Skaliński. Wydaje się nam, że Czytelników zaciekawi nie tylko sama jego treść, ale i to, jak takie artykuły wówczas pisano. By nic nie stracić ani z treści, ani z ogólnej atmosfery artykułu, przedrukowujemy go bez żadnych zmian, nawet starej pisowni. W szczególności zachowujemy stary sposób oznaczania znaku dziesiętnego i znaku mnożenia. Kilkunastoma wyjaśniającymi i aktualizującymi uwagami, podanymi w odnośnikach, oraz przekładami niemieckich fragmentów, podanymi w nawiasach bezpośrednio po oryginale, zgodził się uprzejmie uzupełnić artykuł prof. Kacper Zalewski. Obie te dodane rzeczy opatrzone są jego inicjałami (K. Z.).

REDAKCJA

W dziesiątą rocznicę zgonu Marjana Smoluchowskiego

(ur. 28 maja 1872, zm. 5 września 1917 r.)

On the 10th Anniversary of Marian Smoluchowski's Death

(Born May 28, 1872; Deceased September 5, 1917)

Charakterystyka Smoluchowskiego jako uczonego i ważniejsze daty z jego życia. Termodynamika klasyczna i teoria kinetyczna a konflikt między temi teorjami. Smoluchowskiego zasługi w ostatecznym zlikwidowaniu tego konfliktu, przez jego teorie wahań¹ gęstości gazów i koncentracji cząstek w roztworach koloidalnych, teorię opalescencji gazów i roztworów podwójnych cieczy, teorię ruchu Browna, teorię dyfuzji. Smoluchowskiego kryterjum odwracalności i nieodwracalności zjawisk tudzież jego molekularno-kinetyczne interpretacje drugiej zasady termodynamiki i zasady entropji.

§ 1. Przed laty dziesięciu, 5 września 1917 roku, w wieku lat 45, zgaśł mąż, którego imię będzie przynosić po wsze czasy chlębę niezwykłą imieniu polskiemu; zmarł Marjan Smoluchowski, największy z fizyków polskich i jeden z najwybitniejszych fizyków świata naszych czasów. Profesor Władysław Natanson, przemawiając nad jego grobem imieniem Polskiej Akademji Umiejętności, mówił w te słowa: „W pełni sił, w rozkwicie twórczości, odchodzi od nas jeden z najświetniejszych umysłów, któremi chlębiliśmy się w naszej Rzeczypospolitej Nauk. Marjan Smoluchowski zapisał swe imię niezatarztemi zgłoszkami w dziejach poznawania i pojmovania Natury. Zebrał bogaty plon odkryć, rzucił hojny siew myśli, których owoce przypadną pokoleniom następnym. Czystą i gorącą miłością kochał naukę i oddawał jej bez rachuby i miary usilny trud całego żywota...”.

Ktoś, ktoby nie wiedział, jakie wartości przedstawiał Smoluchowski jako człowiek i jako uczoney, dziwiłby się mógł, że dziś po latach dziesięciu powtarzamy te słowa. Mógłby pomyśleć, czy nie za dużo retoryki w tych słowach, które być może wypowiedziane były pod naciskiem bólu, po stracie przyjaciela i towarzysza pracy na niwie naukowej. Kto znał jednak Smoluchowskiego, a zwłaszcza kto poznał dzieła, jakie on pozostawił, powie bez wahania, że słowa przytoczone nie tylko nie są przesadne, ale przeciwnie są za skromne, jeśli chodzi o oddanie czci i hołdu temu, kto tak wielkie skarby nauce pozostawił potrafił. Jakżeż zresztą miał go żegnać na zawsze uczoney polski, skoro obcy w zgodnym chórze opłakiwali gorąco jego zgon. Albert Einstein, z którym współcześnie i niezależnie od niego postawił Smoluchowski teorię ruchu Browna, pisał po jego zgonie²: „Am 5 Sep-

¹ Dziś mówimy fluktuacje (K. Z.).

² W obawie, by przez tłumaczenie nie uronić czegoś z dobitności słów charakteryzujących działalność naukową Smoluchowskiego i wartość jego pracy, podajemy je w języku niemieckim.

KOSMOS

CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA PRZYRODNIKÓW IM. KOPERNIKA

PRZEGLĄD ZAGADNIEŃ NAUKOWYCH POD REDAKCJĄ D. SZYMKIEWICZA.

ROCZNIK LII.

ROK 1927.

ZESZYT IV.

T. MALARSKI.

W dziesiątą rocznicę zgonu Marjana Smoluchowskiego

(ur. 28 maja 1872, zm. 5 września 1917 r.).

Charakterystyka Smoluchowskiego jako uczonego i ważniejsze daty z jego życia. Termodynamika klasyczna i teoria kinetyczna a konflikt między temi teorjami. Smoluchowskiego zasługi w ostatecznem zlikwidowaniu tego konfliktu, przez jego teorie wahań gęstości gazów i koncentracji cząstek w roztworach koloidalnych, teorię opalescencji gazów i roztworów podwójnych cieczy, teorię ruchu Browna, teorię dyfuzji. Smoluchowskiego kryterjum odwracalności i nieodwracalności zjawisk tudzież jego molekularno-kinetyczne interpretacje drugiej zasady termodynamiki i zasady entropji.

§ 1. Przed laty dziesięciu, 5 września 1917 roku, w wieku lat 45, zgasł mąż, którego imię będzie przynosić po wsze czasy chlubę niezwykłą imieniu polskiemu; zmarł Marjan Smoluchowski, największy z fizyków polskich i jeden z najwybitniejszych fizyków świata naszych czasów. Profesor Władysław Natanson, przemawiając nad jego grobem imieniem Polskiej Akademji Umiejętności, mówił w te słowa: „W pełni sił, w rozkwicie twórczości, odchodzi od nas jeden z najświetniejszych umysłów, któremi chlubilśmy się w naszej Rzeczypospolitej Nauk. Marjan Smoluchowski zapisał swe imię niezatartemi zgłoskami w dziejach poznawania i pojmowania Natury. Zebrał bogaty plon odkryć, rzucił hojny siew myśli, których owoce przypadną pokoleniom następnym. Czystą i gorącą miłością kochał naukę i oddawał jej bez rachuby i miary usilny trud całego żywota...“.



Marian Smoluchowski

tember wurde uns einer der feinsinnigsten zeitgenössischen Theoretikern jäh durch den Tod entrissen”³ (Piątego września został nam nagle przez śmierć porwany jeden z najświetniejszych współczesnych teoretyków — K. Z.). Arnold Sommerfeld, obok Einsteina jeden z najwybitniejszych fizyków teoretycznych doby współczesnej, wyraził się o Smoluchowskim w te słowa: „Wer seine glänzende wissenschaftliche Tätigkeit verfolgt hat, sah in ihm den eigentlichen Erben des Boltzmannschen Geistes der Naturbetrachtung. Mit dem jüngsten Aufschwunge der Atomistik wird sein Name für alle Zeiten verknüpft sein. Aus der Fülle ersolgreicher Arbeit ist er herausgerissen; niemand wird seine geistvolle Art ersetzen können”⁴ (Kto jego błyskotliwą działalność naukową śledził, widział w nim właściwego spadkobiercę boltzmannowskiego ducha w badaniu przyrody. Z najnowszym rozkwitem atomistyki jego imię jest po wsze czasy związane. Od bogatej w ważne wyniki pracy został oderwany; nikt jego pełnej natchnienia sztuki nie zdoła zastąpić — K. Z.). Richard Lorenz pisał znowu: „Wir alle bewunderten in Smoluchowski einen aufgehenden Stern, dessen Grösse von Schritt zu Schritt, von Arbeit zu Arbeit wuchs” (Wszyscy podziwialiśmy w Smoluchowskim wschodzącą gwiazdę, której wielkość z każdym krokiem i od pracy do pracy wzrastała — K. Z.) a na innym miejscu: „Das Hauptproblem, welches das Lebenswerk Smoluchowskis kennzeichnet, ist zugleich das Problem der Grundlagen der ganzen Physik und Chemie und damit der Grundlage unseres ganzen naturwissenschaftlichen Denkens überhaupt”⁵ (Główny problem, który przewija się w pracy całego życia Smoluchowskiego, jest zarazem problemem podstaw całej fizyki i chemii i przez to podstaw całego naszego myślenia przyrodniczego w ogóle — K. Z.).

Marjan Smoluchowski był człowiekiem niezwykłych zdolności, umysłem niesłychanie lotnym i nawskróś oryginalnym, o pracowitości rzadko spotykanej. Posiadał niezwykle krytyczny sąd w rzeczach naukowych i wielką swobodę w rozumowaniu. Należał do tych, którzy — jak pisze w „Poradniku dla Samouków”⁶ — z lekkim sercem porzucają tradycją uświęcone dogmaty. W teoriach fizycznych dopatrywał się nie trwałej treści nauki, ale uważał ją tylko jako narzędzie badania.

Z postawieniem zagadnienia, z rozwiązaniem go i ze stwierdzeniem doświadczalnym wniosków płynących z teorii załatwiał się po mistrzowsku, na sposoby niezwykle proste. Stronę matematyczną opracowywanych przez niego problemów pokonywał z jemu tylko właściwą łatwością. Na równania różniczkowe i ich rozwiązania patrzył się zawsze z punktu widzenia badacza przyrody, szukał w nich zawsze i wszędzie treści fizycznej. Z jego traktowania rzeczy uczyć się mogą matematycy, jak patrzeć od strony wzorów i równań na realną treść procesów przyrody.

A jak pojmował pracę w dziedzinach fizyki doświadczalnej, pisał o tem Tadeusz Godlewski, któremu Smoluchowski powiedział: „Przecież zwyczajnie do badań doświadczalnych w fizyce nie potrzeba kosztownych środków”. A Godlewski dodaje:

³ Die Naturwissenschaften, 5, 637, (1917).

⁴ Physikalische Zeitschrift, t. 18, str. 533, 1917.

⁵ Jahresbericht des Physikalischen Vereins 1917/1918.

⁶ Wydawnictwo A. Helflicha i St. Michalskiego z zapomogi Kasy im. Mianowskiego, tom II, Warszawa 1917 r.

„I to była prawda, ale prawda w szczególności odnosząca się do niego. To, co inni zdobywają niejednokrotnie nadzwyczajną precyzją skomplikowanych i kosztownych aparatów, on zdobywał prostotą pomysłu przeprowadzenia doświadczenia. I istotnie prostota doświadczeń przez niego wykonanych jest wprost porównawczą”⁷.

Jak z powyższego wynika, Smoluchowski posiadał przez swe talenty niezwykle, przez mniszą wprost pracowitość, wszelkie dane na wielkiego badacza i na sławę, której doczekał się za życia. Miał jednak i powodzenie w życiu i wszelkie warunki do rozwinięcia w pełni swych zdolności. Już jako młody chłopiec pobierał nauki w jednej z najlepszych średnich szkół austriackich w Theresianum w Wiedniu, gdzie dostał się jako syn wysokiego urzędnika kancelarii cesarskiej. Po złożeniu egzaminu dojrzałości w r. 1890 studjuje w Uniwersytecie Wiedeńskim u wybitnych fizyków Exnera i Stefana. Stopień doktora filozofii uzyskuje w 23 roku życia. Wkrótce wyjeżdża do Paryża, gdzie słucha wykładów Hermite'a, Poincaré'go, Bouty'ego i pracuje doświadczalnie w laboratorium Lippmanna w Sorbonie. Rok naukowy 1896/97 spędza w Glasgowie w laboratorium Lorda Kelvina. W następnym roku pracuje w laboratorium Warburga w Berlinie. W r. 1898 habilituje się do fizyki w Uniwersytecie Wiedeńskim, gdzie wykładą przez jedno tylko półrocze. Przeniósłszy „*veniam legendi*” do Uniwersytetu we Lwowie, obejmuje po ś. p. Fabianie wykłady fizyki teoretycznej i matematyki. W r. 1900 zostaje mianowany w tymże Uniwersytecie profesorem nadzwyczajnym fizyki teoretycznej, a następnie już w r. 1903 profesorem zwyczajnym tego przedmiotu. Rok naukowy 1905/6 spędza za urlopem w Cambridge, gdzie pracuje w laboratorium sławnego fizyka angielskiego J. J. Thomsona.

Już zatem w chwili przyjazdu do Lwowa miał Smoluchowski gruntowne przygotowanie do pracy, którego nabył w najświetniejszych środowiskach naukowych Europy i miał za sobą szereg prac zarówno teoretycznych, jak i doświadczalnych. Tu we Lwowie, pracując dalej, pracując niestrudzenie, wzbija się, dzięki swym zasobom intelektualnym, na wyżyny sławy naukowej. Z tego okresu jego pobytu we Lwowie (od r. 1899 do r. 1913) pochodzą — poza szeregiem innych prac — takie skarby literatury naukowej fizycznej jak: „Über Unregelmässigkeiten in der Verteilung von Gasmolekülen und deren Einfluss auf Entropie und Zustandsgleichung” (O nieregularnościach w rozkładzie drobin gazu i ich wpływie na entropię i równanie stanu — K. Z.) (Boltzmann Festschrift 1904 r.); „O drodze średniej cząsteczek gazu i o jej związku z teorią dyfuzji” (Rozpr. i Biuletyny Akad. Umiej. w Krakowie 1906 r., Annalen der Physik 1906 r.); „Teoria kinetyczna opalescencji gazów w stanie krytycznym oraz innych zjawisk pokrewnych” (Rozpr. Akad. Umiej. w Krakowie 1908, Annalen der Physik 1908 r.); „Experimentell nachweisbare der üblichen Thermodynamik widersprechende Molekularphänomene” (Stwierdzalne doświadczalnie i przeczące zwykłej termodynamice zjawiska molekularne — K. Z.) (Physikalische Zeitschrift 1912 r.); „Przyczynę do kinetycznej teorii transpiracji, dyfuzji i przewodnictwa cieplnego w gazach rozrzedzonych” (Rozpr. Akad. Umiej. w Krakowie 1910 r., Annalen der Physik 1910 r.); „Einige Beispiele Brownscher Molekularbewegung unter Einfluss äusserer Kräfte” (Kilka przykładów ruchów Browna w polu sił zewnętrznych — K. Z.) (Biul. Akad. Krak. 1913 r.); „Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie” — Göttinger Vorträge

⁷ T. Godlewski, Marjan Smoluchowski, jego życie i działalność naukowa — Wiadomości matematyczne, tom 23, 1919 r. Str. 28. Znajduje się tu kompletny spis publikacji Smoluchowskiego.

über kinetische Theorie der Materie und Elektrizität, Teubner 1914: (Granice stosowalności drugiej zasady teorii ciepła — Getyńskie wykłady o teorii kinetycznej materii i elektryczności, Teubner 1914 — K. Z.).

Rok 1913 przynosi zmianę w życiu Smoluchowskiego. W maju tegoż roku, powołany na katedrę fizyki doświadczalnej po Augustie Witkowskim, przenosi się do Krakowa. Dostawszy się do środowiska naukowego, które miało wyrobioną sławę światową przez prace Zygmunta Wróblewskiego, Karola Olszewskiego, o których pisał, iż zdziwiamy im, że od długich wieków znów po raz pierwszy nauka polska zajęła wybitne miejsce w europejskiej historii fizyki, snuje szerokie plany na przyszłość, zaczyna organizować pracę według swych zamysłów, skupiać koło siebie uczniów. Nie było mu już jednak dane rozwinąć w pełni tej działalności. Wkrótce wybucha wielka wojna, jego zakład fizyczny zostaje zajęty na szpital wojskowy, a on sam jako oficer rezerwowego powołany zostaje do służby. Uwolniony po kilku miesiącach za staraniami Uniwersytetu od obowiązku pełnienia służby wojskowej, powraca do Krakowa i pracuje tu w nader trudnych warunkach do ostatnich niemal chwil swego życia, aż w początkach września 1917 roku staje się ofiarą epidemii dżynterji. Wiadomość o jego zgonie przyszła jak grom z nieba, przysły wszelkie nadzieje jakie pokładała w nim Polska cała na krakowskiej placówce naukowej fizycznej.

Z tego krótkiego czasu pobytu jego w Krakowie czy w Wiedniu w końcu roku 1914 i w początkach roku 1915 pochodzi cały szereg dalszych prac, które wynoszą jego imię na coraz to wyższe szczeble sławy naukowej. Należą do nich: „Studien über Molekularstatistik der Emulsionen und deren Zusammenhang mit der Brownscher Bewegung” (Studia nad statystyką drobin emulsji i jej związek z ruchami Browna — K. Z.) (Sitzber. Wien. Akad. 1914); „Molekulartheoretische Studien über Umkehr thermodynamisch irreversibler Vorgänge und über Wiederkehr abnormaler Zustände” (Molekularno-teoretyczne studia nad odwracaniem termodynamicznie nieodwracalnych procesów i nad powrotem do stanów nietypowych — K. Z.) (Sitzber. Wien. Akad. 1915 r.); „Über gewisse Mängel der Begründung des Entropiesatzes sowieder Boltzmannschen Grundgleichung in der kinetischen Gastheorie” (O pewnej luce w uzasadnieniu twierdzenia o entropii jak również podstawowego równania Boltzmannna w kinetycznej teorii gazów — K. Z.) (Biul. Akad. Krak. 1915 r.); „Studien über Kolloidstatistik und den Mechanismus der Diffusion” (Badania nad statystyką koloidów i mechanizmem dyfuzji — K. Z.) (Kolloid-Zeitschr. 1916); „Experimentelle Bestätigung der Rayleigh’schen Theorie des Himmelblaus” (Doświadczalne potwierdzenie rayleighowskiej teorii błękitu nieba — K. Z.) (Biul. Akad. Krak. 1916 r.); „Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen” (Trzy wykłady o dyfuzji, molekularnych ruchach Browna i koagulacji roztworów koloidalnych — K. Z.) (Physik. Zeitschr. 1916 r.); „Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen” (Próba matematycznej teorii kinetyki koagulacji roztworów koloidalnych — K. Z.) (Zeitschr. f. phys. Chemie 1917 r.); „Grundriss der Koagulationskinetik kolloider Lösungen” (Zarys kinetyki koagulacji roztworów koloidalnych — K. Z.) (Kolloid-Zeitschr. 1917 r.).

Każdy wtajemniczony w zagadnienia, wchodzące w zakres fizyki, oceni z łatwością już z tytułów tych prac, jak ważne tematy podejmował Smoluchowski. Dla niezorientowanych w tych zagadnieniach tytuły tych prac mówią jednak niewiele. Nie mam tu zamiaru silić się na przedstawienie całej działalności naukowej Smoluchowskiego, za obfita

ona bowiem była i za bujna, nawet o ile chodzi o pojedyncze problemy. O ile się to da zresztą zrobić w najzwyczajniejszym zarysie popularnym, zrobił to już Tadeusz Godlewski w pięknie napisanym wspomnieniu pośmiertnym o Smoluchowskim⁸. Pragnę jednak rzucić kilka słów dla szerszych kół w celu oświetlenia jego działalności, zwrócenia uwagi na problemy, którymi się ze specjalnym umiłowaniem zajmował i na sposoby ich ujmowania i rozwiązywania. Wybieram do tego celu oczywiście zagadnienia, które są mi najbliższe: zagadnienia z fizyki molekularnej gazów, roztworów koloidalnych i sprawę interpretacji t. z. drugiej zasady termodynamiki na podstawach molekularno-kinetycznych.

§ 2. *Atomistyka*, głoszona, jak powszechnie wiadomo, już przez starożytnych filozofów, stała się dopiero od czasów Daltona (1805 r.) i Avogadry (1811 r.) hipotezą mającą znaczenie naukowe, t. j. od czasu, gdy przez przyjęcie budowy ziarnistej materji powiodło się wytlómaczyć proste prawidła liczbowe, znajduwane przy tworzeniu się związków chemicznych. Rozkwit teorii atomistycznej datuje się jednak dopiero od chwili, gdy utrwaliło się przekonanie, że ciepło polega na ruchu owych ziarenek z których składa się materja; na ruchu atomów czy ich skupień, zwanych drobinami. Założenie o ziarnistej budowie materji, ugruntowane przez chemję, uzupełnione przyjęciem nieustannego i bezładnego ruchu owych ziarenek, wprowadza atomistykę do fizyki i staje się podstawą t. z. teorii kinetycznej materji. W dziedzinie gazów, ciał o najprostszej budowie wewnętrznej, a których własności zostały najlepiej zbadane doświadczalnie, święci teoria kinetyczna już wcześniej tryumfy, głównie dzięki pracom Clausiusa i Maxwella. Objaśniają oni, jak rozumieć temperaturę gazu, jak pojmować jego prężność, przewodnictwo cieplne, dyfuzję i t. d.

Obok teorii kinetycznej rozwijał się jednak drugi kierunek naukowy, rozwijała się termodynamika, która wzięła za podstawę nie hipotetyczne przyjęcia niedostępne bezpośrednio stwierdzeniu doświadczalnemu, jak to robiono w teorii kinetycznej, ale oparta została na zdobytych z doświadczenia t. zw. dwu zasadach termodynamicznych.⁴

Między termodynamiką i teorią kinetyczną toczył się spór, istniał konflikt zasadniczej natury. Chodziło o to, że teoria kinetyczna dopuszczała pewne zjawiska, które według termodynamiki były zgoła niemożliwe, dopuszczała zjawiska, które każdy eksperymentator uważał wówczas za absurdalne z punktu widzenia doświadczalnego. Spór zarysował się tem ostrzej jeszcze i przez to, że teoria kinetyczna godziła w jeden z fundamentów termodynamiki, godziła w drugą jej zasadę.

Aby wskazać na zagadnienia z dziedziny, którą się tu zajmujemy, a które były przedmiotem prac Smoluchowskiego, aby wnikać w istotę problemów, które rozwiązał i oświetlił, najlepiej będzie, gdy zilustrujemy rzeczy na przykładach.

Otóż istotna treść drugiej zasady termodynamiki tkwi w najkrótszym wysłowieniu w tem, że wszelkie procesy, przebiegające w przyrodzie, odbywają się w ściśle oznaczonym kierunku. Termodynamika podaje nawet pewną wielkość matematyczną t. zw. entropję, przy pomocy której wyraża się tę kierunkowość. Entropja jest to pewna funkcja stanu układu. Gdy odbywają się w układzie naturalne procesy, to entropja zawsze rośnie. Z czasem zdąża układ do stanu, który nosi nazwę stanu równowagi termodynamicznej. Entropja

⁸ Loc. cit.

posiada dla tego stanu maksymalną wartość. Według termodynamiki układ, osiągnąwszy stan równowagi termodynamicznej, nie może się już z niego samorzutnie cofnąć. Stan równowagi termodynamicznej ma być stanem martwoty. Procesy odbywające się w przeciwnym kierunku, procesy pociągające za sobą zmniejszanie się entropji, są według termodynamiki niemożliwe.

Oto przykłady takich procesów:

1. Kulę ogrzaną do czerwoności umieszczamy w otoczeniu ciał zimnych. Z czasem kula traci ciepło, otoczenie je zyskuje. Wymiana ciepła trwa tak długo, dopóki nie nastąpi wyrównanie temperatur. Na tem proces kończy się. Ogrzanie się powrotne kuli na koszt ciepła, pobranego z otoczenia, jest rzeczą niemożliwą. Tak uczy termodynamika i każdy godzi się bez wahania z tem jej żądaniem.

2. Weźmy pustą komorę w której znajduje się bomba z tlenem nabitą do ciśnienia kilku atmosfer. Gdy otworzymy bombę, to wiemy dobrze z doświadczenia, że gaz wypłynie z niej do próżni, rozdzielając swą masę w ten sposób, by prężność gazu, pozostałego w bombie, stała się równą prężności gazu w komorze. Cofnięcie się gazu nie tylko częściowe, a cóż dopiero całkowite z komory do bomby, uważamy za rzecz zupełnie wykluczoną. Możemy go tam wtłoczyć z powrotem, ale by on sam to uczynił, to przecież jest niemożliwe.

3. Bierzemy dwa naczynia *A* i *B* przedzielone ścianą, w której znajduje się szczelna zasuwa. Jedno z tych naczyń napełniamy tlenem, drugie azotem. Ciśnienia obu gazów niech będą te same. Gdy otworzymy zasuwę, gazy zaczną się mieszać. Tlen będzie przechodził z naczynia *A* do naczynia *B*, azot z naczynia *B* do naczynia *A*. Po pewnym czasie otrzymamy mieszaninę obu gazów w jednym i drugim naczyniu. Proces odbywa się w ściśle oznaczonym kierunku. Gdy wymieszanie samorzutne ukończyło się, proces jest skończony. Na pytanie, czy możliwe jest automatyczne rozdzielenie się tych gazów, odpowiadamy: nie, to niemożliwe.

4. Weźmy szklanekę wody, do której wpuszczamy kroplę czerwonego wina. Kropla rozplywa się w oczach, barwiąc całą masę wody. Gdybyśmy zapytali kogoś, czy możliwe jest, by wino, które rozeszło się we wodzie, skupiło się z powrotem w kroplę, będzie uważał takie pytanie za absurd.

5. Pomyślmy słoń z wodą, na którego dnie znajduje się niezwykle mialki piasek. Po zamieszaniu cieczy piasek zamąci wodę. Taka mętna woda, pozostawiona sobie na pewien czas, wyklaruje się, piasek osiadzie z powrotem na dnie. Wszak to tak jasne, powie prawie każdy; czyż możliwe bowiem, by piasek pływał przez czas dowolnie długi.

Rozpatrzmy teraz zapatrywania z teorii kinetycznej, najlepiej w dziedzinie ciał najprostszych t. j. gazów. Według teorii tej gaz składa się z oddzielnych cząstek (atomów lub molekuł), które pogrążone są w nieustannych beładnych ruchach. Każda cząstka gazu (przyjmujemy je wszystkie jako jednakie co do masy, rozmiaru i innych własności) pędzi na mocy bezwłasności z pewną chyżością, dopóki nie zderzy się z inną cząstką lub ze ścianą naczynia, w którym gaz się znajduje. Przy wzajemnych zderzeniach cząstek lub zderzeniach ze ścianami naczynia zmieniają się ustawicznie chyżości cząstek. Ponieważ każde zderzenie jest rzeczą czystego przypadku, więc pewien nawet dość uporządkowany stan ruchu cząstek i ich rozmieszczeń w przestrzeni zamienia się już po niedługim czasie na stan nadzwyczajnego nieuporządkowania. W tym chaosie wszystko się ciągle zmienia, zmieniają się chyżości pojedynczych cząstek co do ich absolutnych wartości i co do kierunków, zmieniają

Oczywiście i tym razem musi być:

$$n_1 + n_2 + n_3 \dots + n_i = N \dots \dots \dots (4)$$

gdyż i tym razem wszystkie cząstki gazu trzeba uwzględnić. Zestawienia takie, z których pierwsze dotyczy rozkładu chyżości pomiędzy poszczególne cząstki gazu, a drugie rozkładu cząstek gazu pomiędzy poszczególne komórki, można robić dla pewnych określonych chwil albo robić je co pewien czas i badać zmiany, jakie zachodzą.

Jak wiadomo kwestją rozkładu chyżości pomiędzy poszczególne cząstki gazu zajmował się Maxwell i, opierając się na rachunku prawdopodobieństwa, podał prawo tego rozkładu znane pod mianem prawa rozkładu jego imienia. Praktycznym wyrazem tego prawa jest następujące zestawienie, które podał Clausius: W gazie posiadającym stałą temperaturę⁹ panują takie stosunki, że:

1:3	%	cząstek gazu posiada chyżości od 0 do 100 m/sek.	(5)
8:2	„	„	
16:6	„	„	
21:5	„	„	
20:3	„	„	
15:2	„	„	
9:1	„	„	
7:8	„	„	
		100 „ 200 „	
		200 „ 300 „	
		300 „ 400 „	
		400 „ 500 „	
		500 „ 600 „	
		600 „ 700 „	
		700 „ w górę	

Mimo zatem, że w gazie panuje niesłychany chaos, że cząstki zmieniają ustawicznie chyżości, określone procenty liczby cząstek gazu posiadają stałe chyżości, leżące w określonych granicach. Nigdy się tak nie zdarza, by n. p. wszystkie cząstki miały chyżości leżące w granicach od 300 m/sek. do 400 m/sek., ale zawsze są takie cząstki, które mają chyżości najrozmaitsze i to od najmniejszych do największych. Każdy zakres chyżości jest stale reprezentowany, tylko największy procent cząstek posiada chyżości wynoszące okrągło 400 i kilkadziesiąt m/sek. Na cząstki posiadające chyżości bardzo małe lub bardzo wielkie, przypadają znikomo małe procenty.

Rezultat ten jest jednak ważny tylko dla bardzo wielkiej liczby cząstek. Gdyby cząstek było bardzo mało (gaz silnie rozrzedzony), nie możnaby oczekiwać czegoś podobnego. Ale o tem pomówimy później.

Gdybyśmy się teraz zapytali, jakiego rezultatu dostarczają zestawienia robione dla koncentracji cząstek w poszczególnych komórkach dla danej chwili i z biegiem czasu, to okazałoby się, że przeciętnie biorąc, jest w każdej komórce ta sama liczba cząstek n. p. w komórce o wymiarach 1 mm³ liczba rzędu 10¹⁶ czyli innymi słowy, że gaz posiada w całej przestrzeni jaką zajmuje, gęstość jednostajną.

Otóż, dla tych przypadków, gdy gaz zawiera bardzo wielką liczbę cząstek, podaje teoria kinetyczną wzory, które mogą być sprawdzane na drodze doświadczalnej. Wzorów tych jest znaczna liczba. Nie miejsce tu na to, by je wyliczać i dyskutować. Tu podajemy dwa, które nam się przydadzą: wzór na temperaturę gazu mierzoną w skali absolutnej:

⁹ „Stosunki” zestawione w tabeli zależą od stosunku masy cząsteczki gazu do temperatury wyrażonej w stopniach Kelvina. Na przykład dla drobin tlenu O₂ tabelka i następująca po niej dyskusja odpowiadają temperaturze około 273 K (K. Z.).

$$\Theta = \alpha \frac{mv_{sr}^2}{2} \dots \dots \dots (6)$$

i wzór na prężność gazu:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{mv_{sr}^2}{2} \dots \dots \dots (7)$$

Oznaczają w nich: m masę cząstki gazu, n liczbę cząstek gazu przypadającą na jednostkę objętości przestrzeni zajętej przez gaz, v_{sr}^2 kwadrat t. zw. chyżości średniej cząstki¹⁰ gazu, α stałą proporcjonalności.

Nie trudno wykazać, że te dwa wzory prowadzą do prawa zdobytego przez doświadczanie. Gdy oznaczymy bowiem przez V objętość naczynia z gazem, przez N liczbę wszystkich cząstek gazu znajdujących się w tej objętości, to

$$n = \frac{N}{V} \dots \dots \dots (8)$$

Podstawiając (8) do (7) i kombinując następnie (6) z (7) dochodzimy łatwo do wzoru:

$$pV = \frac{2N}{3\alpha} \Theta, \dots \dots \dots (9)$$

który wyraża nic innego, jak prawo Boyle-Charlesa¹¹ dla gazów, zdobyte na drodze doświadczalnej ($N = const.$, $\alpha = const.$).

Ze względu na dalsze rozważania musimy tu powiedzieć kilka słów o tzw. średniej energii kinetycznej cząstki gazu $\varepsilon = \frac{mv_{sr}^2}{2}$. Posłużmy się do tego celu zestawieniem

(1) dotyczącem rozkładu chyżości między cząstki gazu, które dla naszych celów omówienia prac Smoluchowskiego jest lepsze, jest bardziej sprecyzowane niż zestawienie (5). Otóż mając takie zestawienie (1) obliczymy łatwo (dla tej chwili, dla której ono było podane) całkowitą energję kinetyczną, jaką reprezentują poruszające się cząstki gazu. Wynosi ona

$$U = N_1 \frac{mv_1^2}{2} + N_2 \frac{mv_2^2}{2} + N_3 \frac{mv_3^2}{2} + \dots + N_k \frac{mv_k^2}{2} \dots \dots \dots (10)$$

Pytamy się teraz: jaką energję kinetyczną (tą samą) trzeba by opatrzyć każdą z cząstek gazu, by one razem wzięte dały tę samą całkowitą energję kinetyczną U . Oczywiście musi to być taka energja, by spełniła się relacja:

$$N\varepsilon = N_1 \frac{mv_1^2}{2} + N_2 \frac{mv_2^2}{2} + N_3 \frac{mv_3^2}{2} + \dots + N_k \frac{mv_k^2}{2} = U. \dots \dots \dots (11)$$

Średnia energja kinetyczna, jaka przypada na jedną cząstkę gazu wynosi zatem:

$$\varepsilon = \frac{U}{N} \dots \dots \dots (12)$$

¹⁰ Według dzisiejszej terminologii to ma być średni kwadrat (nie kwadrat średniej). Autor tak to zresztą rozumie (por. wzór (10)) (K. Z.).

¹¹ Czyli równanie stanu doskonałego (K. Z.).

W teorii kinetycznej przyjmuje się jednak, że w gazie posiadającym stałą temperaturę Θ , przy wymianie chyżości cząstek na skutek zderzeń (np. elastycznych) całkowita energia kinetyczna U nie ulega zmianie¹². Ponieważ teraz także liczba cząstek gazu N pozostaje niezmienniona, przeto wielkość ε musi być dla gazu wielkością stałą. Wielkość ε jest pojęciem pomocniczym, rachunkowym. Posługując się nim, otrzymuje się proste co do postaci wzory, jakie podaje teoria kinetyczna na różne wielkości. O ileby chodziło o realne znaczenie tej wielkości, to ma je ona o tyle, że w przybliżeniu maksymalny procent cząstek gazu posiada chyżości dające owe ε . Według zestawienia (5) będzie to chyżość około 450 m/sek.

Przeciwno temu, co dotychczas powiedziano, nie występowałyby termodynamicy. Powiedzieliby, operujecie wprawdzie fantastycznymi przyjęciami, ale dajecie wzory, które prowadzą do praw, zdobytych na drodze doświadczalnej (jak n.p. wyprowadzenie prawa Boyle-Charlesa). Spór leżał gdzieindziej. Weźmy najlepiej znowu przykłady:

1. Kinetyk powiada: w gazie jest wszystko rzeczą przypadku i dlatego wszystko to jest możliwe. Nie jest wykluczone że n.p. w pewnej chwili wystąpi taka rzecz, że wszystkie cząstki gazu będą miały chyżości skierowane w jedną stronę. Może to nie będzie trwać długo, ale na niedługi przeciąg czasu jest to możliwe. Gdyby to zaszło, wtedy naczynie z gazem umieszczone n.p. na wózku stojącym na szynach zaczęłoby się bez popędu siłą zewnętrzną poruszać, o ileby naturalnie kierunki chyżości cząstek miały kierunek toru¹³. Każdy, kto nie patrzy bystrym okiem w świat molekularny, ale opiera się na spostrzeżeniach zwyczajnych, powie: ależ to nonsens takie przypuszczenie, czy widział kto kiedy coś podobnego.

2. Albo kinetyk powiada: skoro w gazie jest wszystko rzeczą przypadku, to czyż nie jest możliwe, że w pewnej chwili skupią się wszystkie cząstki gazu w jednej części naczynia, opróżniając pozostałą.

3. Maxwell dał znowu taki przykład: Pomyślmy naczynie z gazem, rozdzielone przegrodą na dwie części A i B . W ścianie tej znajduje się okienko z klapą, otwierającą się ku komorze B . Całe naczynie posiada osłonę nieprzepuszczającą ciepła ani na zewnątrz ani do wnętrza, w celu zapewnienia stałości temperatury. Posadźmy przy klapie demona i polećmy mu, by dostrzegłszy cząstkę gazu pędzącą ku okienku, a mającą chyżość większą od chyżości $v_{sr.}$ (zob. wzór (6)), otworzył klapę i wpuścił cząstkę z komory A do komory B , a mającą chyżość mniejszą od $v_{sr.}$, a pędzącą w komorze B ku klapie, wypuścił ją do komory A i klapę za każdym razem zamknął. Jasne jest, że po pewnym czasie tej działalności demona wystąpi taki stan, że w komorze B zostaną nagromadzone cząstki o chyżościach większych od chyżości średniej, a w komorze A zbiorą się cząstki o chyżościach mniejszych od niej. Gdybyśmy teraz obliczyli średnią energię kinetyczną ε_B , przypadającą na jedną cząstkę komory B (trzebaby przy tem obliczaniu uwzględnić oczywiście tylko cząstki znajdujące się w tej komorze) i średnią energię kinetyczną ε_A , przypadającą na jedną cząstkę komory A (w tem, samem znaczeniu co i tam), to otrzymalibyśmy taki rezultat, że:

$$\varepsilon_B > \varepsilon_A.$$

¹² Jest to respektowanie zasady zachowania energii przez teorię kinetyczną.

¹³ Cały układ — dla którego i w kinetyce pęd zachowuje wartość zero — stanowi tu gaz razem z naczyniem i wózkiem (K. Z.).

Jest to, na podstawie określenia temperatury (zob. wzór (6)) jednoznaczne z tem, że:

$$\Theta_B > \Theta_A \quad \dots \quad (13)$$

t.zn. że między komorami wytworzyła się samorzutnie (wszak demon nie wpływał na chyżości cząstek) różnica temperatur. Gdybyśmy przerwali teraz działalność demona, mamy do dyspozycji dwa zbiorniki: jeden o temperaturze wyższej Θ_B , drugi o temperaturze niższej Θ_A , a to wystarcza na to, by, posługując się jakąkolwiek maszyną kaloryczną, uzyskać pracę. Posadziwszy demona znowu na pewien czas do roboty, moglibyśmy rzecz powtórzyć drugi raz i wreszcie dowolną liczbę razy i tak moglibyśmy uzyskiwać pracę na koszt ciepła, nagromadzonego w zimnym zbiorniku. Byłoby to zatem perpetuum mobile drugiego rodzaju, którego możliwość termodynamika wyklucza. Na niemożliwości zbudowania maszyny takiej polega właśnie druga zasada termodynamiki.

Mógłby jednak komuś nie dogadzać ów czarodziej demon, mógłby ktoś powiedzieć: przecież on tam coś robi, ma jakieś nadprzyrodzone zdolności. Kto wie, czy on tam w jakiś ukryty sposób nie kieruje temi drobinami gazu. Dla tych podamy jeszcze jeden przykład, stojący już w najściślejszym związku z pracami Smoluchowskiego.

4. Pomyślmy naczynie z gazem podzielone na i komórek małych rozmiarów n.p. wielkości 1 mm^3 . Według naszego czucia doświadczalnego w znaczeniu makroskopowym, tego więc czucia, które wyrobili sobie termodyniacy na podstawie doświadczenia, będzie się w każdej z komórek znajdować ta sama liczba cząstek gazu, jeśli już dopuścimy ziarnistość jego struktury. Pokrywa się to z tem, że wiemy, iż gaz posiada w całej objętości, którą zajmuje, wszędzie tę samą gęstość. W każdej też komórce musi panować ta sama temperatura. A jakież jest zapatrywanie kinetyka? On powiada: przeciętnie rzeczy biorąc, będzie tak, że w każdej komórce będzie się znajdować ta sama liczba cząstek, ale tak jest tylko przeciętnie. W rzeczywistości, na skutek przypadkowości w ruchach cząstek gazu, będą odstępstwa od tego makroskopowego obrazu. W danej chwili będą zatem w różnych komórkach różne zagęszczenia cząstek gazu i najróżniejsze też chyżości w poszczególnych komórkach. Z biegiem zaś czasu będzie się wszystko ustawicznie zmieniać.

Gdybyśmy zatem wzięli rozmiary komórek bardzo małe ale jeszcze tak wielkie, by w każdej z nich znajdowała się wielka liczba cząstek, to, obliczając dla pewnej chwili prężność gazu, zawarte w poszczególnych komórkach i temperatury według wzorów (6) i (7), (które podkreślić należy, mają sens w znaczeniu sprawdzianów doświadczalnych tylko wtedy, o ile w jednostce objętości jest dostatecznie wielka liczba cząstek), doszlibyśmy do tego, że w masie gazu panują w różnych jego miejscach nie tylko różne temperatury, ale i różne ciśnienia. Z tego traktowania rzeczy widać, że zbędny już jest i demon. Różnice temperatur powstają automatycznie w gazie.

§ 4. Takie wnioski, płynące z niedających się skontrolować przyjęć teorii kinetycznej gazów, nie mogły trafiać do przekonania termodynamików. Pokażcie nam doświadczenia, realizujące te wasze fantazje, to wam uwierzmy, wołali oni pod adresem kinetyków. Ci byli jednak bezsilni wobec tego żądania, eksperymentalnych dowodów dostarczyć nie byli w stanie. Na dodatek teoria kinetyczna wyczerpała się w swojej płodności naukowej — jak się to przez pewien czas wydawało — a było to wtedy, gdy termodynamika robić zaczęła wielkie postępy. Szeregi obliczeń, wykonywanych przez termodynamików,

prowadziły do wniosków, które doświadczenie potwierdzało na całej linii. Sukcesy termodynamiki sprowadziły oszołomienie, dały termodynamikom taką pewność siebie, że nie chcieli nawet słyszeć o atomistyce i całej teorii kinetycznej¹⁴. Powstała szkoła t. zw. energetyków pod przywództwem wybitnego uczonego niemieckiego W. Ostwalda, która głosiła naukę wolną od wszelkich hipotez. Ostwald, chcąc dać wyraz takiej nauce, napisał podręcznik chemii nie używając w nim ani razu pojęcia atomu czy drobiny. Smoluchowski pisze o tem: „Ostwald dokonał nie małej sztuki, wykładając zarys chemii nowoczesnej bez użycia pojęcia atomu lub drobiny, ale nie dostrzegł, ile on sam hipotez wprowadził, tłumacząc wszystkie zjawiska chemiczne i fizyczne jako objawy pewnych energii, którym przypisuje byt realny. W nauce ani kroku zrobić nie można bez oparcia się o hipotezy”.

Sukcesy termodynamiki, święcone, trzeba odrazu dodać nie w całej fizyce, ale głównie w dziedzinie zjawisk stojących na granicy fizyki i chemii, w dziedzinie roztworów i procesów chemicznych, odbywających się w układach znajdujących się w stanie równowagi termodynamicznej, tak zaślepiły energetyków, że zdawali się oni nawet nie pamiętać o słabych stronach termodynamiki. Wszak wszelkie dane, jakich dostarcza termodynamika klasyczna, oparte są, jak wiadomo, na równaniach ważnych tylko dla fikcyjnych zjawisk odwracalnych. Ani jedno z tych porównań nie dotyczy przecież rzeczywistego zjawiska przyrody, gdyż każde z tych zjawisk przebiega według żądania drugiej zasady termodynamicznej, w sposób nieodwracalny. Termodynamika zjawisk nieodwracalnych nie istnieje¹⁵, nauka ta jest wobec tych zjawisk bezsilna i bezradna. Wszystko, co może ona powiedzieć o nich, ujęte jest w nierównościach, a cóż za wnioski konkretne — poza ogólnymi w rodzaju zasady wzrostu entropji — można wyprowadzić z nierówności. I aż dziwne — jak się wyrażał Smoluchowski w wykładach, których miałem szczęście słuchać w roku naukowym 1907/08 — jak się to dzieje, że z równań termodynamicznych, ważnych dla granicznych przypadków, otrzymuje się rezultaty potwierdzone przez doświadczenie. Mimo to wszystko, mimo że nawet Ludwik Boltzmann podał molekularno-kinetyczną interpretację drugiej zasady termodynamiki, starano się zbagatelizować teorię kinetyczną i usunąć ją z nauki. Rzeczy tak stały, że Boltzmann, pisząc podręcznik teorii kinetycznej, wydany w r. 1908, podaje jako cel jego, uratowanie od zapomnienia tego, co już było znane. Wkrótce jednak odwróciły się karty, teoria kinetyczna położona jak się wielu zdawało na obie łopatki, podniosła się do wielkiego zwycięstwa, które stało się tak pełne, że niema dziś fizyka, któryby inaczej zjawiska pojmował, aniżeli z punktu widzenia molekularno-kinetycznego. Zwycięstwo to przyniosło wynalezienie ultramikroskopu przez Siedentopfa i Zsigmondy'ego w r. 1903. Przyrząd ten dał wgląd w stosunki, panujące w świecie molekularnym, dał możność naocznego stwierdzenia, że to, co twierdzili kinetycy od dziesiątków lat, nie jest niczem nieuzasadnioną fantazją, ale rzeczywistością. Sprowadziło to kompletną zmianę poglądów. Sam Ostwald pisał w r. 1908: „Ich habe nich überzeugt, dass wir seit kurzer Zeit in den Besitz der experimentellen Nachweise für die discrete oder körnige Natur der Stoffe gelangt sind, welche die Atomhypothese seit Jahrhunderten, ja

¹⁴ Trzeba dodać, że głosy te znajdowały posłuch przeważnie w kołach uczonych niemieckich.

¹⁵ Nie istniała. Obecnie znane są rozszerzenia termodynamiki na niektóre procesy nieodwracalne. Takim rozszerzeniem jest na przykład teoria Onsagera. Pozostaje jednak w mocy teza Autora, że kinetyka jest i ogólniejsza i bardziej podstawowa (K. Z.).

Jahrtausenden vergeblich gesucht hatte" (Doszedłem do przekonania, że od niedawna posiadamy doświadczalny dowód dyskretnej czy ziarnistej natury materii, którego od setek a nawet tysięcy lat daremnie szukała hipoteza atomistyczna — K, Z.).

Samo stwierdzenie rzeczy w sposób poglądowy tylko, zobaczenie w ultramikroskopie obrazu, jaki dawali kinetycy, nie wystarcza jeszcze. Chodziło o gruntowne wyjaśnienie wielu rzeczy, o ujęcie całego szeregu zjawisk w konkretne formy matematyczne i stwierdzenie na drodze doświadczalnej słuszności rozwijanych teoryj. Otóż w tych sprawach, w gruntownym wyjaśnieniu wielu kwestyj, w rozszerzeniu horyzontów przy patrzeniu się na zjawiska przyrody, ma Smoluchowski niezapomniane zasługi dla nauki. Rodzaj tych zasług i doniosłość ich wyniknie z kilku przykładów z jego prac, które przytoczymy.

§ 5. W rozprawie, ogłoszonej w Boltzmann-Festschrift z r. 1904, rzuca Smoluchowski krótki program prac, który rozwija w całym szeregu następnych publikacyj. Zajmuje się on w tej rozprawie wahaniami gęstości w gazie idealnym, których — jak powiada — nie uwzględniono dotychczas. Chodzi mu tu o rzecz, którą przedstawiliśmy w przykładzie 4 w § 4. Gdy pomyślimy przestrzeń wypełnioną gazem i podzieloną (najlepiej w myśli) na małe komórki o objętościach v , to według makroskopowego ujmowania rzeczy, w każdej z komórek ma się znajdować v cząstek (np. rzędu 10^{16} w mm^3). Smoluchowski zwraca uwagę na to, że tak jest tylko biorąc przeciętnie. W rzeczywistości liczba cząstek, znajdujących się w poszczególnych komórkach, musi z biegiem czasu wahać, musi być w każdej komórce raz większa, raz mniejsza. Jeśli zatem w pewnej chwili znajduje się w komórce liczba cząstek n różna od v , to różnica $n-v$ daje odstępstwo od przeciętnej liczby cząstek. W obliczeniach operuje Smoluchowski odstępstwem stosunkowym:

$$\delta = \frac{n-v}{v} \quad \dots \quad (14)$$

i wykazuje, że prawdopodobieństwo wystąpienia tego odstępstwa w granicach między δ i $\delta+d\delta$ wynosi:

$$W(\delta)d\delta = \sqrt{\frac{v}{2\pi}} e^{-\frac{v}{2}\delta^2} d\delta \quad \dots \quad (15)$$

Z tego wzoru wyliczą odstępstwo przeciętne i otrzymuje na nie wartość:

$$\bar{\delta} = 2\sqrt{\frac{v}{2\pi}} \int_0^{\infty} \delta e^{-\frac{v}{2}\delta^2} d\delta = \sqrt{\frac{2}{\pi v}} \quad \dots \quad (16)$$

Jak widać odstępstwo przeciętne będzie zatem tem większe, im mniejsza liczba cząstek v przypada przeciętnie na komórkę czyli praktycznie biorąc uwzględni się tem lepiej, im mniejszą komórkę weźmiemy.

Smoluchowski zwraca jednak już w tej pracy uwagę na to, że wzór (15) może być stosowany tylko wtedy, gdy weźmie się komórki jeszcze tak duże, by liczba cząstek przypadająca przeciętnie na jedną komórkę była dostatecznie wielka. Przy komórkach o obję-

tościach tak małych, że w komórce będzie niewiele cząstek (kilka, kilkanaście), wynosi prawdopodobieństwo wystąpienia n cząstek przy przeciętnej ich liczbie v :

$$W = \frac{v^n e^{-v}}{n!} \dots \dots \dots (17)$$

(Patrz odnośnik 16).

Podaje więc już w r. 1904 wzór ¹⁷, który później posłuży do doświadczalnego stwierdzenia teorii wahań koncentracji nie tylko w dziedzinie badań nad roztworami i gazami, ale także w dziedzinie badań nad ciałami promieniotwórczymi n.p. nad wysyłaniem cząstek α przez te ciała.

W pracy tej podkreśla on, że w *komórkach o mikroskopijnych rozmiarach występuje sprzeczność z idealną termodynamiką, żądającą* zupełnej równomierności gęstości gazu w stanie równowagi. Można by zatem — powiada on — zbudować perpetuum mobile drugiego rodzaju, gdybyśmy byli w stanie sporządzić jednostronne wentyle, o rozmiarach rzędu jednego mikronu i o masie znikomo małej ¹⁸.

§ 6. Ultramikroskop dał, jak powiedzieliśmy, środek eksperymentalny pozwalający na bezpośrednie prawie stwierdzenie słuszności poglądów kinetyków. Ruch Browna, ów przedziwny ruch drobnych ciałek zawieszonych w cieczy lub gazie i rozliczne doświadczenia podejmowane nad nim, stwierdziły w sposób niezaprzeczalny słuszność teorii Smoluchowskiego.

Spoglądając w ultramikroskop nastawiony n.p. na roztwór koloidalny złota ma się obraz przeprowadziany przez teorię kinetyczną. Widzi się mnóstwo światełek (zdradzających obecność cząstek koloidalnych w cieczy), poruszających się ruchem trzęsącym się, bezładnym, ruchem tego charakteru jaki podawała teoria kinetyczna dla cząstek gazu. W porównaniu z cząstkami gazu są te cząstki wprawdzie olbrzymie, ale charakter ruchów jakie one wykonują, przypadkowość ich, wahania koncentracji cząstek widać jak na dłoni.

Formalnie byłoby więc wszystko w porządku, ogólny obraz zadowala, przypadkowość stwierdzona, statystyczna metoda traktowania rzeczy trafna. Można ją tu zastosować i stwierdzić, czy doświadczenie potwierdza rozwiniętą teorię. Badania takie przeprowadzono przez zliczenie cząstek pod ultramikroskopem i stwierdzono zgodność teorii z doświadczeniem ¹⁹. Mimo to mógłby jednak ktoś powiedzieć: no dobrze, ale przecież przy tych obserwacjach nie widzimy atomów ani molekuł, które są podstawą teorii kinetycznej. Wszak każda najdrobniejsza nawet cząstka widziana pod ultramikroskopem, to bryła olbrzymia, w porównaniu z tem, co mówi teoria kinetyczna o atomach czy molekułach cieczy lub gazu. Tłómaczycie ruch Browna, jako efekt bombardowania ciała zawieszonoego w cieczy, przez molekuly tejże cieczy. Jakżeż to jednak dzieć się może, by cząstka

¹⁶ Praktyczne znaczenie tego wzoru objaśnione jest w § 9.

¹⁷ Ten wzór jest znany jako wzór Poissona. Smoluchowski, który na ogół cytuje poprzedników bardzo starannie, nie cytuje Poissona w omawianej tu pracy. Może nie znał Poissona, a może uważał ten wzór za oczywisty (K. Z.).

¹⁸ Moc średnia takiego perpetuum mobile wynosiłaby jednak zero (por. dyskusję w § 10) (K. Z.).

¹⁹ Zob. § 9.

zawieszona w cieczy, mogła się poruszać pod tem bombardowaniem, któremu ona podlega ze wszystkich stron. Przecież te uderzenia będą się wzajemnie znosić. Otóż szczegółowe wyjaśnienie tej rzeczy zawdzięczamy Smoluchowskiemu, który to przeprowadził w sposób istotnie mistrzowski.

Powiada on: każde uderzenie molekuly cieczy o zawieszinę (uderzenia te są przypadkowe) powoduje przesunięcie się środka masy zawiesziny, w pewnym kierunku, o odcinek bardzo mały, bez porównania mniejszy aniżeli jej rozmiar. Ale te przesunięcia cząstki, co chwilę w innym kierunku, dające dla środka masy zawiesziny drogę zygzakowatą, złożoną z odcinków prostych, mogą dać ten efekt, że suma geometryczna tych przesunięć da taką wartość, że po pewnym czasie cząstka oddali się od swego położenia początkowego. Dzieje się to na zasadzie tych samych prawideł — powiada Smoluchowski — które obowiązują przy grze hazardowej. Wiemy dobrze, że przy takiej grze szczęście i nieszczęście niezupełnie się równoważą i że im dłużej trwa gra, tem większa jest przeciętna suma wygrana lub przegrana. To samo dzieje się przy ostrzeliwaniu zawiesziny przez molekuly cieczy.

Pomyślmy dla przykładu bombardowanie molekułami cząstki mającej kształt walca. Molekuła uderzająca w dno prawe przesunie walec w lewo, uderzająca w dno lewe przesunie go w prawo. Już przy tym uproszczonym, dalekim od rzeczywistości modelu, przy którym przyjmujemy tylko uderzenia prostopadłe do podstaw walca, wystąpi po pewnym czasie pewne jego przesunięcie w kierunku osi. A że tak będzie, poucza o tem następujący rachunek, który podaje Smoluchowski. Weźmy grę hazardową, w której każdy rzut (n.p. monetą) daje ²⁰ wygraną lub przegraną. Po N rzutach mamy x wygranych i $(N - x)$ przegranych. Prawdopodobieństwo całkowitej wygranej (teorem Bernoulli'ego) wynosi:

$$W(x) = \frac{N!}{x!(N-x)!} \cdot \frac{1}{2^N} \cdot \dots \dots \dots (18)$$

Na pytanie, jakie jest prawdopodobieństwo, że wygrane (lub uderzenia zawiesziny w prawo) przewyższą przegrane (lub uderzenia zawiesziny w lewo) o liczbę m , odpowiadamy: ma być

$$x = (N - x) + m$$

czyli

$$x = \frac{N+m}{2}, \quad N-x = \frac{N-m}{2},$$

a więc prawdopodobieństwo wystąpienia nadwyżki m wynosi:

$$W(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \frac{1}{2^N}.$$

Dla wielkiego N (wielkiej liczby rzutów lub uderzeń zawiesziny) przechodzi ono w wyrażenie:

$$W(m) = \sqrt{\frac{2}{N\pi}} e^{-\frac{m^2}{2N}}.$$

²⁰ Z równym prawdopodobieństwem (K. Z.).

Chcąc zaś zastosować rachunek nieskończonościowy napiszemy:

$$W(m) dm = \sqrt{\frac{1}{2\pi N}} e^{-\frac{m^2}{2N}} dm \dots \dots \dots (19)$$

rozumiejąc przez $W(m)dm$ prawdopodobieństwo na to, że nadwyżka wygranych nad przegranymi leżeć będzie w granicach między m i $m+dm$.

Posługując się wzorem (19) oblicza się już łatwo przeciętną nadwyżkę wygranych nad przegranymi (nadwyżkę rzutów częstką w prawo nad rzutami w lewo) lub odwrotnie. Wynosi ona:

$$\bar{m} = 2 \sqrt{\frac{1}{2\pi N}} \int_0^{\infty} m e^{-\frac{m^2}{2N}} dm = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \dots \dots \dots (20)$$

czyli jest wprost proporcjonalna do pierwiastka drugiego stopnia z całkowitej liczby rzutów N (uderzeń cząstki przez molekuly cieczy).

Jeśli przyjmiemy więc, że np. zawieszina doznaje od molekuł gazu 10^{16} uderzeń na sekundę, a w cieczy 10^{20} uderzeń w tymże czasie, to na przeciętne nadwyżki w jedną lub drugą stronę wypada dla gazu $\bar{m} = 10^8$, dla cieczy $\bar{m} = 10^{10}$. Przy takich nadwyżkach możliwe jest zatem, że nawet niezwykle małe przesunięcia cząstki wywołane jednym uderzeniem, złożą się z czasem na przeciętne przesunięcie tak znaczne, że je zobaczymy w ultramikroskopie. W rzeczywistości występuje sumowanie się przesunięć na zasadzie dodawania geometrycznego w przestrzeni trójwymiarowej i tu będą też rzeczy bardziej skomplikowane. Ostateczny rezultat będzie jednak, ogólnie biorąc, ten sam. Dodać też jeszcze należy, że przy obserwacji ultramikroskopowej widzimy te przesunięcia w rzucie.

Te przesunięcia wypadkowe cząstki będą się odbywać w różnych kierunkach i będą różnie wielkie. Stąd te dziwacznie beładne, zygzakowate, nieustające ruchy zawiesziny, noszące nazwę ruchów Browna. Cząstka będzie też rzucona z różnemi chyżościami, zależnie od wypadkowego impulsu, jaki otrzyma. Przeciętnie biorąc, będzie ona jednak posiadać energję kinetyczną równą przeciętnej energii kinetycznej pojedynczej molekuly cieczy czy gazu, w którym się unosi. Wielka co do rozmiarów zawieszina będzie się w cieczy tak zachowywać, jak molekula jakiejś wieloatomowej substancji, rozpuszczonej w cieczy. Jeśli zatem np. w gazie posiada pojedyncza jego cząstka energję kinetyczną określoną wzorem (6) czyli energję:

$$\frac{mv_{sr}^2}{2} = \frac{1}{\alpha} \Theta$$

to i cząstka zawieszona w gazie będzie posiadać energję kinetyczną:

$$\frac{MV_{sr}^2}{2} = \frac{1}{\alpha} \Theta \dots \dots \dots (21)$$

czyli odpowiednio do wielkiej swej masy M będzie posiadać chyżość odpowiednio małą, tej wielkości, jak to odpowiada ruchom obserwowanym w ultramikroskopie. Cząstka gazu, gdyby nawet mogła być widziana za pomocą tego przyrządu, przelatowałaby przez

pole widzenia z tak wielką chyżością, że przeleciałaby przez pole widzenia, a nie dostrzeżelibyśmy jej. Byłoby coś podobnego jak z kulą karabinową, której w locie nie widzimy. Przy takich chyżościach, nie mogłoby być mowy o obserwowaniu takiego zjawiska, jakie daje nam ultramikroskop, nastawiony na roztwór koloidalny.

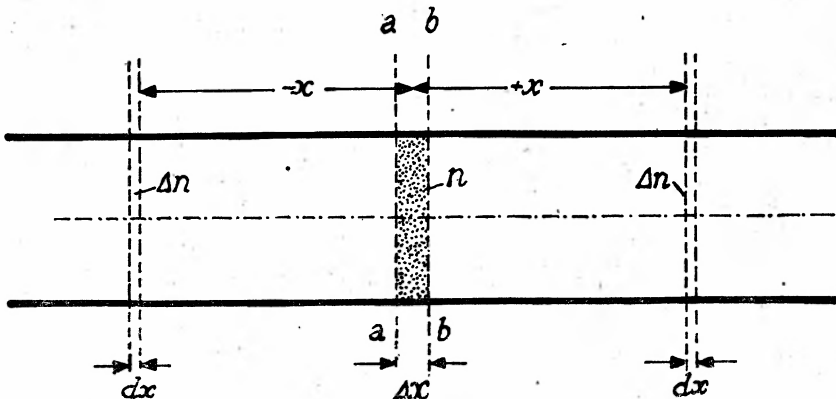
Z tego, co powiedziano, staje się też zrozumiałe, że cząstki koloidalne o mniejszych rozmiarach muszą wykazywać ruchy żywsze od cząstek większych i że ta żywość ruchu będzie też zależęć od tarcia wewnętrznego cieczy, a więc że zawiesiny różnych rozmiarów będą w różnych cieczach czy gazach okazywać różne żywości ruchu.

Tak to wyglądają te rzeczy w tłumaczeniu Smoluchowskiego i zgadzają się z tem, co się widzi pod ultramikroskopem. Ale mimo to tłumaczenie to nie wystarczą. Chodzi jeszcze o rozwinięć teorii w tym kierunku, by dostarczyła ona związków matematycznych, płynących z tego rozumowania i to związków takich, które możnaby stwierdzić przy pomocy pomiarów.

Otóż Einstein i Smoluchowski, pierwszy w r. 1905, drugi w kilka miesięcy później, podali te związki w teorii ruchów Browna. Smoluchowski doszedł do tych samych wyników co Einstein, mimo że metody ich postępowania były odmienne. To do czego doszedł Einstein w króćkiej drodze, posługując się śmiałymi chwyćtami, Smoluchowski otrzymał przez analizę mechanizmu zjawiska, przez głębsze rozpatrzenie szczegółów, śledząc losy pojedynczej zawiesiny. Rezultat ich dociekań streszcza się we wzorze:

$$W(x)dx = \frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx \quad \dots \quad (22)$$

który należy rozumieć jak następuje: Pomyślmy walec z wodą, (rys.) w którym między płaszczyznami aa i bb nagromadzono pewną liczbę cząstek koloidalnych, taką, że w przestrzeni między temi płaszczyznami przypada ich n na jednostkę objętości roztworu. W pewnej



chwili $t = 0$ usuwamy ściany aa i bb ale tak, by nic nie zakłóćić. Jasne jest, że cząstki odbywając ruch Browna zaczną się rozchodzić po cieczy dążąc w myśl pojmowania termodynamicznego do jednostajnego rozmieszczenia się w całej cieczy. Mamy więc zjawisko, które nosi nazwę *dyfuzji*. Po jakimś czasie t znajduje się pewna liczba cząstek Δn w jednostce objętości warstwy o grubości dx w odległości x . Pytamy się, jakie jest prawdo-

podobieństwo na to, że te cząstki znajdują się tam po czasie t . Otóż wzór powyższy podaje to prawdopodobieństwo. D oznacza w nim współczynnik dyfuzji.

Z wzoru tego obliczamy łatwo średni kwadrat przesunięcia się zawiesziny po czasie t :

$$\overline{x^2} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx.$$

Gdy wyliczy się wyrażenie stojące po prawej stronie, otrzymuje się rezultat:

$$\overline{x^2} = 2Dt. \quad \dots \quad (23)$$

Teoria osmotyczna roztworów dostarcza z drugiej strony następującego wzoru na współczynnik dyfuzji:

$$D = \frac{R\theta}{N\sigma\pi\eta\alpha} \quad \dots \quad (24)$$

przyczem oznaczają: R stałą gazową ($8 \cdot 31 \cdot 10^7$ ergów/stop.), θ temperaturę roztworu w skali abs., N stałą Avogadry ($60 \cdot 6 \cdot 10^{22}$ cząstek w gramodrobinie), η współczynnik lepkości cieczy, α promień zawiesziny.

Podstawiając wzór na D do wzoru (23) otrzymujemy związek:

$$\overline{x^2} = 2t \cdot \frac{R\theta}{N\sigma\pi\eta\alpha} \quad \dots \quad (25)$$

który może być sprawdzany doświadczalnie ²¹. Otóż różne doświadczenia podejmowane dla sprawdzenia tego wzoru, a wykonano ich całe szeregi, pod różnymi postaciami, dały zawsze wyniki zadowalające ²².

Ale wykonano jeszcze i inne pomiary. Zasluguje tu na specjalną wzmiankę pomiar współczynnika dyfuzji, a z niego promienia cząstki koloidalnej, oparty na wzorze (24), wykonany przez A. Westgrena. Wziął on roztwór koloidalny złota, umieścił go w małym płaskim naczyniu i poddał centryfugowaniu w celu skupienia cząstek roztworu na dnie naczynia. Pozostawiawszy następnie roztwór własnym losom, badał za pomocą ultramikroskopu ile cząstek doszło po czasie t do różnych wysokości. Robi się to w ten sposób, że przesuwają się mikroskop przy osi poziomej z podziałką np. kwadratową w okularze i liczy ile cząstek przypada w różnych wysokościach na jeden kwadrat. Przyjmijmy, że w ten sposób znaleziono w wysokości z_1 liczbę cząstek n_1 , a w wysokości z_2 liczbę cząstek n_2 . Roztwór trzeba wziąć tak rozcieńczony, by na kwadrat pola widzenia w ultramikroskopie przypadało niewiele cząstek. Stosując wzór (22) w sposób praktyczny, otrzymujemy dla wysokości z_1 i z_2 (zob. rys.):

$$\frac{n_1}{n} = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{z_1^2}{4Dt}}, \quad \frac{n_2}{n} = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{z_2^2}{4Dt}}$$

²¹ Ten wzór uzyskał Einstein. Wzór Smoluchowskiego miał dodatkowy czynnik $64/27$ (por. Pisma Mariana Smoluchowskiego tom 1, str. 506, wydanie Kraków 1924). Doświadczenie potwierdza wzór Einsteina (K. Z.).

²² Zob. np. Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle.

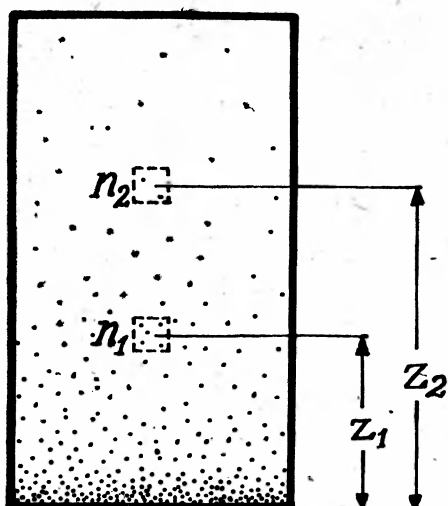
przyczem n oznacza liczbę cząstek przypadającą na kwadrat pola widzenia wtedy, gdy ultramikroskop nastawiony będzie na rozwór koło samego dna. Z wzorów tych otrzymuje się związek:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{z_1^2 - z_2^2}{4Dt}}$$

Skąd

$$D = \frac{z_2^2 - z_1^2}{4t(\lg n_1 - \lg n_2)}$$

z którego wyliczymy D , jeśli znamy resztę wielkości. Westgren, posługując się następnie wartością współczynnika dyfuzji obliczonego w ten sposób i wzorem (24), obliczył promień cząstki. Rezultaty tych pomiarów okazały się zgodne z oznaczeniami D i α innymi metodami.



§ 7. Ale sam fakt samorzutnego wznoszenia się cząstek do góry, w doświadczeniu dopiero co omówionem jest czemś niezwykle osobliwym. Wszak każda cząstka podlega sile $vg(\rho - \rho_0)$ (v objętość cząstki, g przyspieszenie ziemskie, ρ gęstość cząstki, ρ_0 cieczy) będącej wypadkową z siły ciężkości i parcia cieczy na cząstkę. Cząstki powinny więc osiadać na dnie, a one wnoszą się ku górze. Na to wznoszenie się potrzeba pracy. Skądże się ona bierze? Otóż cząstka, rzucańa ruchem Browna, otrzymuje energję ruchu od molekuł cieczy. Mamy zjawisko, które nie jest w zgodzie z klasyczną termodynamiką. Jeśli cząstka zostanie podniesiona na wysokość dz , trzeba na to pracy:

$$dL = vg(\rho - \rho_0) dz,$$

²³ We wzorach tych występuje $\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}$, a nie $\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}$ bo tu mają cząstki swobodę ruchu tylko w jednym kierunku, ku górze.

która zostaje wykonana na koszt ciepła zaczerpniętego z roztworu. Ten ubytek ciepła pociąga za sobą ubytek entropji układu o wielkość:

$$dS = -\frac{dQ}{\Theta} = -\frac{vg(\varrho - \varrho_0) dz}{\Theta},$$

(Θ temperatura roztworu).

Jeśli wzniesie się cząstka na wysokość z to pociągnie to za sobą zmniejszenie się entropji układu o wielkość:

$$S - S_0 = -\frac{vg(\varrho - \varrho_0)z}{\Theta}, \dots \dots \dots (26)$$

gdy S_0 oznacza entropję układu wtedy, gdy owa cząstka była u dna.

Według Boltzmanna istnieje jednak między entropją układu a jego prawdopodobieństwem związek

$$S = k \lg_n W \dots \dots \dots (27)$$

gdzie S entropja układu, któremu odpowiada prawdopodobieństwo W , zaś $k = R/N$ jest stałą noszącą nazwę stałej Boltzmanna.

Gdy przyjmiemy, że równanie (27) ważne jest dla tego stanu układu, gdy cząstka znajduje się w wysokości z ; a wtedy gdy cząstka jest u dna, ważny jest związek:

$$S_0 = k \lg_n W_0 \dots \dots \dots (28)$$

to z tych równań wynika związek:

$$\frac{W}{W_0} = e^{-\frac{S-S_0}{k}} \dots \dots \dots (29)$$

Podstawiając w nim za $S - S_0$ wartość podaną w równaniu (26), otrzymujemy wzór:

$$\frac{W}{W_0} = e^{-\frac{vg(\varrho - \varrho_0)z}{k\Theta}}, \dots \dots \dots (30)$$

który dla celów praktycznych można napisać²⁴:

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{vg(\varrho - \varrho_0)z}{k\Theta}}, \dots \dots \dots (31)$$

jeśli n oznacza liczbę cząstek koloidalnych w jednostce objętości roztworu w wysokości z , n_0 przy dnie naczynia. Wzór (31), który podaje prawo rozkładu koncentracji cząstek roztworu z wysokością, powiada zatem, że cząstki roztworu koloidalnego znajdujące się pod działaniem siły ciężkości rozkładają się z wysokością według prawa wykładniczego,

²⁴ Jest to prawo t. z. równowagi sedymentacji. Termodynamik oczekuje, że położeniem równowagi cząstek jest dno naczynia.

prawa tej samej postaci, które reguluje rozkład gęstości powietrza atmosferycznego z wysokością.

W tym czasie, jak to prawo zostało wypowiedziane przez Einsteina i Smoluchowskiego, nikt o tem nie wiedział. Wkrótce jednak stwierdza je J. Perrin (1908 r.) doświadczalnie i oznacza z zaobserwowanego rozkładu cząstek koloidalnych stałą Avogadry, dla której otrzymuje wartość $N = 68 \cdot 10^{22}$. W kilka lat później (1914 r.) wykonuje podobne pomiary A. Westgren przy pomocy roztworu koloidalnego złota, badając rozkład cząstek na większej wysokości, jak to czynił Perrin. Używając roztworu złota o cząstkach posiadających promień $21 \mu\mu$ znajduje on w różnych wysokościach koncentracje, które zgadzają się doskonale z koncentracjami obliczonymi przy pomocy wzoru (31). Jak doskonale potwierdzenie doświadczalne znajduje tu teoria, wskazuje na to ten fakt, że na stałą Avogadry wyznaczoną na podstawie tych pomiarów otrzymał Westgren wartość $60 \cdot 5 \cdot 10^{22}$, podczas gdy Millikan z pomiarów opartych na innej zasadzie, uważanych za jedne z najdokładniejszych, otrzymał wartość $60 \cdot 6 \cdot 10^{22}$. Zgodność więc zdumiewająca²⁵. Smoluchowski, który po ogłoszeniu badań Perrina wyraził się, że uważać je należy za jedno z najpiękniejszych potwierdzeń teorii kinetycznej, powiedział w czasie późniejszym, że ani Einstein ani on, przepowiadając powyżej przedstawione zjawisko, nie myśleli, aby prawo rozkładu koncentracji cząstek koloidalnych z wysokością okazało się w potwierdzeniu doświadczalnym aż tak dokładne.

§ 8. W dwa lata po teorii ruchu Browna ogłasza Smoluchowski „*teorię opalescencji gazów w stanie krytycznym oraz innych zjawisk pokrewnych*”. Cel tej pracy dostrzeże od razu każdy, kto zna jego pracę ogłoszoną w *Boltzmann Festschrift*. Chodzi mu w niej o dostarczenie dowodu doświadczalnego na to, że wahania gęstości gazu, których teorię tam podał, są czemś realnem, że istnieją zjawiska, które już przy zwyczajnej obserwacji zdradzają nierównomierności w rozkładzie gęstości gazu. Jako te podaje on: opalescencję gazu w pobliżu stanu krytycznego i jeszcze łatwiejszą do obserwacji prostymi środkami opalescencję roztworu dwu różnych cieczy w pobliżu t. zw. temperatury krytycznej rozpuszczalności.

Cóż to za zjawisko ta opalescencja?

Otóż znany był od dawna fakt, badany szczegółowiej przez Tyndalla, że wiązka światła, wpuszczona do ośrodka mętnego np. do cieczy lub gazu, w którym unoszą się drobniutkie zawiesiny ciał obcych, rozprasza się na tych zawiesinach i wskutek tego staje się w dalszym biegu coraz słabsza. To samo zresztą widzimy zawsze, gdy do pokoju, w którym znajduje się zapyłone powietrze, wpadnie przez szczelinę promień słoneczny. Światło, padając na pyłki niewidzialne gołym okiem, rozprasza się na nich i przez to zdradza ich obecność. Na tem samym zresztą polega także urządzenie ultramikroskopu, tylko w tej obserwacji oko zastąpione jest mikroskopem, a do oświetlenia używa się silnego źródła światła, które skupia się odpowiednio soczewkami. Dziś, gdy mamy ultramikroskop, dziwimy się, że trzeba było na niego czekać od czasów Galileusza aż do r. 1903. Ale fakt, że tak było.

²⁵ Obecny wynik, z dokładnością do dwu cyfr za przecinkiem, wynosi $6 \cdot 02 \cdot 10^{22}$ (K. Z.).

Lord Rayleigh, który wypracował teorię rozpraszania się światła przy przejściu przez ośrodki mętne, znalazł, że osłabienie światła odbywa się tu w stosunku zależnym od t.zw. pozornego współczynnika absorpcji h , który określony jest wzorem:

$$h = A \frac{z\tau^2 \varepsilon^2}{\lambda^4} \dots \dots \dots (32)$$

Oznaczają w nim: A stały współczynnik liczbowy, z liczbę zawieszin przypadającą na jednostkę objętości cieczy lub gazu, τ objętość zawiesziny, λ długość fali światła, zaś $\varepsilon = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$ przyczem μ jest współczynnikiem załamania światła dla zawiesziny, μ_0 dla medium, w którym ona zawisa.

Z wzoru (32) widać, że gdy przepuści się światło białe przez dany ośrodek mętny ($z = \text{const.}$, $\pi = \text{const.}$, $\varepsilon = \text{const.}$), zawierający bardzo drobne zawiesziny (wzór Rayleigh'a ważny jest dla tego przypadku, gdy rozmiary zawieszin są znacznie mniejsze od długości fali światła), to osłabienie wiązki światła na jej drodze przez mętny ośrodek wystąpi najsilniej w tych barwach, których długość fali jest najkrótsza tj. w barwach leżących od strony fioletowej widma. Wiązka światła białego, przepuszczona przez mętny ośrodek, obserwowana z boku, wyda nam się zatem niebieska. Podobne zjawisko obserwuje się na mineralne opalu i stąd nazwa opalescencji.

Zjawisko opalescencji było też obserwowane przy skraplaniu gazów, wtedy mianowicie, gdy gaz znajduje się w pobliżu stanu krytycznego. Tu było ono jednak zagadką, absolutnie nie zdawano sobie z tego sprawy, dlaczego ono tu występuje. Smoluchowski był pierwszym, który to wyjaśnił, opierając się na swej teorii nierównomierności gęstości w gazie. Przez to zaś dostarczył równocześnie dowodu doświadczalnego na słuszność tej teorii także w tych przypadkach, w których obserwuje się nie pojedyncze indywidua (jak to ma miejsce np. przy obserwacji ultramikroskopowej roztworu koloidalnego), ale gdy się obserwuje efekty, pochodzące od zbiorowisk bardzo wielu cząstek.

Rozumowanie jego daje się streścić w następujący sposób: Weźmy gdzieś w gazie, wypełniającym większą przestrzeń, v jego cząstek, które przy jednostajnym rozkładzie w przestrzeni zajmowałyby objętość w_0 , stanowiącą drobną część całej objętości gazu. W tym stanie równowagi termodynamicznej, przy temperaturze Θ odpowiadałoby temu stanowi ciśnienie p_0 . Przyjmijmy jednak, że na skutek wahań koncentracji owych v cząstek skupiło się w pewnej chwili tak, że zajmują one tylko objętość $w < w_0$. Termodynamicznie rzeczy biorąc, będzie to znaczyć, że w tem miejscu gazu wystąpił wzrost ciśnienia do wartości $p > p_0$. Jeśli coś takiego zaszło, to pozostała masa gazu musiała wykonać pracę kompresyjną, którą obliczymy jak następuje. Gdy w pewnej chwili procesu kompresji wynosi różnica ciśnień $p - p_0$, to przy zmianie objętości w o wielkości dw zostanie przez otaczający gaz wykonana praca $(p - p_0) dw$. Jeśli założymy, że gaz nie otrzymał ciepła z zewnątrz to praca ta mogła powstać tylko z ciepła pobranego z pozostałej masy gazu. Pociąga to za sobą zmianę entropji układu o wielkość:

$$dS = \frac{(p - p_0) dw}{\Theta}$$

Wtedy prawdopodobieństwo wystąpienia odstępstwa, leżącego w granicach między γ i $\gamma + d\gamma$ wynosi:

$$W(\gamma) d\gamma = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha\gamma^2} d\gamma, \quad \text{gdzie} \quad \alpha = \frac{1}{2} \frac{v M v_0}{R \Theta \beta_0}, \quad (40)$$

a z niego otrzymuje się przeciętne zagęszczenie przy pomocy wzoru

$$\bar{\gamma} = 2 \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_0^{\infty} \gamma e^{-\alpha\gamma^2} d\gamma = \frac{1}{\sqrt{\alpha\pi}} = \sqrt{\frac{2R\Theta}{\pi V_0}} \cdot \sqrt{\frac{\beta_0}{v}} \quad (41)$$

Oznaczają tu: R stałą gazową (pro mol); Θ temperaturę gazu w stanie normalnym, wyrażoną w skali absolutnej; $V_0 = M v_0$ objętość cząsteczki gramowej gazu w stanie normalnym; β_0 spólczynnik ściśliwości gazu $\left(= -\frac{1}{v_0} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_0 \right)$ dla tego stanu; v , jak już powiedziano, liczbę cząstek gazu, znajdującą się w objętości w_0 . Przeciętne zagęszczenie (lub rozrzedzenie) gazu jest zatem proporcjonalne do $\sqrt{\frac{\beta_0}{v}}$, t. z. jest tem większe, im większe jest β_0 i im mniejsze v . Przebieg izotermy poucza, że w okolicy stanu krytycznego jest β_0 największe, tu zatem są warunki najlepiej sprzyjające występowaniu znaczniejszych zagęszczeń.

W samym stanie krytycznym, dla którego jest $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ i $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$, są, jak rachunek wykazuje, jeszcze lepsze warunki po temu. Prawdopodobieństwo wystąpienia odstępstwa w tym stanie, leżącego w granicach między γ i $\gamma + d\gamma$, wynosi (przy uwzględnieniu równania van der Waalsa):

$$W(\gamma) d\gamma = W_0 e^{-\frac{9}{64} \gamma^4} d\gamma. \quad (42)$$

a na obliczone z tego odstępstwo przeciętne podaje Smoluchowski wzór:

$$\bar{\gamma}_k = \frac{1.13}{\sqrt[4]{v}} \quad (43)$$

Następnie przeprowadza on rachunki orientacyjne i wykazuje, że w okolicy stanu krytycznego, występują w gazie odstępstwa od stanu normalnego już tak wyraźne, że różne elementy objętościowe gazu wykazują prawie półtoraprocentowe różnice gęstości. Tę to właśnie — jak się wyraża — ziarnistość struktury gazu w pobliżu stanu krytycznego, uważa on za przyczynę opalescencji gazu w tym stanie. Przeprowadzając obliczenia dla pary eteru, znajdującą się w stanie krytycznym, dochodzi do tego rezultatu, że w tych warunkach, natężenie promienia świetlnego, przechodzącego przez warstwę pary eteru o grubości 0.26 cm, zmniejszyłoby się już o połowę. A dla porównania dodaje, że to samo obliczenie, zastosowane do powietrza znajdującą się w warunkach normalnych daje

ten rezultat, że przy przejściu promienia światła przez całą atmosferę ziemską, doznałby on osłabienia zaledwie o 2%.

Zwraca też uwagę na zjawisko *opalescencji w pobliżu t. z. temperatury krytycznej rozpuszczalności*. Chodzi tu o zjawisko, które polega na tem, że niektóre ciecze jak np. kwas izomasłowy i woda, fenol i woda i t. d. tworzą dwie warstwy tylko w temperaturach niższych. W temperaturach wyższych zlewają się obie fazy. Gdy otrzymana się roztwór obu cieczy w tym stanie, że tworzą one jednolitą ciecz i następnie pozwoli się ostygąć temu roztworowi, to przy pewnej temperaturze charakterystycznej dla obu cieczy, rozdziela się roztwór gwałtownie na dwie fazy. Temperatura, przy której się to dzieje, nosi nazwę temperatury krytycznej rozpuszczalności. Otóż przy zbliżaniu się roztworu do temperatury krytycznej występuje opalescencja, stopniowo wzrastająca i kończąca się białawem zmętnieniem całej cieczy, poczem ciecz rozdziela się na dwie warstwy. Tu pochodzi to zjawisko według Smoluchowskiego od zbieżności koncentracji roztworu od koncentracji normalnej. Zupełne zmętnienie należy według niego uważać za oznakę chwili, gdy zaczynają się tworzyć wyraźne kropelki o rozmiarach porównywalnych z długością fal świetlnych. Wtedy występuje skończone napięcie powierzchniowe czyli pojawia się druga faza ciekła.

Smoluchowski łączy też swą teorię wahań gęstości gazu z teorią błękitu nieba Rayleigh'a, w której uczony ten przyjmuje, że zjawisko to pochodzi od rozproszenia światła słonecznego na powierzchniach drobin powietrza. Uważał on za przyczynę tego zarówno obecność samych drobin powietrza jak i nierównomierności ich rozkładu w przestrzeni. W tej samej postaci była ta sprawa traktowana później przez Keesoma i Einsteina²⁶, a Smoluchowski zajmował się tą kwestją do ostatnich chwil życia. Doszedłszy do przekonania, że opalescencja gazu powinna się dać wykazać za pomocą środków badania, jakie są do dyspozycji w pracowni wykonuje osobiście doświadczenie, w którym *realizuje błękit nieba w pracowni*. Środki jakimi wykonuje to wspaniałe doświadczenie, to rura wewnątrz możliwie starannie poczerniona, kilka soczewek, źródło silnego światła, nikole. Doświadczenie wykonuje nie w swym zakładzie fizycznym w Krakowie, który był wówczas zajęty na szpital wojskowy, ale wykonuje go w lokalu, w którym mieściła się pracownia prowizorycznie. Lokalem tym było mieszkanie Karola Olszewskiego, w którym powstawały pomysły do sławnych prac tego uczonego nad skraplaniem gazów.

Doświadczenie polegało na przepuszczeniu silnej wiązki światła, skupionej odpowiednio soczewkami, przez gaz znajdujący się w owej rurze. Wiązka światła obserwowana z boku (przez okienko) świeciła światłem niebieskawem. Promienie ugięte okazały się zupełnie spolaryzowane, co wskazywało na ten sam efekt, który obserwuje się w ośrodkach mętnych. Zgodnie z teorią występowało zjawisko znacznie silniej w chlorku etylu niż w wodorze. Śmierć przerwała te dopiero rozpoczęte badania.

§ 9. Podamy jeszcze przykłady z prac Smoluchowskiego, które zlikwidowały ostatecznie spór istniejący między termodynamiką a teorią kinetyczną i przyczyniły się do bardzo wielkiego rozszerzenia horyzontów naszych w sprawach patrzenia się na zjawiska przyrody.

²⁶ Zob. artykuł J. Perrina: *Die Beweise für die wahre Existenz der Moleküle* (Dowody realnego istnienia molekuł — K. Z.), § 41 w tomie III. *Abhandlungen d. Deutsch. Bunsen-Gesellschaft*.

Jak wiemy już z poprzednich rozważań, w każdym układzie, pojętym kinetycznie, dzieje się wszystko według przypadku. W zasadzie są tu dopuszczalne wszelkie możliwości, nawet najdziwniejsze. Obserwując taki układ przez długi przeciąg czasu, zwracamy n. p. w pewnej chwili uwagę na pewne zjawisko i sledzimy, czy po jakimś czasie pojawi się ono znowu. Przypadkowość nie tylko dopuszcza ponowne pojawienie się tego zjawiska, ale wymaga by się ono znowu powtórzyło. Czy to nastąpi wcześniej, czy później, o to nie chodzi: Ale i powtarzanie się zjawiska jest także rzeczą przypadku. Może się zdarzyć, że ono się pojawi powtórnie już po kilku minutach albo po czasie jeszcze krótszym, ale może się pojawić ponownie dopiero po kilku latach, albo nawet po wielu setkach lat. Czas, jaki upływa od zniknięcia danego zjawiska do jego ponownego pojawienia się, jest także rzeczą przypadku. Poświęciwszy na obserwację dostatecznie długi czas, można zrobić zestawienie statystyczne dla czasów ponownego pojawiania się tego zjawiska i na podstawie niego prowadzić pojęcie *przeciętnego czasu* powtarzania się albo jak Smoluchowski nazywa *czasu powrotu danego zjawiska*. Rozważania jego, dotyczące tej kwestji prowadzą w swych konsekwencjach do niezwykle ważnych rezultatów. Objasnimy to na przykładach wziętych z jego prac z lat 1914 i 1915.

Smoluchowski analizuje te rzeczy na materiale doświadczalnym dostarczonym przez Svedberga. Uczony ten nastawiwszy ultramikroskop na stosownie rozcieńczony roztwór koloidalny złota, obserwował ile cząstek koloidalnych znajduje się w określonej objętości v ($1064\mu^3 = 1.064 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3$) roztworu w różnych odstępach czasu. Obserwację tę wykonywał w ten sposób, że co 1/39 minuty naświetlał roztwór przez 0.12 sek. i w czasie tego naświetlania liczył liczbę cząstek. Odczytów takich wykonał 518 nie odrywając oka od mikroskopu. Odczyty, następujące po sobie, dały takie liczby cząstek:

1 2 0 0 0 2 0 0 1 3 2 4 1 2 3 1 0 2 1 1 1 1 3 1 1 2 4 1 1 1 0 2 3 3 1 3 3 3 2 2 1 1
1 2 2 4 2 2 4 2 2 1 2 2 1 2 2 6 1 2 2 1 4 2 3 4 5 2 4 ... razem odczytów 518.

Podajemy tu tylko część z tego szeregu w celu dania wyobrażenia, jak te rzeczy wyglądają. Widać tu owe najzupełniej przypadkowe wahania koncentracji cząstek, znajdujących się w objętości roztworu.

Smoluchowski analizuje ten szereg. Zlicza więc ile razy (na całą liczbę 518 odczytów) pojawiły się liczby cząstek 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 (gdyż tylko te w tym szeregu są). Zestawienie daje:

liczba cząstek 0	pojawiła się	liczbę razy	$k_0 = 112$				
"	"	1	"	"	"	"	$k_1 = 168$
"	"	2	"	"	"	"	$k_2 = 130$
"	"	3	"	"	"	"	$k_3 = 69$
"	"	4	"	"	"	"	$k_4 = 32$
"	"	5	"	"	"	"	$k_5 = 5$
"	"	6	"	"	"	"	$k_6 = 6$
"	"	7	"	"	"	"	$k_7 = 1$

Rys. przedstawia poglądowo znaczenie liczb tego szeregu

Z tego oblicza liczbę przeciętną cząstek v t. j. tę, która znajdowałaby się w objętości v przy jednostajnym rozkładzie cząstek w roztworze. Wypada na nią wartość:

$$v = \frac{k_0 \cdot 0 + k_1 \cdot 1 + k_2 \cdot 2 + k_3 \cdot 3 + k_4 \cdot 4 + k_5 \cdot 5 + k_6 \cdot 6 + k_7 \cdot 7}{N} = \frac{801}{518} = 1.55$$

Smoluchowski podał jednak wzór na prawdopodobieństwo pojawienia się liczby cząstek $n \neq \gamma$, które dla niewielkiej liczby cząstek ma postać (zob. wzór (17) § 5):

$$W(n) = \frac{e^{-v} v^n}{n!} \dots \dots \dots (44)$$

W odniesieniu do omawianego szeregu Svedberga, ma ten wzór takie znaczenie, że dla bardzo wielu odczytów N , winno być:

$$W(n) = \frac{k_n}{N} \dots \dots \dots (45)$$

Obliczając zatem k_n na podstawie $W(n)$, obliczonych według (17), powinno się otrzymać wartości, które zgadzają się z zaobserwowanymi. Weźmy przykład takiego obliczenia dla liczby np. 2. Otóż rachunek daje:

$$k_3 = N \cdot W(2) = 518 \cdot \frac{e^{-1.55} \cdot 1.55^2}{1.2} = 518 \cdot 0.25477 = 132$$

podczas gdy z szeregu Svedberga wypada $k_2 = 130$. Przeprowadzając obliczenia dla wszystkich liczb 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, otrzymuje się następujące zestawienie, w którym oznaczają: $k_{obl.}$ wartości otrzymane z wzoru (17) w sposób wskazany na przykładzie, zaś $k_{obs.}$ wartości, które otrzymuje się z szeregu Svedberga.

	0	1	2	3	4	5	6	7
$k_{obl.}$	109.9	170.4	132	68.2	26.4	8.2	2.1	0.5
$k_{obs.}$	112	168	130	69	32	5	1	1

Zgodność jest jak widać bardzo dobra, gdy się zważy, że 518 odczytów jest liczbą za małą na to, by można było oczekiwać lepszej.

Mamy więc potwierdzenie jego teorii, na przykładzie wziętym z doświadczenia. Nie ogranicza się on jednak na tem, ale analizuje ten szereg na różne sposoby i zawsze znajduje potwierdzenie swych rozumowań. Zajmuje się między innymi takim zagadnieniem. W objętości v roztworu znajduje się w pewnej chwili n cząstek koloidalnych. Z czasem pewna liczba tych cząstek opuści objętość v , inne znowu do niej wejdą. Jakie jest prawdopodobieństwo $P_n(+k)$, że po czasie t znajduje się w tej objętości liczba cząstek $(n+k)$, albo jakie jest prawdopodobieństwo $P_n(-k)$, że po czasie t znajduje się liczba cząstek $(n-k)$. Sposób, w jaki on rozwiązuje to zagadnienie, jest wprost imponujący. Wzory zaś, które otrzymuje na te prawdopodobieństwa, okazują się zupełnie zgodne z wymaganiem doświadczenia. Operując prawdopodobieństwami temi i prawdopodobieństwem $W(n)$,

oblicza dalej wzór na *przeciętny czas powrotu* liczby cząstek n , na podstawie własnego nadzwyczaj pomysłowego określenia tego czasu. Chodzi mu w tych obliczeniach o rzecz następującą. W szeregu Svedberga pojawiła się w pewnej chwili np. liczba 7. Jak długo trzeba przeciętnie czekać na to, by ta liczba pojawiła się po raz drugi. Na ten czas przeciętny powrotu pewnej liczby n podaje Smoluchowski wzór:

$$T_n = \frac{\tau}{1 - P_n(0)} \frac{1 - W(n)}{W(n)} \dots \dots \dots (46)$$

w którym oznaczają: τ czas w którym robiono następujące po sobie odczyty, $W(n)$ prawdopodobieństwo pojawienia się liczby n , $P_n(0)$ prawdopodobieństwo na to, że po liczbie n wystąpi w następnym interwale czasowym także liczba n .

Powiada on: w szeregu Svedberga, obejmującym 518 zdjęć pojedynczych, występują liczby 0, 1, 2 bardzo wiele razy, ale liczba 6 i 7 występuje tylko jeden raz. Gdybyśmy zatem chcieli zaobserwować jeszcze wyższe liczby, to trzeba by tylko poczekać, dłużej obserwować. Z wzorów na $P_n(0)$ i $W(n)$ wypadają mu dla większych liczb n już tak małe wartości, że we wzorze (46) można je pominąć wobec jednostki. Dla większych zatem liczb n wzór (46) przyjmuje uproszczoną postać:

$$T_n = \frac{\tau}{W(n)} = \tau \frac{e^{.n!}}{v^n} \dots \dots \dots (47)$$

Obliczając przy pomocy tego wzoru przeciętny czas powrotu liczby 7, otrzymuje na niego wartość:

$$T_7 = \tau \frac{e^{1.55 \cdot 7!}}{1.55^7} = 1105 \cdot \tau$$

czyli z uwagi na to, że $\tau = \frac{1}{39}$ minuty, czas 28 minut. Znaczy to, że przy odpowiednio długiej obserwacji pojawiłaby się ta liczba, przeciętnie biorąc, co pół godziny (obserwacja Svedberga trwała ~ 13 minut).

Dla liczby 17 wynosi przeciętny czas powrotu:

$$T_{17} = \tau \frac{e^{1.55 \cdot 17!}}{1.55^{17}} = \sim 10^{13} \cdot \tau$$

co przy $\tau = \frac{1}{39}$ minuty daje wartość:

$$T_{17} = 50.000 \text{ lat}$$

Gdyby zatem Svedberg spotkał przypadkowo w swej obserwacji liczbę 17 cząstek koloidalnych w objętości v , to najprawdopodobniej już by jej drugi raz nie zobaczył. Jakaś jednak istota, której życie rozciągałoby się na wiele milionów lat, obserwowałaby pojawienie się liczby 17 co 50.000 lat. Dla niej byłoby pojawienie się tej liczby takim samym zdarzeniem, jak np. dla Svedberga pojawienie się liczby 7.

Gdybyśmy znowu przyjęli istnienie 17 cząstek w objętości v (co możnaby wytworzyć sztucznie), jako początek obserwacji, podczas gdy przeciętne zagęszczenie cząstek w roztworze wynosi $\nu = 1.55$ (t. z. w objętości 100 v byłoby ich przeciętnie 155), to każda następna chwila odznaczałaby się tem, że obserwowaliśmy, iż z objętości v ubywa cząstek na skutek wywedrowania ich do innych części roztworu. Mielibyśmy po prostu *zjawisko dyfuzji*, które przebiegałoby dla nas krótkożyjących w sposób nieodwracalny. Dla owej istoty o bardzo długiem życiu nie byłoby jednak to zjawisko wcale zjawiskiem typowo nieodwracalnym, ale byłoby równie dobrze odwracalne, jak częste pojawienie się w szeregu Svedberga np. liczby 2 lub innej liczby mało się różniącej od przeciętnej liczby cząstek ($\nu = 1.55$) dla tej objętości.

Albo jeszcze inny przykład z prac Smoluchowskiego. Pomyślmy w przestrzeni wypełnionej powietrzem atmosferycznym, o ciśnieniu normalnem, małą objętość w postaci kuli o promieniu α . Powietrze składa się z azotu i tlenu, które, jak powiadamy, są dobrze wymieszane. Z powodu ustawicznych ruchów cząsteczek tych gazów, możliwe jest jednak, że w pewnej chwili wystąpi taki stan, że w obrębie tej kuli będzie więcej cząsteczek tlenu niż azotu, czyli że zajdzie odstępstwo od stanu normalnego. Pytamy się: jak długo trzeba czekać, by pewne odstępstwo δ od stanu normalnego pojawiło się po raz drugi? Smoluchowski oblicza na przeciętny czas powrotu tego odstępstwa wzór:

$$T_{\delta} = \frac{\alpha\pi}{C\sqrt{3\nu}} e^{\frac{\nu}{2}\delta^2} \dots \dots \dots (48)$$

w którym oznaczają: α , jak już powiedziano, promień owej kuli; ν liczbę cząstek gazu w tej kuli; δ odstępstwo stosunkowe; zaś C wielkość, związaną w następujący sposób ze współczynnikiem dyfuzji D (tlen-azot) i ze średnią drogą swobodną λ cząstki w gazie:

$$C = \frac{3D}{\lambda} \dots \dots \dots (49)$$

Przyjmując wartości $C = 4.8.10^3$, a liczbę cząstek w cm^3 gazu w stanie normalnym $3 \cdot 10^{19}$, oblicza on na przeciętny czas powrotu odstępstwa $\delta = 0.01$ od normalnego składu powietrza, dla kul o różnych promieniach i znajduje:

dla kuli o promieniu 1	cm	przeciętny czas powrotu	10^{10} sek.
" " " "	3.10^{-5} cm	" " "	10^6 sek.
" " " "	$2.5.10^{-5}$ cm	" " "	1 sek.
" " " "	1.10^{-5} cm	" " "	10^{-11} sek.

A zatem, obserwując znaczniejszą masę gazu, taką która się znajduje w kuli o promieniu 1 cm, otrzymujemy powtarzanie się założonego odstępstwa przeciętnie co czas $10^{10.14}$ sekund, czyli ktoś zobaczywszy je raz, nie tylko nie doczekał by się go już sam, ale nie zobaczyłby go nawet miliony następnych pokoleń. Mamy tu znowu przykład wyrównywania się odstępstwa w sposób nieodwracalny, przez dyfuzję w zwyczajnem naszym rozumieniu. Tu obowiązuje druga zasada termodynamiki bez zastrzeżeń. Wziąwszy jednak pod uwagę masę powietrza, znajdującą się w kuli o promieniu $2.5.10^{-5}$ cm, obserwowaliśmy odstępstwo

powyższe, przeciętnie biorąc, już *co sekundę* tzn. mielibyśmy w oczach automatyczne rozdzielanie się tlenu od azotu. W tych warunkach nie mógłby obserwator mówić nawet o jakimś normalnym składzie powietrza. Zjawisko byłoby najzupełniej odwracalne.

A zatem w świecie, w którym odbywa się wszystko według przypadku, nie istnieją zjawiska nieodwracalne. Widząc je takimi, jesteśmy — jak powiada Smoluchowski — w naszej krótkowzroczności podobni do owych kwiatów, które na wiosnę się budzą pod wpływem wzrastającego ciepła słonecznego i podczas swego krótkiego życia zapewne i to uważają za dogmat, że klimat wszechświata ze stanu zimniejszego przechodzi w stan cieplejszy. O tem, że kiedyś powróci jesień i zima nigdy się nie dowiedzą.

O tem, czy widzimy zjawisko jakieś jako odwracalne czy nieodwracalne, decyduje przeciętny czas jego powrotu. Gdy ten czas jest mały w porównaniu z czasem obserwacji, wtedy widzimy zjawisko jako odwracalne, gdy jest bardzo wielki, nie ma nadziei, byśmy je zobaczyli po raz wtóry i stąd wrażenie jego nieodwracalności.

Nie istnieje też t. zw. stan równowagi termodynamicznej w znaczeniu stanu martwoty termodynamiki klasycznej. Istnieje natomiast stan trwający niezmiennie z czasem w znaczeniu statystycznym. Typowe przykłady tego mamy w przypadku gazów i roztworów koloidalnych. W gazie np. jest ten stan scharakteryzowany tem, że w każdym miejscu gazu jest, przeciętnie biorąc, ta sama jego gęstość, ta sama temperatura, to samo ciśnienie. Trwanie tego stanu niezmiennego jest jednak tylko pozorem. W rzeczywistości występują ustawicznie odstępstwa od tego stanu. O ile weźmiemy np. koncentrację cząstek gazu, która, przeciętnie biorąc, wyraża się liczbą cząstek v w pewnej objętości v , to ta ulega ustawicznym zmianom, raz jest w tej objętości cząstek więcej, drugi raz mniej niż v . Odstępstwa te, jakkolwiek pojawiając się w sposób czysto przypadkowy, powtarzają się jednak według pewnej reguły, tej samej mianowicie reguły, według której pojawiają się błędy w pomiarach. Odstępstwa drobne są najczęstsze, odstępstwa wielkie należą do rzadkości, czyli mówiąc językiem rachunku prawdopodobieństwa, odstępstwa bardzo małe są nieporównanie prawdopodobiejsze niż odstępstwa wielkie. Dla danej objętości gazu jest jednak określone pewne odstępstwo przeciętne, które jest tem większe, im mniejszą objętość weźmiemy pod uwagę. Mimo to jednak, że drobne odstępstwa są regułą, nie znaczy to, by nie mogły się pojawiać odstępstwa nawet niezwykle wielkie. Każde z odstępstw jest możliwe. Jeśli jednak pojawi się odstępstwo małe, to powtórzy się ono wkrótce, gdy natomiast pojawi się wielkie, trzeba na jego powtórne pojawienie się niezmiernie długo czekać²⁷.

§ 10. Przechodzimy wreszcie do ostatniej kwestji, którą chcemy tu jeszcze poruszyć. Chodzi o pytanie które Smoluchowski stawia tak: a cóż jest z drugą zasadą termodynamiki? Daje on takie odpowiedzi:

W ujęciu Clausiusa czy W. Thomsona jest ona napewno niesłuszna, bo wiemy, że małe ciała zawieszane w cieczy wprawiają się same w ruch, że podnosząc się przeciw działaniu ciężkości wykonują pracę, że występują w gazach automatycznie wahania gęstości, w roztworach wahania koncentracji itd.

²⁷ „Niezmiernie długie czekanie” jest możliwe w matematycznych modelach. W rzeczywistości spodziewały czas powrotu może być dłuższy od czasu życia układu i wtedy powrót nigdy nie nastąpi (K. Z.).

Alé czy można zbudować, w zasadzie przynajmniej, przy możliwości użycia stosownych środków, perpetuum mobile drugiego rodzaju? Na pierwszy rzut oka wydaje się to możliwe, a wielu wybitnych uczonych było zdania, że objawy powyższe dają podstawę do zupełnego obalenia drugiej zasady termodynamiki. Jak już mówiliśmy, demon Maxwella jest zbędny. W zakresie mikroskopowym występują samorzutnie odstępstwa od stanu równowagi termodynamicznej, występują dostrzegalne wahania ciśnienia i ruchu. Można by powiedzieć: zróbmy w ścianie, rozdzielającej naczynie z roztworem koloidalnym na dwie części, otworek mikroskopijnie mały i zaopatrzmy go mikroskopijnie małym, jednostronnie czynnym wentylem. Wentyl taki będzie przepuszczał cząstki koloidalne w jedną stronę. Z czasem powstanie samorzutnie różnica ciśnień, a ta może posłużyć jako źródło użytecznej pracy. I takich przykładów daje on więcej.

Rozważywszy tę sprawę dokładnie, ze wszystkich stron, wypowiada Smoluchowski jednak zdanie, że mimo tego pozoru, zbudowanie trwale działającego perpetuum mobile nie jest możliwe. Wentyl bowiem, aby mógł działać, musiałby być mikroskopijnie mały, a przez to miałby już sam tendencję do wahań. Byłoby tak, że w pewnych chwilach cząstka koloidalna, uderzając o niego, otwierałaby go. Te działania sprzyjają wytworzeniu się różnicy ciśnień. Ale w innej chwili sprężyna wentyla opierałaby się za silnie i wtedy cząstki uderzające, które mogłyby wentyl podnieść, przy normalnem jego funkcjonowaniu, nie podniosą go i przez to stracony zostaje spodziewany zysk na wzroście różnicy ciśnień. W innej znowu chwili sprężyna sama pociągnie wentyl w stronę przeciwną, na skutek czego otworek zostaje otwarty i cząstki wymykają się z powrotem. I tak ciągle, jak przypadek zdarzy. Perpetuum mobile byłoby zatem tylko wtedy możliwe, gdyby można było zbudować wentyl bez molekularnej tendencji do wahań, ale nie wiadomo jak to zrobić.

Ostatecznie wypowiada się Smoluchowski w tych słowach:

Molekularne fenomeny nie dają podstawy do obalenia drugiej zasady termodynamiki. One zmuszają nas tylko do innego jej wysłowienia. Twierdzenie o niemożliwości zbudowania *perpetuum mobile* drugiego rodzaju pozostaje więc ważne, o ile rozumie się przez nie automatyczne urządzenie, dostarczające regularnie pracy. Dokładniej powiedziawszy, można łatwo podać automatyczne urządzenia, które dostarczyłyby pracy w sposób przypadkowy, na koszt ciepła otoczenia, ale proces taki nie może się odbywać regularnie i praca przeciętna, zyskana na jednostkę czasu, zdążać będzie dla przedłużającego się czasu do granicy zero.

Jest tu podobnie, powiada on, jak przy grze hazardowej. Każda dowolna kwota jest do wygrania, jeśli tylko gra przeciąga się odpowiednio długo i ma do dyspozycji dostateczną ilość gotówki. Mimo to nie można gry takiej uważać za źródło trwale zysków, w tem znaczeniu, aby mógł się ktoś spodziewać, że np. każda godzina gry będzie mu stale przynosić określony dochód. Że tak jest, wiemy dobrze z praktyki, a następujący rachunek poucza, że tak być musi.

Jak podano przedtem, przeciętna nadwyżka rzutów korzystnych ponad niekorzystne, wynosi przy całkowitej liczbie rzutów N (zob. wzór (20)):

$$\bar{m} = \sqrt{\frac{2N}{\pi}}$$

Na jeden rzut wypada zatem przeciętna nadwyżka:

$$\frac{\bar{m}}{N} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{N}},$$

która, jak widać, staje się dla $N = \infty$ równa zeru.

Smoluchowski zwraca dalej uwagę na to, że nie można uważać twierdzenia o niemożliwości zbudowania perpetuum mobile drugiego rodzaju za jednoznaczne z twierdzeniem o entropji²⁸, jak to z reguły przyjmowano. Twierdzenie o entropji opiewa jak wiadomo w ten sposób, że *entropja izolowanego układu może tylko wzrastać a nigdy maleć*.

Gdy weźmiemy cząstkę koloidalną w cieczy, to w układzie ciecz-cząstka, położenie cząstki na dnie naczynia odpowiada maksymalnej wartości entropji tego układu. Położenie to jest rzeczywiście najprawdopodobniejsze, ale mimo to jest rzeczą zupełnie nieprawdopodobną, by cząstka stale tu pozostawała. Będzie się ona wznosić, opadać, znowu wznosić itd., słowem jej odległość od dna będzie ulegać ciągłym wahaniom. Przeciętnie biorąc, będzie się ona utrzymywać przez długi czas w pewnej średniej odległości od dna, która wyznaczona jest wzorem:

$$\bar{z} = \frac{\int_0^{\infty} z e^{-\alpha z} dz}{\int_0^{\infty} e^{-\alpha z} dz} = \frac{1}{\alpha} = \frac{R\theta}{N} \frac{1}{v(\varrho - \varrho_0)g} \dots \dots \dots (50)$$

(porówn. wzór (30)).

Podstawiając tę wartość na z do wzoru (26), otrzymujemy:

$$\bar{S} = S_0 - \frac{R}{N} \dots \dots \dots (51)$$

przyczem \bar{S} oznacza przeciętną wartość entropji układu wymienionego. Widać więc, że przeciętna wartość entropji jest mniejsza od maksymalnej entropji układu S_0 .

Rozważania teoretyczne wykraczające daleko poza takie specjalne przykłady, które służą Smoluchowskiemu jedynie do ilustracji słuszności jego teorii, doprowadzają go do następującego twierdzenia:

W rzeczywistości można odróżnić trzy stadia dla przypadku, gdy stan początkowy systemu scharakteryzowany jest przez anormalnie niską wartość entropji:

1. Z biegiem czasu entropja układu wzrasta z największym prawdopodobieństwem i wzrasta w przybliżeniu tak długo, dopóki nie zbliży się do przeciętnej wartości, odpowiadającej stanowi stacjonarnemu;

2. Potem następuje stadium stanu przybliżenia stacjonarnego, w którym entropja wykazuje nieregularne wahania, ale nie oddala się daleko od wartości najczęściej się powtarzającej;

3. W końcu muszą jednak wystąpić takie zmiany, które prowadzą do stanu początkowego, tak że po nieskończeniu długim czasie entropja równie często maleje jak rośnie.

Stadium 1-sze odpowiada pojęciu termodynamicznej nieodwracalności, stadium 2-giemu odpowiada zakres stosowalności zwykłej termodynamiki do procesów odwracalnych,

²⁸ Zob. Bull. de l'Acad. des Sciences Cracovie 1915 r.

stadium 3-cie ujawnia się tylko w badaniach mikroskopowych. To, że ostatnie może być ignorowane dla celów praktycznych, pochodzi stąd, że przeciętna długość czasu powrotu jest dla stosunków makroskopowych ogólnie nadzwyczajnie wielka. Samo przez się rozumie się, powiada Smoluchowski, że praktyczna wartość termodynamiki nie zostaje przez to wcale dotknięta. Wywody powyższe skierowują się tylko przeciw tendencji, jaka panuje w nauce, do dogmatyzowania i idealizowania drugiej zasady termodynamiki, jako nie dającej się obalić.

Powyższe ujęcie rzeczy przez Smoluchowskiego nie ma sobie równego w historii teorii kinetycznej i termodynamiki. Teoretyzowano wiele, napisano setki rozpraw w różnych językach świata, spisano całe tomy w tej materii, ale nikt przed nim nie wyłożył tak jasno, tak prosto, tak bezpośrednio istoty drugiej zasady termodynamicznej. Warto tu przytoczyć głos Sommerfelda o tych pracach. Píše on: „Bekanntlich hat Planck den zweiten Hauptsatz als strenges Naturgesetz trotzallendem retten wollen (in einem Leidener Vortrage), indem er ihn etwas anders fasste. Aber Planck ist im Grunde seines Herzens Thermodynamiker; wenn er auch Statistik durch seine Quantenform mehr als jeder andere gefördert hat, so ist sie doch nicht die Grundlage seiner Denkweise. Für Smoluchowski aber war die Statistik Lebensluft; ihm stellt sich daher der zweite Hauptsatz als ein Annäherungsgesetz dar, das die Natur in ihren feinsten Äusserungen überall um ein kleines durchbricht und das nur relativ zu unserem technischen Unvermögen gilt”²⁹ (Jak wiadomo Planck chciał mimo wszystko ratować drugą zasadę, choć nieco inaczej ujętą, jako ścisłe prawo przyrody (wykład w Leidzie). Ale Planck jest w głębi duszy termodynamikiem; chociaż swoim sformułowaniem kwantowym naprzód posunął statystykę bardziej niż ktokolwiek inny, nie jest to jednak podstawa jego sposobu myślenia. Dla Smoluchowskiego statystyka była jak powietrze, którym się oddycha, jemu więc druga zasada przedstawiała się jako twierdzenie przybliżone, które Natura w małej skali wszędzie troszeczkę przełamuje i które tylko do ograniczoności naszej techniki się stosuje — K. Z.).

We Lwowie dnia 14 listopada 1927.

Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

²⁹ Loc. cit.

N O W O Ś C I N A U K O W E

I. F. Silvera

J. T. M. Walraven

Natuurkundig Laboratorium
Universiteit van Amsterdam
Holandia**Stabilizacja wodoru atomowego — nowy gaz Bosego *****The Stabilization of Monoatomic Hydrogen — a New Bose Gas**

*Abstract **:* The possibility of stabilization of the atomic hydrogen gas, which in a low-temperature regime does not form molecular hydrogen H_2 , is discussed. The experimental set-up is also described.

Atom wodoru (H), składający się z jednego protonu i jednego elektronu, jest najlżejszym i najprostszym atomem pierwiastków w układzie okresowym. W normalnych warunkach gaz atomów H jest nadzwyczaj niestabilny i rekombinuje, tworząc wodór cząsteczkowy H_2 . Ostatnio [1] udało się nam jednak ustabilizować gaz atomów wodoru w komorze doświadczalnej w niskiej temperaturze. Wykazaliśmy, że gaz przy gęstościach $\sim 10^{14}$ atomów/cm³ można ustabilizować na okres rzędu godzin, przy czym głównym mechanizmem strat jest dyfuzja termiczna (ucieczka) z komory stabilizacji. W naszych ostatnich doświadczeniach zwiększyliśmy gęstość gazu o więcej niż dwa rzędy wielkości.

Wodór atomowy w stanie spolaryzowanym spinowo (H^\uparrow) winien mieć fascynujące właściwości. Wszystkie prawie substancje przy oziębianiu do $T = 0K$ skraplają się i następnie krzepną, wyjątkiem są ciecze kwantowe 3He i 4He , które pozostają w stanie ciekłym w równowadze ze swymi parami. Wodór H^\uparrow jest granicznym przypadkiem cieczy kwantowej i, jak przewiduje się, nie ma wielociałowego stanu związanego, tj. pozostaje gazem w $T = 0K$ [2]. Doświadczenia przy obecnych temperaturach i gęstościach nie są sprzeczne z tym przewidywaniem. Ta wyjątkowa właściwość pozwoli nam głębiej zrozumieć podstawowe prawa kwantowe i statystyczne materii.

Przy niskiej temperaturze gęstość wodoru gazowego można zmieniać dość dowolnie

* Artykuł, opublikowany w *Europhysics News*, Bulletin of the European Physical Society 11, No 5, 9 (1980), został przetłumaczony za zgodą Autorów i Wydawcy. [Translated with permission, Copyright © 1980 by the European Physical Society] (przyp. Red.).

** Streszczenie dodane przez Redakcję (przyp. Red.).

i w związku z tym można badać wpływ oddziaływań na zachowanie się gazu doskonałego. Dotychczas w przypadku bozonów jedynie ${}^4\text{He}$ występuje w stanie nadpłynnym. Od pracy Londona uznaje się, że nadpłynność wiąże się ze zjawiskiem kondensacji Bosego-Einsteina, tj. makroskopowego obsadzenia stanu podstawowego pędu w skończonej temperaturze. Jednak ${}^4\text{He}$ przy temperaturze przejścia w stan nadpłynny (2,17 K) jest cieczą o takiej gęstości, że w tych zjawiskach główną rolę odgrywają oddziaływania. Zrozumienie nadpłynności cieczy z silnie oddziałujących bozonów stanowi od kilkadziesiątu lat trudny problem teoretyczny.

Posiadanie prawie doskonałego gazu Bosego byłoby bardzo ważne dla fizyki materii skondensowanej. Atom H jest w istocie bozonem złożonym, gdyż składa się z jądra o spinie $I = 1/2$ i elektronu o spinie $s = 1/2$, co daje całkowity spin 0 lub 1. W pracy [3] przewidziano, że wodór H wykaże kondensację Bosego-Einsteina i nadpłynność w stanie gazowym. Przy małej gęstości n , gdy oddziaływania są nieważne, wodór winien zachowywać się jak niemal doskonały gaz Bosego. Temperatura krytyczna dla kondensacji Bosego-Einsteina wynosi

$$T_c = 3,31 h^2 \left(\frac{n}{g}\right)^{2/3} (mk_B)^{-1},$$

gdzie g jest krotnością zwyrodnienia, m — masą atomową, h i k_B — stałymi Plancka i Boltzmanna. Przy $n = 10^{18}$ atomów/cm³, T_c winno być ~ 15 mK, co można osiągnąć przy obecnych technikach kriogenicznych. Dla gazu H^\uparrow winny ujawnić się dodatkowo nowe zjawiska. Atomy H^\uparrow mają momenty magnetyczne i dlatego przy dostatecznie małych gęstościach kondensat Bosego winien być zlokalizowany przestrzennie [1]. Przewidziano też interesujące widmo wzbudzeń gęstości i spinu [4].

Ustabilizowany gaz H^\uparrow mógłby być zastosowany praktycznie jako gaz czynny w maserze wodorowym, co mogłoby doprowadzić do istotnej poprawy wzorca czasu i częstości w stosunku do masera H w temperaturze pokojowej. Wiąże się to z lepszą kontrolą problemów ścianek, które omówimy później. Gaz H^\uparrow byłby także doskonałym paliwem rakietowym, chociaż przy gęstościach dotąd osiągniętych wydaje się to nieco odległym zastosowaniem.

W normalnych warunkach czas życia gazu atomów wodoru jest ograniczony przez rekombinację objętościową w tempie określonym przez współczynnik rekombinacji K_V i powierzchniową określoną przez współczynnik rekombinacji K_S . Zmiana gęstości n następuje zgodnie z równaniem

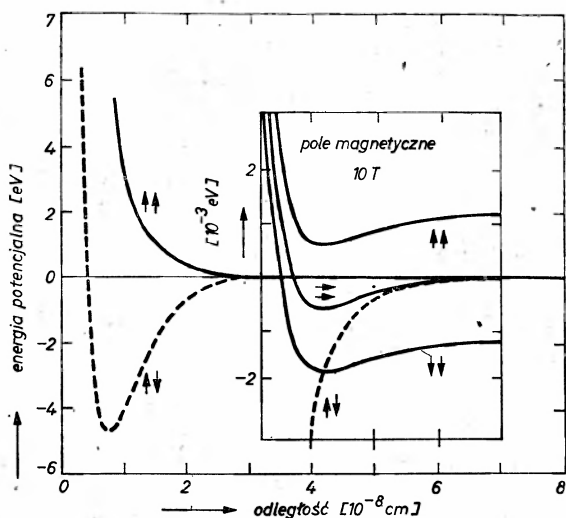
$$-\frac{dn}{dt} = K_V n^3 + K_S n. \quad (1)$$

W temperaturze pokojowej dla niespolaryzowanego H mamy $K_V \approx 1,2 \cdot 10^{-32}$ cm⁶/(atom·s) [5]. Rekombinacja objętościowa zaczyna być ważna dla gęstości $n \approx 10^{16}$ atomów/cm³, ale zwykle czas życia ustala człon powierzchniowy. Człon ten, zależnie od rodzaju powierzchni i temperatury, może zależeć od gęstości kwadratowo lub liniowo (jak w równaniu (1)). Najbardziej znaną powierzchnią zmniejszającą rekombinację w temperaturze pokojowej jest powierzchnia teflonowa, z którą atom H może mieć 10^4 — 10^5 zderzeń przed rekombinacją. Dla kulistej komory z gazem o objętości 1 cm³ prowadzi to do $K_S \approx 10$ cm³/(atom·s),

czyli do czasu życia $\tau \cong 0,1s$, ze względu na człon powierzchniowy niezależnego od gęstości. Chcąc ustabilizować H, trzeba jednak oziębić komorę do $T \lesssim 1K$. Wtedy na prawie wszystkich znanych powierzchniach H ulegnie kondensacji i szybkiej rekombinacji. Jeśli założymy, że czas życia H jest określony przez czas dyfuzji H do powierzchni komory, to dla naszej komory kulistej o objętości 1 cm^3 mamy $\tau \cong 50 \mu s$.

Wyjście z tego ograniczenia jest następujące. Dwa atomy tworzące cząsteczkę H_2 związane są potencjałem o głębokości studni $\varepsilon \cong 4,75 \text{ eV}$ ($\sim 55000 \text{ K}$). Ten stabilny stan związany jest singletowym stanem spinowym $^1\Sigma_g^+$, tj. spiny elektronowe są ustawione antyrównoległe. Gdy jednak dwa atomy H są w stanie tripletowym $^3\Sigma_u^+$ i spiny elektronowe są ustawione równoległe, oddziaływanie między atomami jest tylko bardzo słabo przyciągające z $\varepsilon/k_B \cong 6,45 \text{ K}$. Wskutek małej masy, i w związku z tym dużej energii drgań zerowych, wodór w stanie tripletowym nie ma stanu związanego. Gaz atomów H, w którym wszystkie pary oddziałują potencjałem $^3\Sigma_u^+$, jest nazywany wodorem spolaryzowanym spinowo i taki właśnie gaz ustabilizowaliśmy (stabilizacja oznacza, że przez stłumienie rekombinacji powierzchniowej i objętościowej zwiększyliśmy czas życia gazu o wiele rzędów wielkości).

Chcąc ustabilizować H, trzeba spolaryzować spiny i zachować tę polaryzację. Przy braku pola magnetycznego gaz atomów H jest całkowicie niestabilny. Można to dostrzec, patrząc na przedstawiony na rys. 1 potencjał oddziaływania. Widzimy, że dla każdej odległości



Rys. 1. Potencjały oddziaływania atomów wodoru w zależności od odległości

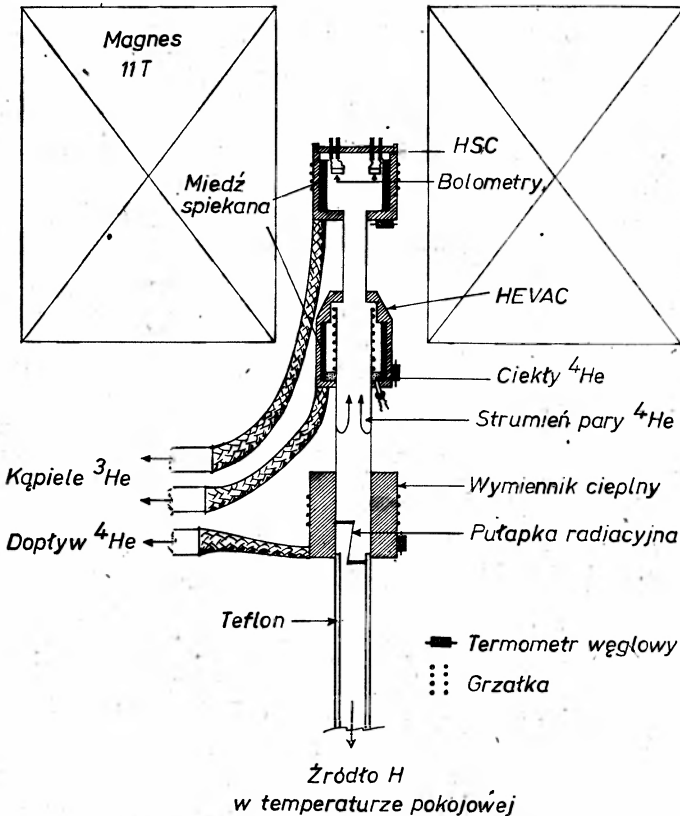
niestabilny potencjał $^1\Sigma_g^+$ jest niższy energetycznie niż potencjał $^3\Sigma_u^+$. Oddziaływania magnetyczne dipol-dipol lub nadsubtelne wystarczają do odwrócenia spinu w H^\uparrow , przeprowadzając stan $^3\Sigma_u^+$ w $^1\Sigma_g^+$, co prowadzi następnie do rekombinacji. Stan tripletowy można przekształcić w stan podstawowy przez przyłożenie pola magnetycznego, jak pokazano to na powiększonym fragmencie rys. 1. W tym wypadku stan $^3\Sigma_u^+$ z $m_s = -1$ ma, poza pewnym zasięgiem, energię niższą niż stan $^1\Sigma_g^+$. Ten dwucząstkowy obraz można uogólnić na wielocząstkowy i uśredniając po drganiach otrzymać związek między zasto-

sowanym polem magnetycznym i maksymalną gęstością dla stabilności „statycznej” n_m [6]. Nawet dla $n \ll n_m$ temperatura musi być niska, aby zmniejszyć boltzmannowskie prawdopodobieństwo odwrócenia spinu; dla pola o indukcji magnetycznej 10 T otrzymujemy warunek $T \lesssim 1\text{K}$.

Potrzeba niskiej temperatury prowadzi do innej trudności. Wskutek długozasięgowych sił przyciągania typu Londona wodór będzie się kondensował na prawie każdej możliwej do pomyślenia powierzchni i nastąpi gwałtowna rekombinacja na skutek drugiego członu w równaniu (1). Odkryliśmy, że powierzchnią, na której gaz H nie będzie się kondensował w istotnym stopniu, jest powierzchnia ciekłego helu. Cała powierzchnia ograniczająca komorę stabilizacji musi więc być pokryta tą cieczą (przy tak niskich temperaturach hel jest nadpłynny).

Układ doświadczalny

Na rys. 2 przedstawiliśmy komorę stabilizacji wodoru HSC (Hydrogen Stabilization Cell), umieszczoną w środku nadprzewodzącego magnesu solenoidalnego o polu maksymalnym 11 T. Komora HSC i sprężarka strumieniowo-parowa z parami helu HEVAC (HElium VApour Compressor) są oziębione do temperatury poniżej 1 K przy użyciu chłodziarek wykorzystujących jednorazowe odparowywanie ^3He . Mała ilość ^4He kondensuje się w zbior-



Rys. 2. Schemat układu doświadczalnego

niku HEVAC, a nasyconą cienką warstwą nadciekłego ^4He pokrywa ścianki HSC i HEVAC. Wodór atomowy, który otrzymuje się w temperaturze pokojowej przez zwykłe wyładowanie mikrofalowe, wprowadza się do kriostatu rurą teflonową. Gorący gaz H oziębia się do $\sim 4\text{ K}$ przez kontakt z wymiennikiem cieplnym [7] i wnika do komory HSC, która działa przy temperaturach dochodzących do 270 mK.

Polaryzacji spinowej dokonuje się w następujący sposób. Gradient pola magnetycznego na końcu magnesu wciąga do obszaru z wysokim polem atomy ze spinem elektronowym do dołu i odpycha atomy ze spinem do góry. Atomy te nie mogą opuścić rury, więc albo ulegają rekombinacji, albo następuje relaksacja do stanu ze spinem do dołu i wtedy wchodzi do HSC. Atomy, wnikać do HSC, uzyskują energię kinetyczną, którą w wyniku relaksacji przekazują helowi pokrywającemu ścianki HSC: mamy więc gaz w temperaturze HSC, schwytyany w komorze przez gradient pola magnetycznego.

HEVAC służy dwóm celom: jest sprężarką H i umożliwia izolację termiczną HSC. Nadpłynna warstwa helowa jest kierowana wskutek efektu fontanny do wymiennika cieplnego. Warstwa ta dochodząc do obszaru o wyższej temperaturze wyparowuje; gęsta para płynie z powrotem i kondensuje się znów w sprężarce HEVAC. Masa helu jest cztery razy większa niż H i dlatego zderzenia He-H prowadzą do wydajnego przekazywania pędu i H ulega sprężeniu w komorze HSC. HEVAC jest miniaturową automatyczną pompą dyfuzyjną strumieniowo-parową, w której nadpłynny hel pełni rolę oleju. Podnoszące się pary odgrywają szkodliwą rolę, przenosząc ciepło. Bez sprężarki HEVAC pary przenikałyby od wymiennika do HSC, co prowadziłoby do znacznego ogrzewania komory HSC i ograniczenia czasu działania w niskiej temperaturze. Sprężarka HEVAC służy więc także jako przerwa w kontakcie termicznym między wymiennikiem cieplnym a HSC.

Obecność H^\uparrow została stwierdzona przy użyciu bolometru. W urządzeniu tym wykorzystuje się silną zależność oporu elektrycznego od temperatury. Bolometr, zawieszony w HSC na cienkich drutach, jest normalnie pokryty helem. Przesyłając przez bolometr prąd elektryczny, ogrzewamy go i hel wyparowuje z jego powierzchni szybciej niż może spływać po drutach. Gdy powierzchnia jest wolna od helu, staje się ona strefą czynną i katalizuje rekombinację powierzchniową, prowadząc do szybkiej konwersji H^\uparrow w H_2 . Wydzielająca się energia rekombinacji powoduje ogrzanie i zmianę oporu bolometru, którą można łatwo zmierzyć. Gęstość H wyznacza się przez pomiar wzrostu temperatury komory HSC po zapoczątkowaniu rekombinacji.

Używając opisanych powyżej technik, napełniono komorę wodorem H^\uparrow , który pozostał stabilny przez okres rzędu godzin w temperaturach dochodzących do 0,27 K. Osiągnięto gęstości większe niż 10^{16} atomów/cm³, choć przy wyższych gęstościach czasy życia wykazują tendencję malenia. Nie jest jeszcze jasne, czy dochodzimy do podstawowego ograniczenia w związku z rekombinacją, czy też malejące czasy wiążą się z obecną geometrią, polem magnetycznym i temperaturą naszego układu. Jeśli uda się osiągnąć gęstości większe o jeden do dwu rzędów wielkości, to będziemy mogli zbadać niektóre fascynujące aspekty natury bozonowej gazu.

Źródło: Zygmunta Ajduk

Instytut Fizyki Teoretycznej
Uniwersytet Warszawski
Warszawa

Literatura

- [1] I. F. Silvera, J. T. M. Walraven, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 164 (1980); J. T. M. Walraven, I. F. Silvera, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 168 (1980).
- [2] R. D. Ethers, R. L. Danilowicz, R. W. Palmer, *J. Low Temp. Phys.* **33**, 305 (1978).
- [3] C. E. Hecht, *Physica* **35**, 1159 (1959); W. C. Stwalley, L. H. Nosanow, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 910 (1976).
- [4] A. J. Berlinsky, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 359 (1977).
- [5] D. N. Michell, R. J. LeRoy, *J. Chem. Phys.* **67**, 1042 (1977).
- [6] A. J. Berlinsky, R. D. Ethers, V. V. Goldman, I. F. Silvera, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 356 (1977).
- [7] I. F. Silvera, J. T. M. Walraven, *Phys. Lett.* **74A**, 193 (1979).

Z E Z J A Z D Ó W I K O N F E R E N C J I

Krystalografia stosowana — Konferencja w Kozubniku

W dniach od 24 do 26 września 1980 r. odbyła się w Kozubniku koło Porąbki międzynarodowa konferencja Applied Crystallography, zorganizowana wspólnie przez Uniwersytet Śląski i Instytut Metalurgii Żelaza pod naukową opieką Komisji Krystalografii Stosowanej Komitetu Krystalografii PAN. Była to kolejna, dziesiąta z serii konferencji nazywanych dawniej „rentgenografia w metalurgii i metaloznawstwie” organizowanych co dwa lata począwszy od roku 1962.

Konferencje Krystalografia Stosowana są znane i cenione w środowiskach naukowych w kraju i za granicą, stąd liczny napływ zgłoszeń uczestników zagranicznych. W Konferencji obok polskich uczestników wzięli udział naukowcy z piętnastu krajów, m. in. z Czechosłowacji, Francji, NRD, Węgier, Wielkiej Brytanii i ZSRR.

Problematyka Konferencji obejmowała rozwój i wykorzystanie metod krystalografii w badaniach materiałów, m. in.: identyfikację faz i przemian fazowych w ciałach stałych, przemiany fazowe przy wysokich i niskich temperaturach, analizę uprzywilejowanej orientacji kryształów w stopach po odkształceniu i rekrytalizacji, uprzywilejowane zarodkowanie i wzrost ziarn, precyzyjny pomiar stałych sieciowych, topografię rentgenowską monokryształów, analizę procesów wydzieleniowych i przedwydzieleniowych, analizę defektów sieci kryształów.

Zgłoszono łącznie 105 prac, z których 32 wygłoszone zostały na sesjach plenarnych, a pozostałe przedstawiono na sesjach plakatowych. Słowo wstępne wygłosił Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego, prof. Zbigniew Bojarski (Instytut Fizyki i Chemii Metali UŚI.).

Sesje plenarne rozpoczęły się referatem B. K. Tannera (W. Brytania) *Nowa era topografii i dyfrakcji rentgenowskiej*. W referacie tym zwrócono uwagę na jakościowy postęp jaki dokonał się w ostatnich kilku latach w dziedzinie źródeł i detekcji promieniowania rentgenowskiego oraz układów automatycznego justowania i kontroli pracy dyfraktometrów wielokryształowych. Coraz częściej stosuje się źródła promieniowania o kilka rzędów silniejsze pod względem jasności w porównaniu z konwencjonalnymi lampami rentgenowskimi, a mianowicie lampy z wirującą anodą i synchrotrony. Synchrotronowe źródło promieniowania jest szczególnie przydatne dla topografii i badań szybkich przemian fazowych. Dzięki dużej intensywności wiązki, czasy ekspozycji skróciły się do kilku sekund i pojawiła się możliwość prowadzenia eksperymentu dynamicznego (badanie deformacji, rekrytalizacji, przemieszczania się domen magnetycznych i ogólnie stanów nieustalonych) przy podwyższonych i obniżonych temperaturach oraz pod naprężeniem. Nastąpił także znaczny postęp w zakresie szybkiej detekcji promieniowania. Rozwinęły się metody konwersji promieniowania rentgenowskiego na widzialne (układy elektrooptyczne, fotopowielacze, ekrany fluorescencyjne wysokiej rozdzielczości) co pozwala przenosić obraz topograficzny na ekran monitora telewizyjnego. Znacznie zaawansowane są prace w dziedzinie komputerowego sterowania ruchem goniometrów oraz opracowywania obrazu topograficznego i krzywych odbić (*rocking curves*). Rozwój topografii był również przedmiotem szeregu innych referatów.

Druga grupa referatów dotyczyła precyzyjnego pomiaru stałych sieciowych. K. Łukasiewicz (Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN) przedstawił najnowsze osiągnięcia w precyzyjnym pomiarze stałych sieciowych. Podobny temat poruszony został w referatach H. Oettela i G. Heide (NRD) *Metodyczne aspekty precyzyjnego pomiaru stałych sieciowych mono- i polikryształów* i W. A. Kellera (Politechnika Warszawska) *Błędy przypadkowe w metodzie Cohena*. W szeregu innych zgłoszonych prac stosowano również precyzyjny pomiar stałych sieciowych.

Dalsza obszerna grupa referatów dotyczyła badań przemian fazowych przy wysokich i niskich temperaturach. Rozwój metodyki takich badań przedstawił A. M. Glazer (W. Brytania) w referacie *Wysoko- i niskotemperaturowe pomiary rentgenowskie z zapisem ciągłym przejść fazowych*. Prócz tego referatu zgłoszono dziesięć innych prac, w których przemiany fazowe badano głównie w stalach i stopach metali kolorowych.

Kolejna liczna grupa referatów dotyczyła badań procesów wydzieleniowych i stanów przedwydzieleniowych. Do badań stanów przedwydzieleniowych stosowana jest obecnie najczęściej metoda małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich.

W okresie ostatnich dwu lat dokonał się dalszy postęp w badaniach uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej ciał polikrystalicznych. Na Konferencję zgłoszono kilkanaście prac poświęconych tej tematyce.

Trudno byłoby w krótkiej notatce wymienić wszystkie ciekawe prace, które zostały przedstawione na X Konferencji Krystalografia Stosowana, lecz nie sposób nie wspomnieć jeszcze o dwu referatach, które wiążą się ściśle z przemysłowymi zastosowaniami krystalografii: P. Gadó (Węgry) *Zastosowanie dyfraktometrii w przemyśle aluminium* i J. Fiala (Czechosłowacja) *Nowa metoda analizy fazowej*. Te dwie prace ukazują nowe perspektywy krystalografii stosowanej jako narzędzia ciągłej kontroli procesów przemysłowych.

Autorzy większości prac nadesłali przed Konferencją pełne teksty referatów, które po opracowaniu redakcyjnym przez Komitet Programowy i Wydawniczy Konferencji pod przewodnictwem prof. E. Gąsiora zostały wydane przez Instytut Metalurgii Żelaza w postaci książki formatu B5 obejmującej 575 stron druku. Materiały te stanowią cenną pozycję literaturową i można żałować, że mały nakład nie pozwala zrealizować wszystkich zamówień krajowych i zagranicznych.

Na koniec należy podkreślić, że Konferencja Krystalografia Stosowana oceniona została przez uczestników jako przedsięwzięcie niezwykle udane tak pod względem naukowym jak i organizacyjnym.

Tadeusz Bold

Instytut Metalurgii Żelaza
Gliwice

XV Międzynarodowa Konferencja Fizyki Półprzewodników w Kioto

W dniach od 1 do 5 września 1980 r. odbyła się w Kioto XV Międzynarodowa Konferencja Fizyki Półprzewodników. Konferencje tej serii odbywają się co dwa lata; poprzednie spotkanie miało miejsce w Edynburgu, kolejne odbędzie się w Montpellier.

Konferencja w Kioto zgromadziła 800 fizyków z około 30 krajów. W skład delegacji polskiej wchodziło 6 fizyków z Uniwersytetu Warszawskiego, 4 z Instytutu Fizyki PAN, 2 z Politechniki Wrocławskiej oraz po jednym z Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Wysokich Ciśnień PAN i Politechniki Warszawskiej.

Konferencja odbyła się pod auspicjami Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej i z jej ramienia Konferencję otworzył prezes Unii, prof. L. Sosnowski.

Na Konferencji wygłoszono 24 referaty przeglądowe (referujący zostali wytypowani przez organizatorów) oraz około 200 komunikatów z prac własnych. Te ostatnie zostały wyselekcjonowane przez Komitet Programowy z trzykrotnie większej liczby nadesłanych prac. Fizycy polscy przedstawili dwa referaty zamówione oraz 12 komunikatów z prac własnych (w tym 6 przy współpracy polsko-francuskiej i jeden przy współpracy polsko-amerykańskiej). Warto zaznaczyć, że jest to największa liczba w historii polskiej fizyki półprzewodników.

Większość z przedstawionych na Konferencji prac można zaszeregować do następujących grup tematycznych:

1. Wzbudzenia elementarne (ekscytyny, polaritony, fonony, polarony, plazmony). W grupie tej zaskuwają na uwagę prace wyznaczające dyspersję polaritonów metodami rezonansowego rozpraszania Brillouina

i Ramana oraz technikami pikosekundowymi. Do grupy tej należy też praca L. Świerkowskiego i W. Zawadzkiego (IF PAN) podejmująca m. in. kontrowersyjny problem nierezonansowego przesunięcia energii poziomów Landaua w wyniku sprzężenia z fononami optycznymi.

2. Efekty wieloelektronowe (krople elektronowo-dziurowe, kondensacja Wignera, ekscytonowe i polaryzacyjne przesunięcie energii rezonansowych). Szczególnie interesujące były prace wskazujące na szereg anomalnych własności rozrzedzonego dwu- i trójwymiarowego gazu elektronowego w polu magnetycznym (odpowiednio warstwy inwersyjne na powierzchni oraz półprzewodniki II—VI i IV—VI z wąską przerwą energetyczną i niską koncentracją elektronów). Anomalie te przypisywane są wywołanej polem magnetycznym kondensacji Wignera, chociaż część autorów wiąże je z lokalizacją andersonowską.

3. Defekty (powierzchnia, defekty punktowe, głębokie domieszki, kompleksy, rola sprzężenia z siecią). Do ciekawych prac należały referaty wykazujące rolę relaksacji sieciowej przy rozważaniu mikrostruktury powierzchni, defektów punktowych, otoczenia głębokiej domieszki. Szczególnie interesujące są tu wyniki wskazujące na, po pierwsze ujemną energię korelacji (stan dwuelektronowy leży poniżej jednoelektronowego); obserwowano tę niezwykłą sytuację w szklach chalogenkowych, lukach Si, PbSe: In; po drugie, na makroskopowe, rzędu stałej sieci, przemieszczanie się atomów. Te ostatnie zagadnienia, o bardzo dużym znaczeniu w zastosowaniach praktycznych (degradacja przyrządów optoelektronicznych) omówił w zamówionym referacie J. Langer (IF PAN) przedstawiając m. in. wyniki uzyskane ostatnio w IF PAN, UW i OBRWC PAN. Rolę relaksacji sieciowej przy wymrażaniu nośników polem magnetycznym podkreśla praca S. Porowskiego i in. (OBRWC PAN). Osobne zagadnienie — to domieszki metali przejściowych w półprzewodnikach. Zagadnieniu poziomów energetycznych Cr w GaAs poświęcona była praca A. Henela (UW) i G. Martineza (L'Universite Paris VI).

4. Półprzewodniki magnetyczne. Prace poświęcone materiałom z silnymi momentami magnetycznymi zostały zdominowane przez wyniki otrzymane w półprzewodnikach II—VI z Mn. Jak wiadomo, badania nad tymi materiałami rozpoczęto w 1976 r. w ośrodku warszawskim i ze względu na specyficzne własności tych materiałów zaproponowano dla nich odrębną nazwę: półprzewodniki półmagnetyczne (R. R. Gałązka). Materiałom tym poświęcono na Konferencji odrębną sesję, na której też przedstawiony został referat przeglądowy (J. A. Gaj, UW). Zagadnienie leżące obecnie w centrum zainteresowania, to fizyka stanów domieszkowych w tych materiałach. Stanom domieszkowym poświęcona była duża część referowanych prac: A. Gołnik i in. (UW), M. Nawrocki i in. (UW), J. Mycielski (UW) A. Mycielski (IF PAN), M. Dobrowolska i in. (IF PAN). Prace Pastora i in. (UW) oraz Witlina i in. (IF PAN) dotyczyły odpowiednio rezonansu kombinowanego oraz rozpraszania na zlokalizowanych spinach w tych materiałach.

5. Nadprzewodnictwo w półprzewodnikach. Na uwagę zasługują prace wiążące nadprzewodnictwo w półprzewodnikach z oddziaływaniem kulombowskim (ujemna dynamiczna funkcja dielektryczna). Przedstawiono również prace wskazujące na możliwość obserwacji nadprzewodnictwa w warstwach inwersyjnych oraz wykazujące obecność nadprzewodnictwa w półprzewodnikach organicznych.

6. Własności struktur nieuporządkowanych (półprzewodniki amorficzne, przewodnictwo *hoppingowe*, lokalizacja Andersona). Do najciekawszych należały tu prace poświęcone a — Si:F. Materiał ten, w przeciwieństwie do wcześniej badanego a — Si:H charakteryzuje się dużą stabilnością termiczną. Interesujące też były prace dotyczące koegzystencji stanów zlokalizowanych i zdelokalizowanych w domieszkowanych półprzewodnikach oraz zwracające uwagę na rolę wymiaru przy rozważaniu lokalizacji.

Przed i po głównej konferencji odbyło się szereg tzw. konferencji satelitarnych a mianowicie: Fizyka i Chemia Materiałów Warstwowych (Sendai), Półprzewodniki Amorficzne (Kioto), Zastosowanie Silnych Pól Magnetycznych w Fizyce Półprzewodników i Materiałów Magnetycznych (Hakone), Związki Potrójne i Wieloskładnikowe (Tokio) oraz Elektrycyty z Ciała Stałego (Tokio). Na konferencji w Hakone W. Zawadzki (IF PAN) wygłosił amówny referat na temat swobodnych i związanych polaronów w półprzewodnikach z wąską przerwą energetyczną, a T. Dietl (IF PAN) na temat półprzewodników półmagnetycznych.

Tomasz Dietl

Institut Fizyki PAN
Warszawa

R E C E N Z J E

Spektrometria mas i elektromagnetyczna separacja izotopów, praca zbiorowa pod redakcją W. Żuka, PWN, Warszawa 1980, str. 490, cena zł 145.—

Książka pod redakcją prof. Włodzimierza Żuka jest już drugą oryginalną monografią w języku polskim poświęconą spektrometrii mas i elektromagnetycznej separacji izotopów. Poprzednia, *Spektroskopia masowa* napisana została przez prof. Żuka ponad 20 lat temu i wydana przez PWN w 1957 r. Książka obecna uwzględnia postęp wiedzy w dziedzinie spektrometrii mas i jej zastosowań, jaki dokonał się w tym długim, ponad dwudziestoletnim okresie.

Recenzowana monografia przygotowana została przez wyspecjalizowany w zagadnieniach spektrometrii mas i separacji izotopów wieloosobowy zespół ośrodka lubelskiego. Ze względu na szybki rozwój tej gałęzi wiedzy, a przede wszystkim zakres jej zastosowań w fizyce jądrowej i w geologii — książka ta jest bardzo potrzebna. Autorzy omawiają większość problemów obejmujących spektrometrię mas i separację izotopów.

Książka ma jasny i przejrzysty ogólny układ. Podzielona jest na dwie części: część I — „Technika spektrometrii mas” — składa się z czterech rozdziałów, a część II — „Zastosowanie metod spektrometrycznych” — obejmuje osiem rozdziałów.

W rozdziale pierwszym omówione są zasady ogniskowania jonów w polach magnetycznym i elektrycznym oraz zasadnicze typy spektrometrów mas i elektromagnetycznych separatorów izotopów. Dobrze, że Autor tego rozdziału nie przygnał czytelnika zbyt obszernym materiałem technicznym, a odsyła do literatury fachowej. W rozdziale drugim w bardzo zwięzły i jasny sposób Autorzy omawiają źródła jonów spektrometrów i laboratoryjnych separatorów izotopów. Autorom udało się uniknąć zbędnego wnikania w techniczną stronę szczegółów konstrukcyjnych. Rozdział trzeci poświęcony jest metodom pomiarów składu izotopowego pierwiastków, dokładności tych pomiarów; jest to jeden z lepiej zredagowanych rozdziałów; zbędne są może w niektórych miejscach zbyt dokładne szczegóły przygotowywania próbek. Część pierwsza kończy się rozdziałem poświęconym separatorom izotopów i separacji izotopów stabilnych i promieniotwórczych.

Część druga rozpoczyna się od podania metody pomiarów przekrojów czynnych na jonizację atomów i cząsteczek dla elektronów. Omówione są problemy badania jonizacji i dysocjacji cząsteczek dwu i wieloatomowych, zjawiska jonizacji powierzchniowej, termoemisji jonowej oraz wykorzystania tych zjawisk do otrzymywania prądów jonowych w spektrometrach mas (V i VI rozdział).

W rozdziale VIII omówione są procesy odpowiedzialne za rozdzielanie izotopów w przyrodzie. Na przykładzie wahań składu izotopowego siarki, Autorzy omawiają znaczenie tych badań do określenia sposobu powstania złóż siarkowych na terenie Polski. Omawiane jest znaczenie danych o składzie izotopowym węgla dla badań geologicznych, geochemicznych, biochemicznych i fizykochemicznych. Podane jest znaczenie badań nad wahaniami składu izotopowego tlenu i wodoru. Rozdział zawiera szereg interesujących informacji. Fizyczne podstawy oraz metody określania wieku geologicznego minerałów omówione są w rozdziale IX. Dokładnie podane są najważniejsze metody datowania (rubidowo-strontowa, uranowo-ołowiowa, potasowo-argonowa i inne) ich dokładności i ograniczenia. Rozdział X poświęcony jest znaczeniu analizy izotopowej w geologii. Rozdziały te czyta się z dużym zainteresowaniem.

Książka została rozszerzona (rozdział XI) o zagadnienia oddziaływania jonów średnich energii z materią, bardzo skrótkowo podano teorię Lindharda, Scharffa i Schiotta (LSS); podano znaczenie i wykorzystanie efektu kanałowania do badania struktury sieci krystalicznej. Znaczenie techniki implantacji jonów dla zmiany własności materiałów półprzewodnikowych oraz zastosowanie tej techniki w mikroelektronice

zostało omówione bardzo skrótowo w rozdziale XII (zagadnienia te mogą być treścią oddzielnych monografii).

Olbrzymi materiał tej monografii miejscami wydaje się niezbyt przejrzysty i jednolicie uporządkowany. W pewnych miejscach materiał podawany jest zbyt szczegółowo, w innych znowu bardzo ogólnikowo.

Można mieć również zastrzeżenia do używanych jednostek fizycznych, nie zawsze zgodnych z zaleceniami. Oto przykłady: w rozdziale pierwszym natężenie pola magnetycznego podawane jest w Oe, wartość próżni w Tr; w rozdziale drugim natężenie pola podaje się w Teslach, wartość próżni w hPa (zgodnie z zaleceniem), ale na str. 91 tegoż rozdziału ciśnienie podane jest w mm Hg. W rozdziale czwartym (str. 157) natężenie pola podane jest w Gs. Obowiązkiem Redaktora było ujednoczyć jednostki i podawać je zgodnie z przyjętym obecnie układem jednostek.

Książka napisana jest na ogół poprawnie, chociaż niejednolicie, co przy tak licznych zespołach jest całkowicie zrozumiałe. Nie udało się uniknąć pewnych niezręczności sformułowań i pomyłek. Oto przykłady:

— str. 73 ... „dzięki czemu” ... przy omawianiu niekorzystnych procesów w źródłach

— str. 91 — Konsekwencją tego wymogu ... (wg Słownika Poprawnej Polszczyzny pod red. W. Doroszewskiego, zaleca się, wymagania)

— str. 275 ... separator napełniony gazem „Josef” ...

— str. 436 — ... „osłonięty parametr kolumbowski” ... brzmi to niezręcznie

— str. 437 — parametr „a” raz nazywa się jako parametr osłonięcia, innym razem jako promień ekranowania, natomiast parametr „b” nazywa się odległością najmniejszego zbliżenia (str. 435), a na str. 438 odległością największego zbliżenia,

— str. 268 — symbol K użyty jest do oznaczenia pierwiastka o liczbie atomowej 104 i 105,

— na str. 339 podany jest półokres rozpadu trytu 12,262 lat, a na str. 350 podana jest wartość 12,41 lat, natomiast wg najnowszych źródeł półokres ten wynosi 12,33 lat (wg *Table of Isotopes*, wyd. VII).

Można mieć również zastrzeżenia co do ilości odnośników literaturowych, które zajmują około 15% tekstu książki.

Pomimo tych zauważonych i łatwych do usunięcia braków książka jest pożyteczna i godna polecenia jako wygodne i łatwo dostępne źródło informacji, zwłaszcza z dziedzin zastosowań spektrometrii mas w naukach geologicznych.

Książka wydana jest w niezłej szacie graficznej. Posiada przyzwoitą oprawę. Cena książki, biorąc nawet pod uwagę jej niski nakład, jest stosunkowo wysoka.

Marian Jaskóła

Instytut Badań Jądrowych
Warszawa

S. R. de Groot, W. A. van Leeuwen, Ch. G. van Weert: *Relativistic Kinetic Theory: Principles and Applications*, North-Holland, Amsterdam 1980, s. 417.

Pojawienie się tej książki wypełniło lukę wśród literatury podręcznikowej zajmującej się relatywistyczną termodynamiką i teorią kinetyczną oraz zjawiskami transportu. Ta bardzo dynamicznie rozwijająca się dziedzina wzbogaciła się o pozycję dokumentującą wielkie osiągnięcia całej grupy fizyków pracujących od wielu lat w Instytucie Fizyki Teoretycznej w Amsterdamie. Autorzy, czołowi jej przedstawiciele, zdecydowali się raczej na uzupełnienie niż opracowanie całościowej monografii przedmiotu. Mimo to praca ich stanowi przy czytaniu zamkniętą całość, zwłaszcza dla czytelnika mającego w tej dziedzinie pewne przygotowanie. Myślę tu przede wszystkim o znajomości teorii kinetycznej gazów i podstaw kwantowej teorii pola.

Przyswajanie materiału książki jest istotnie ułatwione przez to, że zarówno w rachunkach, jak i w wywodach myślowych nie ma dużych przeskoków. Powtórzenia najważniejszych formuł i pojęć w nowych rozdziałach umożliwiają czytanie partiami i ograniczają konieczność kartkowania. Wybór i ujęcie treści

pozwalają na szybkie przejście od czytania do konkretnych rachunków. Wspomnijmy wreszcie o starannym druku, z nieistotnymi (istotnych nie zauważyłem) jedynie błędami drukarskimi.

Książka dzieli się na cztery podstawowe części. Pierwszą poświęcono wprowadzeniu podstawowych pojęć, definicji i równań relatywistycznej teorii kinetycznej i hydrodynamiki. W sposób raczej heurystyczny wyprowadzono równanie kinetyczne Boltzmanna, prawa zachowania i twierdzenie H. W drugiej części Autorzy zajęli się wyprowadzeniem równań transportu dla cząstek o spinie 0 i 1/2. Punktem wyjścia do tego były dynamiczne równania kwantowej teorii pola. Wprowadzono relatywistyczne funkcje Wignera. Wiele miejsca poświęcono dyskusji całki zderzeń w równaniu kinetycznym i różnym założeniom, a także znaczeniu założenia o „chaosie” kinetycznym.

Część następną zajmuje się liniową teorią zjawisk transportu. Omówiono kolejno przybliżenie Chapman-Enskog, współczynniki transportu, relatywistyczną wersję przybliżenia Grada (czternastu momentów), propagację fal dźwiękowych. W końcu, zajęto się aspektami matematycznymi omawianej teorii i problemem istnienia rozwiązań. W ostatniej, czwartej części przedstawiono kilka ciekawych przykładów zastosowania wprowadzonej teorii. Wyznaczono współczynniki transportu dla gazów leptonowych złożonych z neutrin oraz z neutrin i elektronów oraz dla gazu hadronów przy założeniu jego prostego modelu. Zajęto się także gorącą plazmą z polem promieniowania. Jak przekształcać i upraszczać całkę zderzeń, mówi rozdział ostatni. Wszystko kończy bibliografia, spis autorów i spis przedmiotowy.

Wydaje się, że zwięzłość i niechęć do dublowania innych, już wydanych pozycji, przyniosła też pewne szkody treści książki. Nie włączono do książki bozonów wektorowych, zabrakło miejsca dla szerszego zajęcia się termodynamiką relatywistycznej plazmy, co z pewnością ogranicza zakres jej potencjalnych odbiorców. Niemniej, bardzo szeroki wachlarz bezpośrednich zastosowań omawianej teorii — przede wszystkim w astrofizyce i kosmologii — sprawia, że książka ta stanowi cenną pozycję dla teoretyków zajmujących się wspomnianymi dziedzinami oraz teorią kinetyczną i zjawiskami transportu.

Michał Ostrowski

Obserwatorium Astronomiczne
Uniwersytetu Jagiellońskiego
Kraków

K R O N I K A

PTF

Porozumienie z Fińskim Towarzystwem Fizycznym

W początkach marca 1981 prezes PTF prof. Zdzisław Wilhelmi odwiedził Finlandię i w imieniu Polskiego Towarzystwa Fizycznego podpisał porozumienie z Fińskim Towarzystwem Fizycznym o współpracy w dziedzinie fizyki czystej i stosowanej i kształcenia w fizyce. Porozumienie to jest wynikiem rozmów trwających od pewnego czasu między obu Towarzystwami i przewiduje: 1) wymianę informacji o działalności i inicjatywach podejmowanych przez oba Towarzystwa, 2) wymianę informacji o konferencjach, spotkaniach i szkołach organizowanych w Finlandii i w Polsce, 3) działania skierowane ku intensyfikacji wzajemnej wymiany fizyków zarówno celem udziału w konferencjach i szkołach jak i udziału we wspólnych przedsięwzięciach badawczych, 4) wymianę międzybiblioteczną wydawnictw fizycznych obu krajów.

W imieniu Fińskiego Towarzystwa Fizycznego porozumienie podpisał prezes PTF prof. Toivo Katila.

XXX Olimpiada Fizyczna

W roku szkolnym 1980/81 odbywały się zawody XXX Olimpiady Fizycznej, przeprowadzane przez Komitet Główny Olimpiady Fizycznej działający przy Polskim Towarzystwie Fizycznym. Przewodniczącym Komitetu Głównego jest prof. Jerzy Mycielski (IFT UW), a zastępcą przewodniczą-

cego — prof. Ewa Skrzypczak (IFD UW). Kierownikiem XXX Olimpiady była mgr Krystyna Pniewska (IFD UW), sekretarzem naukowym XXX Olimpiady — dr Andrzej Nadolny (IF PAN). Zawody zostały przeprowadzone przy współudziale Komitetów Okręgowych Olimpiady Fizycznej z siedzibami przy Uniwersytetach lub Politechnikach w Białymstoku, Częstochowie, Gdańsku, Gliwicach, Krakowie, Lublinie, Łodzi, Poznaniu, Rzeszowie, Toruniu, Wrocławiu i Warszawie.

Zawody odbywają się kilkustopniowo. Liczba uczniów biorących udział w poszczególnych etapach wynosiła:

stopień wstępny	2514 uczniów (w tym 406 dziewcząt)
stopień I	2049 uczniów (w tym 312 dziewcząt)
stopień II teor.	1060 uczniów (w tym 148 dziewcząt)
stopień II dośw.	321 uczniów (w tym 25 dziewcząt)
stopień III	75 uczniów (w tym 2 dziewczęta).

Zawody III stopnia odbyły się w dniach 21—22 kwietnia w Warszawie. Spośród finalistów Komitet Główny Olimpiady Fizycznej wyłonił 23 laureatów. Uzyskali oni powyżej 52 punktów na 100 możliwych. Najlepszy z zawodników — Grzegorz Szamel z Liceum Stanisława Małachowskiego w Płocku uzyskał 91 punktów. Laureatom przysługuje wolny wstęp na kierunki fizyki, matematyki, informatyki, astronomii i chemii uniwersytetów i wyższych szkół pedagogicznych oraz na wszystkie kierunki wyższych uczelni technicznych.

Laureaci mogą ubiegać się o udział w zawodach XII Międzynarodowej Olimpiady Fizycznej, które odbywają się w tym roku w Warnie.

A oto czołówka laureatów XXX Olimpiady Fizycznej — 5 uczniów, którzy uzyskali powyżej 80 punktów (podajemy w kolejności lokat) oraz nazwiska ich nauczycieli:

Uczeń	Szkoła	Nauczyciel
1. Grzegorz Szamel	LO, Płock	mgr Stanisław Stefański
2. Jarosław Wróblewski	XIV LO, Wrocław	mgr Elżbieta Bohdziewicz
3. Jerzy Ciośłowski	XII LO, Kraków	mgr Edward Chmiela
4. Ksawery Stojda	XIV LO, Warszawa	dr Wiera Oliferuk
5. Andrzej Praszmo	V Techn. Elektr., Opole	mgr Jan Rerich

Krystyna Pniewska

Oddział Poznański

Dnia 27 kwietnia br. odbyło się walne zebranie Oddziału Poznańskiego PTF. Program przewidywał m. in. wykład prof. Stanisława Kielicha pt. „Spektroskopia wielofotonowego rozpraszania”, sprawozdanie Zarządu Oddziału Poznańskiego PTF za okres od listopada 1978 do kwietnia 1981 oraz wybory nowego Zarządu Oddziału i delegatów na walne zebranie Polskiego Towarzystwa Fizycznego.

Przewodniczący ustępującego Zarządu prof. Jerzy Pietrzak złożył obszerne sprawozdanie z działalności w minionej kadencji. Prof. Pietrzak podkreślił, że działalność Oddziału rozwijana była w trzech głównych kierunkach: a) naukowym, b) dydaktycznym i popularnonaukowym oraz c) współpracy z przemysłem. Zasadniczą formą działalności naukowej PTF było organizowanie odczytów na tematy aktualne i cieszące się powszechnym zainteresowaniem. Oprócz kilkunastu referatów krajowych gośćmi naszych zebrań naukowych byli prof. prof. W. M. Worobjew (ZSRR), M. Winnewiser (RFN), E. Marquit (USA) oraz J. M. Ziman (W. Brytania). Ustępujący Zarząd Oddziału Poznańskiego PTF przywiązywał wielką wagę do podnoszenia sprawności procesu kształcenia fizyków. Organizowano m. in. odczyty oraz spotkania dyskusyjne z nauczycielami szkół średnich: celem tych imprez było utworzenie trwałych kontaktów między nauczycielami fizyki różnych szczebli. Ważnym odcinkiem działalności były spotkania samodzielnych pracowników nauki z młodzieżą szkół średnich oraz wykłady z fizyki dla uczniów poznańskich liceów, prowadzone w języku angielskim. Zorganizowano również 34 stanowiska badawcze dla członków Sekcji Fizyki Młodzieżowego Towarzystwa Prężniaków Nauk. Płęgnąc przyjąć z pomocą kandydatom na studia wyższe organizowano, cieszące się dużą popularnością, seminaria przygotowawcze z fizyki.

Działalność Oddziału w zakresie współpracy z przemysłem koncentrowała się przede wszystkim na stymulacji poczyniń naszego środowiska w dziedzinie aplikacji i budowy specjalistycznej aparatury badawczej.

We w pełni demokratycznych wyborach przewodniczącym Oddziału Poznańskiego Polskiego Towarzystwa Fizycznego został wybrany doc. dr hab. Tadeusz Hilczer z Instytutu Fizyki UAM. Wybrano również Zarząd, który na swym pierwszym posie-

dzeniu ukonstytuował się następująco: doc. dr hab. Jadwiga Stankowska i doc. dr hab. Andrzej Graja — z-cy przewodniczącego, dr Leokadia Bobrowicz — sekretarz, dr Marian Szymański — skarbnik, dr Zygmunt Przeniczny — opiekun Olimpiad Fizycznych, dr Edmund Śniadek — opiekun seminariów przygotowawczych z fizyki, dr Bogusław Piątek — opiekun MTPN, doc. dr hab. Narcyz Piślewski — sprawy współpracy z przemysłem, mgr Danuta Zommer — sprawy dydaktyki fizyki, doc. dr hab. Henryk Puzkarski — wycieczki i spotkania, doc. dr hab. Henryk Ratajczak i dr Andrzej Więtkowski — członkowie Zarządu.

Nowy Zarząd Oddziału wnikliwie przedyskutował zasadnicze potrzeby i możliwości działalności, jak również przyjął program działania — program odbiegający w wielu punktach od tradycji. Czy program ten spełni pokładane w nim nadzieje, przekonamy się za jakiś czas.

Andrzej Graja

LIII Nadzwyczajna Sesja Zgromadzenia Ogólnego PAN

Numer 1/2 (1981) *Nauki Polskiej* zawiera obszerne materiały z LIII Nadzwyczajnej Sesji Zgromadzenia Ogólnego Polskiej Akademii Nauk w dniu 23 października 1980: tekst referatu ówczesnego prezesa PAN Witolda Nowackiego „Nauka polska na drodze odnowy”, wypowiedź prezesa otwierającą LIII Sesję, autoryzowany stenogram dyskusji nad referatem, a także sprawozdanie z LIII Sesji wraz z omówieniem sytuacji i działań PAN w miesiącach poprzedzających Sesję.

Referat prezesa został przygotowany przez komisję redakcyjną, w skład której wchodził członkowie PAN: Zofia Kielan-Jaworowska, Zdzisław Kaczmarek, Jan Karol Kostrzewski, Ryszard Manteuffel (przewodniczący), Władysław Markiewicz, Andrzej Trautman i Maciej Wiewiórowski. Zawiera następujące rozdziały

I. Sytuacja w kraju: 1) istota i charakter wydarzeń lipcowo-sierpniowych i 2) przyczyny kryzysu.

II. Sytuacja w nauce polskiej: 1) źródła trudności, 2) nauka a społeczeństwo i gospodarka, 3) planowanie, finansowanie i sprawozdawczość z badań, 4) organy kierowania nauką na szczeblu centralnym, 5) problemy polityki kadrowej, 6) potrzeby materialne nauki.

III. Rola i zadania Polskiej Akademii Nauk:

1) PAN jako samorządna organizacja uczonych, 2) styl i metody zarządzania, 3) PAN jako doradca rządu i reprezentant potrzeb nauki polskiej, 4) PAN a społeczny ruch naukowy i upowszechnianie nauki.

W dyskusji zabierało głos kilkunastu członków PAN.

B. W.

Rektorzy fizycy

Dwa uniwersytety wybrały na swych rektorów fizyków: w Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu wybrany został Stanisław Dembiński, profesor fizyki teoretycznej, a w Uniwersytecie Śląskim w Katowicach — August Chełkowski, profesor fizyki doświadczalnej.

EPS

Nowi delegaci do Rady

Członkowie indywidualni EPS wybrali nowych delegatów do Rady EPS. Zostali nimi: K. Bethge (Frankfurt n. Menem), J. Devreese (Antwerpia), F. Fumi (Genua), J. Niederle (Praga) oraz jako delegat zapasowy R. M. Bonnet (Verrières-le-Buisson).

Z Rady ustępują po zakończeniu swoich kadencji: G. Eilenberger (Jülich), C. Hilsun (Great Malvern), A. Janner (Nijmegen) i J. P. Toennies (Getynga).

Europhysics News 12, No 4 (1981)

Wydział Materii Skondensowanej

Podajemy nowe składy zarządów sekcji Wydziału Materii Skondensowanej:

Sekcja Niskich Temperatur — G. Deutscher (Tel-Aviv), G. Eilenberger (Jülich), M. Krusius (Turku), C. Rizzuto (Genua), D. Thoulouze (Grenoble), W. F. Vinen (Birmingham).

Sekcja Metali — D. Buschow (Eindhoven), G. Caglioti (Mediolan), R. M. J. Cotterill (Lyngby), D. J. Fabian (Glasgow), O. Fischer (Genewa), J. P. Gaspard (Liège).

Sekcja Powierzchni i Międzypowierzchni — G. Benedek (Mediolan), G. Ertl (Monachium), B. Feuerbacher (Noordwijk), B. I. Lindqvist (Göteborg), A. van Oostrom (Eindhoven), R. F. Willis (Cambridge).

Europhysics News 12, No 4 (1981)

Medal Maxa Plancka

W 1981 r. najwyższe odznaczenie Niemieckiego Towarzystwa Fizycznego — Medal Maxa Plancka otrzymał Kurt Symanzik (DESY, Hamburg) w uznaniu za „wkład do euklidesowej kwantowej teorii pola i jej zastosowania do grupy renormalizacyjnej”.

Phys. Blatt. 37, No 3 (1981)

Nagroda Tamma

Prezydium Akademii Nauk ZSRR przyznało Nagrodę I. E. Tamma za rok 1980 E. S. Fradkinowi za cykl prac „metody funkcjonalne w kwantowej teorii pola i statystyce”. W tym cyklu prac Fradkin podał układ równań funkcjonalnych dla macierzy rozproszenia i ich rozwiązanie. Fradkin jest członkiem korespondentem Akademii Nauk ZSRR.

Vestn. AN ZSRR No 2 (1981)

Międzynarodowa Komisja Nauczania Fizyki

W zeszycie 4 (1980) czasopisma *Contemporary Physics* ukazał się artykuł o Międzynarodowej Komisji Nauczania Fizyki (International Commission on Physics Education) napisany przez prezesa tej Komisji — A. P. Frencha, profesora MIT.

W lipcu 1960 odbyła się w Paryżu, w Pałacu UNESCO, międzynarodowa konferencja na temat nauczania fizyki. Patronowały jej: Międzynarodowa Unia Fizyki Czystej i Stosowanej (IUPAP), Europejska Organizacja Współpracy Ekonomicznej, Amerykańska Narodowa Fundacja Nauki (NSF),

Fundacja Azji oraz UNESCO. Zgromadziła 86 uczestników z 28 krajów. Dyskutowano różne aspekty nauczania fizyki i podjęto m. in. następującą rezolucję:

„Zalecamy Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej, aby podjęła odpowiednie działania, możliwe we współpracy z innymi międzynarodowymi organizacjami, celem ustanowienia międzynarodowego komitetu zawodowych fizyków, który byłby odpowiedzialny za:

- 1) zbieranie, ocenę i koordynację informacji oraz stymulowanie doświadczeń na wszystkich poziomach nauczania fizyki;
- 2) sugerowanie dróg, jakimi można by udoskonalać sposoby studiowania fizyki w różnych krajach;
- 3) zbieranie i ocenę informacji o metodach stosowanych do oceny wyników studentów fizyki oraz do oceny kwalifikacji i efektywności nauczycieli fizyki;
- 4) pomaganie nauczycielom we włączaniu nowoczesnej wiedzy do swoich wykładów;
- 5) promowanie wymiany informacji i idei między różnymi krajami przy pomocy metod uwzględniających organizowanie konferencji międzynarodowych”.

W rezultacie, w końcu 1960 r. powstała Międzynarodowa Komisja Nauczania Fizyki jako piętnasta komisja IUPAP-u. Komisja współpracuje z UNESCO. Między innymi wydaje wspólnie serię „New Trends in Physics Teaching”, której poszczególne tomy ukazują się mniej więcej co 4 lata. Również z pomocą UNESCO wydawany jest biuletyn Komisji ICPE Newsletter. W tej współpracy powstało też studium „Survey of the Teaching of Physics at Universities”, przedstawiające różne aspekty kształcenia w fizyce w 6 krajach: Czechosłowacji, Francji, RFN, Wielkiej Brytanii, USA i ZSRR. Publikacja o studiach podyplomowych w znacznie większej liczbie krajów jest w trakcie opracowania. Z okazji setnej rocznicy urodzin Einsteina Komisja, znowu z pomocą UNESCO, wydała w 1979 r. książkę *Einstein: A Centenary Volume* (ukazała się także jej wersja francuska).

Z konferencji organizowanych przez Komisję wymienimy kilka ostatnich: „Rola laboratorium w nauczaniu fizyki” (Oxford 1978) — organizowana wspólnie z Groupe International de Recherche sur l'Enseignement de la Physique, „Współpraca między nauczycielami fizyki i matematyki” (Bielefeld, RFN 1978), „Kształcenie nauczycieli fizyki” (Triest 1980), „Studia podyplomowe fizyków” (Praga 1980).

Współpraca w dziedzinie nauczania fizyki może być rzeczywiście międzynarodową współpracą. Nauczyciele z różnych krajów mogą wiele zyskać wymieniając swe doświadczenia, przy czym zachodzi oddziaływanie obustronne między krajami bardziej i mniej rozwiniętymi. Często pomysłowe idee rodzą się tam, gdzie środki materialne są ograniczone. Jednak rozwijanie się współpracy utrudnia fakt, że edukacja jest we wszystkich krajach kopciuszką i o ile dobry fizyk-badacz na ogół potrafi znaleźć wsparcie finansowe przy wyjeździe na interesującą go konferencję, o tyle nauczyciele, nawet akademicy, a cóż dopiero szkół średnich, takich możliwości raczej nie miewają.

Contemp. Phys. 21, No 4 (1980)

B. W.

Feshbach o fizyce amerykańskiej

Ustępujący prezes Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego (APS) Herman Feshbach w styczniu 1981 na dorocznym zebraniu APS wygłosił przemówienie o stanie i rozwoju fizyki amerykańskiej w 1980 r. oraz jej widokach na przyszłość.

Można uważać, że fizyka amerykańska wykazuje wciąż jeszcze dużą żywotność, o czym świadczy liczba publikacji w czasopiśmie APS, nagrody Nobla uzyskane przez fizyków amerykańskich w ostatnich latach oraz nowe wielkie urządzenia ostatnio oddawane do użytku lub będące w budowie. Istnieją jednak poważne problemy wynikające przede wszystkim z ograniczeń budżetowych, których bezpośrednim skutkiem jest zmniejszenie możliwości badawczych. Istotnym efektem ubocznym jest zahamowanie postępu metod eksperymentalnych, co z kolei pociąga za sobą osłabienie procesu przenikania osiągnięć naukowych do gospodarki narodowej. Może najważniejszą konsekwencją wieloletniego ograniczania środków finansowych na badania fizyczne jest spadek liczby młodych ludzi obierających fizykę jako zawód. Według danych przytoczonych przez Feshbacha liczba stopni doktorskich z nauk fizycznych nadanych w Stanach Zjednoczonych w 1971 r. przekroczyła 1700, a w 1980 r. spadła do 1000. Należy się spodziewać, że w połowie lat osiemdziesiątych brak personelu znacznie ujemnie oddziaływać na rozwój fizyki, a efekt ten wystąpi bardzo ostro około 1990 r.

Godna szczególnej uwagi jest opinia Feshbacha w kwestii „fizyki stosowanej”. Według niego próba

odróżniania fizyki stosowanej od fizyki podstawowej i ujmowania tych dziedzin jako wzajemnie wykluczających się jest doktryną destruktywną. Feshbach mówi: „Widzę tylko fizykę i różne gałęzie fizyki”. Oczywiście, badania w pewnych kierunkach mogą mieć większe prawdopodobieństwo doprowadzenia do użytecznych wyników, jednakże nie podważa to jedności fizyki, której celem jest rozszerzanie naszej wiedzy o świecie. Z drugiej strony badania, które wydawały się dalekie od praktycznej użyteczności, często w konsekwencji doprowadzały do zasadniczych postępów technicznych. Ten aspekt doskonale ujął H. G. B. Casimir, znany fizyk holenderski, długoletni dyrektor laboratorium badawczego firmy Philips: „Zdarzało mi się słyszeć, że znaczenie badań «akademickich» dla wynalazków praktycznych jest nikłe. Jest to prawdopodobnie najbardziej jaskrawy nonsens, z jakim się spotkałem”. Casimir daje kilka przykładów, z których jeden jest szczególnie przekonujący: „Można by zapytać, czy podstawowe obwody w komputerach mogły być wynalezione przez ludzi, którzy zamierzali budować komputery. W rzeczywistości zostały one wynalezione w latach trzydziestych przez fizyków zajmujących się liczeniem cząstek jądrowych i zainteresowanych zagadnieniami fizyki jądrowej”. Casimir podkreśla tu fakt, że w badaniach eksperymentalnych bardzo często trzeba wyjść poza granice dotychczas znanych technologii i tworzyć nowe technologie, które mogą okazać się bardzo ważne w innych kontekstach.

W dalszej części swojej wypowiedzi Feshbach wymienia znaczące postępy i odkrycia dokonane w ubiegłym roku w dziedzinie fizyki cząstek, astrofizyki i fizyki niskich temperatur.

Phys. Today 34, No 4 (1981)

B. W.

Wiązka antyprotonów w CERN-ie

Niedawno uzyskano w CERN-ie wiązkę antyprotonów przyspieszonych do energii 26 GeV. Wiązka ta ma być wykorzystana w supersynchrotronie, który obecnie jest przerabiany na urządzenie, gdzie zderzać się będą wiązki protonów i antyprotonów.

Wynaleziona przed kilku laty w CERN-ie metoda chłodzenia stochastycznego pozwala na przechowywanie wiązki antyprotonów o dużej intensywności przez okres godzin.

CERN PR 03. 81

Research Fields in Physics

Brytyjski Instytut Fizyki (The Institute of Physics) opublikował VI wydanie informatora *Research Fields in Physics at United Kingdom Universities and Polytechnics*. Książka ukazała się w maju 1981, ma 420 stron informujących szczegółowo o kierunkach badań prowadzonych w poszczególnych ośrodkach, zakresach nadawania stopni naukowych, możliwościach uzyskiwania stypendiów. Zawiera także indeksy przedmiotu badań, nazw instytutów, nazwisk. Cena 20 funtów.

B. W.

F. Strassmann

(1902—1980)

Dnia 22 kwietnia 1980 zmarł Fritz Strassmann, jeden z odkrywców rozszczepienia jądrowego.

Strassmann urodził się w 1902 r. w Boppard, w Niemczech. Studiował chemię na politechnice w Hanowerze. W 1934 r. rozpoczął wspólnie z Otto Hahnem i Lize Meitner badania pierwiastków transuranowych. W końcu 1938 r. razem z Hahnem (w tym czasie Meitner przebywała już na emigracji) odkrył, że bar jest produktem reakcji powolnych neutronów z uranem. Po odkryciu rozszczepienia Strassmann zidentyfikował wiele produktów rozszczepienia.

Po wojnie Strassmann został dyrektorem działu chemii Instytutu Maxa Plancka. Później stworzył Instytut Chemii Jądrowej Uniwersytetu w Moguncji, jeden z najbardziej liczących się w świecie ośrodków poświęconych temu kierunkowi badań. W 1966 r. otrzymał wspólnie z Otto Hahnem i Lize Meitner Nagrodę Fermiego za badania „uwiecznione odkryciem rozszczepienia jądrowego”.

Phys. Today 34, No 4 (1981)

B. W.

John H. Van Vleck

(1899—1980)

27 października 1980 r. zmarł John Hasbrouck Van Vleck, wybitny fizyk teoretyk, profesor Uniwersytetu Harvarda, laureat Nagrody Nobla z fizyki 1977.

John H. Van Vleck urodził się 13 marca 1899 r. w Middletown (USA). Studiował fizykę na Uniwersytecie w Wisconsin i na Uniwersytecie Harvarda, gdzie uzyskał tytuł doktora w 1922 r. za pracę z teorii kwantów (był to pierwszy doktorat w USA z tej dziedziny). Po doktoracie pracuje nad zagadnieniami spektroskopii atomowej i interpretacją widm optycznych w duchu starej teorii kwantów Bohra-Sommerfelda. Podsumowaniem tego okresu twórczości naukowej Van Vlecka była jego książka, wydana w 1926 r. *Quantum Principles and Line Spectra*. Książka wydana została w okresie narodzin nowej mechaniki kwantowej. Van Vleck jako jeden z pierwszych zrozumiał znaczenie mechaniki kwantowej dla prawidłowego opisu właściwości magnetycznych i elektrycznych układów atomowych i molekularnych. Tematyce tej poświęcił następnych kilka lat życia. Wynikiem prac prowadzonych w tym okresie była jego książka *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* wydana w 1932 r. W książce tej Van Vleck opracował kwantowo-mechaniczny formalizm obliczania podatności magnetycznej i elektrycznej układów atomowych i molekularnych. Większość wniosków i wzorów zawartych w tej monografii zachowała swą aktualność do chwili obecnej. Następne lata to okres największych osiągnięć naukowych Van Vlecka. Stworzył wówczas formalizm rachunkowy teorii pola krystalicznego i teorii pola ligandów dając w ten sposób podstawy nowoczesnej magnetochemii. W 1934 r. zostaje profesorem na Uniwersytecie Harvarda (i pozostaje tam do końca życia). W 1939 r. Van Vleck (i niezależnie od niego Kronig) wskazał na mechanizm determinujący sprzężenie jonów paramagnetycznych z siecią. Mechanizm ten (zwany obecnie amechanizmem Kroniga – Van Vlecka) polega na modulacji drganiami sieci pola krystalicznego działającego na jon magnetyczny. Van Vleck rozszerzył formalizm opisujący efekt Jahna – Tellera w układach molekularnych na jony paramagnetyczne umieszczone w sieci krystalicznej. Analizując niezgodności pomiędzy licznymi teoretycznie czasami relaksacji a ich wartościami eksperymentalnymi Van Vleck dochodzi (1941 r.) do wniosku o możliwości występowania tzw. wąskiego gardła fononowego (*phonon bottle-neck*) powodującego znaczne zwolnienie procesu relaksacji. Efekt ten zaobserwowano 20 lat później.

Z nazwiskiem Van Vlecka związane jest zjawisko

(tzw. paramagnetyzm Van Vlecka) paramagnetyzmu niezależnego od temperatury. Występuje ono wtedy, gdy stan podstawowy jonu jest stanem niemagnetycznym, a zewnętrzne pole magnetyczne powoduje mieszanie funkcji falowych stanu podstawowego z funkcjami falowymi magnetycznych poziomów wzbudzonych.

W czasie II wojny światowej Van Vleck stał na czele grupy teoretyków zajmujących się m. in. radarami. Wskazał on na istotny wpływ wody w atmosferze na propagację promieniowania mikrofalowego o długości fali 1,25 cm.

Po wojnie na Uniwersytecie Harvarda rozpoczęto intensywne prace eksperymentalne w nowej dziedzinie, jaką była spektroskopia rezonansu jądrowego i elektronowego. Centralną postacią i głównym teoretykiem tej dynamicznie rozwijającej się dziedziny był niewątpliwie Van Vleck. Można go więc uważać za jednego z twórców elektroniki kwantowej. W latach 1947 i 1948 Van Vleck napisał ważne prace dotyczące szerokości krzywych rezonansowych dla układów jądrowych i elektronowych. Szczególnie ważnym w tych pracach było zwrócenie uwagi na możliwość zwęźnienia wymiennego linii rezonansowych w paramagnetykach.

Van Vleck uważany jest za „ojca nowoczesnego magnetyzmu”. Choć większość jego prac dotyczy paramagnetyków, a tylko nieliczne układów uporządkowanych magnetycznie, to jednak nie ulega wątpliwości, że opracowane przez niego potężne narzędzia teoretyczne umożliwiły zrozumienie mechanizmów determinujących właściwości magnetyków (szczególnie magnetyków niemetalicznych). W 1977 r. wspólnie z Andersonem i Mottem uzyskał Nagrodę Nobla za „fundamentalne badania teoretyczne struktury elektronowej układów magnetycznych i nieuporządkowanych”.

Van Vleck był członkiem honorowym wielu towarzystw naukowych, doktorem *honoris causa* wielu Uniwersytetów (m. in. Grenoble, Oxford, Paryż, Nancy, Harvard) i członkiem zagranicznym wielu akademii nauk (m. in. Holenderskiej, Szwedzkiej, Francuskiej, Brytyjskiej).

Niewątpliwie odszedł jeden z wybitnych twórców nowoczesnej fizyki ciała stałego i chemii fizycznej, którego prace stworzyły podwaliny współczesnej elektroniki.

Henryk Szymczak

Kalendarz imprez

Informację podajemy w następującej kolejności: data, miejsce i nazwa imprezy, organizator, adres, pod który należy nadesłać zgłoszenia i ewentualnie streszczenia prac, Z — termin nadsyłania zgłoszeń, A — termin nadsyłania streszczeń, P — przewidziane wydanie materiałów, NP — nieprzewidziane wydanie materiałów, U — przewidziana liczba uczestników, język (jeśli inny niż polski), O — wysokość opłaty konferencyjnej.

KONFERENCJE 1981

1—2 grudnia 1981, Kraków

Ogólnopolskie Seminarium Magnetycznego Rezonansu jądrowego. Inst. Fizyki Jądrowej, prof. J. Hennel, Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, tel. 70-222.

grudzień 1981, Toruń

14th Symposium on Mathematical Physics. Instytut Fizyki UMK, Grudziądzka 5/7, 87-100 Toruń
ang.

KONFERENCJE 1982

16—18 lutego 1982, Jabłonna

III Krajowe Sympozjum na temat Światłowodów i ich Zastosowań. Komitet Elektroniki i Telekomunikacji PAN, Instytut Łączności, Samodzielna Pracownia Telekomunikacji Optycznej, Szachowa 1, 04-894 Warszawa

22—24 czerwca 1982, Wrocław

VI Intern. Wrocław Symposium on Electromagnetic Compatibility. SEP Politechnika Wrocławska, mgr W. Moroń, skr. poczt. 214, 51-645 Wrocław.
P, ang. i ros.

23—27 sierpnia 1982, Poznań

22nd Int. Ampere Congress: Magnetic Resonance and Related Phenomena. Inst. Fizyki Molekularnej PAN, prof. J. Stankowski, Smoluchowskiego 17/19, 60-179 Poznań, tel. 67-40-71.

Z: 4.6.82, P, angielski, O: 100 \$ US

30 sierpnia — 3 września 1982, Kraków

9th Int. Liquid Crystal Conference. Inst. Fizyki Jądrowej, prof. J. Janik, Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, tel. 370-222

A: 15. 2. 82, ang.

KONFERENCJE 1983

7—12 kwietnia 1983, Wrocław

Int. Conf. on Cryogenic Fundamentals. Inst. Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, prof. B. Staliński, pl. Katedralny 1, 50-350 Wrocław, tel. 22-10-71

Szkoły 1982

15—28 lutego 1982, Karpacz

XIX Zimowa Szkoła Fizyki Teoretycznej: Przejścia Fazowe i Układy Nieuporządkowane. Inst. Fizyki Teoretycznej Uniw. Wrocławskiego, dr hab. A. Pękalski, Cybulskiego 36, 50-205 Wrocław

Z: 15. 11. 81, U: 80, ang., O: około zł 3000

25—30 maja 1982, Wieżycza

2nd Spring School: Acousto-Optics and its Applications. Inst. Fizyki Uniw. Gdańskiego, prof. A. Sliwiński, Wita Stwosza 57, 80-952 Gdańsk, tel. 41-87-00

Z: 31. 3. 82, U: 80, ang., O: 200 \$ US

Informacje dla autorów

Komitet Redakcyjny w celu skrócenia cyklu wydawniczego prosi autorów o opracowywanie materiałów przeznaczonych do druku w „Postęпах Fizyki” zgodnie z podanymi niżej wytycznymi:

1. Maszynopisy pracy (oryginał i jedną pełną — z rysunkami, tablicami itd. — kopie) należy nadsyłać pod adresem: Redakcja Postępów Fizyki, ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa. W liście towarzyszącym prosimy podać dokładny adres do dalszej korespondencji (do przesłania korekty i honorarium autorskiego). O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny.

2. Maszynopis winien być napisany na arkuszach formatu A4 jednostronnie, z podwójną interlinią (nie więcej niż 30 wierszy na stronie) i marginesem 3,5 cm z lewej strony.

3. Pierwsza strona maszynopisu winna zawierać imię i nazwisko autora, miejsce pracy z adresem, tytuł pracy w języku polskim i angielskim oraz streszczenie (do 20 wierszy maszynopisu) w języku angielskim (angielski tytuł i streszczenie nie są potrzebne do recenzji książek, notatek do kroniki i sprawozdań ze zjazdów i konferencji).

4. Rozdziały, paragrafy, wzory, rysunki, tablice i odsyłacze do literatury (te ostatnie w nawiasach kwadratowych) należy numerować kolejno przy użyciu cyfr arabskich. Prosimy używać liter tylko łacińskich i greckich oraz nawiasów okrągłych (a nie pochylonych kresek), kwadratowych czy sześciennych i wpisywać je ręcznie przy braku odpowiednich czcionek.

5. Wzory należy wpisywać czytelnie, a w szczególności bardzo wyraźnie wpisywać wskaźniki i wykładniki potęg. Symbole wielkości wektorowych należy podkreślić czarnym ołówkiem, gdy będą wydrukowane tłustym drukiem (nie rysować strzałek).

6. Rysunki należy wykonać starannie na oddzielnych arkuszach w formie 2 do 4 razy większej niż mają być w druku. Napisy, ograniczone do minimum, winny być czytelne i tylko w języku polskim. Na odwrocie rysunku należy podać jego numer, nazwisko autora i pierwsze wyrazy tytułu pracy. Podpisy do rysunków, tablice (z ich tytułami) i spis literatury winny być napisane na oddzielnych stronach.

7. Wszelkie przypisy i uwagi, numerowane kolejno cyframi arabskimi u góry, winny być zamieszczone nie w spisie literatury, a u dołu strony, na której są odsyłacze.

8. Spis literatury winien być sporządzony według wzoru:

[1] A. Białas, W. Czyż, Acta Phys. Pol. B5, 523 (1974).

[2] A. Bohr, B. R. Mottelson, Nuclear Structure, t. 1, Benjamin, New York 1969, str. 100.

[3] N. N. Bogolyubov, D. V. Shirkov, Vvedenie v teoryu kvantovannykh polei, Nauka, Moskva 1973, str. 240.

Skróty nazw czasopism i transliteracja z alfabetów niełacińskich według *Physics Abstracts*. Odsyłacze do literatury w tekście pracy powinny być w nawiasach kwadratowych.

9. Autora obowiązuje wykonanie korekty autorskiej, którą należy zwrócić w ciągu 3 dni pod adresem: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Dział Czasopism, ul. Smoleńsk 14, 31-112 Kraków. Przetrzymanie korekty może spowodować przesunięcie artykułu do następnego zeszytu.

10. Autor otrzymuje bezpłatnie 25 egz. odbitek pracy. Dodatkowe odbitki można zamawiać odpłatnie przy przesyłaniu korekty autorskiej. Cena za 1 egz. odbitki o objętości 1—16 s. wynosi zł 8.—

11. Maszynopisów prac nie zamówionych i nie zakwalifikowanych do druku Redakcja nie zwraca.

POSTĘPY FIZYKI
(dwumiesięcznik)

Warunki prenumeraty czasopisma

Cena prenumeraty: półrocznej zł 45.—
rocznie zł 90.—

Prenumeratę krajową przyjmują Oddziały RSW „Prasa—Książka—Ruch” oraz urzędy pocztowe i doręczyciele w terminach:
do dnia 25 listopada na I półrocze roku następnego i cały rok następny,
do dnia 10 czerwca na II półrocze roku bieżącego.

Jednostki gospodarki uspołecznionej, instytucje i organizacje społeczno-polityczne składają zamówienia w miejscowych Oddziałach RSW „Prasa—Książka—Ruch”, w miejscowościach zaś, w których nie ma Oddziałów RSW — w urzędach pocztowych. Prenumeratorzy indywidualni opłacają prenumeratę wyłącznie w urzędach pocztowych lub u doręczycieli.

Prenumeratę ze zleceniem wysyłki za granicę (która jest o 50% droższa od prenumeraty krajowej dla zleceniodawców indywidualnych i o 100% dla instytucji i zakładów pracy) przyjmuje RSW „Prasa—Książka—Ruch”, Centrala Kolportażu Prasy i Wydawnictw, ul. Towarowa 28, 00-958 Warszawa, konto NBP XV MO Warszawa, nr 1153-201045-139-11, w terminach podanych dla prenumeraty krajowej.

Bieżące i archiwalne numery można nabywać lub zamówić we Wzorcowni Wydawnictw Naukowych PAN — Ossolineum — PWN, Pałac Kultury i Nauki (wysoki parter), 00-901 Warszawa oraz w księgarniach naukowych „Domu Książki”.

INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

A subscription order can be sent through the local press distributors or directly to the Foreign Trade Enterprise ARS POLONA—RUCH, 00-068 Warszawa, Krakowskie Przedmieście 7, Poland.
Our banker: Bank Handlowy S. A., Warszawa, Poland.

TREŚĆ

J. Auleytner, K. Ławniczak-Jabłońska — Zastosowanie spektroskopii rentgenowskiej do badania nieobsadzonych stanów w pasmie przewodnictwa ciał stałych	443
J. Szuber — Zastosowanie spektroskopii EPR do badania powierzchni Si i powierzchni granicznej Si-SiO ₂	463
RÓŻNE	
H. Rzewuski — Baterie słoneczne	473
WSPOMNIENIA — ROCZNICE	
T. Małarski — W dziesiątą rocznicę zgonu Marjana Smoluchowskiego (przedruk z <i>Kosmosu</i> 1927)	491
NOWOŚCI NAUKOWE	
I. F. Silvera, J. T. M. Walraven — Stabilizacja wodoru atomowego — nowy gaz Bosego (tłum. Z. Ajduk)	525
ZE ZJAZDÓW I KONFERENCJI	
RECEZJE	535
KRONIKA	539

CONTENTS

J. Auleytner, K. Ławniczak-Jabłońska — Application of the X-ray Spectroscopy in Studies of the Empty States in Conduction Bands of Solids	443
J. Szuber — Application of the EPR Spectroscopy in the Studies of Si Surface and Si-SiO ₂ Interface	463
MISCELLANEA	
H. Rzewuski — Solar Cells	473
RECOLLECTIONS-ANNIVERSARIES	
T. Małarski — On the 10th Anniversary of Marian Smoluchowski's Death (Reproduced from <i>Kosmos</i> 1927)	491
SCIENTIFIC NEWS	
I. F. Silvera, J. T. M. Walraven — The Stabilization of Monoatomic Hydrogen — a New Bose Gas	525
MEETINGS AND CONFERENCES	531
REVIEWS	535
CHRONICLE	539